



HAL
open science

Étude des débris plastiques et des fibres anthropiques lors d'évènements transitoires : épisodes pluvieux en milieu urbain et dynamique de crue

Robin Treilles

► **To cite this version:**

Robin Treilles. Étude des débris plastiques et des fibres anthropiques lors d'évènements transitoires : épisodes pluvieux en milieu urbain et dynamique de crue. *Ecologie, Environnement*. École des Ponts ParisTech, 2021. Français. NNT : 2021ENPC0013 . tel-03467611

HAL Id: tel-03467611

<https://pastel.hal.science/tel-03467611>

Submitted on 6 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École des Ponts
ParisTech

leesu
laboratoire eau environnement systèmes urbains

THÈSE DE DOCTORAT
de l'École des Ponts ParisTech

Étude des débris plastiques et des fibres anthropiques lors d'évènements transitoires : épisodes pluvieux en milieu urbain et dynamique de crue

École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse préparée au sein du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

Thèse soutenue le 8 juillet 2021, par
Robin TREILLES

Composition du jury :

| | | |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------|
| Alexandra TER HALLE | Chargée de Recherche, CNRS | <i>Rapporteuse</i> |
| Rachid AMARA | Professeur, ULCO | <i>Rapporteur</i> |
| Aurélie CAYLA | Professeure, GEMTEX | <i>Examinatrice</i> |
| Cécile DELOLME | Directrice de l'ENTPE | <i>Examinatrice</i> |
| François GALGANI | Responsable de projet, IFREMER | <i>Examinateur</i> |
| Bruno TASSIN | Directeur de Recherche, LEESU | <i>Directeur de thèse</i> |
| Johnny GASPERI | Directeur de Recherche, GERS LEE | <i>Directeur de thèse</i> |
| Rachid DRIS | Maître de Conférences, LEESU | <i>Encadrant de thèse</i> |

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Résumé | 7 |
| Abstract | 9 |
| Remerciements | 11 |
| Liste des communications et publications | 14 |
| Liste des abréviations et des symboles | 18 |
| Liste des figures | 19 |
| Liste des tableaux | 23 |
| Liste des annexes | 25 |
| Introduction | 28 |
| Généralités | 36 |
| Chapitre I : Développement des méthodes d'extraction et d'analyse des microplastiques et des fibres anthropiques dans des matrices environnementales complexes | 50 |
| 1.1. Introduction | 50 |
| 1.2. Synthèse bibliographique | 51 |
| 1.2.1. Les méthodes de réduction du volume et de digestion de la matière organique | 51 |
| 1.2.1.1. <i>La réduction de volume par tamisage ou filtration</i> | 51 |
| 1.2.1.2. <i>Les méthodes de digestion</i> | 52 |
| 1.2.2. Les méthodes de séparation..... | 55 |
| 1.2.2.1. <i>Séparations densimétriques</i> | 55 |
| 1.2.2.2. <i>Méthode de séparation par élutriation</i> | 56 |
| 1.2.3. Les méthodes d'analyse..... | 57 |
| 1.2.3.1. <i>Analyses visuelles et comptages microscopiques</i> | 58 |
| 1.2.3.2. <i>Analyses spectroscopiques</i> | 59 |
| 1.2.3.3. <i>La pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse</i> | 64 |
| 1.2.3.4. <i>Autres méthodes d'analyse</i> | 65 |
| 1.2.4. Contrôle de la qualité des protocoles d'extraction et d'analyse | 66 |
| 1.2.5. Conclusion de la synthèse bibliographique | 67 |
| 1.3. Impacts of organic matter digestion protocols on synthetic, artificial and natural raw fibers | 70 |
| 1.3.1. Introduction | 71 |
| 1.3.2. Material and methods | 75 |
| 1.3.2.1. <i>Prevention of microplastic contamination</i> | 75 |
| 1.3.2.2. <i>Tested protocols</i> | 75 |
| 1.3.2.3. <i>Tested fibers</i> | 76 |
| 1.3.2.4. <i>Performance parameters and experimental design</i> | 77 |

| | |
|---|------------|
| 1.3.2.5. <i>Infrared spectra</i> | 79 |
| 1.3.2.6. <i>Evaluation of digestion protocols impacts</i> | 80 |
| 1.3.3. Results and discussion..... | 82 |
| 1.3.3.1. <i>Mass variation</i> | 82 |
| 1.3.3.2. <i>Morphological aspects</i> | 82 |
| 1.3.3.3. <i>Mechanical properties</i> | 84 |
| 1.3.3.4. <i>Discussion regarding the changes in tenacity and elongation at break</i> | 88 |
| 1.3.3.5. <i>Infrared spectra</i> | 89 |
| 1.3.3.6. <i>Evaluation of digestion protocols impacts</i> | 90 |
| 1.3.4. Conclusion..... | 93 |
| 1.3.5. Acknowledgment | 93 |
| 1.4. Conclusion..... | 94 |
| Chapitre II : Débris plastiques et fibres anthropiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne..... | 97 |
| 2.1. Introduction | 97 |
| 2.2. Synthèse bibliographique | 100 |
| 2.2.1. Les eaux résiduaires urbaines et les boues de station d'épuration | 100 |
| 2.2.2. Les rejets urbains de temps de pluie..... | 103 |
| 2.2.3. Conclusion de la synthèse bibliographique | 104 |
| 2.3. Abundance, composition and fluxes of plastic debris and other macrolitter in urban runoff in a suburban catchment of Greater Paris..... | 106 |
| 2.3.1. Introduction | 107 |
| 2.3.2. Materials and methods | 108 |
| 2.3.2.1. <i>Sampling site</i> | 108 |
| 2.3.2.2. <i>Sampling method</i> | 110 |
| 2.3.2.3. <i>Analytical procedure</i> | 110 |
| 2.3.2.4. <i>Calculation of plastic debris flux in stormwater</i> | 111 |
| 2.3.3. Results | 112 |
| 2.3.3.1. <i>Macrolitter composition in screened materials</i> | 112 |
| 2.3.3.2. <i>Macrolitter mass percentages in screened materials and concentrations in urban runoff</i> | 114 |
| 2.3.3.3. <i>Plastic debris flux</i> | 116 |
| 2.3.4. Discussion | 118 |
| 2.3.4.1. <i>Macrolitter composition in screened materials</i> | 118 |
| 2.3.4.2. <i>Macrolitter and plastic debris mass percentages in screened materials and concentrations in urban runoff</i> | 119 |
| 2.3.4.3. <i>Plastic debris flux</i> | 120 |
| 2.3.5. Conclusion..... | 123 |
| 2.3.6. Acknowledgements | 123 |

| | |
|--|------------|
| 2.4. Microplastics and microfibers in urban runoff from a suburban catchment of Greater Paris | 124 |
| 2.4.1. Introduction | 125 |
| 2.4.2. Materials and methods | 127 |
| 2.4.2.1. <i>Sampling site</i> | 127 |
| 2.4.2.2. <i>Sampling method</i> | 128 |
| 2.4.2.3. <i>Preventing contamination</i> | 129 |
| 2.4.2.4. <i>Analytical procedure</i> | 130 |
| 2.4.3. Results | 132 |
| 2.4.3.1. <i>Variability of analyses using Fourier transform infrared spectroscopy coupled with microscopy (μFTIR)</i> | 132 |
| 2.4.3.2. <i>Anthropogenic microfibers in stormwater</i> | 133 |
| 2.4.3.3. <i>Microplastics in stormwater</i> | 134 |
| 2.4.4. Discussion | 137 |
| 2.4.4.1. <i>Anthropogenic microfibers in stormwater</i> | 137 |
| 2.4.4.2. <i>Microplastics in stormwater</i> | 138 |
| 2.4.5. Conclusion | 140 |
| 2.4.6. Acknowledgements | 140 |
| 2.5. Conclusion | 141 |
| Chapitre III : Microplastiques et fibres anthropiques dans les eaux de la Seine | 143 |
| 3.1. Introduction | 143 |
| 3.2. Synthèse bibliographique | 144 |
| 3.2.1. Etude des microplastiques dans les eaux continentales | 144 |
| 3.2.1.1. <i>Influence des variations de débit entre les périodes de basses et hautes eaux</i> | 144 |
| 3.2.1.2. <i>Influence du gradient d'urbanisation et de la zone d'étude</i> | 146 |
| 3.2.1.3. <i>Influence des crues</i> | 154 |
| 3.2.2. Conclusion de la synthèse bibliographique | 154 |
| 3.3. Microplastic and microfiber fluxes in the Seine River: Flood events versus dry periods | 156 |
| 3.3.1. Introduction | 157 |
| 3.3.2. Materials and methods | 159 |
| 3.3.2.1. <i>Sampling sites</i> | 159 |
| 3.3.2.2. <i>Sampling method</i> | 160 |
| 3.3.2.3. <i>Analytical procedure</i> | 162 |
| 3.3.3. Results and discussion | 164 |
| 3.3.3.1. <i>Microfiber and microplastic concentrations</i> | 164 |
| 3.3.3.2. <i>Microfiber and microplastic size distribution</i> | 167 |
| 3.3.3.3. <i>Polymer distribution</i> | 170 |
| 3.3.3.4. <i>MPs and MFs fluxes in the Seine river</i> | 171 |

| | |
|---|------------|
| 3.3.4. Conclusion..... | 173 |
| 3.3.5. Acknowledgements | 174 |
| 3.4. Conclusion..... | 174 |
| Synthèse et perspectives..... | 176 |
| 4.1. Contribution des eaux pluviales aux flux de débris plastiques et de fibres anthropiques à l'échelle de l'agglomération parisienne | 176 |
| 4.1.1. Flux de macroplastiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne ... | 177 |
| 4.1.2. Flux de microplastiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne | 179 |
| 4.1.3. Flux de fibres anthropiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne | 180 |
| 4.2. Bilan des flux de débris plastiques et de fibres à l'échelle de l'agglomération parisienne | 182 |
| 4.3. Bilan des flux de débris plastiques et fibres anthropiques de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne | 185 |
| 4.3.1. Flux de microplastiques et fibres anthropiques de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne | 185 |
| 4.3.2. Estimation des flux de macroplastiques et microplastiques transitant par les eaux pluviales à l'échelle du bassin de la Seine..... | 188 |
| 4.4. Limites et perspectives | 189 |
| 4.4.1. Limites à l'échelle de l'agglomération parisienne | 189 |
| 4.4.2. Limites à l'échelle du bassin versant de la Seine | 190 |
| 4.4.3. Perspectives | 191 |
| Références bibliographiques | 200 |

Résumé

La présence de débris plastiques, qu'il s'agisse de macrodéchets, de microplastiques ou de fibres, est reconnue aujourd'hui à l'échelle planétaire comme un enjeu environnemental majeur. Par les activités et les populations qu'il concentre, le milieu urbain est considéré comme une source majeure de pollution plastique.

Cette thèse apporte un éclairage nouveau sur les événements transitoires en milieu urbain et dans les eaux continentales. Elle présente de nouvelles données concernant les déchets plastiques et les fibres anthropiques dans le bassin de la Seine ainsi que dans le Grand Paris.

Sur le plan analytique, elle a permis d'identifier les protocoles de préparation des échantillons les plus adaptés pour les fibres anthropiques, définies comme l'ensemble des fibres utilisées par l'Homme et qui sont rejetées *in fine* dans l'environnement.

Sur le plan environnemental, ces travaux se sont attachés à analyser les variabilités temporelles des flux de plastiques à l'aval d'un bassin versant à l'échelle de l'évènement pluvieux, et sur la Seine à analyser cette même variabilité lors d'un épisode de crue (janvier 2018).

Pour répondre à la première question, cinq protocoles de digestion de la matière organique couramment utilisés dans la littérature, ont été testés sur les sept types de fibres les plus produits dans le monde. Les protocoles KOH 10% à 60 °C et H₂O₂ 30% à 40°C devraient être évités pour l'analyse des fibres. NaClO dilué à température ambiante pendant 15 h, et KOH à 10% à 40 °C pendant 24 h et la réaction de Fenton permettent de maintenir l'intégrité de ces fibres.

La deuxième question a été abordée en étudiant l'abondance et la composition des macroplastiques, des microplastiques et des fibres anthropiques dans les eaux pluviales d'un bassin versant résidentiel péri-urbain (Sucy-en-Brie, France) du Grand Paris sur un an (macroplastiques) et 4 événements pluvieux (fibres et microplastiques). Pour ce site, les concentrations en macroplastiques et microplastiques dans les eaux pluviales sont du même ordre de grandeur. En extrapolant à l'échelle de l'agglomération parisienne, la quantité estimée de débris macroplastiques rejetés dans l'environnement par les réseaux séparatifs varie de 8 à 33 tonnes.an⁻¹, tandis que les flux de

microplastiques et de fibres anthropiques varient respectivement de 3 à 48 tonnes.an⁻¹ et de 0,3 à 0,8 tonne.an⁻¹.

Enfin, les concentrations de fibres et de microplastiques, la distribution de tailles et des polymères, et les flux massiques ont été évalués dans la Seine lors de conditions hydrologiques contrastées : en étiage et en crue. Les concentrations médianes de fibres et de microplastiques sont de 2,6 et 15,5 items/L et la crue ne les modifie pas de manière significative. La crue de janvier 2018, qui a duré 52 jours, soit environ 15% de l'année, a contribué à hauteur de 40% du flux annuel de microplastiques dans la Seine.

La confrontation des différentes données en vue d'établir des flux à l'échelle de l'agglomération mais aussi à l'échelle du bassin versant de la Seine démontre toute la complexité d'aborder cette pollution de manière systémique. Les données de flux massiques de plastiques dans les compartiments urbains et dans les eaux de surface sont encore trop rares pour pouvoir être utilisés de manière opérationnelle à grande échelle. Cette thèse contribue à l'estimation de ces flux en fournissant de nouvelles informations sur le rôle des événements transitoires.

Mot- clés

Macroplastique, microplastique, fibres anthropiques, pollution de la Seine, eaux urbaines, évènements transitoires.

Laboratoire

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, LEESU, Ecole des Ponts, Université Paris-Est Créteil, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

Study of plastic debris and anthropogenic fibers during transitory events: rainy periods in urban environments and flood dynamics

Abstract

Plastics are an important environmental issue. These debris range from macroplastics to microplastics. Moreover, anthropogenic fibers were identified in different environmental compartments. The urban environment represents a major source for this pollution.

This thesis presents new data regarding plastic waste and anthropogenic fibers in the Seine river basin as well as in Greater Paris during transitory events. Firstly, methodological questions were addressed regarding the digestion protocols for fibers analyses. Then, inter and intra event variability of the macro and microplastic concentrations in stormwater of Greater Paris were assessed. The 2018 flood event and the urbanization gradient impact on the microplastic concentration in the Seine river basin were also evaluated. Finally, plastic waste and anthropogenic fibers fluxes were estimated in Greater Paris and in the Seine River.

To address the first question, the impact of five commonly used digestion protocols on the seven most produced fibers in traditional textile were studied. 10% KOH 60 °C and 30% H₂O₂ 40°C protocols should be avoided for synthetic fibers analyses. Diluted NaClO at room temperature for 15 h, 10% KOH at 40 °C for 24 h and Fenton's reagent are more appropriate to maintain fibers integrity.

The second question was addressed by studying the occurrence, abundance, and composition of the macrolitter, microplastics and anthropogenic fibers from stormwater at a small residential suburban catchment (Sucy-en-Brie, France) in Greater Paris for one year (macroplastics) and for four rain events (microplastics). For this sampling site, macroplastics and microplastics have the same order of magnitude. When extrapolated to the Greater Paris area, the estimated amount of macroplastic debris discarded into the environment through untreated stormwater of separate sewer systems ranges from 8 to 33 tons yr⁻¹, while microplastic and anthropogenic fiber fluxes ranges from 3 to 48 tons yr⁻¹ and from 0.3 to 0.8 tons yr⁻¹.

Finally, fiber and microplastic concentrations, size and polymer distributions, and mass fluxes were evaluated in the Seine river during contrasted hydrological conditions: low flow conditions *versus* a

flood event. The median fiber and microplastic concentrations is 2.6 and 15.5 items/L with an interquartile range of 1.6 and 4.9 items/L (n=10), respectively. High flowrates did not significantly change the concentrations. However, microplastic mass fluxes are strongly impacted by the high flowrates during the flood. Fiber and microplastic fluxes show an increasing gradient from upstream to downstream. The flood event, which lasted 52 days (approximately 15% of the year), contributed to 40% of the annual microplastic flux in the Seine river. These events strongly contribute to these fluxes.

Plastic mass fluxes in urban compartments and freshwater systems are still sparse. This PhD contributes to the estimation of these fluxes by providing new insights on the role of transitory events.

Keywords

Macroplastic, microplastic, anthropogenic fibers, Seine river pollution, urban water, transitory events.

Remerciements

Ce doctorat a été réalisé entre 2017 et 2021, financé par le ministère de la transition écologique et soutenu par les projets Piren Seine et OPUR au sein du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU, UMR MA 102) à l'École des Ponts ParisTech et à l'Université Paris Est Créteil.

Je tiens à remercier Alexandra Ter Halle et Rachid Amara, rapporteurs, Aurélie Cayla, Cécile Delolme et François Galgani, examinateurs, qui ont accepté d'évaluer mon travail et ce manuscrit. Je tiens également à remercier Fabienne Lagarde et François Galgani pour leur participation au comité de suivi de cette thèse et leurs précieux conseils.

Je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Bruno Tassin et Johnny Gasperi, ainsi que Rachid Dris, co-encadrant de ces travaux. Merci à tous les trois pour votre dynamisme, votre réactivité et votre confiance tout au long de ces années. Je pense que je ne pouvais rêver mieux en termes d'encadrement tant la synergie fonctionnait bien entre nous. J'ai beaucoup appris grâce à vous et je suis sûr que ces années me serviront pour tout mon parcours.

Si ces années de thèse ont été fructueuses en valorisations scientifiques c'est en particulier grâce aux différents partenaires qui ont soutenu ces travaux. Ainsi, je tiens à remercier le laboratoire de Génie des Matériaux Textiles (GEMTEX) de l'École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles de Roubaix et en particulier Aurélie Cayla pour la collaboration sur les travaux liés aux fibres anthropiques. Je souhaite remercier également la Direction des Services de l'Environnement et de l'Assainissement du Val-de-Marne (DSEA) et en particulier Alain Rabier et Jérôme Breton qui ont permis la mise en place des travaux sur le bassin de Sucy-en-Brie. Je tiens enfin à remercier le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), en particulier Vincent Rocher, Sabrina Guérin, Daniel Duparc, Jean Daste-Blanc et Erwan Garcia-Gonzalez pour les campagnes exploratoires sur le déversoir d'orage de Clichy qui serviront dans un avenir proche.

Je tiens aussi à remercier les différentes associations qui combattent la pollution plastique et avec qui j'ai pu voir cette thématique sous un angle plus large que celui de la recherche. Merci à Laurent Colasse de SOS Mal de Seine, Candy et Mathilde pour les échantillons prélevés au cours des

campagnes OdySeine, Stéphane de l'association Protection des Océans. Merci aussi à Antoine Bruge de Surf Rider et à Alexandre Schaal de la Pagaie Sauvage pour les discussions enrichissantes.

Je remercie Régis Moilleron, directeur du LEESU, pour son accueil au sein du laboratoire. Je suis très heureux d'avoir pu travailler au sein du LEESU à la fois à Champs-sur-Marne et à Créteil, et d'avoir représenté les doctorants pendant un an. Je tiens donc à remercier l'ensemble des membres du LEESU qui ont participé à l'avancement de cette thèse et que j'espère recroiser avec plaisir dans mon parcours professionnel. Je tiens en particulier à remercier Mohamed Saad pour son travail sur les déchets de Sucy-en-Brie et pour son soutien lors des différentes campagnes. Merci aussi à Chandirane Partibane pour son travail d'optimisation des analyses en spectroscopie infrarouge. Enfin, merci à Annick Piazza pour son travail, son soutien et sa bonne humeur tout au long de ma thèse. Merci aux stagiaires que j'ai pu encadrer au cours de cette thèse, Léa Parent et Joana Belaud Robinet. Un immense merci pour Anaïs Gallard que j'ai eu la chance d'encadrer et qui a fourni un énorme travail au cours de cette thèse.

À présent je souhaite remercier tous les post-docs, doctorants et contractuels que j'ai eu la chance de rencontrer au cours de cette thèse. Merci à Romain et Soline pour toutes les discussions, les conférences, les fous rires, ces souvenirs de campagne et de colloques. Merci à Claudia, Ronan et Cyrielle, pour votre soutien, les bars et les sorties à Paris qui nous manquent aujourd'hui. Merci à Fidji, Maxime, Nina, Jean-Sébastien, Nadia, et encore une fois à Rachid et Chandirane pour toutes les soirées jeux, le running, les déménagements sans fins, le badminton écourté (ma pauvre raquette...) et globalement pour tout ce qui a permis de passer cette thèse dans une super ambiance. Merci à Damien pour toutes les discussions et les pauses café à Champs. Merci à Guillaume, Francesco et Philippe pour l'escalade et pour la super ambiance à Champs.

Merci à tous les amis qui m'ont aidé à sortir un peu la tête des publications scientifiques. Merci à Julien et Gabriel pour les soirées jeux, pour m'avoir initié à Wakfu, et surtout pour m'avoir écouté quand j'en ressentais le besoin. Merci à Thomas, Camille et Sébastien pour les différentes soirées à l'académie de la bière et autres bars, les barbeucs, mes premiers cours de béhourd qui m'ont fait beaucoup de biens. Merci à Mélanie et Gautier, Seb et Nadège, Geoff, Ombeline et Kendal, Audrey, Nina D., Solène et Thibaud, pour toutes les soirées, les fous rires mais aussi d'avoir partagé les hauts et les bas. Merci aux amis de Blackskull, Tophy, Chloé, Frédo, Amandine qui, malgré la distance,

sont évidemment inoubliables. En parlant de métal, merci au groupe Gojira qui m'a permis de ne jamais dévier de mon objectif de combat contre la pollution plastique et m'a toujours reboosté quand j'en avais besoin.

Merci à Jean-Marie et Nicole pour tout ce que vous avez pu m'apporter au cours de cette thèse et pour tous les souvenirs dans le sud et les fêtes. Ce n'est que le début ! Merci à Laure, Alex, et la petite Juliette pour tous les moments passés à Rennes. On se dit à bientôt !

Je tiens évidemment à remercier mes parents pour l'ultime relecture et pour leur soutien pendant toutes ces années de thèse mais aussi tout au long de mes études de Lyon à Nancy en passant par la Floride, Brest et Paris. Merci à mes grand parents, Mamie Gilberte et Papi Christian pour toute votre aide. Merci à Mamie Wal et Papi Henri qui auraient souhaité être là. Merci Raphaëlle (ma lolotte), Yoyo et la petite Ambre pour ce que nous avons pu vivre ensemble pendant cette période.

Pour finir, je souhaiterais tout simplement te remercier Clémence d'être à mes côtés pour continuer le chemin ensemble. Merci pour ton soutien sans faille et ton écoute pendant ces années de thèse, où le travail a parfois pris une grande partie de mon temps libre.

Encore merci à tous,

Robin

Liste des communications orales et publications

Communications internationales

- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Anais Gaillard, Mohamed Saad, Rachid Dris, Jérôme Breton, Alain Rabier, Bruno Tassin. Microplastics and microfibers in urban runoff on a suburban catchment of Paris megacity. MICRO 2020: Fate and Impact of Microplastics: Knowledge and Responsibilities, Nov 2020, Lanzarote, Spain. {hal-02974488}
- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Saad Mohamed, Alain Rabier, Jérôme Breton, Vincent Rocher, Sabrina Guerin, Bruno Tassin. Macro and microplastics in stormwater in Paris Megacity. μ MED Capri: II International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea, Sep 2019, Capri, Italy. {hal-02294373}
- Johnny Gasperi, Soline Alligant, Rachid Dris, Romain Tramoy, Robin Treilles, Bruno Tassin. Plastic debris in urban water and freshwater: lessons learned from the Seine Basin catchment. II International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea (μ MED), Capri (Italy), septembre 2019., Sep 2019, Capri, Italy. {hal-02289384}
- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Romain Tramoy, Vincent Rocher, Bruno Tassin. Microplastic concentrations in freshwater during a flood event, a case study of the Seine river catchment. Micro 2018 Fate and Impact of Microplastics: Knowledge, Actions and Solutions, Nov 2018, Arrecife, Spain. {hal-01941074}
- Robin Treilles, Aurélie Cayla, Johnny Gasperi, Bénédicte Strich, Patrick Ausset, Bruno Tassin. Impacts of digestion protocols on chemical and natural fibers. Microplastics2018, Oct 2018, Ascona, Switzerland. {hal-01917736}

Communications nationales

- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Anaïs Gallard, Saad Mohamed, Rachid Dris, Chandirane Partibane, Jérôme Breton, Bruno Tassin. Etude des microplastiques dans les eaux de ruissellement d'un bassin péri-urbain de l'agglomération parisienne. GDR 2021, Feb 2021, Paris, France. <hal-03149472>
- Johnny Gasperi, Rachid Dris, Robin Treilles, Max Beaurepaire, Sam Azimi, Vincent Rocher, Bruno Tassin. Sources et flux de microplastiques en milieux urbains. Journée technique nano/microplastiques dans l'eau, France Water Team, Jan 2021, Toulouse, France. <hal-03107556>
- Robin Treilles, Aurélie Cayla, Bénédicte Strich, Patrick Ausset, Johnny Gasperi, Bruno Tassin. Impact des protocoles de digestion sur les fibres synthétiques, artificielles et naturelles. Polymères et Océans, GDR 2019, Jun 2019, Créteil, France. <hal-02170839>
- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Mohamed Saad, Alain Rabier, Jérôme Breton, Vincent Rocher, Sabrina Guerin, Bruno Tassin. Macro et microplastiques dans les rejets urbains de temps de pluie et dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne. Journées Doctorales en Hydrologies Urbaines, Nov 2018, Paris, France. <hal-01917754>

Poster

- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Saad Mohamed, Alain Rabier, Jérôme Breton, Vincent Rocher, Sabrina Guerin, Bruno Tassin. Macro and microplastics in stormwater and combined sewer overflows in Paris megacity. Novatech 2019, Jul 2019, Lyon, France. <hal-02170901>

Publications internationales

- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Romain Tramoy, Rachid Dris, Anaïs Gallard, Chandirane Partibane, Bruno Tassin. Microplastic and microfiber fluxes in the Seine River: Flood events versus Dry periods. *Science of the Total Environment*, Elsevier, 2021. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2021.150123
- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Anaïs Gallard, Mohamed Saad, Rachid Dris, Chandirane Partibane, Jérôme Breton, Bruno Tassin. Microplastics and microfibers in urban runoff from a suburban catchment of Greater Paris. *Environmental Pollution*, Elsevier, 2021. DOI : 10.1016/j.envpol.2021.117352
- Robin Treilles, Johnny Gaspéri, Mohamed Saad, Romain Tramoy, Jérôme Breton, Alain Rabier, Bruno Tassin. Abundance, composition and fluxes of plastic debris and other macrolitter in urban runoff in a suburban catchment of Greater Paris. *Water Research*, Elsevier, 2021. DOI : 10.1016/j.watres.2021.116847
- Robin Treilles, Aurélie Cayla, Johnny Gasperi, Bénédicte Strich, Patrick Ausset, Bruno Tassin. Impacts of organic matter digestion protocols on synthetic, artificial and natural raw fibers. *Science of The Total Environment*, Elsevier, 2020. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2020.141230
- Johnny Gasperi, Soline Alligant, Rachid Dris, Romain Tramoy, Robin Treilles, Bruno Tassin. *Plastic Debris in Urban Water and in Freshwater: Lessons Learned from Research Projects Launched in the Seine Basin Catchment*. France. 2020, Springer Nature Switzerland AG 2020, (10.1007/978-3-030-45909-3_3). (hal-02526152)
- Pierre Labadie, Soline Alligant, Thierry Berthe, Hélène Budzinski, Aurélie Bigot-Clivot, Collard France, Rachid Dris, Johnny Gasperi, Elodie Moreau-Guigon, Fabienne Petit, Vincent Rocher, Bruno Tassin, Romain Tramoy, Robin Treilles. *Contaminants of Emerging Concern*

in the Seine River Basin: Overview of Recent Research. Nicolas Flipo, Pierre Labadie, and Laurence Lestel (eds.), The Seine River Basin, Hdb Env Chem, In press. ⟨hal-02518798⟩

- Tim van Emmerik, Romain Tramoy, Caroline van Calcar, Soline Alligant, Robin Treilles, Bruno Tassin, Johnny Gasperi. Seine plastic debris transport tenfolded during increased river discharge. 2019, *Frontiers in Marine Science*, Frontiers Media. DOI : 10.3389/fmars.2019.00642

Publications nationales

- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Rachid Dris, Romain Tramoy, Bruno Tassin. Microplastiques en Seine : premières investigations et estimations des flux à l'échelle du bassin de la Seine, dans Flux dans le continuum Homme-Terre-Mer. [Rapport de recherche] Piren-Seine. 2019. ⟨hal-02453200⟩
- Robin Treilles, Johnny Gasperi, Romain Tramoy, Vincent Rocher, Bruno Tassin. Evolution de la concentration en microplastiques dans le bassin de la Seine lors de la crue de janvier 2018. [Rapport de recherche] Piren-Seine 2018.

Liste des abréviations et des symboles

Français/Anglais

DO/CSO : Déversoir d'orage/Combined sewer overflow

FAs/AFs : Fibres Anthropiques/Anthropogenic Fibers

IRTF/FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier/Fourier Transformed Infrared

MEB/SEM : Microscopie Electronique à Balayage/Scanning Electron Microscopy

MES/SS : Matières en suspension/Suspended Solids

MFs : microfibres/microfibers

MPs : microplastiques/microplastics

PA : Polyamide

PC : Polycarbonate

PE : Polyéthylène/ Polyethylene

PEBD/LDPE : Polyéthylène basse densité/Low density polyethylene

PET : Polyéthylène téréphtalate/ Polyethylene terephthalate

PES : Polyester

PMA : Polyméthyle Acrylate/ Polymethyle Acrylate

POM : Polyoxyméthylène/ Polyoxymethylene

PP : Polypropylène/ Polypropylene

PS : Polystyrène/ Polystyrene

PU : Polyuréthane/ Polyurethane

PUR : Polyuréthane/ Polyurethane

PVA : Polyvinyle acétate/ Polyvinyl acetate

PVC : Polychlorure de vinyle/Polyvinyl chloride

Pyr-GCMS : Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse/Pyrolysis coupled with gaseous chromatography and mass spectrometry

RUTP : Rejets urbains de temps de pluie/urban wet weather effluents

Liste des figures

Figure 1 : Bilan des flux de fibres anthropiques de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne et estimations des rejets par le biais des STEU (Dris, 2016)30

Figure 2 : Répartition des demandes européennes en résines plastiques (PlasticsEurope, 2020) et formules chimiques des sept principales résines produites (Wypych, 2016).....38

Figure 3 : Classification ISO/TR 11827 :2012 Textile – Test de composition – Identification des fibres40

Figure 4 : Nombre d'articles publiés avec pour mot(s) clé(s) « microplastic(s) » ou « macroplastic(s) » de l'année 2010 à 2020 (analyse de données issues de Scopus consultée le 10 février 2021 : <https://www.scopus.com/home.uri>).....42

Figure 5 : Colonne d'élutriation (Claessens et al., 2013).....57

Figure 6 : Principales étapes nécessaires à l'automatisation de l'analyse spectrale (μ IRTF ou Raman)63

Figure 7. Optical microscope images (x40); A: PET before digestion; B: PET after KOH 60 °C; C: Flax hull before digestion; D: Flax hull after NaClO.....83

Figure 8. SEM images obtained by secondary electron analysis of PET fibers before (A and B) and after (C and D) KOH 60 °C. The red circle shows a buckling zone.83

Figure 9. Boxplots of tenacity (A) and elongation at break (B) for synthetic fibers before digestion (noted "Before dig.") and after the different digestion protocols. Black dots correspond to extreme values.....85

Figure 10. Tenacity (A) and elongation at break (B) for natural and artificial fibers before digestion (noted "Before dig.") and after the different digestion protocols.....87

Figure 11. Matching percentages between nondigested and digested fibers infrared signals for each fiber type and each digestion protocol. The comparison was performed with Q-check from Thermo Scientific® analysis software.89

Figure 12. Radar diagrams of the impacts of digestion protocols for each fiber type91

Figure 13 : Flux de macroplastiques, microplastiques (MPs) et fibres anthropiques (FAs) dans les eaux urbaines et état des connaissances bibliographiques sur le milieu urbain ; + : connaissances

importantes sur ce compartiment ; - : connaissances à consolider ; -- : peu de connaissances ; STEU* : Station d'épuration. Le compartiment rouge correspond au compartiment étudié au cours de cette thèse.....99

Figure 14: Location of the Sucy-en-Brie catchment. The outlet and stormwater retention pond are located in the western portion of the catchment..... 109

Figure 15: Stormwater hygrogram of the Sucy-en-Brie catchment and sampling dates. Waste accumulation period for each sample is indicated. 110

Figure 16: Common waste found in S_{6cm} (A and B) and S_{1cm} (C and D) 112

Figure 17: Anthropogenic macrolitter composition for each screen. The first four campaigns (April - July 2018 are separated by a dotted line) only focused on plastics and cigarette butts. The y-axis is different for each graph. Triplicates 1 and 2 are separated by dashed lines..... 113

Figure 18: Mean percentages of the eight most common items found in the screened materials. The error bars illustrate the standard deviations and N denotes the number of samples where the item was present. For a more accurate comparison, the first four campaigns were not included. *Plastic FWUO = plastic fragment with unknown origin 114

Figure 19: Percentages by dry weight (dw%) of each waste category for each screen. Only plastics and cigarette butts were included in the first four samples. 115

Figure 20: Macrolitter concentrations (mg/m³) and stormwater volumes filtered through the screens for the studied periods (both screens S_{6cm} and S_{1cm} are cumulated)..... 116

Figure 21. Location and delimitation of the Sucy-en-Brie catchment 127

Figure 22. Hydrograph of each rain event sampled. Sampling periods are represented in the colour bands. Note that the y-axis differs for the first event (June 2018)..... 129

Figure 23: Microplastic (MP) concentrations estimated in items/L in different resuspension percentages (%_R) for the same stormwater sample 132

Figure 24. Hydrographs for each rain event studied showing microfiber (MF) concentrations in items/L..... 133

Figure 25. Size distribution of particles in each sample and each rain event; N = total number of fibers found in each sampling campaign; L_{mean} = mean length of all fibers ± standard deviation, L_{median} = median length of all fibers..... 134

Figure 26. Hydrographs for each rain event studied showing the concentration of microplastics (MPs) in items/L..... 135

Figure 27. Boxplots of the major MP dimensions found in each sample and during each sampling campaign. MD_{mean} = mean major dimension ± standard deviation; MD_{median} = median major dimension for a campaign; %_R: resuspension percentage; N: Number of MPs found for a given resuspension volume. 136

Figure 28. Percentage of polymers in each sample. N: Number of microplastics (MP) particles found for a given resuspension volume; %_R: resuspension percentage. PE: polyethylene; PP: polypropylene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide; PS: polystyrene. Only 10% of the initial mass was used in the sample marked *..... 137

Figure 29: Location of the sampling sites, most significant Wastewater Treatment Plants (WWTPs, treatment capacity > 75 000 m³ per day) and densely populated areas (the hydrographic network is from Geoportail France)..... 160

Figure 30: Daily flowrates (black lines) and monthly mean flowrate (blue bars) of the different sampling sites for 2018. Date of sampling is represented by the red arrows (data from <http://hydro.eaufrance.fr>, Upstream, Downstream 1 and Downstream 2 flowrates were assessed using Pont-sur-Seine, Austerlitz and Vernon measurements, respectively). The green arrow indicate the extra sample collected at the Upstream sampling site..... 161

Figure 31: Microfiber and microplastic concentrations in the Seine river, relative to the hydrograph of each site (y-axis are different depending on the sampling site)..... 165

Figure 32: Boxplots of microfiber and microplastic length relative to the hydrographs of each sampling site (y-axis may be different depending on the sampling site); mean values are displayed as crosses; %_R: resuspension percentage; N: number of particles..... 168

Figure 33: Microfiber and microplastic size distributions in low flow conditions and during the flood event 169

Figure 34: Percentage of polymers in each sample relative to river discharge at each site. N: number of microplastics (MP) particles found for a given resuspension volume; %_R: resuspension percentage. PP: polypropylene; PE: polyethylene; PS: polystyrene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide; 171

Figure 35 : Bilan de l'ensemble des flux de macroplastiques, microplastiques (MPs) et fibres anthropiques (FAs) à l'échelle de l'agglomération parisienne ; les flux représentés en transparence correspondent aux flux encore indéterminés ; les valeurs représentées en bleu correspondent aux fibres anthropiques, déterminés dans les eaux pluviales lors de cette thèse (les autres compartiments ont été déterminés par Dris, 2016). 184

Figure 36 : Flux de microplastiques (MPs en noir) et de fibres anthropiques (FAs) de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne 186

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Principaux modèles d'étude des flux de déchets plastiques à l'échelle mondiale | 46 |
| Tableau 2 : Méthode de digestion pour l'extraction des microplastiques et dégradations observées (Prata et al., 2019). | 54 |
| Tableau 3 : Séparation des types de polymères en fonction de la solution utilisée | 56 |
| Table 4: Impact indicators and scores for each parameter | 81 |
| Table 5: P-values for tenacity and elongation at break values after Mann-Whitney-Wilcoxon test for each fiber and protocol (significance is not confirmed for grayed-out values) | 86 |
| Tableau 6 : Récapitulatif des données de concentrations en microplastiques (MPs) des eaux usées (EU) rentrant dans les stations d'épuration, ainsi que dans les effluents, fournies par plusieurs études à travers le monde. Références : 1 (Browne et al., 2011) ; 2 (Leslie et al. 2013) ; 3 (Magnusson and Norén, 2014) ; 4 (Talvitie et al., 2015) ; 5 (Dris et al., 2015) ; 6 (Murphy et al., 2016) ; 7 (Carr et al., 2016) ; 8 (Michielssen et al., 2016); 9 (Mason et al. 2016) ; 10 (Dyachenko et al. 2017) ; 11 (Talvitie et al., 2017) ; 12 (Mintenig et al., 2017) ; 13 (Ziajahromi et al., 2017b) ; 14 (Leslie et al., 2017) ; 15 (Vollertsen et al. 2017) ; 16 (Wolff et al., 2019) ; 17 (Lares et al., 2018) ; 18 (Simon et al., 2018) ; 19 (Gies et al. 2018) ; 20 (Magni et al., 2019) ; 21 (Liu et al. 2019) ; 22 (Naji et al., 2021) ; 23 (Horton et al., 2021). | 101 |
| Tableau 7 : Récapitulatif des concentrations en microplastiques (MPs) dans les boues de STEU fournies par plusieurs études à travers le monde. Références : 1 (Magnusson and Norén, 2014) ; 2 (Carr et al., 2016) ; 3 (Murphy et al., 2016) ; 4 (Mintenig et al., 2017) ; 5 (Mahon et al., 2017) ; 6 (Vollertsen and al., 2017) ; 7 (Sujathan et al., 2017) ; 8 (Leslie et al., 2017) ; 9 (Gies and al., 2018) ; 10 (Li et al., 2018) ; 11 (Hurley et al., 2018) ; 12 (Lares et al., 2018) ; 13 (X. Liu et al., 2019) ; 14 (Naji et al., 2021) ; 15 (Horton et al., 2021) ; 16 (Tadsuwan et Babel, 2021) | 102 |
| Tableau 8 : Récapitulatif des concentrations en microplastiques (MPs/L) dans les eaux pluviales ; Références : 1 (Dris et al., 2018) ; 2 (Eisentraut et al., 2018) ; 3 (Liu et al., 2019) ; 4 (Olesen et al., 2019) ; 5 (Piñon-Colin and al., 2020) ; 6 (Järllskog et al., 2020) ; 7 (Mak et al., 2020) ; 8 (Bondelind et al., 2020). | 103 |
| Table 9: Mean and median concentrations for each waste category (N = 15 for plastics and 11 for other categories) | 117 |

| | |
|--|-----|
| Table 10: Mean composition of screened materials and estimation of mean plastic mass accumulated in one year on the screens (mean value \pm standard deviation)..... | 117 |
| Table 11: Annual plastic debris flux normalized to impervious surface area and population of Sucy-en-Brie for method _{Concentration} and method _{Annual Mass} | 118 |
| Table 12: Extrapolation of Sucy-en-Brie ratios to the Greater Paris area utilizing Method _{Concentration} and Method _{Annual Mass} | 121 |
| Table 13: Microplastic concentrations in stormwater in urban drainage systems | 126 |
| Tableau 14 : Tableau de synthèse des publications qui ont étudié la variation de concentration des microplastiques et fibres anthropiques dans les eaux de rivière en fonction des conditions hydrodynamiques et des précipitations ; 1 (Mani et al., 2015) ; 2 (Rodrigues et al., 2018) ; 3 (Schmidt et al., 2018) ; 4* (Wagner et al., 2019) *considèrent à la fois les macro et les microplastiques ; 5 (Kataoka et al., 2019) ; 6 (Watkins et al., 2019) ; 7 (Hitchcock, 2020) ; 8 (Wu et al., 2020) ; 9 (Wong et al., 2020) ; 10 (Mani and Burkhardt-Holm, 2020) ; 11 (Mao et al., 2020) ; 12 (de Carvalho et al., 2021)..... | 148 |
| Tableau 15 : Influence des précipitations et différences de concentrations pour les périodes de basses et hautes eaux ; C : concentration..... | 150 |
| Tableau 16 : Influence des zones d'étude et différences de concentrations entre l'amont et l'aval du bassin versant étudié ; C : concentration | 152 |
| Table 17: Variation in concentrations between minimum and maximum values for each sampling site, for samples collected in low flow conditions and during the flood | 164 |
| Table 18 : Estimation of MP mass concentrations in Seine River water based on siMPle software analysis. | 167 |
| Table 19: Estimations of MF and MP fluxes for each sampling point | 172 |
| Tableau 20 : Estimation des flux de macroplastiques à l'échelle du bassin versant de Sucy-en-Brie, extrapolé à l'échelle de l'agglomération parisienne, en kg par an | 178 |
| Tableau 21 : Estimation des flux de microplastiques à l'échelle du bassin versant de Sucy-en-Brie, extrapolé à l'échelle de l'agglomération parisienne, en kg par an | 179 |
| Tableau 22 : Estimation des flux de microplastiques à l'échelle du bassin versant de Sucy-en-Brie, extrapolée à l'échelle de l'agglomération parisienne, en kg par an | 181 |

Liste des annexes

| | |
|--|-----|
| Annex 1: Variations of all parameters of all fibers regarding initial values (mass, tenacity and elongation correspond to median values variations). Strong variations are reported in black boxes. | 220 |
| Annex 2: Flax cell wall partially dissolved after NaClO, observed in SEM after secondary electron analysis. | 221 |
| Annex 3: A: PA 6.6 after KOH 40 °C, observed in SEM after secondary electron analysis, which presented potassium salt deposits; B: X-ray analysis of deposits found after KOH 40 °C on fiber of picture A; C: PET after Fenton with iron and sulfur deposits; D: X-ray analysis of deposits found after Fenton on fiber of picture C. | 222 |
| Annex 4: PET infrared spectra before (A) and after KOH 60°C (B); spectral interpretation was based on Larkin, 2011. | 223 |
| Annex 5: PA 6.6 medium infrared spectra before (A) and after H ₂ O ₂ (B); spectral interpretation was based on Larkin, 2011. | 224 |
| Annex 6: Total number of each macrolitter type in the subsamples from S _{6cm} (73.4 kg of wet mass of the screened materials) | 225 |
| Annex 7: Total number of each macrolitter found in the subsamples from S _{1cm} (93.8 kg of wet mass of the screened materials)..... | 227 |
| Annex 8: Plastic debris concentration (mg/m ³) versus the stormwater volume (m ³) filtered through the Sucey-en-Brie screens (P-value calculated with the Spearman-Rs test)..... | 229 |
| Annex 9: Stormwater mean flow rates at the Sucey-en-Brie catchment outlet for each rain event in the study period | 229 |
| Annex 10: Weekly hyetographs of all rain events for each sampling campaign; the sampling dates are represented by the red arrows (data from DSEA 94 collected in Sucey-en-Brie) | 231 |
| Annex 11: Hyetograph of all rain events from March 2018 to May 2019; sampled rain events are marked with the red arrows | 232 |
| Annex 12: Number and types of microplastics and estimated concentrations found in the sample June 2018_5 with various resuspension percentages (triplicates of 2.5% _R and 5% _R); PE: polyethylene; PP: polypropylene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide; PS: polystyrene..... | 233 |

| | |
|---|-----|
| Annex 13: Number and types of microplastics and estimated concentrations found in the sample June 2018_5 with various resuspension percentages (triplicates of 10% _R , one sample at 20% _R and all resuspensions combined); PE: polyethylene; PP: polypropylene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide; PS: polystyrene..... | 234 |
| Annex 14: Sampling volumes and number of fibers counted for each sample..... | 235 |
| Annex 15: Concentration of microfibers (MFs) in items/L versus the mean flow rate (m ³ /s) of each sampling period. | 236 |
| Annex 16: Daily flowrates, water levels and sampling volumes corresponding to each sample (data from http://hydro.eaufrance.fr)..... | 236 |
| Annex 17: Summary of microfibers and microplastics sizes collected during a flood event | 237 |
| Annex 18 : Summary of microfibers and microplastics sizes collected in low flow conditions | 237 |
| Annex 19: Details of the category “Other” from Figure 34..... | 237 |
| Annex 20: Details of the polymers found in the different samples..... | 238 |
| Annex 21: MF and MP concentrations (first and third quartile) for each sampling site..... | 238 |
| Annexe 22 : Concentrations en nombre et en masse de microplastiques pour les différents sites Amont, Aval 1 et Aval 2 | 238 |
| Annexe 23 : Concentrations en nombre et en masse de microfibres pour les différents sites Amont, Aval 1 et Aval 2 | 239 |

Introduction

Introduction

Les matières plastiques constituent aujourd'hui des matières essentielles, omniprésentes dans notre société. En 1950 la production mondiale de matières plastiques était estimée à 1,5 millions de tonnes. En 2019, cette production a atteint 368 millions de tonnes auxquelles s'ajoutent 70 millions de tonnes de fibres synthétiques (PlasticsEurope, 2020; TextileExchange, 2020). En France, la consommation annuelle en matières plastiques est estimée à 70 kg par habitant (Althoff et al., 2020). La production massive de polymères a induit des fuites de débris plastiques dans l'environnement. Du fait d'une très faible biodégradabilité et d'une mauvaise gestion de la fin de vie de ces matériaux à l'échelle mondiale, ces débris se sont accumulés (Geyer et al., 2017) sous la forme de macroplastiques, de microplastiques et de fibres (Hartmann et al., 2019). Les macroplastiques sont définis comme l'ensemble des déchets plastiques présentant une taille supérieure à 5 mm tandis que les microplastiques présentent une taille inférieure à 5 mm (Arthur et al., 2009; Hartmann et al., 2019). Les microplastiques sont souvent répertoriés sous la forme de fibres (qui sont définies comme des particules présentant un rapport longueur sur diamètre élevé) et de fragments, qui constituent toutes les autres formes de polymères synthétiques (Hartmann et al., 2019). De plus en plus d'études ont démontré l'ubiquité des déchets plastiques dans presque tous les compartiments environnementaux (Li et al., 2020). Ce développement récent a mis en évidence la présence importante de fibres synthétiques mais aussi de fibres artificielles (issues de synthèses chimiques mais à partir de polymères naturels) et de fibres naturelles (Remy et al., 2015; Zhao et al., 2016). L'ensemble des microplastiques et des fibres anthropiques (aussi appelés microfibrilles) constituent une nouvelle catégorie de déchets communément appelés les microdéchets (Minor et al., 2020; Palazzo et al., 2021).

Les macroplastiques et les microdéchets ont tout d'abord été étudiés dans le milieu marin (Andrady, 2011; Barnes, 2002; Cole et al., 2011). Progressivement, ces études sont remontées aux sources de cette pollution qui s'avèrent principalement continentales (Blettler et al., 2018; Lebreton et al., 2017). Au sein du milieu continental, le milieu urbain a fait récemment l'objet de plus en plus d'études afin de mieux évaluer les flux de déchets de la ville vers le milieu naturel (Birch et al., 2020; Blettler et al., 2017). Le milieu urbain est prépondérant dans nos sociétés : en 2019, 55% de la population

mondiale résidait en ville (<https://www.un.org/development/desa/pd/>, consulté le 27 mars 2021) et ce chiffre ne cesse de croître. Cette urbanisation, impliquant une concentration d'activités, de services, mais également de consommation, explique l'importance du milieu urbain dans la dynamique des rejets de déchets.

La consommation importante des matériaux plastiques ainsi que leur utilisation quotidienne provoquent des rejets, en particulier dans les eaux urbaines. On peut rapprocher cette utilisation quotidienne d'une « usure de la ville ». L'étude des débris plastiques dans les eaux urbaines est principalement centrée sur l'assainissement, et donc *in fine* sur les eaux usées et sur les boues issues de station d'épuration (STEU) (Birch et al., 2020). Parmi l'ensemble des eaux urbaines, les eaux de ruissellement ne sont que rarement considérées soit par méconnaissances du système urbain soit du fait des difficultés à échantillonner ces eaux au cours d'évènements transitoires. Un récent état de l'art (Shruti et al., 2021) a répertorié onze publications étudiant la présence de matières plastiques dans les eaux pluviales. En comparaison, Hamidian et al., 2021 ont répertorié plus de 42 publications sur les eaux usées.

Cette thèse a pour objectif d'estimer les concentrations, la typologie et les flux de macroplastiques, microplastiques et fibres (en nombre et en masse) dans les eaux pluviales mais aussi d'évaluer la variabilité intra et inter-événementielle au cours de différents évènements pluvieux. L'extrapolation de ces données permettra d'évaluer la contribution des eaux pluviales dans le flux de macroplastiques, microplastiques et fibres à l'échelle de l'agglomération parisienne. Dris, 2016 a apporté les premiers ordres de grandeur sur la contamination des eaux pluviales de l'agglomération parisienne en fibres anthropiques (Figure 1). Cependant, les faibles volumes échantillonnés et le faible nombre d'évènement pluvieux considérés au cours de ces travaux ne garantissent pas une évaluation robuste des flux de fibres anthropiques apportés par les eaux pluviales à l'échelle de l'agglomération. Ce compartiment nécessite donc d'être mieux documenté.

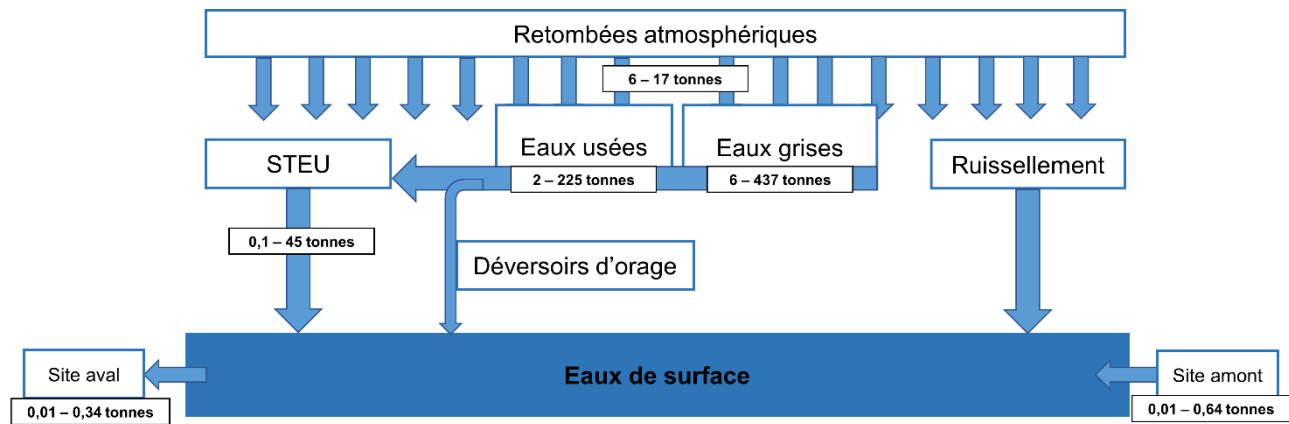


Figure 1 : Bilan des flux de fibres anthropiques de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne et estimations des rejets par le biais des STEU (Dris, 2016)

Parallèlement à l'étude des zones urbaines, l'analyse des débris plastiques dans les eaux douces a révélé l'importance des rivières dans le transfert de ces déchets de la terre à la mer (Lebreton et al., 2017; Schmidt et al., 2017). De plus en plus d'études sont menées sur la contamination des cours d'eau par les microplastiques et fibres anthropiques. Cependant, la variabilité spatio-temporelle de ces particules dans ces eaux est encore peu étudiée (Blettler et al., 2018). Les facteurs de contrôle de cette variabilité spatio-temporelle restent encore indéterminés. Le gradient d'urbanisation ainsi que les conditions hydrodynamiques pourraient constituer des facteurs clés dans la distribution des microplastiques et fibres (de Carvalho et al., 2021; Hitchcock, 2020; Schmidt et al., 2018). Cependant, les conclusions divergent en ce qui concerne les relations entre les conditions hydrodynamiques et les concentrations en microplastiques et fibres.

Dans le cas de la Seine, Dris, 2016 n'ont pas observé une influence significative du gradient d'urbanisation de l'amont vers l'aval immédiat de l'agglomération parisienne (< 25 km de Paris) sur les concentrations en microplastiques. D'autre part, ces estimations globales correspondent à des valeurs moyennées, sans prise en compte des conditions hydrodynamiques fluctuantes de la Seine. Des événements transitoires majeurs tels que les crues pourraient significativement impacter la répartition et les flux de débris plastiques dans la Seine (Roebroek et al., 2021; Tramoy et al., 2020b). Pour compléter ces lacunes, cette thèse évaluera d'une part l'impact du gradient d'urbanisation de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne sur les concentrations en microplastiques et fibres, la

distribution de taille et la nature des polymères, mais aussi sur le flux de ces particules. D'autre part, cette thèse étudiera l'influence des conditions hydrodynamiques de la Seine sur les concentrations en microplastiques et fibres, notamment lors d'évènements transitoires majeurs tels que la crue subie entre janvier et février 2018.

L'objectif de cette thèse étant de fournir des éléments sur les microplastiques et les fibres anthropiques, un travail initial sur les méthodes d'analyse a été conduit. Ce travail consistait à la mise en place d'un protocole capable de dissoudre efficacement la matière organique en conservant l'intégrité des fibres anthropiques de toute nature. Cette thèse se structure ainsi autour de trois chapitres distincts qui répondront aux questions suivantes :

- **Quelle méthode d'analyse devrait être utilisée pour permettre l'extraction des fibres anthropiques dans des échantillons d'eau de rivière et d'eaux urbaines ?**

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique des méthodes d'extraction et d'analyse des microplastiques dans des matrices environnementales complexes afin de contextualiser les verrous méthodologiques associés à cette thématique. Nous présenterons ensuite les travaux effectués sur la comparaison de différents protocoles de digestion sur des fibres synthétiques, artificielles et naturelles afin de proposer un protocole qui conserve au mieux l'intégrité des fibres. Ces travaux ont été valorisés dans une publication scientifique dans la revue *Science of the Total Environment*.

Article 1 : Impacts of organic matter digestion protocols on synthetic, artificial and natural raw fibers, Science of the Total Environment

Robin Treilles, Aurélie Cayla, Johnny Gasperi, Bénédicte Strich, Patrick Ausset, Bruno Tassin

- **Quels sont les flux de macro et microplastiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne ?**

Malgré le fait que le milieu urbain soit considéré comme une source majeure de déchets plastiques, il existe encore peu d'études sur ce milieu. Parmi les 4 547 publications qui contiennent le terme « microplastics » seuls 6,9% contiennent le terme « urban » (recherche et analyse des publications effectuées sur Scopus le 12 février 2021 : <https://www.scopus.com/home.uri>). Un des compartiments urbains les moins étudiés correspond aux eaux pluviales, malgré le fait qu'elles pourraient constituer une source de contamination importante (F. Liu et al., 2019). Le chapitre II présente en premier lieu

une synthèse bibliographique sur les flux de macro et microplastiques dans le milieu urbain et dans l'agglomération parisienne. Deux articles scientifiques présenteront ensuite les travaux effectués lors de la thèse sur cette thématique. Le premier considère les flux de macrodéchets et de microplastiques dans les eaux pluviales d'un bassin versant urbanisé de l'agglomération parisienne. À notre connaissance, cet article constitue l'un des premiers travaux sur les flux de microplastiques dans les eaux pluviales. Celle-ci a été publiée dans la revue *Water Research*. Le second porte sur l'évaluation de la concentration et des flux de microplastiques sur ce même site d'étude. En se basant sur des approches communément développées en hydrologie urbaine, en travaillant à l'échelle des événements pluvieux et en évaluant la variabilité inter-événementielle, ce travail porte un éclairage novateur sur cette matrice encore peu étudiée. Ces travaux ont été publiés dans la revue *Environmental Pollution*.

Article 2 : Abundance, composition and fluxes of plastic debris and other macrolitter in urban runoff in a suburban catchment of Greater Paris, Water Research

Robin Treilles, Johnny Gasperi, Mohamed Saad, Romain Tramoy, Jérôme Breton, Alain Rabier, Bruno Tassin

Article 3 : Microplastics and microfibers in urban runoff from a suburban catchment of Greater Paris, Environmental Pollution

Robin Treilles, Johnny Gasperi, Anaïs Gallard, Mohamed Saad, Rachid Dris, Chandirane Partibane, Jérôme Breton, Bruno Tassin

- **Quel est l'impact du gradient d'urbanisation et de la crue de 2018 sur les concentrations et les flux de microplastiques et fibres anthropiques dans les eaux de la Seine ?**

Il existe encore peu d'études sur l'impact des variations de débits sur les concentrations et les flux de microplastiques et fibres anthropiques. Bien que les crues soient suspectées de constituer des événements majeurs dans les rejets de déchets plastiques, celles-ci sont encore peu étudiées car leur échantillonnage demande une logistique parfois importante. D'autre part, l'impact du gradient d'urbanisation sur les concentrations et les flux de ces particules constitue une question majeure qui n'a pas encore été résolu. L'originalité de cette dernière partie est de comparer les concentrations et

les flux de microplastiques en période de crue et en période de temps sec pour trois sites présentant un niveau d'urbanisation différent. Le chapitre III présente les méthodes d'estimation de concentration et de flux de microplastiques dans les rivières en fonction des variations de débit. Ce chapitre discutera des limites de ces modèles et présentera les travaux effectués dans les eaux de la Seine, valorisé à travers un article publié dans la revue *Science of the Total Environment*.

Article 4 : Microplastic and microfiber fluxes in the Seine River: Flood events versus Dry periods, Science of the Total Environment

Robin Treilles, Johnny Gasperi, Romain Tramoy, Rachid Dris, Anaïs Gallard, Chandirane Partibane, Bruno Tassin

La thèse s'achève sur une dernière partie présentant les conclusions générales de l'ensemble de ces travaux. Il s'agit d'un part de tenter d'extrapoler les flux estimés dans les eaux pluviales à l'échelle de l'agglomération parisienne sur la base des résultats trouvés dans le bassin versant urbanisé de Sucy-en-Brie. Nous comparerons ensuite la contribution des eaux pluviales avec celle des flux de macroplastiques, microplastiques et fibres anthropiques transitant en Seine. Enfin, ce manuscrit s'achève sur les limites et perspectives de ces travaux.

Généralités

Généralités

Cette partie générale a trois principaux objectifs :

- Apporter une définition aux matières plastiques, aux fibres anthropiques ainsi qu'aux microdéchets ;
- Présenter les principaux impacts des débris plastiques répertoriés sur les êtres vivants ;
- Contextualiser ce travail de thèse par rapport aux travaux effectués sur la thématique des rejets de débris plastiques dans l'environnement ;

Définitions

Les matières plastiques constituent aujourd'hui des matières essentielles, omniprésentes dans notre société. Il est difficile d'imaginer qu'un monde sans plastique ait déjà existé tant leur utilisation est devenue indispensable dans de nombreux domaines. Le terme plastique provient du mot latin « plasticus » et de l'ancien grec « πλαστικός » (plastikos) qui signifie « qui peut être modelé ». Les plastiques sont définis comme des polymères organiques synthétiques, qui sont dérivés de la polymérisation de monomères issus de l'exploitation du gaz ou du pétrole (Hamaide et al., 2014). Cette définition reste cependant incomplète car elle ne comprend pas les plastiques biosourcés (dont les monomères sont d'origine biologique non fossile). La diversité des matières plastiques complexifie la mise en place d'une classification. Afin de mieux définir ce qu'est une matière plastique, cette classification peut être mise en place soit sur des critères chimiques (en fonction du monomère utilisé lors de la polymérisation), soit sur des critères physiques (en fonction des propriétés rhéologiques du matériau) ou bien sur la combinaison de ces critères (Lambert et Wagner, 2018). Une classification usuelle consiste à séparer les matières plastiques en deux catégories de résines : (i) les résines thermoplastiques qui, une fois formées, peuvent être chauffées de nouveau et être remodelées (à l'image du polyéthylène téréphtalate ou du polyéthylène basse et haute densité), (ii) les résines thermodurcissables qui une fois formées ne peuvent être remodelées (à l'image du polyuréthane) (PlasticsEurope, 2020).

Les matières plastiques sont particulièrement récentes. La découverte de la vulcanisation du caoutchouc naturel en 1839 par Charles Goodyear pourrait être considéré comme le point de départ du développement de la chimie des polymères (Stevenson et al., 2008). La production de masse des matières plastiques débute réellement dans les années 1950 (Brandsch and Piringer, 2008; Lambert, 2013; Lambert et Wagner, 2018). De par leurs nombreuses propriétés exceptionnelles telles que leur malléabilité, leur légèreté et leur faible coût de production, les plastiques vont connaître une augmentation exponentielle de leur production. En 1950 la production annuelle est estimée à 1,5 millions de tonnes. En 2017, année pendant laquelle ces travaux de thèse ont démarré, cette production était de 348 million de tonnes (PlasticsEurope, 2018), auxquelles s'ajoutait la production de fibres synthétiques qui a dépassé les 60 millions de tonnes (TextileExchange, 2018). En 2019, cette production de matières plastiques atteignait 418 millions de tonnes, en comptant l'ensemble des résines et des fibres synthétiques (PlasticsEurope, 2020; TextileExchange, 2020). Malgré une très grande diversité des polymères, sept résines regroupent aujourd'hui 87,4% de la demande européenne en produits plastiques (PlasticsEurope, 2020) (Figure 2).

En Europe, trois secteurs d'activité regroupent 69,6% de la demande en matières plastiques : (i) le secteur de l'emballage (39,6%), (ii) le secteur de la construction (20,4%), (iii) le secteur automobile (9,6%). La production massive de polymères a induit des fuites de débris plastiques dans l'environnement. Du fait d'une très faible biodégradabilité et d'une mauvaise gestion de la fin de vie de ces matériaux à l'échelle mondiale, ces déchets se sont accumulés à la fois dans les milieux continentaux (Blettler et al., 2017) mais aussi dans les milieux marins (Andrady, 2011; Barnes, 2002; Cole et al., 2011). Chaque année, les fuites des déchets continentaux vers les océans correspondraient au maximum à 1% de la production en matières plastiques (~4 million de tonnes, chiffres issus des travaux de Schmidt et al., 2017). Bien que faibles par rapport à la production, ces fuites suscitent une émotion majeure dans la société à l'échelle mondiale.

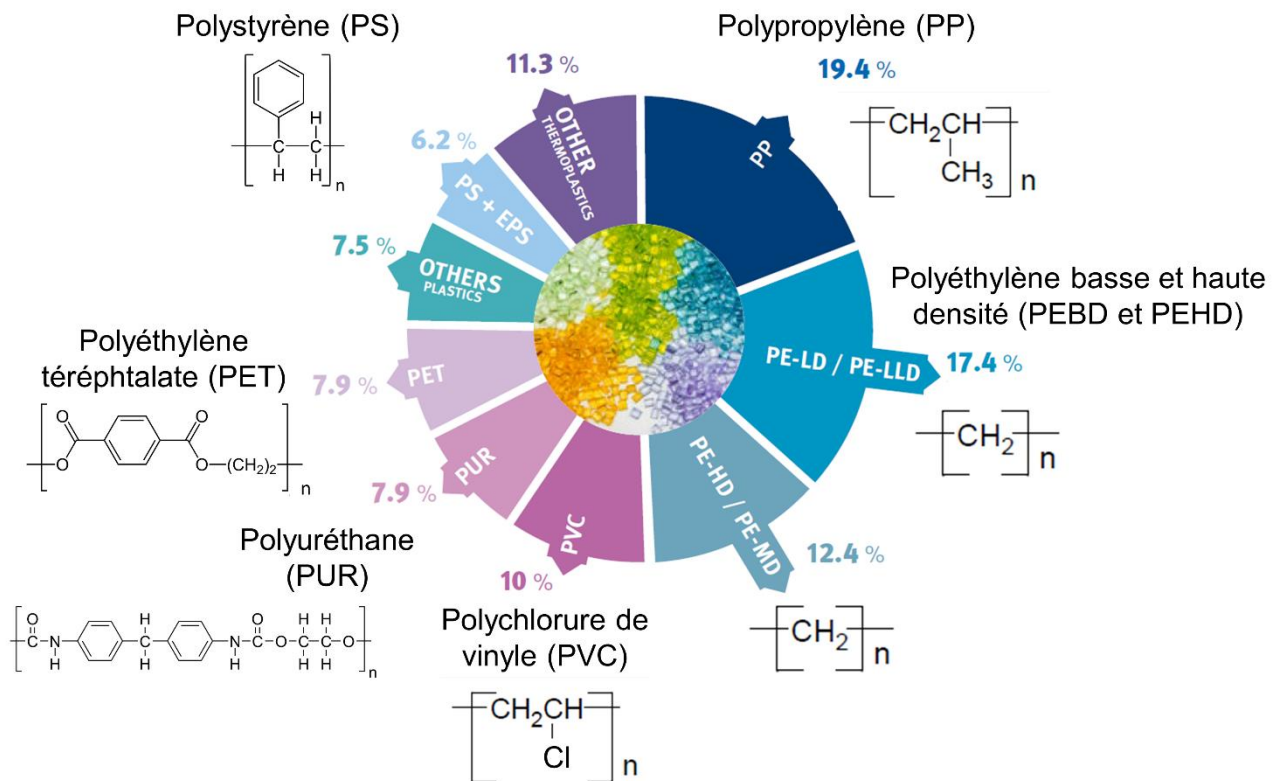


Figure 2 : Répartition des demandes européennes en résines plastiques (PlasticsEurope, 2020) et formules chimiques des sept principales résines produites (Wypych, 2016).

L'impact des débris plastiques est tout d'abord observé sur des espèces marines. Différentes espèces d'oiseaux marins, de tortues et de poissons sont retrouvées enchevêtrées dans des filets de pêche ou asphyxiées par des sachets plastiques (Balzs, 1985; Kenyon et Kridler, 1969). A partir de 1987, les débris plastiques sont identifiés comme des déchets persistants dans le milieu marin avec des impacts importants sur la faune (Pruter, 1987). La découverte du « Great Pacific Garbage Patch » (le 7^{ème} continent) par Charles Moore en 1997 a mené à l'identification de nombreuses autres zones d'accumulations importantes (Matsumura and Nasu, 1997), provoquant une prise de conscience des quantités de déchets rejetés en mer (Rochman et al., 2016). L'accumulation de déchets plastiques dans les gyres océaniques a été observée dans l'océan Pacifique (nord et sud), l'océan Atlantique (nord et sud), l'océan Indien, ainsi qu'au niveau des pôles (Andrady, 2011). Ces débris plastiques sont caractérisés par une grande diversité de formes, mais aussi de tailles. Au fil des années, la

communauté scientifique s'est interrogée sur la dangerosité des plastiques en général et sur leur fragmentation en particules de plus en plus petites.

Dès 1971 la présence importante de fibres synthétiques et cellulosiques est remarquée dans les matières en suspension de la mer du Nord (Buchanan, 1971). En 1972 des travaux s'intéressent à la présence de sphérules et des déchets plastiques de diamètre compris entre 0,25 et 0,5 cm, trouvés dans la mer des Sargasses et au sud de la Nouvelle Angleterre, avec une concentration moyenne de 3 500 particules/km² et 290 g/km² (Carpenter et al., 1972; Carpenter et Smith, 1972). Ces publications marquent le début des recherches sur la pollution par les microplastiques, bien que le terme ne sera avancé pour la première fois qu'en 2004 (Thompson et al., 2004). Les microplastiques peuvent avoir deux origines distinctes. Les microplastiques issus d'une fabrication industrielle et rejetés dans l'environnement portent le nom de microplastiques primaires ou encore microplastiques intentionnels. Nous pouvons notamment citer les microplastiques utilisés comme exfoliants dans les produits cosmétiques, qui se retrouvent *in fine* à la mer car non retenus par les dispositifs d'assainissement (Cole et al., 2011). Les microplastiques secondaires sont issus de la dégradation d'autres plastiques de taille supérieure. Hartmann et al., 2019 ont répertorié, dans une liste non-exhaustive, 15 différentes définitions de microplastiques. En 2008, une limite supérieure de 5 mm pour les microplastiques est proposée lors d'un colloque international organisé par le « National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) » (Arthur et al., 2009). Bien qu'il n'y ait pas de normalisation réelle, cette limite de taille est aujourd'hui communément admise par la plupart des auteurs. Dans ce manuscrit nous utiliserons donc cette limite. Il est important de noter qu'il n'existe pas de consensus en ce qui concerne la limite de taille inférieure des microplastiques. Celles-ci varient en fonction des auteurs entre 0,1 µm et 335 µm, et permettent de distinguer les microplastiques des nanoplastiques (Hartmann et al., 2019; Wahl et al., 2021; Yu et al., 2021). Dans ce manuscrit, la limite de taille inférieure des microplastiques est définie à 1 µm. Cette limite de taille inférieure coïncide avec la limite de détection de la spectroscopie Raman, qui est une méthode analytique communément utilisée pour l'analyse des microplastiques (Frère et al., 2016).

Selon la norme ISO/TR 11827 :2012 Textile – Test de composition – Identification des fibres, les fibres se définissent en deux grandes familles : d'un côté les fibres produites par l'Homme (traduit de « man-made fibers ») appelées aussi fibres chimiques et les fibres naturelles (Figure 3). Les fibres

naturelles sont issues de matières et de processus naturels tandis que les fibres produites par l'Homme nécessitent des processus de chimie de synthèse non présents dans la nature. Les fibres produites par l'Homme peuvent être distinguées en fonction des techniques de chimie (organiques ou inorganiques) mises en place pour leur synthèse. Les fibres issues de processus de chimie organique sont elle-même distinguées en deux catégories : d'une part les fibres synthétiques, constituées de polymères synthétiques principalement issues du pétrole (tels que le PET, l'acrylique, le PA, etc.), et d'autre part les fibres artificielles qui nécessitent une synthèse chimique mais à partir de polymères non fossiles tels que la cellulose pour former par exemple de la viscosse (Figure 3).

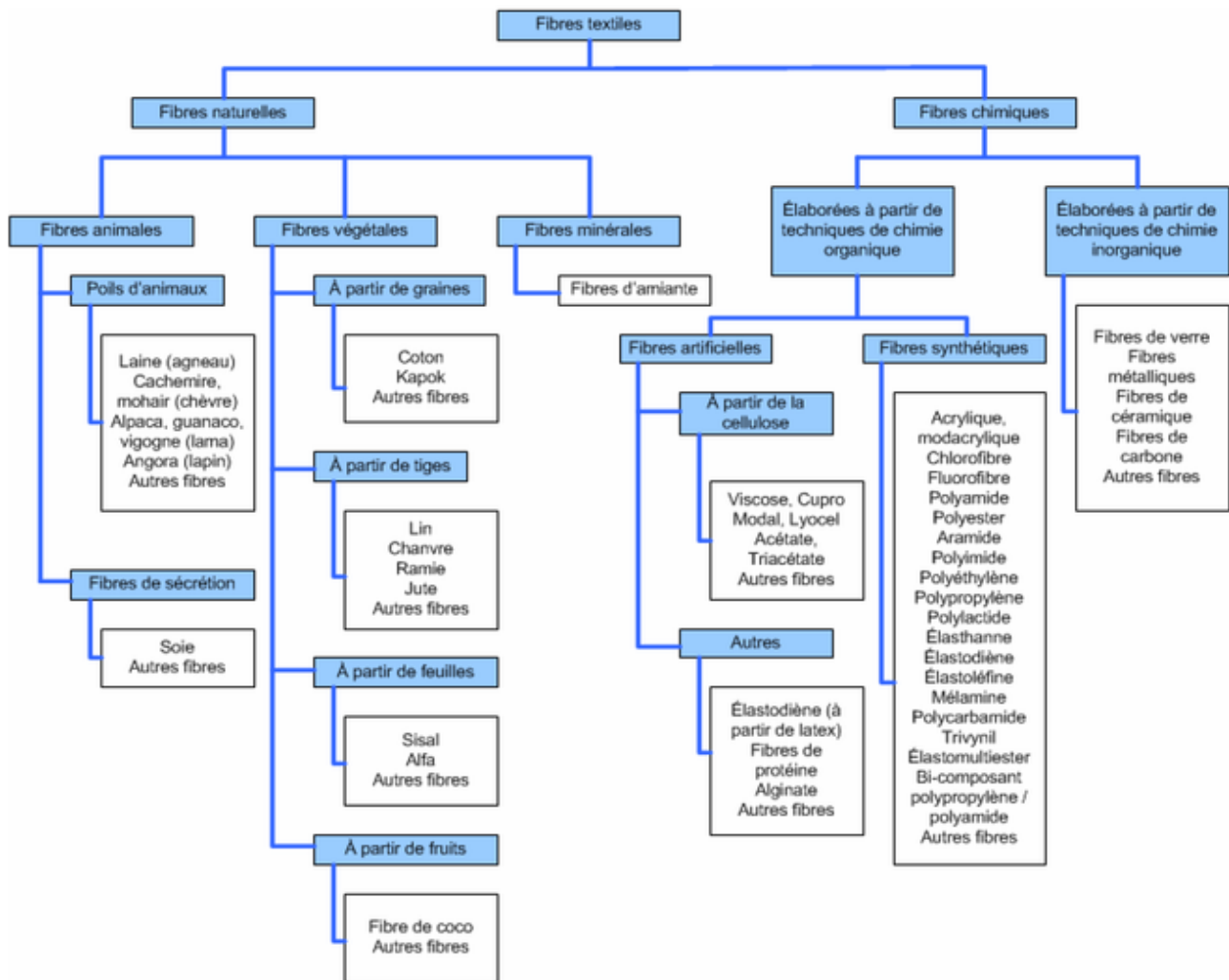


Figure 3 : Classification ISO/TR 11827 :2012 Textile – Test de composition – Identification des fibres

En 2017, les taux de production annuels des fibres de toute nature confondue, ont dépassé pour la première fois les 100 millions de tonnes (TextileExchange, 2018). Les fibres de polyester, de polyamide et d'acrylique constituent à elles seules 62% de l'ensemble des fibres produites. Sur la base d'une estimation produite par Geyer et al., 2017, 600 millions de tonnes de ces fibres synthétiques ont été rejetées depuis 1950. L'augmentation de cette production, mais aussi des rejets de fibres, est liée au développement de la mode éphémère (traduit de l'anglais « fast fashion »), un mode de production qui consiste à produire des quantités très importantes de textiles bon marché pour assurer un renouvellement rapide des produits avec une faible prise en compte de la fin de vie de ces matériaux (Shirvanimoghaddam et al., 2020). La pollution par les fibres ne se limite pas aux fibres synthétiques. Les fibres artificielles et naturelles, telles que la viscose ou le coton, ont été observées dans de nombreux compartiments environnementaux et notamment chez le vivant parfois en des proportions plus importantes que les fibres synthétiques (Remy et al., 2015; Zhao et al., 2016). Ces fibres non-synthétiques sont, au même titre que les fibres synthétiques, susceptibles de transporter des polluants organiques persistants (Zhao et al., 2016). Ces fibres ne sont pas toujours considérées par la communauté scientifique malgré le fait que celles-ci soient souvent mélangées aux fibres synthétiques. L'étude et la caractérisation des rejets dans l'environnement de fibres anthropiques de toute nature est un domaine encore lacunaire. De plus en plus d'études tentent d'estimer les concentrations en microdéchets c'est-à-dire l'ensemble des déchets anthropiques tels que les fibres avec une gamme de taille similaire aux microplastiques, dans différentes matrices environnementales (Minor et al., 2020; Palazzo et al., 2021).

Au cours de ces dix dernières années, le nombre d'études sur la thématique des macroplastiques et/ou des microplastiques a connu une progression exponentielle (Figure 4). D'autre part, les avancées scientifiques de ces 10 dernières années ont révélé le caractère ubiquiste des déchets plastiques, principalement sous la forme de microplastiques. La présence de ces particules a été prouvée dans pratiquement toutes les matrices environnementales de la surface terrestre : à la surface des océans (Barnes, 2002), dans les fonds marins (Jamieson et al., 2019), dans les rivières (Eerkes-Medrano et al., 2015), les sédiments (Browne et al., 2011) et dans l'air (Dris et al., 2016).

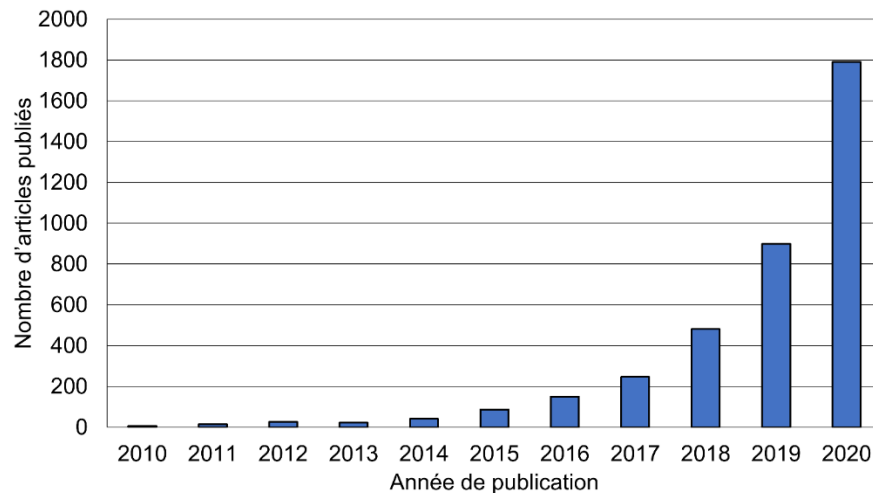


Figure 4 : Nombre d'articles publiés avec pour mot(s) clé(s) « microplastic(s) » ou « macroplastic(s) » de l'année 2010 à 2020 (analyse de données issues de Scopus consultée le 10 février 2021 : <https://www.scopus.com/home.uri>)

Impacts des débris plastiques

L'impact des macro et microplastiques sur la faune fait l'objet de nombreux questionnements. À chaque gamme de taille, des impacts différents sont démontrés. Comme expliqué précédemment, les premiers impacts observés ont été les plus flagrants, tels que l'enchevêtrement et l'étouffement de différentes espèces animales. Au-delà des étouffements, il s'est avéré que différentes espèces animales sont susceptibles d'ingérer une trop grande quantité de plastiques entraînant une fausse satiété et potentiellement la mort (Arthur et al., 2009; Susanti et al., 2020). Au-delà des aspects écosystémiques, la pollution par les macroplastiques pose aussi le problème de la conservation des paysages et peuvent fortement impacter les activités touristiques (Chen et al., 2021; Gregory, 1999).

L'étude de l'impact des microplastiques s'est développée plus tardivement du fait de verrous méthodologiques liés à la taille de ces particules et à l'absence de méthodes d'extraction de ces particules dans des matrices environnementales complexes. Progressivement, l'impact écotoxicologique des microplastiques sur les êtres vivants s'est révélé de plus en plus prégnant. De Sá et al., 2018 ont répertorié l'ensemble des publications scientifiques qui ont étudié les effets écotoxicologiques des microplastiques sur les organismes aquatiques marins et/ou continentaux. Ces travaux s'intéressent à la fois aux études *in situ* (qui étudient les impacts sur des organismes dans leur

milieu naturel) et aux études sur des organismes modèles (dont les conditions d'exposition aux microplastiques sont contrôlées). Dans cet état de l'art, 188 espèces animales ont été étudiées et présentent des effets écotoxicologiques particulièrement variés. Sans prétendre à l'exhaustivité, les principaux effets observés sont : (i) l'augmentation de la mortalité, (ii) des effets reprotoxiques, (iii) des effets neurotoxiques et, (iv) l'augmentation du stress oxydatif (de Sá et al., 2018). L'ensemble de ces effets peut être incombé à la forme, à la taille, à la concentration et à la composition des microplastiques. Il existe une disparité des effets écotoxicologiques entre les études *in situ* et les études avec des organismes modèles. Cette disparité réside dans le fait que la plupart des études sur les organismes modèles utilisent des concentrations beaucoup plus élevées par rapport aux concentrations environnementales (de Sá et al., 2018). Ceci empêche de distinguer l'effet spécifique des microplastiques par rapport à d'autres particules minérales naturelles (telles que les particules de cellulose et d'argile) qui peuvent aussi présenter des risques écotoxicologiques si celles-ci sont mises en présence d'organismes modèles en très fortes concentrations (Ogonowski et al., 2018).

D'autre part, la présence d'additifs extrêmement variés dans les matières plastiques complexifie fortement l'étude d'impact écotoxicologique. Ceux-ci apportent diverses propriétés fonctionnelles aux matériaux plastiques. Parmi d'autres, deux types d'additifs sont très fréquemment ajoutés à la surface ou à l'intérieur des matières plastiques : les retardateurs de flamme et les plastifiants (Hansen et al., 2013). Ces additifs s'avèrent des polluants organiques persistants et/ou des perturbateurs endocriniens. Les retardateurs de flamme, utilisés pour leur propriété ignifuge, peuvent être bromés ou phosphorés. Les plastifiants, qui peuvent correspondre à 70% de la masse de matières plastiques (Dris, 2016), ajoutent une souplesse ou une résistance aux matériaux plastiques. À titre d'exemple, les phtalates sont des molécules très fréquemment utilisées en tant que plastifiants. Les déchets plastiques peuvent servir de vecteurs de polluants organiques dans les écosystèmes (Hermabessiere et al., 2017). Cependant, les effets combinés de différents additifs sur les êtres vivants sont encore trop peu étudiés. Ces cocktails chimiques pourraient avoir des effets délétères sur la santé des êtres vivants mais aussi à l'échelle des écosystèmes (Campanale et al., 2020).

Les déchets plastiques sont aussi susceptibles de perturber les écosystèmes du fait de leur très faible biodégradabilité. La colonisation de ces déchets par des organismes nuisibles comme des dinoflagellés toxiques (*Ostreopsis* sp., *Coolia* sp., *Alexandrium taylori*) a été démontrée (Masó et al.,

2003; Reisser et al., 2014). En raison de la nature ubiquitaire et extrêmement dispersive des microplastiques, l'un des principaux risques liés à ces phénomènes de colonisation réside dans le transport d'espèces exotiques invasives pouvant impacter l'équilibre écologique et biologique des régions dans lesquelles elles sont introduites (Galgani, 2014; Miralles et al., 2018). Une étude récente a prouvé que la présence de microplastiques dans les sols a un impact sur le cycle biogéochimique de l'azote, en perturbant l'activité des communautés microbiennes (Seeley et al., 2020).

Sources et flux

Au-delà des impacts, la question des sources de cette pollution ainsi que l'estimation des flux de déchets plastiques transitant de la terre à la mer s'avèrent un défi scientifique important. Différentes publications ont tenté d'estimer les flux de déchets plastiques transitant du milieu continental vers le milieu marin (Jambeck et al., 2015), des rivières vers les océans (Lebreton et al., 2017; Schmidt et al., 2017), ou à l'échelle mondiale dans l'environnement (milieu continental et milieu marin confondus) (Geyer et al., 2017) (Tableau 1). Les travaux de Jambeck et al., 2015 ont permis une première estimation des flux du milieu continental vers le milieu marin à partir d'extrapolation de différentes données de production et de rejets de plastiques des populations habitant à moins de 50 km du littoral, sur 192 pays côtiers. Cette étude présente une limite méthodologique importante. Parmi l'ensemble des déchets mal-gérés, c'est-à-dire la proportion de déchets qui ne sont pas pris en charge de manière appropriée par les filières de valorisation, seul un certain pourcentage est effectivement rejeté de la terre à la mer. Or ce pourcentage de rejet effectif des déchets mal-gérés est défini de manière arbitraire à une valeur constante de 2%. La conséquence de cette définition arbitraire est potentiellement une surestimation du flux de déchets plastiques et une incertitude importante. D'autre part la variation saisonnière de ces flux n'a pas été prise en compte par manque de données.

Lebreton et al., 2017 ont estimé que chaque année entre 1,15 et 2,41 millions de tonnes de plastiques transitent des rivières aux océans et que les 20 rivières les plus émettrices de déchets plastiques, situées principalement en Asie, comptent pour 67% de ces émissions. Lebreton et al., 2017 ont considéré que le pourcentage de rejets dans le milieu naturel des plastiques mal-gérés est une fonction non constante dépendant de la topographie et du ruissellement du bassin versant étudié, afin de calculer le flux de déchets plastiques transitant des rivières vers les océans. Ces travaux ont tenté de prendre en compte la saisonnalité des flux en se basant sur une corrélation entre le débit et les rejets

de débris plastiques. Cette corrélation est définie par différentes constantes ajustées en fonction des résultats de 30 publications de manière à présenter le meilleur coefficient de corrélation linéaire. Cette méthode est ainsi particulièrement dépendante des résultats d'un nombre relativement restreint de travaux.

Schmidt et al., 2017 ont estimé que ce flux était compris entre 0,4 et 4 millions de tonnes par an et que les 10 rivières les plus émettrices transportent 88 à 94% de l'ensemble de ces déchets. Schmidt et al., 2017 ont développé ce modèle à partir de 73 publications. Cependant, les concentrations mesurées par les travaux pris en compte sont considérées comme étant constantes et représentatives de l'ensemble de la colonne d'eau, malgré les variations saisonnières potentiellement importantes des débits.

Au-delà des flux annuels des rivières à la mer, Geyer et al., 2017 ont estimé la quantité globale de déchets rejetés dans l'environnement à l'échelle planétaire à 4 900 millions de tonnes, ce qui correspond à 60% de l'ensemble des plastiques produits (8 300 millions de tonnes). Au vu de la dynamique de production et de gestion de ces matériaux, ces rejets risquent d'atteindre 12 000 millions de tonnes de déchets plastiques en 2050 (Geyer et al., 2017). Bien que l'origine des plastiques ne soit pas précisée, probablement du fait de la difficulté technique de cette estimation, ces données mettent en lumière les problèmes importants de gestion de ces déchets, leur faible durée de vie et leur accumulation exponentielle. L'ensemble de ces travaux souligne l'importance des flux issus de rivières ou de zones urbaines situées en Asie. À l'échelle mondiale, cette région du monde concentre la majeure partie des flux de déchets mais aussi la production de matières plastiques. La Chine constitue à elle-seule 28% de la production de plastiques (Geyer et al., 2017).

Tableau 1 : Principaux modèles d'étude des flux de déchets plastiques à l'échelle mondiale

| Références | Méthode | Limites de la méthode | Rejets déchets plastiques | Principales sources |
|-----------------------|--|--|--|--|
| Jambeck et al., 2015 | Extrapolation de données de rejets en déchets plastiques (192 pays côtiers) | Définition arbitraire du % de rejets dans le milieu naturel des plastiques mal-gérés à 2%, pas d'évaluation de la saisonnalité | 4,8 à 12,7 Mt/an | 20 pays côtiers (12 en Asie) = 83% des rejets |
| Lebreton et al., 2017 | Modèle à partir de 30 publications qui ont estimé les concentrations en déchets plastiques | Nombre restreint de publication mais tentative de prise en compte de la saisonnalité | 1,15 à 2,41 Mt/an | 20 rivières (15 en asie) = 67% des rejets |
| Schmidt et al., 2017 | Modèle à partir de 73 publications qui ont estimé les concentrations en déchets plastiques | Concentrations supposées uniformes, constantes et non dépendantes du débit, sans considération de la saisonnalité. | 0,41 à 4 Mt/an | 10 rivières (8 en asie) = 88-94% des rejets |
| Geyer et al., 2017 | Extrapolation de données de production plastique par pays en fonction des durées de vie des déchets. | Hypothèses d'une loi normale pour les durées de vie impliquant des incertitudes importantes mais offrant un ordre de grandeur | Rejets totaux sur l'ensemble de la planète de 4 900 Mt | La Chine = 28% de la production mondiale de plastiques |

L'ensemble de ces modèles fournit un ordre de grandeur des flux de plastique de la terre à la mer. Cependant, ces estimations utilisent généralement des valeurs qui ne considèrent pas ou très peu l'influence de la variation des débits. Les concentrations utilisées pour les différents modèles correspondent généralement à des valeurs de concentration instantanées ce qui limite la mise en place d'une modélisation dynamique des flux de déchets plastiques. En particulier, l'influence d'évènements majeurs ou transitoires tels que les crues est rarement pris en compte, bien que plusieurs études récentes considèrent que la majeure partie des rejets de déchets plastiques dans

l'environnement pourrait se dérouler lors des crues (Roebroek et al., 2021; Tramoy et al., 2020b). Ces modèles mettent en évidence le fait que les rivières traversant des zones fortement urbanisées représentent des sources majeures de déchets plastiques dans les océans.

Chapitre I : Développement des méthodes d'extraction et
d'analyse des microplastiques et des fibres anthropiques
dans des matrices environnementales complexes

Chapitre I : Développement des méthodes d'extraction et d'analyse des microplastiques et des fibres anthropiques dans des matrices environnementales complexes

1.1.Introduction

L'extraction de microplastiques et de fibres anthropiques à partir d'échantillons environnementaux s'avère complexe. La difficulté réside dans la présence plus ou moins importante de matières organiques (autres que les polymères synthétiques) et minérales, desquelles il faut extraire les microplastiques sans perte et en conservant leur intégrité. Différentes méthodes peuvent être utilisées individuellement ou combinées pour cette extraction :

- Les méthodes de réduction du volume par tamisage ou filtration ;
- Les méthodes dites de « digestion » de la matière organique ;
- Les méthodes de séparation de la matière minérale.

Ces techniques sont régulièrement couplées entre elles de sorte à augmenter l'efficacité de l'extraction. Une fois extraites, ces particules peuvent être analysées par le biais de différentes méthodes. Les principales méthodes d'analyse répertoriées sont les suivantes :

- Le comptage visuel ou au microscope (Dris et al., 2018) ;
- La microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (μ IRTF) (Simon et al., 2018) ;
- La microspectroscopie Raman (Frère et al., 2016) ;
- La pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse (Pyr-GCMS) (Hermabessiere et al., 2018) ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) (Fries et al., 2013) ;
- La coloration au rouge de Nile (Nel et al., 2021).

Ces méthodes se sont majoritairement focalisées sur l'étude des microplastiques sous la forme de fragments et très peu sur les fibres synthétiques, artificielles ou naturelles. Dans ce chapitre, nous présenterons les avantages et inconvénients de ces différentes méthodes d'extraction et d'analyse.

Nous chercherons aussi à mettre en lumière les lacunes en termes de connaissances liées à ces différentes méthodes.

Dans la littérature, le terme « matrice » peut revêtir différents sens. Dans ce manuscrit, ce terme désigne simplement toute matière qui n'est pas de la matière plastique et qui est naturellement présent dans l'échantillon tel que les sédiments, l'eau etc. La nature de l'échantillon va avoir une influence sur la quantité de matière organique (issue du vivant) et inorganique (ou matière minérale). De manière générale les échantillons prélevés à la surface ou dans les niveaux superficiels de la colonne d'eau contiennent des niveaux importants de matière organique, tandis que les échantillons de sédiments combinent une fraction minérale importante et une grande quantité de matière organique. Nous nous focaliserons sur les méthodes d'extraction et d'analyse utilisées pour des échantillons d'eau. Cependant, étant donné le caractère encore très exploratoire des méthodes d'extraction et d'analyse, nous nous sommes aussi intéressés à certaines méthodes effectuées sur des échantillons de sédiments ou sur le vivant afin d'avoir la vision la plus complète sur ce sujet.

1.2. Synthèse bibliographique

1.2.1. Les méthodes de réduction du volume et de digestion de la matière organique

1.2.1.1. La réduction de volume par tamisage ou filtration

Le traitement de matrices environnementales complexes passe généralement par une première phase de réduction du volume afin de concentrer l'ensemble des particules présentes dans l'échantillon sur une faible surface. Cette réduction de volume passe principalement par deux méthodes : le tamisage ou la filtration.

Le tamisage consiste à utiliser des tamis avec différents écartements de mailles pour séparer les particules en différentes fractions. Les tamis 5, 1 et 0,5 mm sont fréquemment utilisés pour distinguer les microplastiques visibles à l'œil nu des particules qui ne peuvent être identifiées visuellement (< 0,5 mm) (Hanvey et al., 2017). Cette méthode nécessite d'être couplée avec d'autres techniques dès lors que les particules de plus petites tailles (< 0,5 mm) sont étudiées. Le tamisage peut être couplé avec des méthodes de filtration. La nature (fibre de verre, papier, nitrocellulose, métallique, silicium...), la porosité, et la taille des filtres utilisés est particulièrement variable en fonction des

études (Prata et al., 2019). Il n'existe à ce jour pas de normalisation de ces méthodes. Il est important de noter que ces méthodes ne peuvent être utilisées seules pour extraire efficacement l'ensemble des microplastiques et des fibres, car elles permettent uniquement d'isoler la phase solide d'une solution. De plus, le colmatage des supports de tamisage ou de filtration peut se produire dans le cas d'une présence importante de matière organique ou inorganique.

1.2.1.2. Les méthodes de digestion

En fonction du type d'échantillon étudié, l'extraction des microplastiques et des fibres peut nécessiter la dissolution de la matière organique le composant. C'est notamment le cas des matrices particulièrement chargées en matières organiques telles que les sédiments ou les eaux résiduaires urbaines ou encore les eaux de ruissellement. Ce type de méthode est appelé « méthode de digestion » par la communauté travaillant sur les microplastiques. Les méthodes de digestion ont pour objectif complexe de dissoudre la majeure partie de la matrice sans affecter (ou en affectant le moins possible) les microplastiques et les fibres présents.

De nombreux réactifs ont été testés pour permettre cette digestion, tels que :

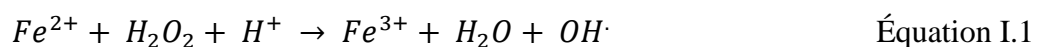
- Des acides (HCl, HNO₃) (Catarino et al., 2017; Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017; Naidoo et al., 2017) ;
- Des bases (NaOH, KOH) (Catarino et al., 2017; Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017; Kühn et al., 2017) ;
- Des oxydants (H₂O₂, NaClO, Réaction Fenton) (Dris et al., 2018; Karami et al., 2017; Sujathan et al., 2017) ;
- Des enzymes (collagénase, protéinase) (Courtene-Jones et al., 2017; Dehaut et al., 2016);
- Une combinaison de ces différents réactifs (Collard et al., 2015).

La durée, la concentration et la température des réactifs utilisés sont particulièrement variables en fonction des études. L'acide chlorhydrique 37% (HCl), l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec différentes concentrations (Nuelle et al., 2014), ainsi que l'acide nitrique (HNO₃) (Cole et al., 2014), se sont avérés trop agressifs pour les polymères synthétiques et ne permettent pas de conserver l'intégrité des microplastiques sous la forme de fragments. D'autres protocoles de digestion tels que

H₂O₂ 30% à 20°C pendant 7 jours (Nuelle et al., 2014), le KOH 10% à 40°C ou 60°C pendant 24h (Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017) se sont avérés efficaces. La variété de composition des matières organiques et inorganiques collectées (algues, crustacés, plancton, cellulose, vase, sable, etc.) rend l'étape de digestion particulièrement hasardeuse. Il n'existe pas à ce jour de méthodes standardisées de digestion des échantillons. Le Tableau 2 présente une liste non exhaustive de différents protocoles de digestion utilisés dans la littérature ainsi que les impacts observés sur différents types de polymères (tableau issu des travaux de Prata et al., 2019).

Pour les échantillons d'eau et de sédiment, la digestion la plus utilisée est une solution de H₂O₂ 30% v/v avec différents temps de réaction et températures (Prata et al., 2019). À forte température (> 60°C), cette méthode de digestion impacte le PA (Hurley et al., 2018). H₂O₂ 30% réduit de 10% la taille du PE et du PP, même à de faibles températures (20°C) (Nuelle et al., 2014). Elle reste cependant une méthode à la fois très efficace et peu coûteuse pour oxyder la matière organique. Une autre technique de digestion utilisée est la méthode enzymatique. Celle-ci peut s'avérer très efficace, avec des taux d'élimination de matrice pouvant atteindre 88% (Courtene-Jones et al., 2017). Le problème majeur de cette méthode est que celle-ci peut s'avérer onéreuse.

Plus récemment, une méthode de digestion par la réaction de Fenton a été proposée par Tagg et al., 2017. Découverte par Henry John Horstman Fenton en 1894, celle-ci est une réaction d'oxydation du H₂O₂ catalysée par des ions ferreux (II) dont le bilan réactionnel est le suivant (Fenton, 1894; Goldstein et al., 1993) :



Celle-ci libère des radicaux libres (OH·) possédant un électron non apparié à une autre molécule. Les radicaux libres sont très réactifs et efficaces dans les réactions d'oxydation. La réaction de Fenton est d'ailleurs très utilisée pour l'oxydation des polluants organiques (Barbisinski, 2009). Cette méthode de digestion est une réaction catalytique dont la cinétique est très rapide (< 2h) et qui conserve l'intégrité de nombreux polymères (Hurley et al., 2018).

Tableau 2 : Méthode de digestion pour l'extraction des microplastiques et dégradations observées (Prata et al., 2019).

| Digestion | Treatment | Recovery rate | Polymer degradation | Organic matter degradation | Reference |
|-----------|---|---------------|--|--|-----------------------------|
| Acid | HNO ₃ (35%), 60°C 1 h | n.a. | Fusion of PET and HDPE; destruction of PA | 100% | Catarino et al., 2017 |
| | HNO ₃ (65%), RT overnight, 60°C 2 h, dilution 80°C distilled water | n.a. | PA degradation; yellowing | n.a. | Dehaut et al., 2016 |
| | HNO ₃ (65%) and HClO ₄ (65%) 4:1 overnight, boiled 10 min, dilution 80°C distilled water | n.a. | PA degradation, yellowing | n.a. | Dehaut et al., 2016 |
| | HNO ₃ (5e69%), RT 96 h | <95% | Melted LDPE and PP; color change in PP, PVC, PET; decrease Raman peaks | n.a. | Karami et al., 2017 |
| Alkali | HNO ₃ (55%) RT 1 month | n.a. | Whitening of PVC, degradation of PA | n.a. | Naidoo et al., 2017 |
| | HCl (5e37%), 25-60°C 96 h | n.a. | Changes in PET and PVC | >95% | Naidoo et al., 2017 |
| | NaOH, 60°C 1 h | 94% | No | 100% | Catarino et al., 2017 |
| | NaOH (10 M), 60°C 24 h | n.a. | CA degradation | n.a. | Dehaut et al., 2016 |
| | K ₂ S ₂ O ₈ (0.27 M) and NaOH (0.24 M), 65°C 24 h | n.a. | CA degradation; unpredictable weight increase | n.a. | Dehaut et al., 2016 |
| | KOH (10%), RT 3 weeks | n.a. | No | n.a. | Dehaut et al., 2016 |
| | KOH (10%), 60°C 24 h | n.a. | CA degradation | n.a. | Dehaut et al., 2016 |
| | KOH (10%), 50°C 96 h | n.a. | Loss of PET and PVC | n.a. | Karami et al., 2017 |
| | KOH (10%), 40°C 96 h | n.a. | Loss of PET; yellowing of PA | n.a. | Karami et al., 2017 |
| | KOH (1 M), RT 2 days | n.a. | Degradation of LDPE, CA, Cradonyl and PA. | Most, except otoliths, squid beaks, paraffin, palm fat | Kühn et al., 2017 |
| Oxidative | NaOH (1 mol L ⁻¹), 17.5 mL of 65% HNO ₃ and 2.5 mL UP and drying | 95% | Degradation of PA, PET, EPS, LDPE, PVC; color change in PVC and PET | n.a. | Roch and Brinker, 2017 |
| | H ₂ O ₂ (30%), 60°C for 1 h, 100°C for 7 h | n.a. | n.a. | n.a. | Erni-Cassola et al., 2017 |
| | H ₂ O ₂ (35%), RT, 40°C 96 h | n.a. | Decrease in Raman peaks of PVC and PA. | n.a. | Karami et al., 2017 |
| | H ₂ O ₂ (35%), RT, 50°C 96 h | n.a. | Degradation of PA; color change of PET; foam and oxidization | n.a. | Karami et al., 2017 |
| Enzymatic | H ₂ O ₂ (6%) 70°C for 24 h | 78% (PE) | n.a. | n.a. | Sujathan et al., 2017 |
| | H ₂ O ₂ (30%), 60°C until evaporation | n.a. | n.a. | n.a. | Ziajahromi et al., 2017 |
| | Corolase 7086, 60°C 1 h | 93% | No | n.a. | Catarino et al., 2017 |
| | Tripsin, 38-42°C 30 min | n.a. | No | 88% | Courtene-Jones et al., 2017 |
| | Collagenase, 38-42°C 30 min | n.a. | No | 76% | Courtene-Jones et al., 2017 |
| | Papain, 38-42°C 30 min | n.a. | No | 72% | Courtene-Jones et al., 2017 |
| | Pepsin (0.5%) and HCL (0.063 M), 35°C 2 h | n.a. | No | Incomplete | Dehaut et al., 2016 |
| | 15 mL Tris-HCl 60°C 60 min, proteinase K (500 mg/mL) and CaCl ₂ 50°C 2 h, shaken 20 min, incubated 60°C 2 h, 30 mL H ₂ O ₂ (30%) overnight | 97% | Calcium layer | n.a. | Karlsson et al., 2017 |

1.2.2. Les méthodes de séparation

1.2.2.1. Séparations densimétriques

La phase de séparation densimétrique permet de séparer les microplastiques et les fibres de la matière minérale. Le principe de cette méthode est simple. La séparation densimétrique consiste à introduire les échantillons dans une solution ayant une densité différente de l'eau (supérieure ou inférieure). Les polymères synthétiques ayant une densité comprise entre 0,9 et 1,4 $g.cm^{-3}$ (Dris, 2016), il est possible de ségréguer ces particules dans le plongeant ou dans le surnageant en faisant varier la densité de la solution dans laquelle celles-ci sont plongées.

Cette méthode est très communément utilisée, en particulier sur les échantillons de sédiments. Parmi les 43 protocoles répertoriés par les travaux d'Hanvey et al. (2017) (qui répertorie des études qui ont travaillé sur des échantillons de sédiments), 84% de ces protocoles utilisent la séparation densimétrique lors de l'extraction. Cette proportion est beaucoup moins importante pour les échantillons d'eau, pour lesquels seules 25% des 20 études répertoriées par Prata et al., 2019 utilisent une séparation densimétrique. Cette différence s'explique par le fait que les échantillons d'eau présentent des quantités bien plus faibles en matières minérales.

La solution la plus communément utilisée pour les séparations densimétriques est le NaCl, avec une densité de 1,2 $g.cm^{-3}$ (Hanvey et al., 2017; Prata et al., 2019). Cette méthode permet de récupérer dans le surnageant les particules de densité $< 1,2 g.cm^{-3}$. Cependant du fait de la densité de cette solution, les polymères les plus denses ($> 1,2 g.cm^{-3}$) tel que le PVC ou le PET ne seront pas récupérés par flottaison dans le surnageant. Pour cette raison des solutions plus couteuses mais plus denses sont utilisées telles que le polytungstate de sodium (Corcoran, 2015), le chlorure ou le bromure de Zinc ($ZnCl_2$ ou $ZnBr_2$) (Mintenig et al., 2017) ou encore l'iodure de sodium (NaI) (Kedzierski et al., 2017). L'iodure de sodium présente l'avantage de pouvoir être recyclé contrairement au chlorure ou au bromure de Zinc (Kedzierski et al., 2017). Prata et al., 2019 ont répertorié les principaux polymères qui peuvent être séparés par le biais de ces différentes méthodes (Tableau 3). Il est aussi possible d'utiliser de l'éthanol 96°, afin d'obtenir une solution de densité 0,9 $g.cm^{-3}$ (Corcoran et al., 2009). Les polymères synthétiques seront alors récupérés dans le plongeant.

Tableau 3 : Séparation des types de polymères en fonction de la solution utilisée

| Polymère | Densité (g.cm ⁻³) | Eau | NaCl | NaI | ZnBr ₂ |
|-----------|-------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 1,0 g.cm ⁻³ | 1,2 g.cm ⁻³ | 1,6 g.cm ⁻³ | 1,7 g.cm ⁻³ |
| PP | 0,9-0,91 | + | + | + | + |
| PE | 0,92-0,97 | + | + | + | + |
| PA | 1,02-1,05 | - | + | + | + |
| PS | 1,04-1,1 | - | + | + | + |
| Acrylique | 1,09-1,2 | - | + | + | + |
| PMA | 1,17-1,2 | - | + | + | + |
| PU | 1,2 | - | + | + | + |
| PVC | 1,16-1,58 | - | ± | + | + |
| PVA | 1,19-1,31 | - | ± | + | + |
| Alkyde | 1,24-2,1 | - | - | + | + |
| Polyester | 1,23-2,3 | - | - | + | + |
| PET | 1,37-1,45 | - | - | + | + |
| POM | 1,41-1,61 | - | - | ± | + |

Légende : + : séparation ; ± séparation possible ; - : pas de séparation. Polymères : PE: polyéthylène, PP: polypropylène, PS: polystyrène; PA: polyamide (nylon), POM: polyoxyméthylène, PVA: alcool polyvinylique, PVC: polychlorure de vinyle, PMA: poly méthyle acrylate, PET: polyéthylène téréphtalate, PU: polyuréthane.

1.2.2.2. Méthode de séparation par élutriation

Une autre méthode de séparation est l'élutriation. Cette méthode consiste à séparer les particules les plus légères des plus lourdes par un flux ascendant de gaz ou de liquide. Claessens et al., 2013 proposent l'utilisation d'une colonne d'élutriation pour la séparation de microplastiques dans des échantillons de sédiments (Figure 5). Un flux ascendant d'air et d'eau du robinet filtré passe à travers cette colonne et fait remonter les particules les plus légères (autres que la matière minérale) jusqu'à un filtre de maille 38 µm. Cette méthode a montré son efficacité pour la séparation de différents échantillons dans des sables ou des échantillons peu cohésifs présentant de grandes quantités de matières minérales (Kedzierski et al., 2017). Cependant, la mise en place de cette méthode peut s'avérer complexe.

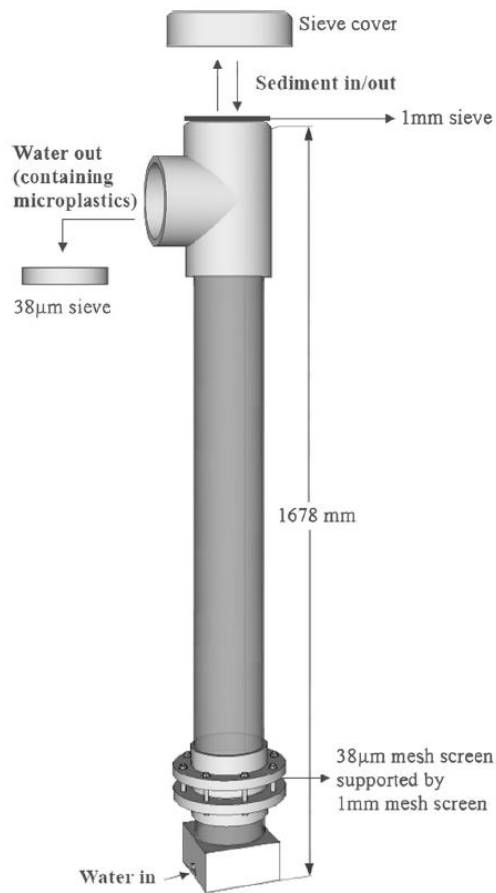


Figure 5 : Colonne d'élutriation (Claessens et al., 2013)

1.2.3. Les méthodes d'analyse

Une fois la matière organique non-plastique dissoute par l'étape de digestion et la matière minérale séparée par l'étape de séparation, il est alors possible d'analyser les particules extraites. Cependant, comme pour les étapes précédentes il n'existe pas de méthodes d'analyse normalisées pour ce type de particules. Dans cette partie, différentes méthodes communément utilisées dans l'analyse des microplastiques et des fibres seront présentées.

1.2.3.1. Analyses visuelles et comptages microscopiques

La première méthode la plus évidente et la plus simple pour le comptage des microplastiques et des fibres consiste à repérer les particules à l'œil nu ou au microscope optique afin de les compter manuellement. Malgré des avancées technologiques importantes depuis ces dernières années, cette méthode reste très communément utilisée. Sur 43 études appliquées à des échantillons de sédiments comparées par Hanvey et al. 2017, 27 études procèdent à un comptage visuel des microplastiques, dont 20 études qui combinent ces comptages avec des d'autres méthodes d'analyses (la microspectroscopie, la spectrométrie de masse ou la microscopie électronique à balayage) pour l'identification des types de polymères. Sur 20 études appliquées aux échantillons d'eau comparés par Prata et al., 2019, 8 études procèdent à un comptage visuel. Cette méthode est cependant limitée et présente différents biais. Seuls les microplastiques $> 500 \mu\text{m}$ sont visibles à l'œil nu ce qui oblige l'utilisation d'un microscope pour les particules les plus fines. L'œil humain, repère plus facilement les microplastiques de couleur bleue, violette ou verte tandis qu'il repère difficilement les particules oranges, jaunes, roses et transparentes (Stolte et al., 2015). Il existe une variabilité inter-opérateur qui peut influencer les résultats. Cette méthode, dans le cas où elle est utilisée seule pour identifier les microplastiques, peut fausser les estimations. En effet, des travaux comparant l'identification visuelle avec des méthodes d'analyse complémentaires (telles que la microspectroscopie) ont montré des erreurs d'identification variant de 20% (Eriksen et al., 2013) à 70% (Hidalgo-ruz et al., 2012), avec une corrélation négative entre le succès d'identification et la taille des particules (Filella, 2015). Malgré ces différents biais cette méthode est encore utilisée car elle est peu onéreuse et simple à mettre en place. Le couplage entre un logiciel d'analyse d'image et un microscope permet d'obtenir des informations sur la forme et la taille des particules synthétiques (Dris, 2016). Cette méthode permet une distinction simple entre différentes formes de particules telles que les fragments et les fibres (Dris et al., 2018). D'autres méthodes d'analyse plus robustes et complémentaires sont néanmoins nécessaires pour conclure sur les concentrations en microplastiques et fibres.

1.2.3.2. Analyses spectroscopiques

1.2.3.2.1. La microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (μ IRTF) est une méthode couramment utilisée pour le comptage et l'identification des microplastiques et des fibres. Un total de 23 protocoles sur 43 présentés par Hanvey *et al.*, 2017 utilisent cette méthode. En ce qui concerne les échantillons d'eau, 8 études sur 20 utilisent l'analyse μ IRTF (Prata et al., 2019). La microspectroscopie infrarouge permet d'identifier les polymères en observant les bandes d'absorption caractéristiques des particules soumises à un rayonnement infrarouge (faisceau de longueurs d'onde compris entre 2,5 et 25 μ m) (Stuart, 2004). Cette méthode est efficace pour l'identification des polymères. Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle est non destructive, et permet notamment l'analyse des fibres (Rocha-santos et Duarte, 2014). La microspectroscopie μ IRTF demande une préparation particulière pour l'échantillon. En effet, la présence d'eau réduit grandement la qualité des analyses car elle absorbe une large gamme de radiations infrarouges (Stuart, 2004). La microspectroscopie infrarouge peut être utilisée en divers modes d'analyse :

- En transmission, le faisceau traverse l'échantillon. Cette méthode est envisageable pour les matériaux transparents aux infrarouges ce qui est généralement le cas pour les polymères synthétiques, sous réserve d'une épaisseur suffisamment faible (dépendante du matériau). Ce mode d'analyse demande un support transparent au faisceau infrarouge et donc une certaine préparation pour l'échantillon. Il est cependant possible d'automatiser l'analyse de particules en transmission (Simon et al., 2018).
- En réflexion, le faisceau est réfléchi par l'échantillon. Cette méthode est très utilisée pour les matériaux qui présentent un indice de réflexion important, ce qui n'est pas toujours le cas pour les polymères synthétiques. Ce mode est donc peu utilisé.
- En réflectance totale atténuée (RTA), la particule à analyser doit présenter une taille suffisamment importante (généralement $> 500 \mu$ m). La particule est placée sous une vis et plaquée contre un diamant. Le faisceau subit une réflexion totale entre le diamant et la particule puis est analysé en sortie par un détecteur. L'intérêt de cette méthode est que

l'échantillon ne demande pas de préparation particulière. Cependant elle ne peut être automatisée car elle demande la présence d'un opérateur.

Selon la gamme d'appareil utilisée, la limite de détection varie de 10 à 25 μm (Larkin, 2011). Une méthode qui peut être complémentaire à la microspectroscopie μIRTF est la microspectroscopie Raman.

1.2.3.2.2. La microspectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman est une méthode de microspectroscopie différente de la microspectroscopie μIRTF permettant aussi un comptage et une identification efficaces des microplastiques. Le principe général de cette méthode est d'illuminer l'échantillon à l'aide d'un rayonnement monochromatique. Les photons incidents réagissent avec l'échantillon et présentent un signal dont la fréquence est légèrement différente du signal initial (1 photon sur 1 million) (Merad, 2011). Cette légère variation de fréquence est appelée effet Raman, du nom d'un des principaux chercheurs à s'être intéressé à ce phénomène, Sir C. V. Raman. La variation de fréquence va dépendre des molécules constituant l'échantillon. La microspectroscopie Raman permet de repérer efficacement les polymères tant les vibrations entre les atomes sont spécifiques. Le problème le plus important lié à la microspectroscopie Raman est la fluorescence. En effet, un échantillon illuminé peut parfois absorber l'énergie des photons issus du rayon incident, et la restituer sous la forme de lumière fluorescente (Merad, 2011). La fluorescence est parfois tellement importante qu'elle peut empêcher la lecture du signal Raman en le saturant, rendant la caractérisation de l'échantillon impossible. Différents réglages peuvent être utilisés pour réduire la fluorescence, notamment en réduisant la puissance du rayon incident. Cette méthode présente comme principal avantage une limite de détection de 1 μm . Un dernier intérêt de la microspectroscopie Raman est qu'il est possible d'identifier les additifs présents dans les polymères synthétiques.

1.2.3.2.3. Perspectives et limites des méthodes spectroscopiques

L'analyse des microplastiques et des fibres peut s'avérer chronophage et complexe. À titre d'exemple, en considérant un microspectroscope μIRTF de gamme moyenne présentant 16 détecteurs de spectres infrarouges (Thermo Scientific® MCT/A Cooled Imaging detector), l'analyse de l'ensemble des particules présentes sur un filtre en alumine de \varnothing 25 mm prend généralement trois heures.

L'utilisation d'une gamme d'appareil ne présentant qu'un seul détecteur multiplie ce temps d'analyse par 16. De plus, il faut généralement ajouter une à deux heures de temps de travail pour le traitement de l'ensemble des spectres infrarouges, si l'utilisateur dispose d'un logiciel de traitement automatisé. Cette automatisation des méthodes d'analyse est récente. Frère et al., 2016 ont proposé une méthode semi-automatique pour l'analyse des microplastiques sous la forme de fragments par microspectroscopie Raman. Cette méthode permet l'analyse de 103 particules en moins de trois heures. Ces analyses nécessitent cependant la présence d'un opérateur. À ce jour, la mise en place d'une méthode d'analyse microspectroscopique automatisée (μ IRTF ou Raman) passe par deux étapes importantes : (i) la récupération des spectres des différentes particules à analyser et (ii) le traitement de ces spectres afin d'obtenir les informations sur la nature des polymères synthétiques présents dans les échantillons.

Une fois filtré sur un filtre adéquat (étape 1, Figure 6), la récupération des spectres de chacune des particules présentes peut être effectuée par deux principales méthodes :

- Par repérage automatisé des particules présentes sur le filtre par traitement d'image (étape 2. a., Figure 6). Le traitement d'image utilise par exemple la différence de contraste entre ces particules. Cette méthode permet un gain de temps important car elle évite d'analyser l'ensemble de la surface du filtre mais sélectionne automatiquement les particules les plus contrastées. Cependant, cette méthode peut être limitée par la taille des particules présentes. De plus, deux particules très fines situées côte-à-côte peuvent être considérées comme une seule et même particule si la différence de contraste entre celles-ci est trop faible.
- Par imagerie spectrale globale de l'ensemble des particules présentes (étape 2. b. Figure 6). Cette méthode permet d'analyser l'ensemble des particules, sans distinction de forme ou de contraste, ce qui augmente le temps de travail par rapport au repérage automatisé des particules. Cependant, elle permet d'avoir une cartographie globale de l'ensemble des spectres de toutes les particules.

Une fois les spectres récupérés, ceux-ci sont traités soit par un logiciel d'analyse propre à l'appareil utilisé (étape 3.a. Figure 6), soit par un logiciel indépendant (étape 3. b. Figure 6). Le choix entre ces options peut se faire par rapport aux bases de données disponibles sur la nature des polymères. Il

n'existe pas à ce jour de consensus sur la base de données à utiliser pour l'analyse des polymères synthétiques. De plus, l'enrichissement des bases de données existantes est un enjeu important dans la compréhension de l'impact du vieillissement des matières plastiques sur la signature spectrale.

En μ IRTF, plusieurs travaux récents proposent l'utilisation de logiciels et de bases de données indépendants des appareils d'analyse (Primpke et al., 2019; Primpke et al., 2020). Nous pouvons notamment citer le logiciel siMPle développé par l'Université d'Aalborg et l'Institut Alfred Wegener, qui est un logiciel permettant l'analyse d'une quantité importante de données spectrales acquises en microspectroscopie μ IRTF et possédant une base de données des polymères en accès libre (<https://simple-plastics.eu/>, consulté le 17 février 2021). L'utilisation de ce logiciel permet un gain de temps très important et d'obtenir des informations sur la forme, le volume et fournit des estimations de la masse des particules (Simon et al., 2018). L'utilisation standardisée de ce type de logiciel permettrait de faciliter la comparaison des résultats entre différents laboratoires.

Différents verrous technologiques limitent l'utilisation des méthodes microspectroscopiques. La microspectroscopie infrarouge présente une limite de détection théorique à 10 μ m (Larkin, 2011). Cette limite pose cependant problème pour l'analyse des particules les plus fines. De récents travaux proposent une amélioration du μ IRTF en couplant cette méthode avec un laser à cascade quantique (« Quantum Cascade Laser ») qui permet d'obtenir une limite de détection à 4,2 μ m (Primpke et al., 2020). D'autre part, la fluorescence observée en microspectroscopie Raman peut empêcher l'analyse des échantillons. Diverses méthodes ont été proposées pour réduire cette fluorescence (Araujo et al., 2018). La microspectroscopie Raman peut aussi poser problème dans l'analyse des fibres car le laser utilisé peut dégrader ce type de particule (Frère et al., 2016).

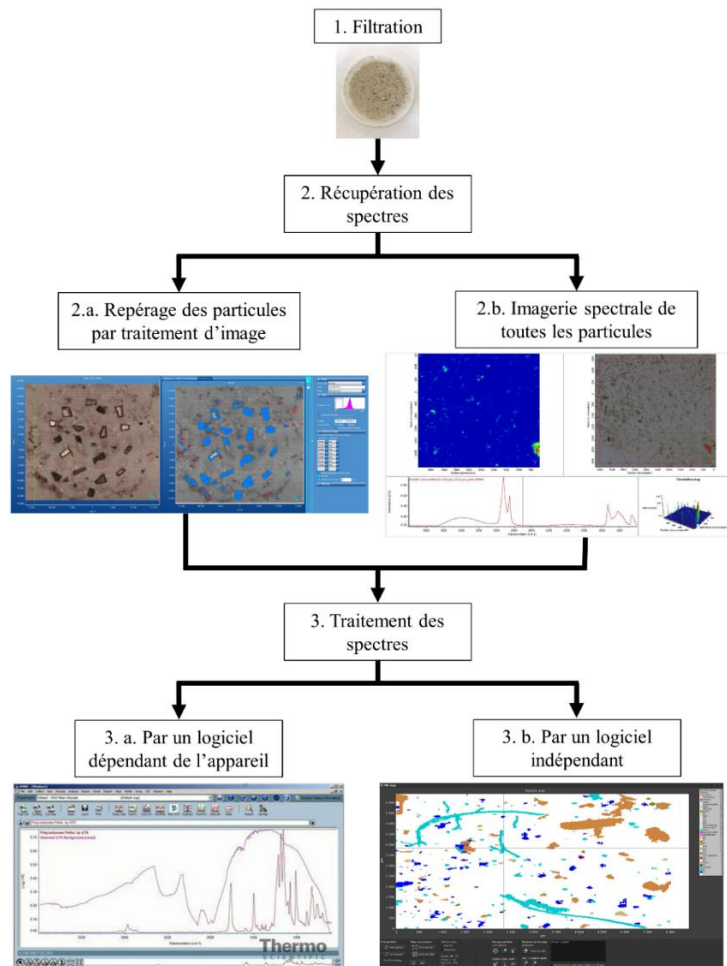


Figure 6 : Principales étapes nécessaires à l’automatisation de l’analyse spectrale (μ IRTF ou Raman)

Au-delà de ces verrous technologiques, la mise en place de méthodes d’analyses automatisées des particules s’avère complexe, notamment pour les fibres. Cette complexité réside dans le fait qu’il n’existe pas de consensus sur la définition mathématique précise d’une fibre. Les fibres sont définies comme des particules présentant une longueur très supérieure à son diamètre mais cette définition peu précise pose rapidement un problème pour les algorithmes lors de la définition mathématique de ces particules (Hartmann et al., 2019). Cole, 2016 ont défini les fibres comme étant des particules dont la longueur est trois fois supérieure à leur diamètre. Ce critère peut parfois être insuffisant pour distinguer efficacement les fibres des autres types de particules. En effet, des fragments peuvent présenter une longueur trois fois supérieure à leur diamètre (observation personnelle). Un autre verrou réside dans le fait que les analyses microspectroscopiques ne permettent pas de distinguer certaines

fibres artificielles (issues de processus de synthèses biosourcés et non pétrosourcés) des fibres naturelles. L'exemple le plus parlant est la distinction entre les fibres de viscose (artificielle) et les fibres de coton (naturelle), toutes deux cellulosiques mais qui sont issues de processus de synthèse très différents. Celles-ci présentent une signature spectrale très similaire.

Ces méthodes d'analyse posent aussi la question de la représentativité des échantillons et des volumes de prélèvement. Plus un échantillon d'eau présente un volume important, plus celui-ci est considéré comme étant représentatif du milieu. Le prélèvement à partir de volumes importants (de l'ordre du m³) peut notamment permettre d'étudier les fractions mineures de polymères (qui constituent les fractions les plus rares) présents dans l'environnement. Cependant, la caractérisation chimique est limitée par le temps nécessaire à l'analyse de l'ensemble des particules, notamment pour les plus petites (< 50 µm) qui sont primordiales à analyser car constituant généralement la fraction majeure de ces particules (Dris, 2016). Ainsi, un choix complexe s'impose entre le volume d'eau à échantillonner et le temps d'analyse afin d'obtenir un maximum d'information sur la répartition des types de polymères. À cela s'ajoute la méthode d'échantillonnage et en particulier le seuil de coupure utilisé pour la filtration d'échantillons d'eau, qui peut impacter la répartition des polymères (Hanvey et al., 2017).

Une dernière limitation de ces méthodes est le fait qu'elles ne permettent pas d'estimer la masse des particules. De récentes avancées avec le logiciel siMPle, présenté précédemment, pourrait permettre une première estimation des masses de microplastiques (Simon et al., 2018) en permettant une modélisation du volume de chaque particule analysée. La pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse est une méthode permettant d'obtenir cette information.

1.2.3.3. La pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse

La pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse (Pyr-GCMS) consiste à pyrolyser les microplastiques à partir d'un pyrolyseur à four à forte température (> 500°C). Les composants chimiques libérés lors de la combustion sont alors séparés par chromatographie gazeuse et déterminés à l'aide d'un spectromètre de masse (Fries et al., 2013; Hanvey et al., 2017). Cette méthode s'avère très efficace pour connaître le poids des différents polymères présents initialement dans l'échantillon. Cette méthode est destructive et ne permet pas la caractérisation de la

taille ou de la forme des particules présentes au départ, mais elle est intégrative en permettant de prendre en compte toutes les particules présentes dans l'échantillon, indépendamment de leur taille. Cette méthode récente est en cours de développement dans différents laboratoires (Dehaut et al., 2016; Hermabessiere et al., 2017). La limite de détection de cette méthode a été estimée à 1 µg pour cinq polymères testés (PA, PC, PE, PS, PVC) (Hermabessiere et al., 2018). Cette méthode permet une estimation fiable de la masse de plusieurs polymères fréquemment retrouvés dans les échantillons environnementaux avec une très bonne limite de détection (Fischer et Scholz-Böttcher, 2017). Cette méthode ne permet cependant pas d'analyser des grandes quantités d'échantillons. En effet, l'analyse en Pyr-GCMS est limitée par la taille de la nacelle présente dans le pyrolyseur à four (Gomiero et al., 2019). À titre d'exemple, le volume maximal que peut contenir une nacelle de four à pyrolyse est de 80 µL (Dierkes et al., 2019).

1.2.3.4. Autres méthodes d'analyse

La microscopie électronique à balayage (MEB) est également utilisée. Le MEB consiste à faire interagir les échantillons avec un flux d'électrons. Les électrons vont interagir de différentes manières avec l'échantillon et permettre d'observer de manière détaillée la forme, la taille et la topographie des plus petites particules. Cependant, le MEB seul ne permet pas de connaître la nature des polymères. Une dernière méthode d'analyse qui a été proposée est la coloration par le rouge de Nile, un colorant fluorescent lipophile qui présente une affinité pour certains types de polymères synthétiques tels que PA, PE, PP et PS (Nel et al., 2021). Ce colorant va préférentiellement se fixer à ces particules ce qui permet de les repérer lors des comptages à l'œil nu ou au microscope. Cependant la méthode est limitée car certains polymères tels que le PET et le PVC ne présentent pas une affinité suffisamment importante pour permettre une fixation adéquate du colorant (Nel et al., 2021). De plus, des substances non plastiques sont aussi susceptibles de réagir.

1.2.4. Contrôle de la qualité des protocoles d'extraction et d'analyse

Le contrôle de la qualité des protocoles d'extraction et d'analyse est essentiel pour permettre une estimation fiable des concentrations en microplastiques et fibres. Brander et al., 2020 proposent une grille d'évaluation pour chaque étape du traitement afin d'évaluer la qualité d'un protocole. Dans un esprit de synthèse, trois méthodes importantes dans l'évaluation d'un protocole seront soulignées :

- La mise en place de blancs permettant d'estimer la contamination aérienne des échantillons pendant les manipulations ;
- La mise en place de tests préalables à partir de dopages de polymères de références (appelés « spikes ») afin de confirmer une récupération complète des polymères synthétiques et la conservation de leur intégrité à la suite du protocole ;
- L'évaluation du pourcentage de dissolution de la matière organique lors de la phase de digestion.

Les blancs sont des solutions ou des échantillons qui ne contiennent pas de polymères synthétiques et qui vont être traités de la même manière que des échantillons collectés dans l'environnement. Il est difficile d'obtenir des blancs ne comportant aucune fibre synthétique, notamment à cause des fibres qui constituent les vêtements et qui sont présentes dans l'air (Dris et al., 2016). Les blancs servent d'échantillons de référence non contaminés. En fonction des études, la valeur de concentration issue des blancs est soustraite ou non à la valeur de concentration globale estimée. La prise en compte de cette contamination dans les valeurs globales de concentration en fibres est importante mais encore insuffisante dans une grande majorité d'études. À titre d'exemple, 3 études sur 43 études ont utilisés des blancs pour estimer la contamination et l'ont prise en compte dans leur résultat (Hanvey et al., 2017). Certains types d'échantillon, tels que l'eau potable, présentent des concentrations en microplastiques et fibres généralement basses (< 1 item/L) et l'analyse de ces échantillons nécessite des niveaux de contamination très faibles.

Les « spikes » sont des polymères de référence, dont on connaît la nature de manière précise (le type de polymère, le poids, la forme...). Ces polymères de référence sont ajoutés en une quantité connue dans un réplikat de l'échantillon que l'on souhaite analyser et sont supposés réagir de la même manière que les polymères recherchés dans l'environnement. Ce réplikat va subir l'ensemble des

étapes du protocole jusqu'à l'analyse. Il est alors possible de suivre l'impact du protocole sur ces polymères de référence et voir notamment si celui-ci induit des pertes en microplastiques, en comparant le nombre de polymères introduits au départ avec le nombre de polymères présents à la fin du protocole. Sur 43 protocoles présentés dans la publication de Hanvey et al. (2017) seuls 7 protocoles proposent une évaluation de protocole, ce qui traduit à nouveau un manque de tests préalables. De plus, la majeure partie de ces tests est effectuée sur des microplastiques sous forme de fragments et non sur des fibres. Or, les fibres synthétiques constituent généralement la fraction la plus importante des microplastiques présents dans les échantillons environnementaux (Dris, 2016; Rochman et al., 2015; Song et al., 2019). Les fibres dans l'environnement ne se limitent pas à la présence de fibres synthétiques, car une proportion importante de fibres artificielles et naturelles ont été retrouvées dans différents échantillons (Remy et al., 2015; Zhao et al., 2016). Pour cette raison, des travaux récents se sont penchés sur l'étude de l'impact des protocoles d'extraction sur les fibres de différentes natures (Cai et al., 2017a; Hurley et al., 2018; Piarulli et al., 2019a; Thiele et al., 2019). Cependant, ce domaine reste marginal. Enfin, l'estimation du pourcentage de dissolution de la matière organique permet d'évaluer en partie l'efficacité d'un protocole. Cette estimation fait aussi défaut dans la plupart des protocoles (Hanvey et al., 2017; Prata et al., 2019).

1.2.5. Conclusion de la synthèse bibliographique

Il n'existe pas à ce jour de protocoles standards pour l'analyse des microplastiques et des fibres anthropiques. L'estimation de la qualité des protocoles de digestion est aujourd'hui insuffisante pour permettre une normalisation adéquate de ces méthodes. L'impact des températures, des temps de réaction et des concentrations des réactifs pour les protocoles d'extraction, en particulier pour les méthodes de digestion, constituent encore des inconnus. Les étapes des protocoles d'extraction ne sont pas toujours adaptées en fonction de la matrice analysée. Les réactifs utilisés sont généralement ajoutés en excès sans prise en compte de l'efficacité de l'élimination de la matière organique. La diversité de formes et de composition des microplastiques et des fibres complexifie l'évaluation de la qualité d'un protocole. L'impact de ces protocoles sur les fibres, quelle que soit leur nature chimique, est encore aujourd'hui marginalisé alors que ce type de particules constituent généralement la fraction majeure des particules retrouvées dans les échantillons, notamment dans les eaux de rivières (Blettler et al., 2018). Les fibres présentes dans les échantillons environnementaux ne se limitent pas aux fibres

synthétiques. Des travaux ont révélé la présence importante de fibres artificielles telles que la viscose, mais aussi de fibres naturelles telles que le coton dans des échantillons environnementaux (Remy et al., 2015; Zhao et al., 2016). Encore aujourd'hui, il existe très peu de données concernant l'impact des protocoles de digestion sur l'intégrité de ces fibres. Il n'existe pas de normalisation sur les paramètres à utiliser pour évaluer cet impact.

De plus en plus de travaux tentent d'automatiser l'analyse des polymères par différents couplages entre la microspectroscopie μ IRTF ou Raman, et des logiciels d'analyse d'image ou de traitement des spectres tels que siMPle. L'évaluation de l'impact des protocoles d'extraction sur les microplastiques et sur les fibres, tant qualitativement que quantitativement, est capitale pour permettre une évaluation robuste de la présence des polymères synthétiques mais aussi artificielles et naturelles. En effet, des protocoles de digestion peuvent entraîner des modifications de la signature spectrale des particules présentes dans les échantillons (Dehaut et al., 2016). Dans le cas d'analyse en Pyr-GCMS, la modification de la masse des particules lors de la phase de digestion peut influencer les conclusions sur la concentration massique en microplastiques et fibres.

L'étude de l'impact des protocoles de digestion sur les fibres de toute nature est encore insuffisante pour permettre une évaluation efficace de la présence de ces particules dans l'environnement. Les fibres synthétiques, artificielles et naturelles sont encore trop souvent négligées. Pour compléter ces lacunes en termes de connaissances, nous avons souhaité répondre aux différentes questions suivantes, abordées dans l'étude présentée dans la troisième partie de ce chapitre :

- Quels sont les impacts des protocoles de digestion sur des fibres de différentes natures (synthétiques, artificielles et naturelles) ?
- Quels paramètres physico-chimiques peuvent être utilisés pour évaluer ces impacts ?
- L'utilisation de forte température ($> 60^{\circ}\text{C}$) peut-elle présenter un impact plus important que des protocoles à basse température ?
- Quels sont les protocoles de digestion les plus adaptés pour l'étude des fibres de toute nature ?

Nous avons mis en place une collaboration avec le laboratoire GEMTEX (ENSAIT Roubaix <http://www.gemtex.fr/>) qui a permis d'étudier l'impact de cinq méthodes de digestion sur diverses fibres synthétiques, artificielles et naturelles. Cette étude a tenté d'utiliser des paramètres à la fois

quantitatifs et qualitatifs pour évaluer de manière robuste l'impact de ces protocoles sur : la variation de masse, les modifications morphologiques, les modifications de propriétés mécaniques et la variation de la signature spectrale. Les cinq méthodes de digestion étudiées correspondent à des protocoles communément utilisés dans la littérature et qui ont déjà été testés sur des fragments mais rarement sur des fibres :

- 10% KOH pendant 24 h à 40 °C adapté de Karami et al., 2017;
- 10% KOH pendant 24 h à 60 °C adapté de Dehaut et al., 2016;
- NaClO dilué à 1:4 pendant 15 h à température ambiante (~20 °C) adapté de Collard et al., 2015;
- 30% H₂O₂ pendant 48 h à 40 °C adapté de Mintenig et al., 2014;
- La réaction de Fenton pendant 2 h adapté de Hurley et al., 2018.

Ces travaux ont été publiés dans la revue scientifique « *Science of the Total Environment* ».

1.3. Impacts of organic matter digestion protocols on synthetic, artificial and natural raw fibers

Robin Treilles^{1*}, Aurélie Cayla², Johnny Gaspéri^{1,4}, Bénédicte Strich², Patrick Ausset³, Bruno Tassin¹

¹ Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains , LEESU, Ecole des Ponts, Université Paris-Est Créteil, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

² École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, GEMTEX, 2 Allée Louise et Victor Champier, 59056 Roubaix, France

³ Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris-Est-Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace (IPSL). Créteil, France

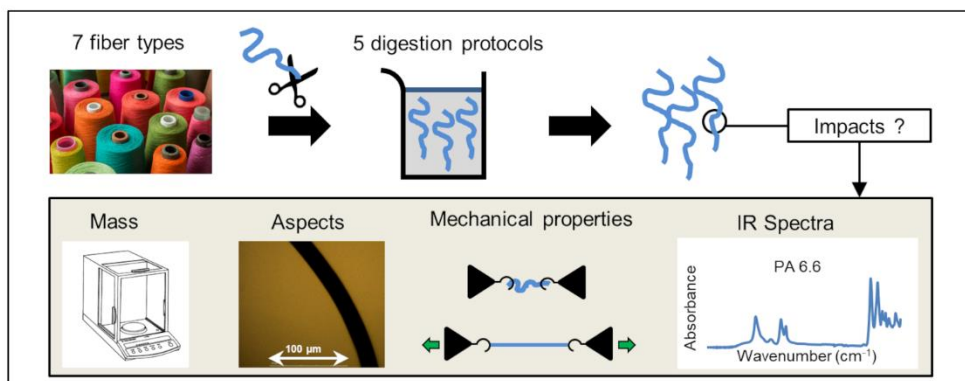
⁴ GERS-LEE, Université Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France

Abstract

As microplastic (MPs) studies grow, environmental concerns of all kinds of fibers are currently investigated. However, there is a gap in data regarding the impacts of digestion protocols on fibers integrity. This work focuses on the impact of five commonly used digestion protocols on the seven most produced fibers in traditional textile: three synthetics (polyamide 6.6 (PA 6.6), polyethylene terephthalate (PET) and polyacrylonitrile (acrylic)), one artificial (viscose), two vegetal natural (cotton and flax) and one animal natural (wool). The protocols to be tested were selected based on the literature: 10% KOH at 40 °C for 24 h; 10% KOH at 60 °C for 24 h; diluted NaClO at room temperature (~ 20 °C) for 15 h; 30% H₂O₂ at 40 °C for 48 h; Fenton's reagent with 30% H₂O₂ for 2 h at room temperature (~20 °C). The fibers were characterized before and after digestion. The effects of those protocols on fibers integrity have been assessed using several of their performance parameters. High degradations were observed for PET with 10% KOH 60 °C whereas almost no impact was observed at 40 °C. H₂O₂ digestion affects mechanical properties of different fibers, particularly PA 6.6. Both protocols should be avoided for synthetic fibers analyses. NaClO digestion mainly affected flax and viscose. Diluted NaClO at room temperature for 15 h, 10% KOH at 40 °C for 24 h and Fenton's reagent are more appropriate to maintain fibers integrity.

KEYWORDS: fibers, digestion protocols, impact assessment, microplastic

Graphical abstract



1.3.1. Introduction

Recent research on plastic pollution has raised environmental concerns about synthetic fibers pollution. However, fibers pollution is not limited to synthetics as all types of fibers are found in the environment. According to the International Organization for Standardization (in ISO/TR 11827:2012 Textiles - Composition testing - Identification of fibers), fibers are classified into two main categories: (i) man-made and (ii) natural fibers. Natural fibers are produced from crops or farming whereas man-made fibers are manufactured from chemical manufacturing processes. Man-made fibers are divided into artificial fibers, such as viscose (which come from cellulose, a natural polymer) and synthetic fibers which mainly come from petroleum resources. Biobased synthetic fibers, which constitute less than 1% of the production rate (TextileExchange, 2018), will not be considered here.

From 1950 to 2015, ~600 Mt of polyester, polyamide, and acrylic fibers were dumped and accumulated in the environment (Geyer et al., 2017). In 2017, the fiber production exceeded 100 Mt for the first time and reached 105 Mt of which 68% (71.5 Mt) was man-made *i.e.* artificial and synthetic fibers. Polyester, polyamide, and acrylic fibers are the most produced synthetic fibers, accounting for 62% of the global fiber production (TextileExchange, 2018). Significant leaks to the environment occur owing to wear and tear of textiles and synthetic products. Besides synthetic fibers, artificial and natural fibers have been reported to significantly pollute the environment as microscopic litter, particularly in biota matrices (Lusher et al., 2013; Remy et al., 2015; Rochman et al., 2015;

Zhao et al., 2016). Artificial and natural fibers can behave as pollutant vectors (Zhao et al., 2016) and further research is needed to study their impact on the environment.

In microplastic studies, fibers < 5 mm are generally categorized as microfibers even though fibers of this size limit is not always rigorously used (Arthur et al., 2009; Frias and Nash, 2019). Quantitatively, fibers were reported as the major component of microplastics or plastic-suspected particles (compared with various shapes such as fragments), and have been found in oceans (Law et al., 2010), rivers (Rillig, 2012), fish stomachs (Collard et al., 2015), atmospheric outfall (Dris et al., 2016), sediments (Ng and Obbard, 2006) and recently, in bottled water (Welle and Franz, 2018). The ubiquity of microfibers may have negative effects on aquatic and terrestrial biota particularly, by reducing the energy budgets available in food as well as exposing species to pathogens or contaminants and oxidative stress (Foley et al., 2018; Song et al., 2019; Watts et al., 2015).

Fibers have been found in every compartment of urban water *i.e.*, drinking water (Mintemig et al., 2019; Pivokonsky et al., 2018), wastewater treatment plants (Magnusson and Norén, 2014; Talvitie et al., 2015), sewage sludge (Lv et al., 2019; Mahon et al., 2017), and stormwater (Dris et al., 2018; Piñon-Colin and al., 2020). Boucher and Friot, 2017 estimated that 35% of microplastics released into oceans comes from the laundry of synthetic textiles. Several studies have attributed significant fiber releases to washing (De Falco et al., 2019; Hernandez et al., 2017; Napper and Thompson, 2016). However, fiber pollution is not limited to only washing as apparel and furnishing textiles contribute significantly to fiber pollution throughout their life (Henry et al., 2019). Owing to the various environmental matrices (biota, water, sediments, etc.) fiber extraction and quantification in the environment have proved to be scientific challenges. This variety of matrices include different organic matter (OM) and mineral matter. Moreover, fiber quantification requires the removal of OM and mineral matter without fiber degradation. Therefore, various protocols have been developed to this end. Mineral matter is commonly removed by density separations whereas OM is commonly removed by digestion protocols. Digestion protocols commonly used in various studies are tested on different types of matrices and different polymers. In most cases, polymers in the form of fragments are tested. In all studies that have tested digestion protocols for microplastic extraction, only a few have considered fibers (Cai et al., 2017a; Hurley et al., 2018; Piarulli et al., 2019a; Thiele et al., 2019). Moreover, the considered fibers are mostly synthetics, even though significant amounts of natural

fibers have been reported from environmental samples (Zhao et al., 2016). Several reagents have been assessed, *i.e.* acids like HCl or HNO₃ (Avio et al., 2015; Catarino et al., 2017; Cole et al., 2014), bases like NaOH or KOH (Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017; Mintenig et al., 2017; Piarulli et al., 2019; Thiele et al., 2019), oxidizing agents such as H₂O₂ (Dris et al., 2018; Hurley et al., 2018; Mintenig et al., 2014; Nuelle et al., 2014), enzymes (collagenase, proteinase, etc.) (Cole et al., 2014; Courtene-Jones et al., 2017; Piarulli et al., 2019), a combination of some reagents presented above (Cai et al., 2017; Collard et al., 2015), and more recently, Fenton's reagent (Hurley et al., 2018; Tagg et al., 2017) which is produced from an oxidation reaction catalyzed with Fe²⁺ ions commonly used in wastewater treatments (Kuo, 1992).

Acids seemed too aggressive for fragments (Avio et al., 2015), particularly for polyamide (PA), polyethylene terephthalate (PET) and high-density polyethylene (HDPE) (Catarino et al., 2017). Bases such as KOH seemed suitable (Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017) especially before 4 d at room temperature (Piarulli et al., 2019). Damage was observed for polyester fibers exposed to 10% KOH after 4 d at room temperature (Piarulli et al., 2019). Impacts of 10% KOH at 60 °C and 40 °C after 48 h on fibers such as PET, polypropylene (PP), PA, acrylic, and rayon (viscose filaments) have been recently assessed (Thiele et al., 2019). Rayon turned out to be dissolved at 60 °C but not at 40 °C (Thiele et al., 2019). H₂O₂ is a common oxidizer used in digestion protocols but different microplastic fragments turned out to be impacted such as PA 6.6, which is dissolved when exposed to H₂O₂ at high temperatures (> 60 °C), PP, and polyethylene (PE) (Hurley et al., 2018; M.-T. Nuelle et al., 2014; Sujathan et al., 2017a). Fenton's reagent has recently been proposed as a highly effective in digestion protocols with no degradation reported on tested polymers (mostly fragments) (Hurley et al., 2018; Tagg et al., 2017). Only PET fibers were tested. Enzymatic protocols have also been reported to be highly effective with no damage to polyester and polypropylene fibers (Piarulli et al., 2019). However, these protocols are generally expensive. Less expensive enzymatic digestion protocols exist but are generally time consuming (at least 6 d) (Mintenig et al., 2017). A combination of NaClO and HNO₃ has proved to be aggressive for polyvinyl chloride (Collard et al., 2015). A combination of H₂O₂ and KOH has proved to have a strong impact on natural and semi-synthetic fibers (Cai et al., 2019).

The impact of digestion protocols on synthetic fibers is not the only problem; blends of synthetic and nonsynthetic fibers have been found in samples. Owing to the growing concerns about their adverse effects on ecosystems, reliable and robust protocols that preserve the integrity of all kinds of fibers, or at least, a knowledge of which protocol(s) may have an impact on the various fibers is needed.

Almost no data is available on mass changes, mechanical degradations, and/or microscopic modifications of fibers for the various digestion protocols. To fill this data gap, five different digestion protocols were tested on seven different industrial raw fibers *i.e.*, three synthetic fibers, one artificial fiber, and three natural fibers. To fill the knowledge gap highlighted above, changes in mass, diameter, mechanical properties, and chemical dissolution after digestion protocols were evaluated using five performance parameters: (i.) mass, (ii.) morphology, (iii.) tenacity, (iv.) elongation at break and (v.) infrared spectra.

For reliable results, we tested fibers with a similar diameter to fibers commonly found in samples collected from the environment. Because OM can be particularly diverse and our study only focused on the impacts of digestion protocols on fibers and did not consider the digestion efficiency of OM, we selected protocols previously tested on organic matter.

Currently available data on the impact of digestion protocols on fibers in their original state is inadequate. To avoid parasitic chemical reactions, the most crucial chemical parameters were precisely measured and controlled (volume, fiber type, temperature, and the composition of the solution). Our samples were free of OM. In this manner, potential influence of OM on reactions was avoided. As such, we observed impacts on fibers from only digestion protocols.

Various databases are commonly referred to when predicting reactions between polymers and solvents, such as the Hildebrandt or the Hansen solubility parameters (Wypych, 2016). However, parameters such as temperature, concentration, and reaction time are important factors that could affect those predictions and necessitate the need for imposing an experimental validation procedure.

1.3.2. Material and methods

1.3.2.1. Prevention of microplastic contamination

Contamination mitigation was ensured using the following precautions:

- All the solutions used were preliminarily filtered on GF/D Whatman filters (Sigma Aldrich, 2.7 μm).
- All the glass vessels and filters were heated at 500 °C for 2 h before use. Vessels were then rinsed with filtered water and filtered 50% ethanol (96%, technical). Plastic materials were avoided and only 100% cotton laboratory coats were worn.
- Fibers were stored in glass beakers covered by aluminum foils. Moreover, beakers were all covered by aluminum foils during experiments.

1.3.2.2. Tested protocols

To be fit for operation, digestion protocols must be (i) easy to apply (in only one step), (ii) fast (less than 48 h), and (iii) inexpensive. For the latter two, enzymes were not considered. Acids were also avoided because important degradations were observed after acidic digestions (Avio et al., 2015; Catarino et al., 2017). Five protocols were selected:

- Protocol 1: 50 ml of 10% KOH (v/w) for 24 h at 40 °C adapted from (Karami et al., 2017);
- Protocol 2: 50 ml of 10% KOH (v/w) for 24 h at 60 °C adapted from (Dehaut et al., 2016);
- Protocol 3: 50 ml of 1:4 diluted NaClO (La Croix ®, 3.6 w% of active chloride) for 1 night (15 h) at room temperature (~ 20 °C) adapted from Collard et al., 2015;
- Protocol 4: 50 ml of 30% H₂O₂ (v/v) for 48 h at 40 °C adapted from Mintenig et al., 2014;
- Protocol 5: 50 ml of Fenton's reagent for 2 h, using 33.3 ml of 30% H₂O₂ (v/v) with 16.7 ml of an iron(II) sulfate heptahydrate catalyst solution (20 g of FeSO₄·7H₂O dissolved in 1 L of distilled water) acidified with sulfuric acid (H₂SO₄, pH = 3) adapted from Hurley et al., 2018.

Only temperature differed for Protocols 1 and 2. Fibers and particularly synthetic fibers, are known to be sensitive to heat (Wypych, 2016). The tentative glass transition temperatures (T_g) for PET and PA 6.6 are close to 60 °C (tentative glass transition temperature for PET: 60–85 °C and for PA 6.6:

56–70 °C (Wypych, 2016)), which means high temperatures (> 60 °C) can impact their structure. Moreover, Thiele et al., 2019 observed a total dissolution of viscose when exposed to 10% KOH at 60 °C for 48 h. Other works found polymer degradations owing to high temperatures (>70 °C) (Munno et al., 2017). For these reasons, the impact of temperature was investigated. For Protocol 3, contrary to the original protocol from Collard et al., 2015, digestion was reduced to a one-step process to test NaClO potential impacts on fibers. Reagent impacts on fiber integrity for a combination of reagents is complex. Moreover, a slightly lower concentration was tested in this study to reduce the potential impacts on fibers. In this paper, Protocols 1 to 5 are denoted as follows: KOH 40 °C, KOH 60 °C, NaClO, H₂O₂, and Fenton.

1.3.2.3. Tested fibers

We tested widely available commercial raw fibers used for textile manufacture with worldwide circulation (TextileExchange, 2018) : three synthetics (polyethylene terephthalate (PET), polyamide 6.6 (PA 6.6), and polyacrylonitrile (acrylic)), one vegetal artificial (viscose), two vegetal natural (cotton and flax), and one animal natural (wool). We selected raw fibers in our tests for three main reasons:

- Studies on mass variations require large amounts of fibers (at least 800 mg per sample). However, collecting large amounts of environmental fibers would have been complicated because the extraction of environmental fibers is time consuming. Practically, only a few mg would have been extracted.
- Artificial weathering would have been appropriate but it raises two issues: (i) which method should be considered as the most representative for environmental fibers analyses (UV exposure, mechanical or biological degradation, hydrolysis or a combination of these methods?); (ii) no current standards exist concerning acceptable thresholds for parameters used during artificial weathering.
- Raw fibers are supposed to be more resistant than environmental fibers. Thus, if a digestion protocol affects raw fibers, it need not be tested on environmental fibers.

For these reasons, we selected raw fibers as reference materials as they provided a basis for a better assessment and better reproducibility. We acquired the raw fibers from GEMTEX (textile materials

engineering laboratory, Roubaix, France), in the form of filaments with an initial length of ~10 cm. Those fibers correspond to commonly used materials before industrial spinning processes. We characterized these fibers before and after subjecting them to digestion protocols. As the fibers are commercial raw fibers, they include additives. We were not able to obtain specific information about the additives from the supplier. Because fibers from environmental samples also include additives (which are generally unknown) and as the final objective of the study is to obtain a method suitable for environmental samples, it is appropriate to test this methodology on commercial raw fibers with unknown additives and not on laboratory-prepared ones, to achieve a higher representativity.

1.3.2.4. Performance parameters and experimental design

Digestion protocols were carried out following the steps below: for a given digestion protocol, 200 ± 20 mg of each fiber (800 ± 20 mg for mass variation assessment, to ensure a higher representativity) were cut using cleaned scissors (fiber length from 1 mm to 5 cm) and plunged into 50 ml of reagent (KOH, H₂O₂, NaClO, or Fenton's reagent) in a beaker using metallic clamps. 200 ml of reagent was used for mass variation assessment as a higher fiber mass was used to test this parameter (except for Fenton's reagent, for which 100 ml was used to avoid violent reaction). Scissors and clamps were rinsed thoroughly between samples with filtered water followed by filtered 50% ethanol (96%, technical) to avoid contamination. Reaction occurred in beakers and on a heating plate IKA® RT, 15-15 position (when heating was needed) at the required temperature (temperature precision: ± 2 °C), without stirring. Temperatures were regularly checked using a checktemp 1 HI 98509 Hanna Instruments® precision thermometer. After the allotted time, the heating was stopped and the solutions containing the fibers were filtered on GF/D Whatman filters (Sigma Aldrich, porosity: 2.7 μ m and Ø 90 mm). Filters that contained digested fibers were stored in glass Petri dishes, put in a desiccator for 48 h, and then dried in an oven at 40 °C for 48 h. Finally, fibers were put in a controlled atmosphere (20 °C, 65% relative humidity) for at least 24 h. The parameters of the fibers before and after digestion are presented in Results and discussion.

1.3.2.4.1. Mass variation

For mass variation, each digestion protocol was tested three times, *i.e.*, for each digestion protocol, three different fiber batches of 800 mg of each fiber type underwent the same digestion protocol. The fibers were weighed before being used in the digestion protocols. When dry, the fibers were weighed using a Sartorius® CPA225D precision balance (± 0.01 mg).

1.3.2.4.2. Morphological aspects

The fibers were longitudinally and cross-sectionally observed using an optical microscope MOTIC B1-223, at three magnifications (x10, x40, x60). For longitudinal observations, it was necessary to isolate a few fibers and put them into two glass slides. After the longitudinal observations, a small number of fibers were parallelized and cut using a microtome (Hills Inc.), for cross-sectional observations. When damages were detected or suspected, fibers were pasted on an aluminum stub with a double face adhesive then coated with a uniform platinum film by vacuum evaporation (Jeol JFC-1100E) and observed using a Scanning Electron Microscope (SEM) (Jeol 6301F) fitted with an X-ray Energy Dispersive Spectrometer (Silicon Drift X-Max 80 mm² detector and Aztec Advanced-INCA350 analyzer, Oxford Instruments). To observe damages and characterize deposits on fibers, secondary electron analysis and X-ray analysis were performed, respectively.

1.3.2.4.3. Mechanical properties

The tenacity and elongation of the fibers at break were assessed. Tenacity, as shown in Equation 1, corresponds to the ratio between the maximum longitudinal strength that a fiber can endure, and its linear density:

Equation 1. Definition of tenacity (cN/Tex)

$$\text{Tenacity} \left(\frac{\text{cN}}{\text{Tex}} \right) = \frac{\text{Maximum tensile strength (cN)}}{\text{Linear density (Tex)}} \quad (1)$$

The maximum tensile strength of fibers was assessed following the NF EN ISO 5079 standard on a tensile testing machine (Zwick (1456)); the cell force used was 10 N, with a preload of 0.2 N/m². All the tests were carried out at standard atmosphere conditions (20 ± 2 °C; HR $65 \pm 5\%$). The lengths of the samples were 20 mm and the deformation rate were 20 mm/min, with the preload.

Linear density also called fiber count usually expressed in Tex or dTex ($10^{-7} \text{ kg. m}^{-1}$), is the ratio between mass and length. Two different methods were used for linear density measurement: (i) measurement of radius of the fibers and (ii) vibroscope measurements (only for synthetic fibers). The first method is a direct measurement of fiber radius using a microscope. Linear density is shown in Equation 2.

Equation 2. Linear density depending on fiber radius

$$\text{Linear density} = 10^{-7} \rho \pi r^2 \quad (2)$$

with linear density in dTex; ρ = density in kg. m^{-3} ; and r = fiber radius in m

30 radius measurements were taken for each fiber (digested and nondigested) except for PET and acrylic as they were too dark for direct observation of their fiber radius. To solve this problem, PET and acrylic fibers were mixed with light-colored fibers (wool) and their radii compared. 10 radius measurements were taken for the dark-colored fibers. The second method was only applied to synthetic fibers (PET, PA 6.6, and acrylic). It required the use of a vibroscope (Lenzing instrument). For this method, 10 measurements were taken.

Elongation at break is the ratio between the initial length and the maximum length before the rupture of the fiber. Elongation at break and tenacity were measured at the same time using the tensile test bench at the same conditions outlined above.

For synthetic fibers (PET, PA 6.6, and acrylic), at least 5 and up to 30 tensile tests were performed. Owing to handling difficulties, elongation at break and tenacity measurements were adapted for artificial and natural fibers (samples length was 10 mm) and up to six tensile tests were performed.

1.3.2.5. Infrared spectra

To study the spectral modifications of the different fibers after digestion, fibers were chemically characterized using a Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectroscope (Thermo Scientific® Nicolet iN10 MX) in transmission mode. A few fibers were put on Whatman® anodisc inorganic filter membrane (porosity: $0.2 \mu\text{m}$, $\text{Ø } 25 \text{ mm}$) and analyzed using the same parameters for each fiber type. The detector used was a Thermo Scientific® MCT/A Cooled 25 mm detector, (spectral range of 4000

to 1200 cm^{-1} to avoid interferences with the anodisc filter, detection time of 12 seconds (64 scans) in absorbance mode). Spectroscope aperture used was $20\text{ }\mu\text{m}$ in width and $20\text{ }\mu\text{m}$ in height. For each experiment, six infrared spectra on six different fibers were collected. To compare nondigested and digested fibers, an auto-baseline correction was applied to all infrared spectra. Then, for a given fiber type, an average of the six spectra was applied. Digested fibers spectra were compared to nondigested ones using the average spectra and the correlation comparison software “Q-check” (Thermo Scientific®), which gives a percentage of correlation between two spectra by comparing all the different peaks of both infrared spectra.

1.3.2.6. Evaluation of digestion protocols impacts

To evaluate the impact of digestion protocols, impact indicators were defined for variations of morphological aspects, mass, tenacity, elongation at break, and infrared spectra correlations. To ensure a better comparison and to avoid statistical bias owing to extreme values, median values were used instead of mean values. For a given parameter value, a score was given depending on the impact indicators previously defined: 0 for “no data”, 1 for “not affected”, 2 for “slightly affected”, 3 for “affected”, and 4 for “highly affected”. All impact indicators and scores for each parameter are reported in Table 4. For example in Table 4, for mass variation, fibers were observed to be slightly affected (score = 2) when mass variation ranged between 5-10%. They were observed to be highly affected (score = 4) when mass variation reached beyond 25%. The same indicator values were used for tenacity and elongation at break measurements. It is important to note that when fibers were too brittle to be handled, the maximum score for tenacity and elongation at break was attributed. For morphological impacts, different key indices were considered for structural modifications such as radius reduction, fiber tear, modification of rugosity, flattening, and color variation.

Table 4: Impact indicators and scores for each parameter

| Parameters | Score | Indicator | |
|-----------------------|----------|--|---------------------------------|
| Mass variation | 0 | No data | |
| | 1 | Ranges from 5 to -5% | |
| | 2 | Ranges from 10 to -10% | |
| | 3 | Ranges from 25 to -25% | |
| | 4 | > 25 or < -25% | |
| Morphological aspects | 0 | No data | |
| | 1 | No visible modification | |
| | 2 | Slight modifications are visible | |
| | 3 | Degradations and/or structural changes are visible | |
| | 4 | The fiber structure is highly degraded | |
| Tenacity | 0 | No data | |
| | 1 | 10% decrease | |
| | 2 | 20% decrease | |
| | 3 | 50% decrease | |
| | 4 | > 50% decrease | |
| Elongation at break | 0 | No data | |
| | 1 | 10% decrease | |
| | 2 | 20% decrease | |
| | 3 | 50% decrease | |
| | 4 | > 50% decrease | |
| FTIR comparison | Spectral | 0 | No data |
| | | 1 | Correlation between 100 and 90% |
| | | 2 | Correlation between 90 and 80% |
| | | 3 | Correlation between 80 and 60% |
| | | 4 | Correlation below 60% |

1.3.3. Results and discussion

1.3.3.1. Mass variation

Median values for mass variations of all the fibers after the different digestion protocols are reported in supplementary data (Annex 1). Considering the balance precision (0.01 mg) and the initial fiber mass (800 ± 20 mg), the significance of the results is confirmed when mass variations are higher than 0.5%. However, after KOH 40 °C, KOH 60 °C, and Fenton, mass gains of 5–10% are observed for almost all the fibers. This is most likely attributed to potassium or iron deposits on fibers which were observed on fibers via scanning electron microscopy (Annex 2 and Annex 3). Owing to the deposits observed, it is important to be vigilant on mass variations. For this reason, the interpretation of results focused on important mass variations (> 20%, in absolute value).

Wool is dissolved after KOH 40 °C, KOH 60 °C, and strongly affected after NaClO. As such it was not considered in the other tests except in H₂O₂ and Fenton's reagent). Wool is composed of proteins (mostly keratin) known to be easily dissolved by various solvents (Lewin, 2006).

PET is strongly affected by KOH 60 °C, 65.6% of mass loss (median value) is observed for PET fibers, owing to fiber degradation. PET is known to have poor resistance to alkalis (Wypych, 2016). Nevertheless, this observation shows the importance of temperature as KOH 40 °C does not affect PET mass. For PET, temperatures close to T_g facilitate solvent migration in amorphous zones, which eventually provokes fiber dissolution. Viscose mass decreases after H₂O₂ (~20% mass loss).

1.3.3.2. Morphological aspects

Except for PET and flax after specific digestion protocols, no other morphological alterations are revealed by the optical microscope. PET is highly altered after KOH 60 °C (see Figure 7) whereas no degradation is observed for KOH 40 °C. After KOH 60 °C PET diameter decreases from 20 to approximately 12 μm, but not consistently. Moreover, the shape of the fiber changes, from smooth to coarse (Figure 7).

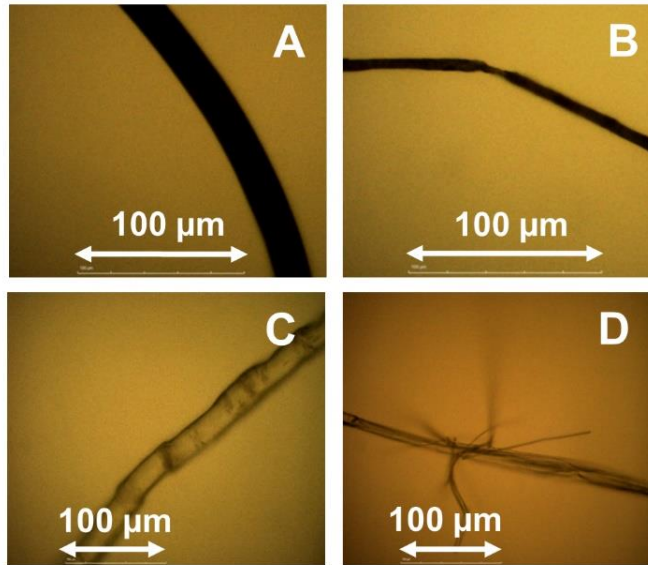


Figure 7. Optical microscope images (x40); A: PET before digestion; B: PET after KOH 60 °C; C: Flax hull before digestion; D: Flax hull after NaClO.

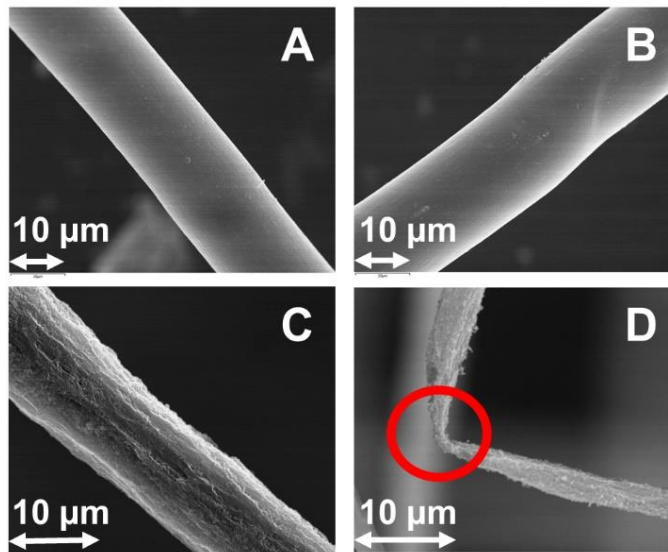


Figure 8. SEM images obtained by secondary electron analysis of PET fibers before (A and B) and after (C and D) KOH 60 °C. The red circle shows a buckling zone.

From SEM images, Figure 8 confirms that PET is highly degraded after KOH 60 °C. The fibers are observed to reduce in radius from 20 μm before KOH 60 °C to less than 12 μm after KOH 60 °C. Buckling zones are observed (see the red circle in Figure 8D). Buckling zones are attributed to a

decrease in the global mechanical properties of the fibers from frequent observations. This hypothesis is confirmed by tenacity and elongation at break variations (see “mechanical properties”). SEM images also confirm an increase of the surface roughness for the digested fibers. KOH 60 °C on PET was repeated and another SEM analysis was performed on those fibers. We observed similar degradation. This observation confirms our first hypothesis that PET could be degraded with temperatures close to or above 60 °C.

The flax cell wall is shattered by NaClO as shown in Figure 7D. The NaClO probably dissolved a part of this cell wall during the digestion. This observation is confirmed by SEM (Annex 2). Finally, iron and potassium depositions are observed and confirmed after Fenton, KOH 40 °C, and KOH 60 °C respectively, using X-ray analysis (Annex 3).

1.3.3.3. Mechanical properties

1.3.3.3.1. Synthetic fibers

Boxplots of tenacity and elongation at break for synthetic fibers before and after the different digestion protocols are presented in Figure 9. Statistical significance between the results before and after each digestion was tested using a Mann-Whitney-Wilcoxon test. P-values for tenacity and elongation at break are presented in Table 5. Significance is not confirmed for grayed-out values.

PA 6.6 presents unexpected behavior. For this fiber, increases of tenacity (which are significant) are observed for all protocols, to the exception of H₂O₂. Those increases are difficult to interpret. PA 6.6 after H₂O₂ presents a significant decrease for both tenacity and elongation at break, showing a mechanical degradation.

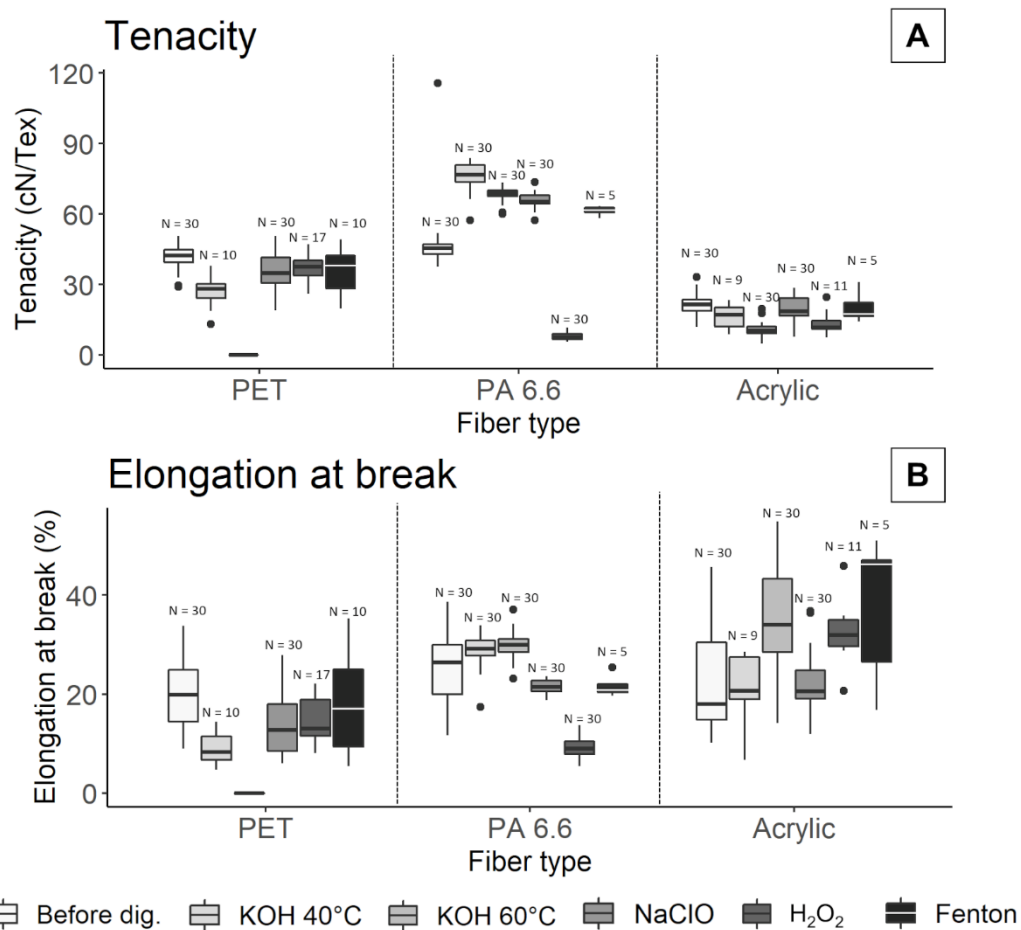


Figure 9. Boxplots of tenacity (A) and elongation at break (B) for synthetic fibers before digestion (noted “Before dig.”) and after the different digestion protocols. Black dots correspond to extreme values.

For PET, tenacity, and elongation at break median values decrease after each digestion protocol. This trend is more pronounced for PET which underwent KOH 40 °C. As for tenacity, PET after KOH 60 °C was too brittle to be tested.

For acrylic, tenacity slightly decreases after KOH 60 °C and H₂O₂. However, elongation at break is not affected the same way. For this parameter, values are globally stable or slightly increase.

Table 5: P-values for tenacity and elongation at break values after Mann-Whitney-Wilcoxon test for each fiber and protocol (significance is not confirmed for grayed-out values)

| | | PET | PA 6.6 | Acrylic |
|-----------------------------------|------------|------------|---------------|----------------|
| KOH 40 °C | Tenacity | 3.10E-05 | 5.60E-10 | 1.70E-02 |
| | Elongation | 6.80E-05 | 2.00E-02 | 9.60E-01 |
| KOH 60 °C | Tenacity | - | 5.60E-10 | 7.40E-10 |
| | Elongation | - | 3.70E-03 | 3.00E-04 |
| NaClO | Tenacity | 8.10E-04 | 5.60E-10 | 1.70E-01 |
| | Elongation | 1.50E-03 | 5.70E-02 | 5.20E-01 |
| H₂O₂ | Tenacity | 5.50E-03 | 3.00E-11 | 3.90E-04 |
| | Elongation | 1.40E-02 | 4.10E-11 | 1.10E-02 |
| Fenton | Tenacity | 6.70E-02 | 1.00E-03 | 5.60E-01 |
| | Elongation | 4.60E-01 | 4.40E-04 | 3.20E-02 |

1.3.3.3.2. Artificial and natural fibers

Tenacity and elongation at break for artificial and natural fibers before and after the different digestion protocols are presented in Figure 10. Owing to the number of tests (generally below 5 tests), statistical significance cannot be confirmed for artificial and natural fibers. However, different trends can be observed.

Viscose tenacity before digestion is particularly low (median value = 8.46 cN/Tex) compared to other fibers. Its tenacity decreases after KOH 40 °C (6.96 cN/Tex) and KOH 60 °C (5.42 cN/Tex). Even though this decrease might not be significant, it is more marked for NaClO (2.00 cN/Tex, a decrease of 76.3%). For this fiber, elongation at break is stable after KOH 40 °C and KOH 60 °C. Elongation at break seems however affected after NaClO, for which an important decrease is observed after these tests (median value = 1.35 cN/Tex, a decrease of 91.2%). After H₂O₂ and Fenton, viscose was too brittle to be tested and broke at each manipulation with metallic clamps (even though, no degradation is visible neither by optical microscope nor SEM).

For flax, KOH 40 °C, KOH 60 °C, NaClO, and H₂O₂ have an impact on tenacity. Elongation at break generally decreases (~50% decrease for median values of all digestions).

For cotton, 30 tests were performed before digestion. It was however not possible to reproduce as many tests after digestions. For tenacity, values after digestions generally correspond to the lowest values found before digestion, which could indicate a global decrease for all digestions. For elongation at break, no trend can be observed. Only one test was performed after H₂O₂, owing to the brittleness of cotton after this digestion.

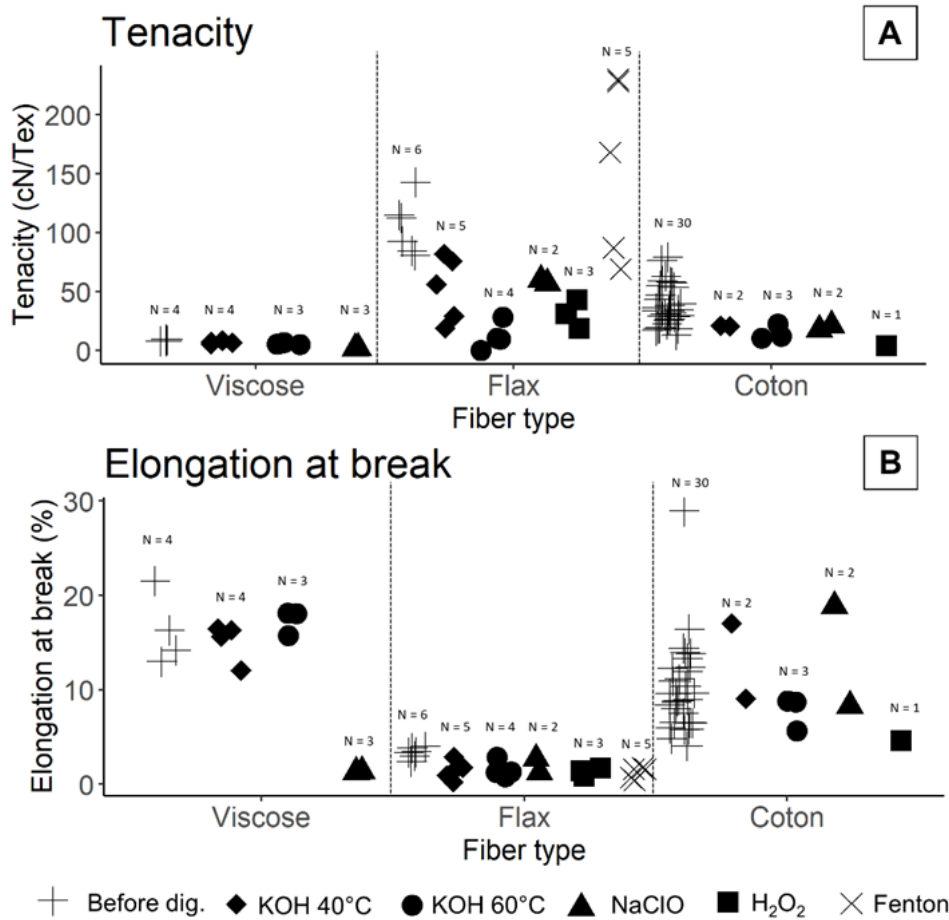


Figure 10. Tenacity (A) and elongation at break (B) for natural and artificial fibers before digestion (noted “Before dig.”) and after the different digestion protocols

1.3.3.4. Discussion regarding the changes in tenacity and elongation at break

Changes in tenacity and elongation at break after digestion protocols are attributed to chemical resistance. According to Wypych (2016), PET has a poor resistance to alkalis which explains why its tenacity and elongation at break decreased after KOH 40 °C and KOH 60 °C. A slight PET dissolution may start at 40 °C, causing slight mechanical degradations. This dissolution is much greater for KOH at 60 °C. Other digestion protocols have a lower impact.

PA 6.6 is known for its mechanical strength and its good chemical resistance to most common solvents (Wypych, 2016). Increases in tenacity would imply a higher mechanical resistance to traction. Because elongation at break is globally stable for nearly all protocols, the elasticity of PA 6.6 did not change. Even though results from PA 6.6 tests were unclear, there could be sorption mechanisms between ions (K^+ , Na^+ , Cl^-) and the amorphous zone of PA 6.6 as observed between water molecules and polyamide fibers (Lewin, 2006; Puffr and Šebenda, 1967). These interactions may have changed the mechanical properties of PA 6.6. For Fenton, more tests should be performed to confirm these trends. On the contrary, mechanical degradation was observed after the H_2O_2 . 30% H_2O_2 oxidized PA 6.6, this concentration is too high to maintain PA 6.6 integrity.

For acrylic, its tenacity and elongation at break are globally stable. However, its tenacity slightly decreases after KOH and H_2O_2 resulting in a small impact. Its elongation at break varies within the same range of values before and after all digestions. Acrylic is known to be resistant to many solvents, which was confirmed by our test results (Wypych, 2016).

For viscose, its tenacity and elongation at break were impacted by $NaClO$. Moreover, H_2O_2 and Fenton were too aggressive for this fiber. Viscose is known as a more brittle fiber owing to its structure and manufacturing process (regenerated cellulose) (Wypych, 2016).

As opposed to cotton and viscose, flax is composed of hemicellulose and lignin in addition to cellulose which could explain the observed decreases following different protocols. Lignin dissolution may explain the degradations (Annex 2)

Cotton has chemical resistance to many solvents which could explain why no particular impacts were observed after digestion protocols (Lewin, 2006; Wypych, 2016).

1.3.3.5. Infrared spectra

Using Q-check software (see Material and methods), the correlation of infrared spectra of digested and nondigested fibers were compared (Figure 11).

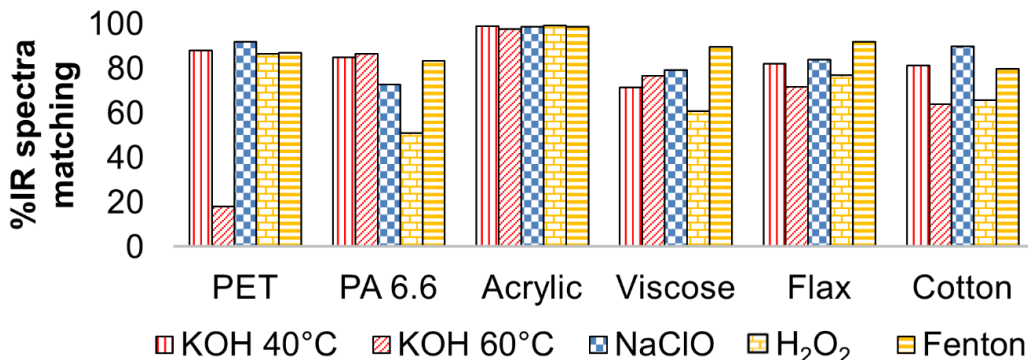


Figure 11. Matching percentages between nondigested and digested fibers infrared signals for each fiber type and each digestion protocol. The comparison was performed with Q-check from Thermo Scientific® analysis software.

PET after KOH 60 °C and PA 6.6 after H₂O₂ show the lowest correlation values of all studied fibers (17.8% and 50.7% respectively). The low value of PET after KOH 60 °C is most likely attributable to the reduction in diameter (from 20 μm to ~12 μm). Additionally, 10 μm generally corresponds to the smallest sample size that can be analyzed by FTIR spectroscopy.

For these fibers, infrared spectra are available in supplementary data (Annex 4 et Annex 5). Most of the digestions have an impact on the infrared signals of viscose, flax, and cotton, with most of the correlation percentages lying between 60 and 80%. Acrylic has almost no signal modifications for any digestion protocol (all values were higher than 90%). In terms of signal modification, KOH 40 °C, NaClO, and Fenton are the most suitable digestion protocols for reducing the impacts on infrared spectra.

1.3.3.6. Evaluation of digestion protocols impacts

By applying the different impact indicators previously defined, a score for each parameter value for each tested fiber was obtained. Radar charts in Figure 12 present an overview of all the impacts observed. Detailed variations of all parameters of each fiber after each digestion are reported in supplementary data (Annex 1).

According to Figure 12, acrylic is the most resistant fiber; its performance parameters are not significantly impacted. Figure 12 shows that digestion impacts depend on fiber nature.

KOH 60 °C and H₂O₂ have the strongest impacts which, however, differ significantly. KOH 60 °C has a targeted impact on PET. Additionally, all performance parameters highly impacted by KOH 60 °C (Figure 12). Mass variation in PET owing to degradation after KOH 60 °C (65.6% of mass loss) could lead to underestimations of weight if KOH 60 °C, for example, is followed by Pyr-GC-MS. To a lesser extent, KOH 60 °C also impacts the mechanical properties of flax and cotton as well as viscose mass. This is attributable to temperature as KOH 40 °C reduced those impacts, even though tenacity and elongation at break are still affected (Figure 12). Surprisingly, viscose was not dissolved, contrary to what Thiele et al., 2019 observed after KOH 60 °C.

H₂O₂ affects the mechanical properties (tenacity and elongation at break) and IR spectra of PA 6.6 and potentially viscose, flax, and cotton. Brittleness of these fibers after H₂O₂ has been observed during handling. This brittleness could potentially lead to fiber fragmentation which could result in counting errors and false estimations. H₂O₂ impacts on PA 6.6 support observations made by previous works (Hurley et al., 2018; M.-T. Nuelle et al., 2014; Sujathan et al., 2017a) even though we did not observe dissolution of PA 6.6. This could be attributed to the length of the used fibers (>1 mm and up to 5 cm). The observed impacts of this digestion could mainly be attributed to two parameters: (i) concentration, (ii) the reaction time (48 h), or probably a combination of both. Previous works used more diluted H₂O₂ solutions (Sujathan et al., 2017).

It is worth noting that our results do not prove fibers fragmentation during protocols. Rather, they only compare the impact of digestion protocols on different fiber parameters. Our results form a basis for developing a more suitable digestion protocol for fiber extraction.

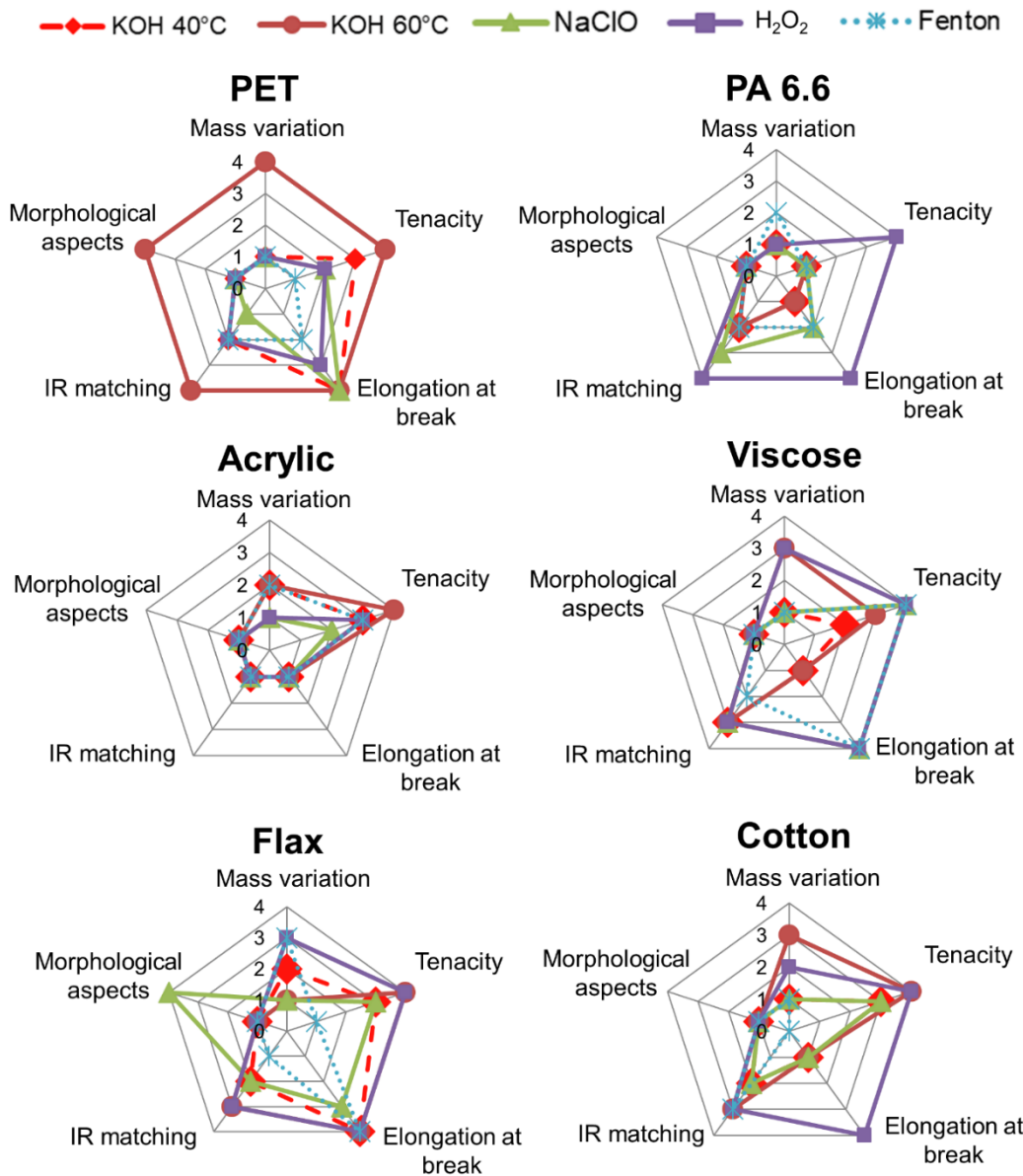


Figure 12. Radar diagrams of the impacts of digestion protocols for each fiber type

KOH 40 °C, NaClO, and Fenton have the smallest impacts on fibers. (Karami et al., 2017) showed an increase in the recovery rate of microplastics and digestion efficiency when KOH 40 °C was used instead of KOH 60 °C. Piarulli et al., 2019 showed PES fibers degraded after 4 d of exposure in KOH 1M at room temperature. More tests are needed to find out the optimum time and temperature for KOH digestion, but 10% KOH at 40 °C for 24 h is promising to be effective in maintaining fiber integrity.

Apart from flax and viscose, NaClO does not impact most of the parameters of the fibers. However, the efficiency of this protocol on OM should be assessed as it is commonly combined with HNO₃ (Collard et al., 2015).

Finally, Fenton shows high efficiency for OM removal (Hurley et al., 2018; Tagg et al., 2017) with small impacts on all tested fibers to the exception of viscose mechanical properties. This protocol tends to be a suitable digestion protocol for fragments and fibers analysis. This could be explained by the short reaction time (reaction ended in 15 minutes, although we let the reaction occur for 2 h) without additional heating. However, an iron deposition was observed on GF/D filters, which may complicate the analysis of microplastics, particularly counting. Iron concentration seems too high and could be reconsidered to avoid those deposits. However, iron deposits have no influence on infrared spectra (Figure 11).

To the exception of wool, results showed the relatively high resistance of natural fibers. This observation supports the need of fiber characterization after digestion protocols. More techniques should be developed to distinguish synthetic, semi synthetic and natural fibers.

Distinction between man-made cellulosic (e.g. viscose) and natural cellulosic fibers (e. g. cotton, flax) in environmental samples is still a scientific challenge since degraded cellulosic fibers are generally difficult to differentiate (Cai et al., 2019; Remy et al., 2015; Zhu et al., 2019). Thus, fiber classification may be reconsidered for environmental fibers by distinguishing: (i) synthetic fibers, (ii) cellulosic fibers and (iii) proteinaceous fibers which mainly come from animals. This new classification could help for a better comparison between samples.

1.3.4. Conclusion

10% KOH 60 °C for 24 h and 30% H₂O₂ 40 °C for 48 h have the strongest impacts on raw fibers particularly synthetics and should be avoided for microfibers analysis. 10% KOH 40 °C for 24 h, 1:4 diluted NaClO for one night (15 h) at room temperature (~ 20 °C) and Fenton's reagent are more appropriate to maintain fibers integrity.

The tests within this study are performed on industrial raw fibers with no weathering. More tests should be applied on weathered or artificially weathered fibers to assess digestion impacts on fibers.

Moreover, parameters could probably modify fiber stability towards digestion protocols, such as: (i) formulation parameters (molar mass, additives...) and (ii) proceeding parameters (crystallinity, specific surface area...). In the future, more data should be collected on the impacts of those parameters.

1.3.5. Acknowledgment

This work was supported by the French ministry for the ecological and inclusive transition; the OPUR project; the PIREN Seine project and Ecole des Ponts Paritech.

1.4. Conclusion

L'étude effectuée sur les fibres synthétiques, artificielles et naturelles a mis en évidence la diversité des impacts que les protocoles de digestion peuvent avoir sur celles-ci, en fonction de leur nature mais aussi en fonction des paramètres utilisés pour la digestion de la matière organique. L'utilisation de critères précis et objectifs tels que la masse, la ténacité, l'élongation à la rupture, le pourcentage de correspondance avec la signature spectrale initiale et l'évaluation des modifications morphologiques permettent une évaluation robuste des impacts de ces protocoles sur des fibres de différentes natures.

Parmi les différentes fibres testées, l'acrylique et le coton sont les plus résistants aux protocoles de digestion, tandis que la laine est la plus fragile. Concernant les protocoles de digestion, trois protocoles se démarquent par leur impact relativement faible sur les différentes fibres testées : KOH 10% à 40°C pendant 24 h, NaClO dilué à ¼ pendant 15 h à température ambiante et la réaction de Fenton.

Deux protocoles présentent des impacts plus importants sur les fibres. Contrairement au protocole utilisant KOH 10% à 40°C pendant 24 h, le protocole KOH 10% à 60°C pendant 24 h impacte très fortement les fibres de PET ce qui limite son utilisation pour l'analyse des microplastiques. La très forte différence d'impact entre ces deux protocoles révèle l'importance capitale de la température. Nous conseillons ainsi d'utiliser au maximum des protocoles à basse température (au maximum à 40°C). D'autre part, le protocole de digestion au H₂O₂ 30% à 40 °C pendant 48 h, bien que présenté comme étant très efficace dans la littérature, impacte principalement les propriétés mécaniques de différentes fibres.

Cette étude apporte de nouvelles données sans pour autant élucider d'autres questions sur les impacts des protocoles de digestion sur les microdéchets anthropiques. À titre d'exemple, nous n'avons pas étudié l'impact des protocoles de digestions enzymatiques qui pourrait s'avérer plus sélectif, potentiellement moins impactant mais néanmoins plus onéreux. D'autre part, des recherches supplémentaires pourraient être mises en place afin d'adapter les protocoles en fonction de la quantité de matière organique présente dans un échantillon donné afin d'optimiser les paramètres physico-chimiques des méthodes de digestion (concentrations, température, volume, etc.).

Chapitre II : Débris plastiques et fibres anthropiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne

Chapitre II : Débris plastiques et fibres anthropiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne

2.1. Introduction

Qu'il s'agisse de macro ou de microplastiques, le milieu urbain est généralement considéré comme la source majeure de pollution plastique (Blettler et al., 2017; Jambeck et al., 2015; Schmidt et al., 2017). Par ailleurs la présence importante des fibres anthropiques dans ce milieu est aujourd'hui avérée (Dris, 2016; Lares et al., 2018). Afin de comprendre et d'estimer les rejets de déchets plastiques et de fibres anthropiques dans les milieux urbains, il est nécessaire de comprendre le système hydrologique global de ce milieu.

Les agglomérations alimentées en eau potable puisent cette ressource dans divers réservoirs, naturels (aquifères, eaux de surface) ou anthropiques (barrages). L'eau subit un traitement dépendant essentiellement de la source, mais aussi du pays et des normes d'assainissement, avant d'être distribuée aux foyers. Pour les pays présentant un système d'assainissement, les eaux usées issues de l'usage domestique (eaux grises, eaux vannes) et industriel sont traitées dans des infrastructures dédiées avant d'être rejetées dans l'environnement. Selon le type de traitement mis en place et la performance des stations d'épuration (STEU), les rejets peuvent être plus ou moins chargés en polluants. Les stations d'épuration produisent également des boues, qui représentent la fraction solide résultant du traitement.

Les surfaces urbanisées sont bien plus imperméabilisées, du fait de la construction d'habitations, d'industries, de voiries et de chaussées. Le ruissellement est donc important lors d'un épisode pluvieux, ce qui implique la nécessité de créer un système d'évacuation des eaux pluviales. Celui-ci peut être intégré dans un réseau d'assainissement unitaire ou séparatif. Dans le premier cas, il s'agit d'un système unique de collecte d'eaux pluviales et d'eaux usées, qui seront traitées ensemble dans une STEU. Dans le second cas, les eaux usées et les eaux pluviales sont collectées séparément : les eaux de ruissellement urbain, souvent chargées en contaminants (lessivage atmosphérique et des surfaces), sont alors rejetées dans le milieu naturel avec ou sans traitement préalable. Lorsqu'un

traitement est appliqué, ce qui reste encore rare dans le cas des eaux pluviales, celui-ci est généralement physique (dégrillage, bassin de décantation) (Chocat, 1997). Différents types d'ouvrages sont construits dans le cadre du réseau d'assainissement urbain selon le type de systèmes de collecte afin que ces derniers deviennent compatibles vis-à-vis : (i) des normes environnementales associées aux milieux récepteurs, (ii) des normes de protection contre les inondations, (iii) du mode de fonctionnement de ces systèmes (Vazquez et al., 2012). Dans un système de collecte unitaire par temps de pluie, des structures telles que des déversoirs d'orages permettent le rejet d'une partie des surverses unitaires de temps de pluie lorsque le débit dépasse la capacité nominale de la station. Pour les eaux pluviales, les traitements (encore rares) correspondent majoritairement à des stockages dans des bassins, ou à des traitements par décantation lamellaire pour permettre la réduction des polluants (Vazquez et al., 2009). En ce qui concerne la présence des débris plastiques et des fibres anthropiques, les différents compartiments urbains (Figure 13) ont été étudiés de manière inégale. Nous pouvons distinguer :

- Des compartiments très étudiés tels que les STEU, les eaux usées et, dans une moindre mesure, les boues.
- Des compartiments dont les connaissances sont à consolider tels que l'atmosphère.
- Des compartiments peu étudiés tels que l'eau potable, les déversoirs d'orage et les eaux pluviales.

L'étude des fibres dans l'atmosphère est un domaine particulièrement récent. La première étude à avoir révélé la présence de fibres anthropiques dans ce compartiment s'est intéressée aux retombées atmosphériques de l'agglomération parisienne (Dris et al., 2015). Ce domaine d'étude s'est ensuite développé dans d'autres agglomérations (Cai et al., 2017; Liu et al., 2019; Stanton et al., 2019) mais aussi dans les milieux naturels (Allen et al., 2019). Comme pour les retombées atmosphériques, la présence de microplastiques et de fibres dans l'eau potable est un domaine d'étude particulièrement récent et en cours de développement (Mintenig et al., 2019; Pivokonsky et al., 2018). Cette thèse n'a pas étudié les retombées atmosphériques et l'eau potable. Ces compartiments ne seront donc pas abordés davantage.

Nous présenterons dans ce chapitre un état de l'art des différents travaux liés à l'étude des débris plastiques et des fibres anthropiques dans le milieu urbain afin de montrer l'importance de ces études dans la compréhension des rejets de ces particules dans l'environnement. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur le manque de connaissance associé à l'étude des rejets urbains lors d'évènements transitoires que sont les évènements pluvieux, et en particulier à l'estimation des débris plastiques et des fibres dans les eaux pluviales.

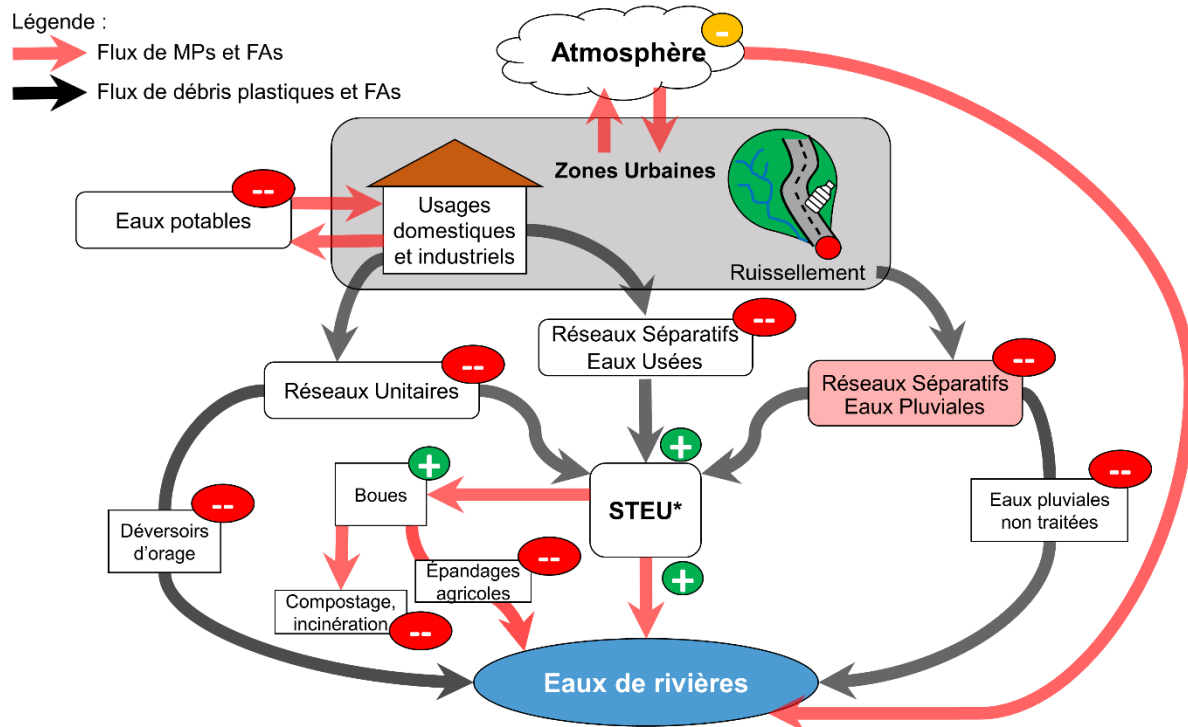


Figure 13 : Flux de macroplastiques, microplastiques (MPs) et fibres anthropiques (FAs) dans les eaux urbaines et état des connaissances bibliographiques sur le milieu urbain ; + : connaissances importantes sur ce compartiment ; - : connaissances à consolider ; -- : peu de connaissances ; STEU* : Station d'épuration. Le compartiment rouge correspond au compartiment étudié au cours de cette thèse.

2.2. Synthèse bibliographique

2.2.1. Les eaux résiduaires urbaines et les boues de station d'épuration

Une synthèse bibliographique de ces études pour les filières de traitement est disponible Tableau 6 et pour les boues Tableau 7. Cette synthèse, bien que non exhaustive, permet de dégager des tendances claires. A ce jour, de nombreux travaux ont été publiés sur les eaux résiduaires urbaines et les boues. Les conclusions dans l'ensemble convergent à la fois en termes d'abattement au sein des filières de traitement mais également de typologie de microplastiques et fibres observées. En ce qui concerne les macroplastiques, les données de flux de ces débris sont pratiquement inexistantes.

Ces travaux révèlent la présence importante de fibres synthétiques vestimentaires : les eaux grises issues de machines à laver constituent des sources majeures de fibres dans l'environnement (Browne et al., 2011; Henry et al., 2019; Hernandez et al., 2017). Les STEU ont une fonction de barrière pour ce type de particules. Les concentrations en microplastiques dans les effluents de STEU sont toujours moins élevées que celles des eaux en entrée, ce qui suggère qu'un abattement des microplastiques a lieu après le passage dans ces structures (Magnusson and Norén, 2014; Talvitie et al., 2015). Toutefois, des concentrations élevées de microplastiques sont observées dans certains rejets (pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de microplastiques par litre) (Tableau 6). Ces derniers sont directement déversés dans les milieux naturels et représentent plusieurs millions de particules libérées chaque jour dans l'environnement (Sun et al., 2019). La quantité de particules trouvées peut être mise en relation avec la limite de détection des méthodes d'analyse : en effet, les très faibles concentrations en microplastiques estimés dans les effluents par Magnusson et Noren (3), Carr et al. (7), ou Dyachenko et al. (10) (Tableau 6), peuvent être dues à la limite de détection relativement élevée de ces études (300 μm , 250 μm et 125 μm , respectivement).

Tableau 6 : Récapitulatif des données de concentrations en microplastiques (MPs) des eaux usées (EU) rentrant dans les stations d'épuration, ainsi que dans les effluents, fournies par plusieurs études à travers le monde. Références : **1** (Browne et al., 2011) ; **2** (Leslie et al. 2013) ; **3** (Magnusson and Norén, 2014) ; **4** (Talvitie et al., 2015) ; **5** (Dris et al., 2015) ; **6** (Murphy et al., 2016) ; **7** (Carr et al., 2016) ; **8** (Michielssen et al., 2016); **9** (Mason et al. 2016) ; **10** (Dyachenko et al. 2017) ; **11** (Talvitie et al., 2017) ; **12** (Mintenig et al., 2017) ; **13** (Ziajahromi et al., 2017b) ; **14** (Leslie et al., 2017) ; **15** (Vollertsen et al. 2017) ; **16** (Wolff et al., 2019) ; **17** (Lares et al., 2018) ; **18** (Simon et al., 2018) ; **19** (Gies et al. 2018) ; **20** (Magni et al., 2019) ; **21** (Liu et al. 2019) ; **22** (Naji et al., 2021) ; **23** (Horton et al., 2021).

| N° | Lieu d'étude | Nb de STEU | Méthode d'analyse | Limite de détection | [MPs] EU MPs/L | [MPs] Rejet final MPs/L |
|----|--------------|------------|---------------------|---------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | Australie | 2 | | | | 1 |
| 2 | Pays-Bas | 7 | | 1 µm | | 52 |
| 3 | Suède | 1 | Visuelle/IRTF/RTA | 300 µm | 15.1 | 0.00825 |
| 4 | Finlande | 1 | | 20 µm | 610 | 13.5 |
| 5 | France | 1 | Visuelle | 100 µm | 290 | 39 |
| 6 | Ecosse | 1 | Visuelle | 65 µm | 15.07 | 0.25 |
| 7 | UE | 1 | Visuelle/IRTF/RTA | 100 µm | | 0.004 |
| 8 | UE | 2 | Visuelle/IRTF | 25 µm | 133 | 5.9 |
| | | | | | | 2.6 |
| | | | | | | 0.47 |
| 9 | UE | 2 | Visuelle | 125 µm | | 0.05 |
| 10 | UE | 17 | Visuelle/IRTF | 125 µm | | 0.02 |
| 11 | Finlande | 1 | | | | |
| 12 | Allemagne | 12 | IRTF | 20 µm | | 0.01-9 |
| 13 | Australie | 3 | Visuelle/IRTF | 25 µm | | 0.21 |
| 14 | Pays-Bas | 7 | Visuelle/IRTF | 0.7 µm | 238 | 52 |
| 15 | Danemark | 10 | Visuelle/IRTF | | | |
| 16 | Allemagne | 1 | Raman | 10 µm | | 3.5 |
| 17 | | 1 | Visuelle/IRTF/Raman | 250 µm | 57.6 | 1 |
| 18 | Danemark | 10 | Visuelle/IRTF | 10 µm | | |
| 19 | Canada | 1 | Visuelle/IRTF | 1-65 µm | 31.1 | 0.5 |
| 20 | Italie | 1 | Visuelle/IRTF | 8 µm | 2.5 | 0.4 |
| 21 | Chine | 1 | Visuelle/Raman | 20 µm | 79.9 | 28.4 |
| 22 | Iran | 2 | Visuelle/IRTF | 250 µm | | 70.66 |
| 23 | Royaume-Uni | 8 | IRTF | 25 µm | 955-17214 | 2-54 |

Les microplastiques retenus dans les STEU sont concentrés dans les boues d'épuration. Les concentrations en microplastiques dans celles-ci sont généralement élevées, allant de quelques dizaines à quelques centaines de milliers de MPs/kg, selon le type de boue analysé (Tableau 7). Etant donné que les boues d'épuration peuvent être épandues sur des parcelles agricoles – 60% des boues produites à l'échelle nationale sont épandues (Tableau 7 ; ligne 11) – celles-ci peuvent potentiellement contaminer les sols.

Tableau 7 : Récapitulatif des concentrations en microplastiques (MPs) dans les boues de STEU fournies par plusieurs études à travers le monde. Références : **1** (Magnusson and Norén, 2014) ; **2** (Carr et al., 2016) ; **3** (Murphy et al., 2016) ; **4** (Mintenig et al., 2017) ; **5** (Mahon et al., 2017) ; **6** (Vollertsen and al., 2017) ; **7** (Sujathan et al., 2017) ; **8** (Leslie et al., 2017) ; **9** (Gies and al., 2018) ; **10** (Li et al., 2018) ; **11** (Hurley et al., 2018) ; **12** (Lares et al., 2018) ; **13** (X. Liu et al., 2019) ; **14** (Naji et al., 2021) ; **15** (Horton et al., 2021) ; **16** (Tadsuwan et Babel, 2021)

| N° | Lieu d'étude | Type d'analyse | Limite de détection | Type de boues | [MPs] P/kg | |
|----|--------------|-----------------------|---------------------|---------------------------|-------------|----|
| 1 | Suède | Visuelle/IRTF/RTA | 300 µm | Partiellement déshydratée | 720 | ww |
| 2 | EU | Visuelle/IRTF/RTA | - | Boues activées | 50 | ww |
| | | | | Boues d'épuration | 1000 | ww |
| 3 | Ecosse | Visuelle/IRTF | 65 µm | Gâteau de boues | 1200 | ww |
| 4 | Allemagne | Visuelle/IRTF/RTA | 10 µm | Boues d'épuration | 1000-24 000 | dw |
| 5 | Irlande | Visuelle/IRTF/RTA/SEM | 200 µm | Boues d'épuration | 4196-15385 | dw |
| 6 | Danemark | Visuelle/IRTF | 20 µm | Boues digérées | 169 000 | dw |
| 7 | Allemagne | Visuelle/Raman | 20 µm | Boues activées | 495 000 | dw |
| 8 | Pays-Bas | Visuelle/RTA | 0.7 µm | Boues d'épuration | 510-760 | ww |
| 9 | Canada | Visuelle/IRTF | 64 µm | Boues issues de TS | 4 400 | dw |
| 10 | Chine | Visuelle/SEM/IRTF | 37 µm | Boues d'épuration | 22 700 | dw |
| 11 | Norvège | IRTF | 100 µm | Boues traitées | 3328 | dw |
| 12 | Finlande | Visuelle/IRTF/Raman | 250 µm | Boues activées | 23 000 | dw |
| | | | | Boues digérées | 170 900 | dw |
| | | | | Boues après BRM | 27 300 | dw |
| 13 | Chine | Visuelle/Raman | 20 µm | Boues d'épuration | 4040 | dw |
| 14 | Iran | Visuelle/IRTF | 250 µm | Boues d'épuration | 6070 | dw |
| 15 | Royaume-Uni | IRTF | 25 µm | Boues activées | 0,3-10,38 | dw |
| 16 | Thaïlande | Visuelle/IRTF | 50 µm | Boues d'épuration | 8120 | dw |

2.2.2. Les rejets urbains de temps de pluie

Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) sont définis comme l'ensemble des eaux rejetées par les installations d'épuration (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales traitées), par les déversoirs d'orage (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales non traitées), ainsi que par les exutoires pluviaux en réseaux séparatifs (eaux pluviales généralement non traitées), pendant un événement pluvieux (Chocat, 1997).

Il n'existe à ce jour pratiquement aucune étude sur l'estimation des rejets de macro et microplastiques par le biais des déversoirs d'orage. La seule estimation de flux pour ce type de rejets correspond aux travaux de thèse de Rachid Dris qui a estimé des concentrations variant entre 190 et 1046 items/L pour les fibres et entre 35 et 658 items/L pour les fragments. Pour les macroplastiques nous ne disposons pas de données.

Concernant les rejets de microplastiques et les fibres dans les eaux pluviales, seul huit publications ont tenté d'évaluer ces concentrations dans ce type d'eau urbaine (Tableau 8). Les concentrations relevées dans les eaux pluviales sont très variables en fonction du site d'étude mais aussi en fonction de la limite de détection, variant entre 0,49 et 1050 MPs/L.

Tableau 8 : Récapitulatif des concentrations en microplastiques (MPs/L) dans les eaux pluviales ; Références : **1** (Dris et al., 2018) ; **2** (Eisentraut et al., 2018) ; **3** (Liu et al., 2019) ; **4** (Olesen et al., 2019) ; **5** (Piñon-Colin and al., 2020) ; **6** (Järlskog et al., 2020) ; **7** (Mak et al., 2020) ; **8** (Bondelind et al., 2020)

| N° | Lieu d'étude | Type d'analyse | Limite de détection | MPs/L (min-max) |
|----|--------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 1 | France | Visuelle | 80 µm | 24–60 fibres/L < 2–16 fragments/L |
| 2 | Allemagne | Extraction Thermique- GCMS | 10 µm | Estimation de masse |
| 3 | Danemark | IRTF | 10 µm | 0,49–22,9 |
| 4 | Danemark | IRTF | 10 µm | 270 (en moyenne) |
| 5 | Mexique | Visuelle/IRTF | 200 µm | 88–275 |
| 6 | Suède | Visuelle | 20 µm | 1–100 |
| 7 | Hong-Kong | Visuelle/IRTF | 54 µm | 0,5–10 |
| 8 | Suède | Modélisation | 20 µm | 29,3–1050 |

2.2.3. Conclusion de la synthèse bibliographique

L'ensemble des compartiments urbains est contaminé par les microplastiques (Birch et al., 2020) tandis qu'une partie de ces compartiments contiennent des macroplastiques (Blettler et al., 2017). La synthèse bibliographique révèle un nombre important de publications et de travaux sur les eaux usées en entrée et en sortie de STEU mais aussi sur les boues (Tableau 6 et Tableau 7). Ces travaux permettent de rendre compte de l'effet d'abattement variable mais efficace des STEU (généralement > 80% d'abattement entre les eaux d'entrée et de sortie) sur les microplastiques. L'étude des concentrations en microplastiques dans les boues en sortie de STEU se développe. Cependant, le devenir de ces microplastiques présents dans ces boues après compostage ou épandage agricole reste encore une question importante. L'étude des microplastiques dans l'atmosphère des zones urbaines constitue un domaine d'étude en plein essor, mais dont les connaissances sont à consolider afin de favoriser une meilleure comparabilité des résultats.

Différents compartiments du milieu urbain sont encore trop peu étudiés pour avoir une vision globale des rejets de plastiques. L'évaluation des flux de déchets plastiques dans les réseaux unitaires ou séparatifs est particulièrement lacunaire. L'impact de ces réseaux sur le stockage ou la dégradation potentielle des déchets plastiques n'a pas été étudié. D'autre part, les rejets urbains de temps de pluie à travers l'étude des déversoirs d'orage ou des eaux pluviales non traitées ne sont généralement pas pris en compte dans les calculs de flux de déchets (Figure 13).

Dans le cadre du projet Observatoire des Polluants Urbains (OPUR) nous avons mis en place une collaboration avec la Direction des Services de l'Environnement et de l'Assainissement du Val-de-Marne (DSEA) afin d'étudier les flux de débris plastiques et des fibres anthropiques dans les eaux pluviales du bassin versant urbanisé de Sucy-en-Brie. Le réseau y est séparatif et est équipé à son exutoire d'une installation de traitement des eaux pluviales, composé de différents appareils de mesure du débit. Ces installations nous ont permis d'étudier à la fois les macroplastiques, les microplastiques et les fibres dans les eaux pluviales sur différentes échelles de temps lors d'évènements transitoires. Les macroplastiques ont été prélevés une fois par mois dans les refus de dégrillage pendant un an. À notre connaissance, cette étude est parmi les premières à avoir étudié la

concentration et le flux de macroplastiques dans les eaux pluviales. Cette étude a été valorisée dans un article publié auprès de la revue *Water Research* et est présentée ci-dessous. Tandis que les microplastiques ont été étudiés pendant différents évènements pluvieux afin d'évaluer la variabilité inter et intra évènementielle de la concentration en microplastique dans les eaux pluviales. Ces données, encore rares, sont cruciales dans l'estimation des flux de microplastiques et de fibres dans le milieu urbain. Ces travaux sont présentés dans la seconde étude ci-dessous, publiée dans la revue *Environmental Pollution*.

2.3. Abundance, composition and fluxes of plastic debris and other macrolitter in urban runoff in a suburban catchment of Greater Paris

Robin Treilles¹, Johnny Gasperi^{1,2}, Mohamed Saad¹, Romain Tramoy¹, Jérôme Breton³, Alain Rabier³, Bruno Tassin¹

¹ LEESU, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Créteil, Marne-la-Vallée ou Créteil, France

² GERS-LEE Université Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France

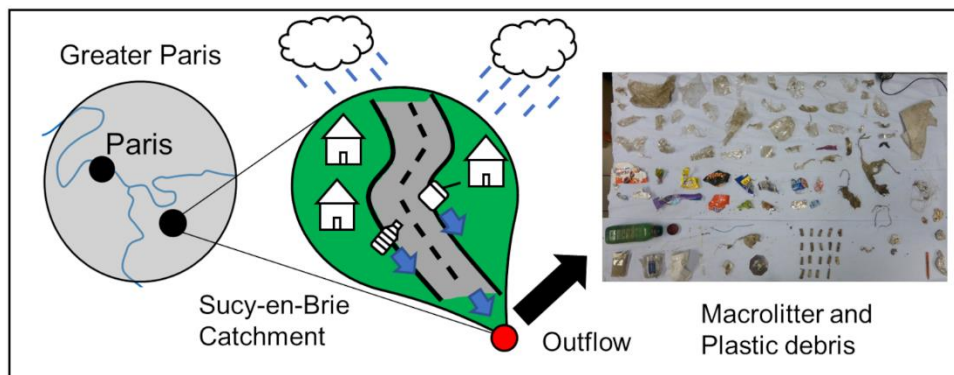
³ Direction des Services de l'Environnement et de l'Assainissement du Val-de-Marne (DSEA), Conseil départemental du Val-de-Marne, Créteil, France

Abstract

Stormwater possibly represents a significant input for plastic debris in the environment; however, the quantification and composition of plastic debris and other macrolitter in stormwater are not available in literature and the amounts discharged into freshwater have been poorly investigated. To obtain a better understanding, the occurrence, abundance, and composition of the macrolitter in screened materials from stormwater were investigated at a small residential suburban catchment (Sucy-en-Brie, France) in Greater Paris. The macrolitter, particularly the plastic debris, was sorted, weighed, and classified based on the OSPAR methodology. On average, plastics accounted for at least 62% in number and for 53% of the mass of all the anthropogenic waste found in the screened materials. The most common items were plastic bags or films, crisp or sweet packets, cigarette butts, plastic fragments of unknown origin, garbage bags or garbage bag strings, foil wrappers, tampon applicators, plastic cups, and medical items such as bandages. Plastic debris concentrations in runoff water ranged between 7 and 134 mg/m³ (i.e. 0.4–1.7 kg.yr⁻¹.ha⁻¹ or 4.8–18.8 g.yr⁻¹.cap⁻¹). When extrapolated to the Greater Paris area, the estimated amount of plastic debris discarded into the environment through untreated stormwater of separate sewer systems ranges from 8 to 33 tons yr⁻¹.

KEYWORDS: macrolitter, plastic debris, stormwater, urban inputs

Graphical abstract



2.3.1. Introduction

For several years, studies have demonstrated the strong environmental impacts of plastic debris on marine (Barnes, 2002; Derraik, 2002; Gall and Thompson, 2015) and freshwater (Blettler et al., 2017) ecosystems. However, recent field studies (van Emmerik et al., 2018) and models (Lebreton et al., 2017; Schmidt et al., 2017) have shown that rivers originating from populated metropolitan areas represent a major source of the plastic pollution in oceans. Additionally, the existence and performance of solid waste management practises and sewer systems play a key role in plastic waste discharge (Blettler et al., 2018; Jambeck et al., 2015).

Most plastic pollution studies focus on microplastics (<5 mm) which correspond to the most numerous debris discarded in the environment. However, macroplastics (>5 mm) account for the most significant fraction in terms of mass (Van Sebille et al., 2015). In this study, plastic debris only includes macroplastics. The understanding of macrolitter and plastic debris is still inadequate (Blettler et al., 2018) and discrepancies between plastic emission models and field data have been reported in several studies (Blettler et al., 2018; González-Fernández and Hanke, 2017; Schöneich-Argent et al., 2020; Tramoy et al., 2019b); therefore, additional field data in urban areas should be collected to reduce these discrepancies. The role and importance of urban areas in the generation and transfer of plastic debris have been identified and frequently mentioned in previous studies; however, studies and data that precisely assess the role of these complex sources on plastic pollution are minimal.

Plastic debris, primarily microplastics, has been reported in every type of urban water source including the atmosphere and rainwater (Chen et al., 2020), drinking water (Mintenig et al., 2019; Pivokonsky et al., 2018), wastewater entering treatment plants (WWTPs) and in effluents (Magni et al., 2019; Talvitie et al., 2015), sludge (Mintenig et al., 2017), and stormwater (Dris et al., 2018; F. Liu et al., 2019; Piñon-Colin and al., 2020). However, the effects of the dynamics, abundance, and composition of macrolitter on an urban scale and its consequences on the receiving hydrosystem are poorly understood. No comprehensive approach can precisely describe the plastic debris in urban environments or facilitate the design of a conceptual quantitative model of plastic fluxes in urban areas. The high variability of the results and the lack of clear explanatory factors impede the ability to derive definitive conclusions on macrolitter, particularly plastic debris fluxes (Blettler et al., 2018). This study focused on the plastic debris fluxes in the urban runoff at the outlet of a small urban catchment in a Paris suburb.

This study aims to (i) provide data on the composition of the macrolitter in the runoff water of a small urban catchment; (ii) assess the mass percentages of macrolitter, particularly plastic debris; and (iii) estimate the plastic debris mass fluxes per hectare of impervious area and per capita and extrapolate those figures to the scale of Greater Paris.

2.3.2. Materials and methods

2.3.2.1. Sampling site

Samples were collected at the outflow of the Sucy-en-Brie watershed, which were located in a suburban environment in the southeast portion of the Paris agglomeration (Figure 14). It has a surface area of 228 ha with an impervious area of 62 ha, which represents 27% of the catchment (Gasperi et al., 2017). The population of the territory is approximately 5,700, which is mostly residential, with an individual household density of approximately 25 cap.ha⁻¹ that corresponds to a moderately dense urban area in France (Gasperi et al., 2017). Commercial and professional activities are limited. The sewer system in this catchment is a separated one, *i.e.* wastewater and stormwater are collected separately. A stormwater treatment structure is located at the catchment outflow, which consists of a stormwater retention pond and a lamellar settling tank. To block larger debris from entering the treatment structure, a 6 cm screen ($S_{6\text{cm}}$) and a 1 cm screen ($S_{1\text{cm}}$) are installed in upstream retention

ponds. This type of stormwater treatment structure of separate sewer system is rare in Greater Paris and crucial for our experiments as it traps macrolitter from Sucy-en-Brie catchment. Debris collected by these screens is automatically deposited into trash containers (one container per screen), which enables the screened materials to be differentiated by the type of screen. The accumulated debris on the two screens was used in this study to investigate macrolitter abundance and composition. Additionally, the stormwater treatment structure is well-instrumented for urban water study. Stormwater flow rates and volumes through the screens were measured by utilizing flowmeters (DRUCK-PTX1830 and DRUCK-PTX5032) and provided by the Val-de-Marne Environmental and Sanitation Services Directorate (DSEA); these measurements were utilized to estimate the macrolitter concentrations.

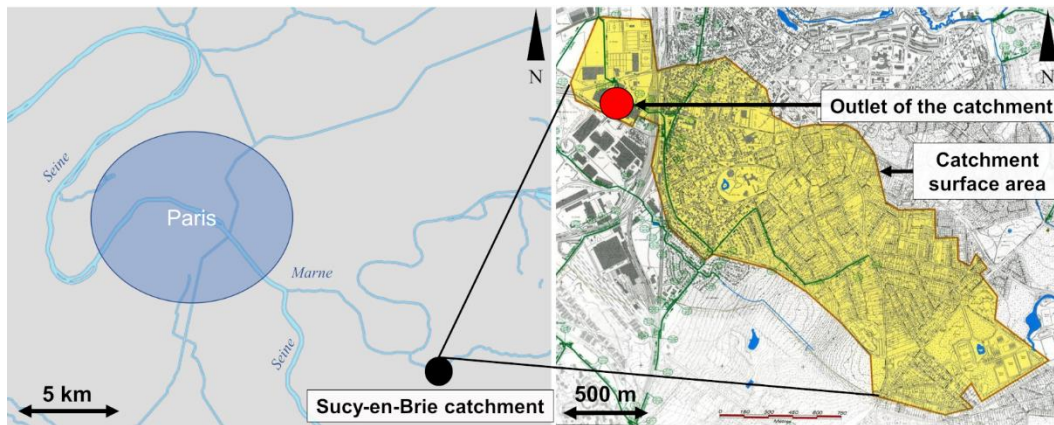


Figure 14: Location of the Sucy-en-Brie catchment. The outlet and stormwater retention pond are located in the western portion of the catchment.

2.3.2.2. Sampling method

Eleven sampling campaigns were performed between April 2018 and April 2019 to collect the screened materials from $S_{6\text{cm}}$ and $S_{1\text{cm}}$ under different hydrological conditions (Figure 15). During each campaign, samples of the screened materials accumulated in trash containers of each of the screens were collected and weighed, and the initial waste volume for each trash container was estimated before and after sampling. The densities of the samples were then estimated using volume and weight. The samples were homogenised, and a subsample was randomly collected and weighed (~10% of the initial sample mass, which corresponds to 3–6 kg). The subsamples were then dried and sorted to study the variations in the macrolitter and plastic compositions (see Section 3). The last two campaigns were performed in triplicate to study intra-sample variability and to assess the robustness of the analytical procedure.

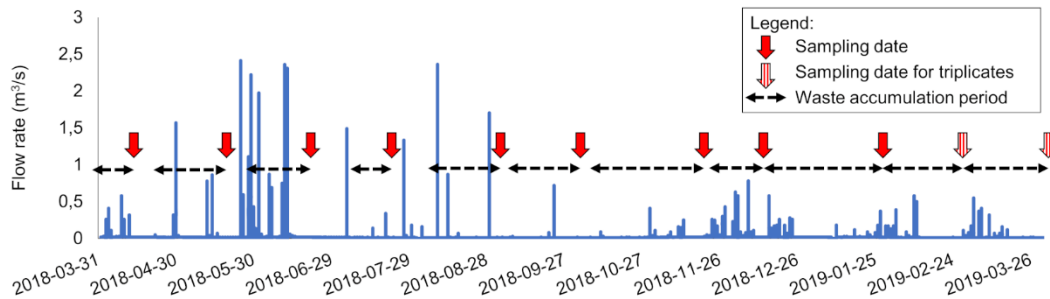


Figure 15: Stormwater hygrogram of the Sucy-en-Brie catchment and sampling dates. Waste accumulation period for each sample is indicated.

2.3.2.3. Analytical procedure

The collected debris had a high water content (>70% of the initial mass); therefore, the subsamples were dried in an oven at 40°C for at least 10 d, after which the dry debris was weighed and visually sorted. The first four campaigns focused only on plastic waste and cigarette butts; however, all during the following campaigns other anthropogenic items (aluminium cans, healthcare waste, etc.) larger than 5 mm were classified using the OSPAR classification (OSPAR Commission, 2010). Additionally, items were weighed according to their waste category: plastics, metals, sanitary and medical waste, and other anthropogenic waste (composite waste, glass, cardboard, etc.). In this study, sanitary and medical waste included items in OSPAR classifications 97, 98, 99, 100, 102, and 105. For the plastics category, only synthetic materials were considered. Artificial and composite materials were

considered separately to enable a better distinction between materials; therefore, cigarette butts were not included in the plastic category. An additional category; “non-plastic anthropogenic waste” has been defined as all anthropogenic waste excepted plastic items which combines metals, sanitary and medical waste, and other anthropogenic waste.

Using the stormwater volumes, the mass percentages of the different subsamples were extrapolated to the initial debris volume to estimate plastic debris concentrations in the stormwater.

2.3.2.4. Calculation of plastic debris flux in stormwater

Two methods were used to estimate the annual plastic debris mass in the screened materials, namely, (i) using the estimated plastic debris concentration in stormwater and the annual stormwater volume (method_{Concentration}) and (ii) using the mean tonnage of the screened materials accumulated from 2015 to 2019 and the mean plastic mass percentage estimated by this study (method_{Annual Mass}).

For method_{Concentration}, the results of the analytical procedure presented in Section 3 were used to calculate the plastic debris concentrations in the stormwater (N = 11). The mean and median values were then multiplied by the annual stormwater volume filtered through the screens (from April 2018 to April 2019); consequently, the plastic debris mass in the screened materials was obtained.

For method_{Annual Mass}, waste mass percentages in the subsamples were directly applied to the annual tonnage of the screened materials collected by a company responsible for its incineration. For this study, it was assumed that the plastic mass percentage was constant over the last five years and the DSEA provided screened materials tonnage estimations from 2015 to 2019.

The plastic debris masses determined by both methods were then normalised to the impervious surface area of the catchment and population, which yielded two different ratios, ratio_{Area} and ratio_{Cap} expressed in $\text{kg.yr}^{-1}.\text{ha}^{-1}$ and $\text{g.yr}^{-1}.\text{cap}^{-1}$, respectively.

2.3.3. Results

2.3.3.1. Macrolitter composition in screened materials

Figure 16 illustrates the different waste types and categories that were collected during the campaigns. The anthropogenic macrolitter composition of the screened materials is presented in Figure 17. All items found at each screen are presented in the supplementary data (Annex 6 and Annex 7). In this paragraph, percentages will only refer to percentages in numbers and not in mass.

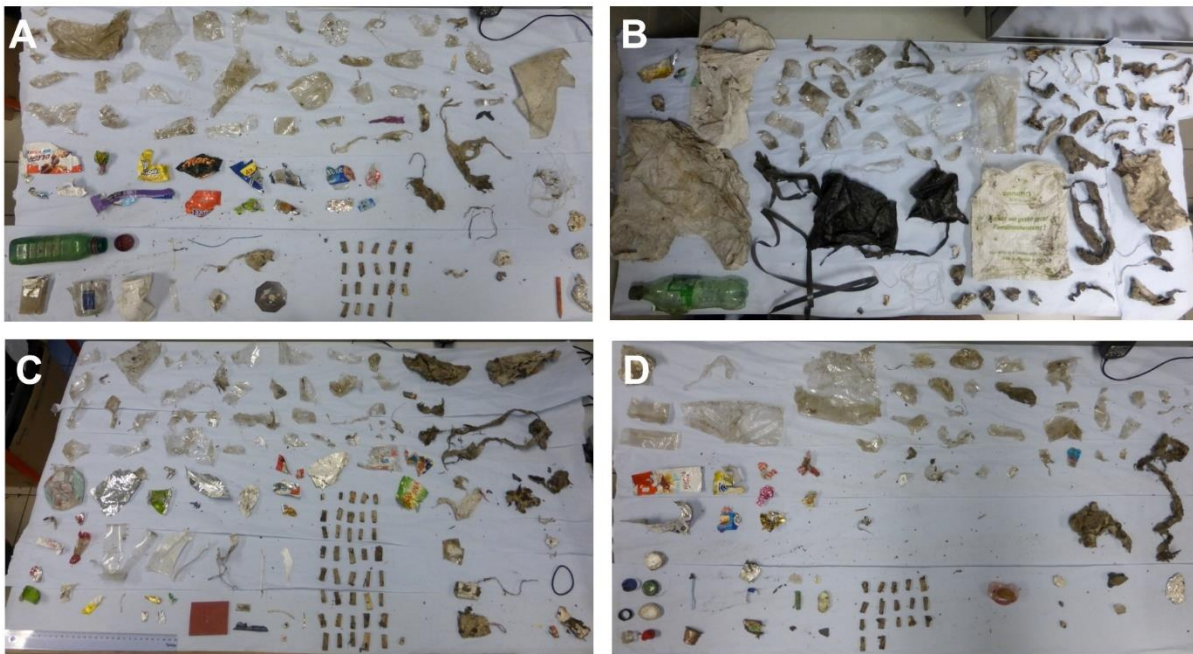


Figure 16: Common waste found in S_{6cm} (A and B) and S_{1cm} (C and D)

Only anthropogenic waste was included in Figure 16 and Figure 17. Natural organic debris (plant debris and putrescible waste) was not categorised in detail and only weighed (*c.f.* §2.).

For S_{6cm} and S_{1cm}, the plastic category was the most numerous with mean values of $71\pm 9\%$ and $62\pm 10\%$ (N = 11 with triplicates), respectively, excluding the first four campaigns. For S_{6cm}, medical and sanitary waste had the second-largest percentage ($16\pm 9\%$) and consisted mainly of bandages. For S_{1cm}, cigarette butts had the second-largest percentage ($24\pm 13\%$). Other material types (paper/cardboard, metal, etc.) accounted for the smallest percentage ($<7\%$). For S_{6cm} and S_{1cm}, both

triplicates showed a relatively low variability for the plastic category (variation between the minimum and maximum values was <8% and <34% for $S_{6\text{cm}}$ and $S_{1\text{cm}}$, respectively).

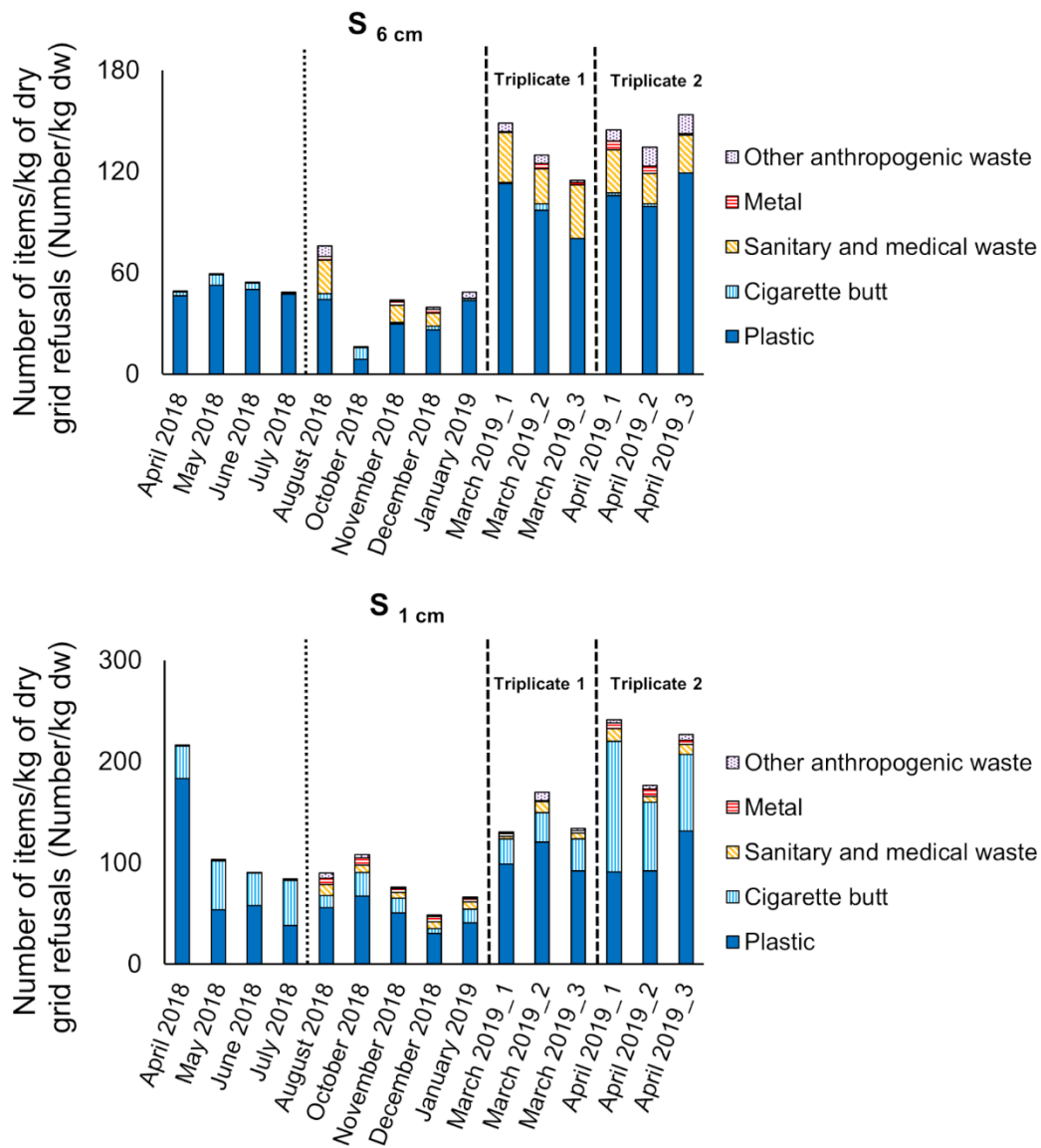


Figure 17: Anthropogenic macrolitter composition for each screen. The first four campaigns (April - July 2018 are separated by a dotted line) only focused on plastics and cigarette butts. The y-axis is different for each graph. Triplicates 1 and 2 are separated by dashed lines.

To characterise the plastic pollution in the stormwater, the most common items found in $S_{6\text{cm}}$ and $S_{1\text{cm}}$ (Figure 18) were identified.

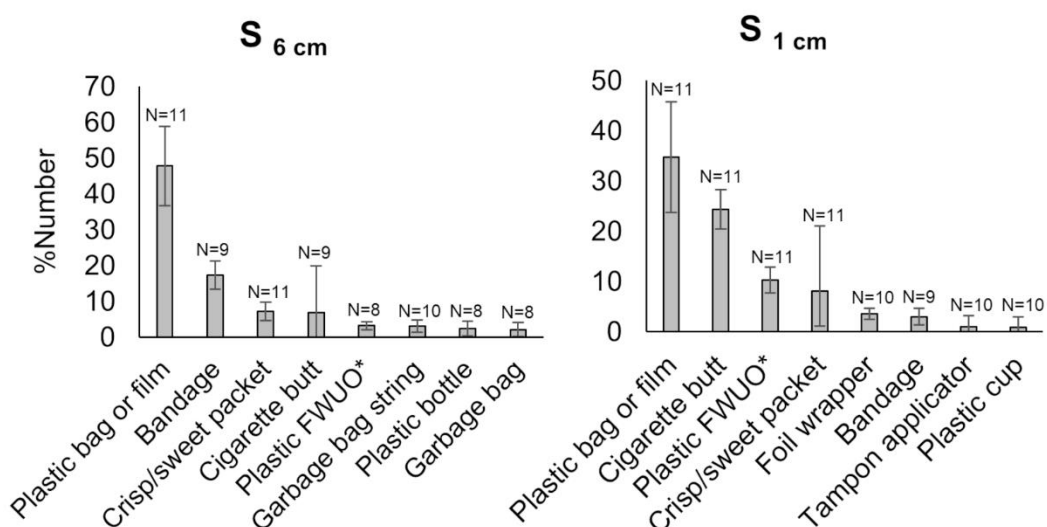


Figure 18: Mean percentages of the eight most common items found in the screened materials. The error bars illustrate the standard deviations and N denotes the number of samples where the item was present. For a more accurate comparison, the first four campaigns were not included. *Plastic FWUO = plastic fragment with unknown origin

Plastic bags and films, cigarette butts and bandages were the most numerous items found in the screened materials samples (Figure 18). Plastic bags and films were the predominant items found in S_{6cm} and S_{1cm} of all the other items. The most common items found in S_{6cm} and S_{1cm} are similar; however, they do not account for the same proportions.

2.3.3.2. Macrolitter mass percentages in screened materials and concentrations in urban runoff

Percentages by dry weight (dw%) of each waste category for each screen are presented in Figure 19. The highest average percentages for S_{6cm} and S_{1cm} corresponded to natural organic debris (76±13 and 94±3 dw%, respectively), plastics (12±6 and 3±2 dw%, respectively), and sanitary and medical waste (8±5 and 2±1 dw%, respectively) with N = 11 (with triplicates) and the first four campaigns were not included in the mean values. Other anthropogenic waste (2±5 and <1 dw% for S_{6cm} and S_{1cm}, respectively) and metals (2±2 and <1 dw%, respectively) accounted for minor percentages, except for one sample (March 2019_3).

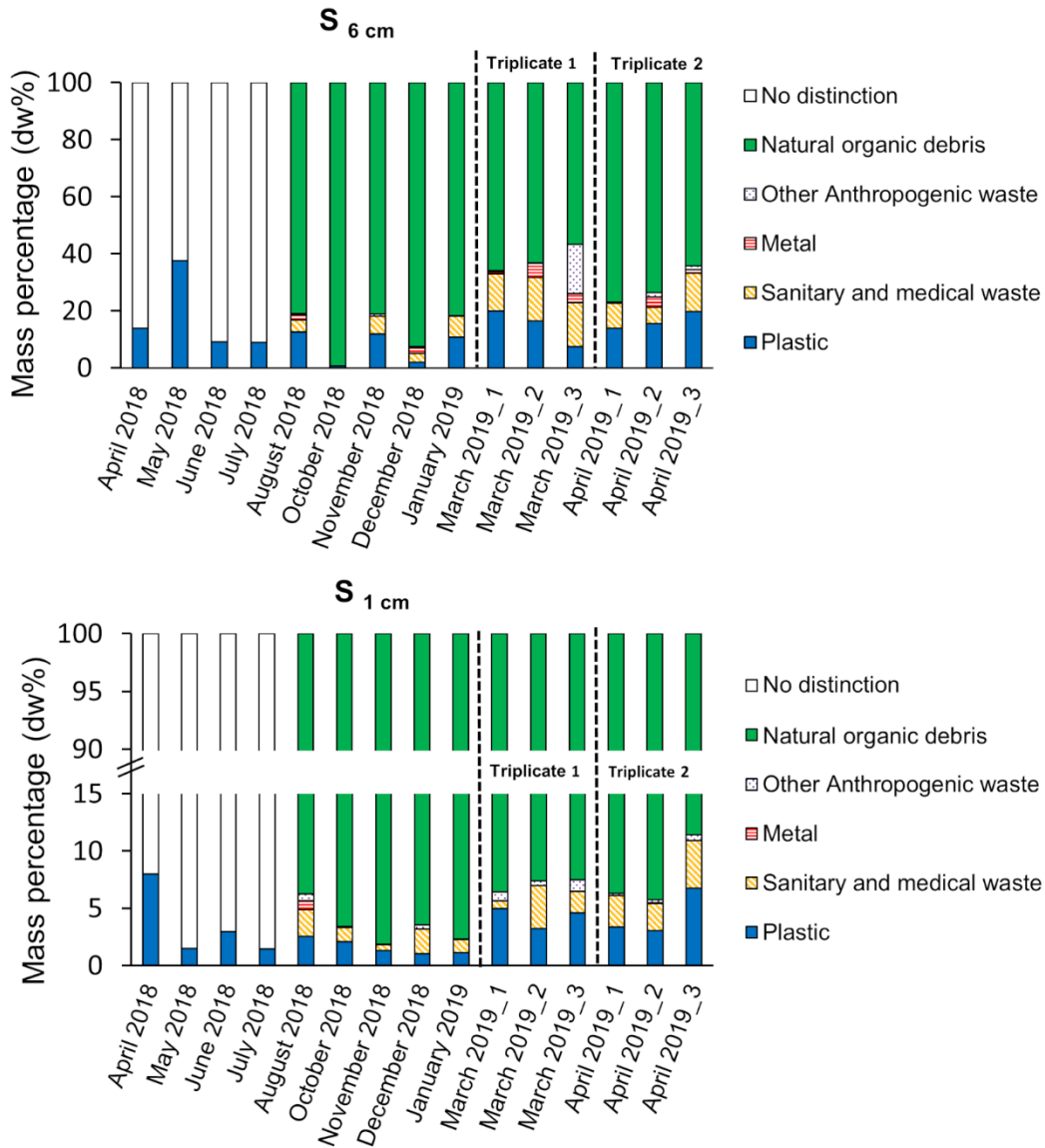


Figure 19: Percentages by dry weight (dw%) of each waste category for each screen. Only plastics and cigarette butts were included in the first four samples.

For triplicates 1 and 2 at $S_{6\text{cm}}$, plastic mass percentage ranges were 7-20 and 14-20 dw%, respectively, whereas for triplicates 1 and 2 at $S_{1\text{cm}}$, the ranges were 3-5 and 3-7 dw%, respectively. When all the anthropogenic waste was compared for triplicates 1 and 2 at $S_{6\text{cm}}$ (plastics, metals, sanitary and medical waste, and other anthropogenic waste) the mass percentage ranges were 34-43 and 23-35 dw%, respectively, and for triplicates 1 and 2 at $S_{1\text{cm}}$, these ranges were 6-7 and 6-11 dw%.

2.3.3.3. Plastic debris flux

The macrolitter concentration of stormwater (mg/m^3 , Figure 20) was calculated based on the collected data.

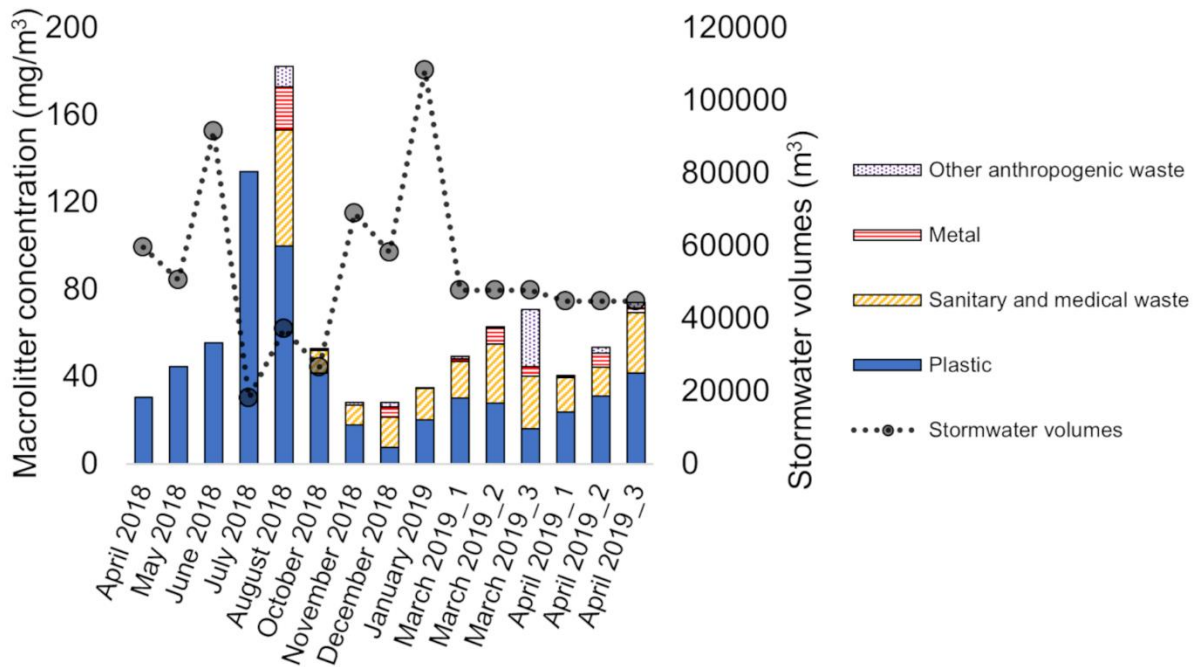


Figure 20: Macrolitter concentrations (mg/m^3) and stormwater volumes filtered through the screens for the studied periods (both screens $S_{6\text{cm}}$ and $S_{1\text{cm}}$ are cumulated)

The concentrations of all the anthropogenic waste ranged from 28 to $182 \text{ mg}/\text{m}^3$ and the mean and median concentrations of each waste category are presented in Table 9. Mean values are always higher than median values owing to heavy items that impact the mean values.

Table 9: Mean and median concentrations for each waste category (N = 15 for plastics and 11 for other categories)

| | Mean concentration \pm standard deviation (mg/m ³) | Median concentration (mg/m ³) |
|----------------------------|--|---|
| Plastic | 41 \pm 33 | 31 |
| Sanitary and medical waste | 21 \pm 13 | 16 |
| Metal | 4 \pm 6 | 2 |
| Other anthropogenic waste | 4 \pm 8 | 1 |
| Natural organic debris | 811 \pm 1445 | 247 |

The natural organic debris concentrations are not presented in Figure 20 because their concentrations are significantly higher than the other waste categories. The plastic debris concentrations ranged between 7 and 134 mg/m³ (minimum and maximum values, respectively). Utilizing the method_{Concentration}, the mean and median mass of the plastic debris accumulated on the screens in one year were 27 \pm 22 and 21 kg, respectively. For the method_{Annual Mass}, major fractions found in the screened materials and the percentage by weight (w%) of plastics accumulated on both screens (estimated from mass percentages previously presented) are summarised in Table 10.

Table 10: Mean composition of screened materials and estimation of mean plastic mass accumulated in one year on the screens (mean value \pm standard deviation)

| | S _{6cm} and S _{1cm} combined |
|--|--|
| Water content (w%) | 74 \pm 4 |
| Organic waste mass (w%) | 22 \pm 4 |
| Plastic and non-plastic anthropogenic waste mass (w%) | 4 \pm 2 |
| Plastic waste mass (w%) | 2 \pm 1 |
| Total mass of screened materials per year (mean value from 2015 to 2019, kg) | 5,359 \pm 667 |
| Estimation of plastic mass per year in screened materials (mean value from 2015 to 2019, kg) | 107 \pm 55 |

Based on this data, 107 \pm 55 kg of plastic debris were accumulated in the screened materials of Sucy-en-Brie in one year. The results of these two methods can be normalised to the impervious surface

area (62 ha) and population (~5,700 inhabitants) of Sucy-en-Brie to calculate $\text{ratio}_{\text{Area}}$ and $\text{ratio}_{\text{Cap}}$, respectively, which are provided in Table 11.

Table 11: Annual plastic debris flux normalized to impervious surface area and population of Sucy-en-Brie for $\text{method}_{\text{Concentration}}$ and $\text{method}_{\text{Annual Mass}}$.

| Sucy-en-Brie | Method_{Concentration} | Method_{Annual Mass} |
|---|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Annual plastic flux in stormwater of Sucy-en-Brie ($\text{kg}\cdot\text{yr}^{-1}$) | 27.4±22 | 107.2±55.2 |
| $\text{Ratio}_{\text{Area}}$: plastic flux per impervious surface area ($\text{kg}\cdot\text{yr}^{-1}\cdot\text{ha}^{-1}$) | 0.4±0.3 | 1.7±0.9 |
| $\text{Ratio}_{\text{Cap}}$: plastic flux per capita ($\text{g}\cdot\text{yr}^{-1}\cdot\text{cap}^{-1}$) | 4.8±3.9 | 18.8±9.7 |

2.3.4. Discussion

2.3.4.1. Macrolitter composition in screened materials

Because they are in series, differences in the waste composition of the $S_{6\text{cm}}$ and $S_{1\text{cm}}$ screened materials can be observed (Figure 16 and Figure 18), which is attributed to the mesh size difference. The most important difference in waste composition is the abundance of cigarette butts in the $S_{1\text{cm}}$ material. Generally, cigarette butts pass through $S_{6\text{cm}}$ but not through $S_{1\text{cm}}$. The $S_{1\text{cm}}$ mesh size is not small enough to retain all the cigarette butts in the stormwater, as evidenced by the presence of cigarette butts in the lamellar settling tank (personal observation); however, the fraction that is not retained is difficult to estimate. Based on their distinctive shape, some plastic films were determined to be discarded cigarette box packaging.

This study found 52 and 60 different item categories and 1,613 and 3,126 items for $S_{6\text{cm}}$ (Annex 6) and $S_{1\text{cm}}$ (Annex 7), respectively. Plastic debris represented 71% and 62% of the $S_{6\text{cm}}$ and $S_{1\text{cm}}$ items, respectively, which reflects the relatively low diversity of the composition of the screened materials and the predominance of plastic waste. Plastic bags and films were the most common items found in the screened materials. Bandages were also common, which could be related to the proximity of health facilities to the catchment, mismanagement of health and sanitary waste, and illicit disposal; this is

because this type of waste requires costly disposal procedures. Because condoms and sanitary napkins were observed in the waste, misconnections between the stormwater and wastewater systems most likely exist in this catchment. These misconnections are easily identified in separate sewer systems (Ellis and Butler, 2015). The most recent estimate is that 10% of all connections are misconnections between stormwater and wastewater sewers (data provided by the DSEA), which explains the presence of these types of unexpected waste.

Considering the relatively low variability between waste categories and the eight most common items found, the waste composition must be linked to several parameters such as: (i) the habits of the citizens, (ii) the layout of the sewer network (e.g. illicit connections, layout of gully pots) and (iii) the cleaning service of Sucy-en-Brie (e.g. garbage bin availability, urban cleaning). The distribution of the screened materials may reflect the type of items that are socially acceptable to discard in the street, easily lost, or difficult to clean, except for waste caused by errors linked to misconnections (e.g. tampon applicators), illicit disposal to avoid disposal costs (e.g. bandages), and animal behaviour (e.g. birds) that could potentially spread macrolitter. However, additional studies on these topics are necessary to confirm these trends.

2.3.4.2. Macrolitter and plastic debris mass percentages in screened materials and concentrations in urban runoff

When the S_{6cm} and S_{1cm} waste from the same campaigns are combined, the mass of the screened materials is primarily composed of water (>70 w%) and natural organic debris (~22 w%) (Table 10). Non-plastic anthropogenic waste and plastic debris account for 4 ± 2 and 2 ± 1 w%, respectively. The plastic debris percentage in the screened materials was low as compared to that of natural organic debris; however, the mass of the plastic debris corresponds to a mean percentage of 53 ± 16 w% of all the anthropogenic waste mass, showing the abundance of plastic debris. Although some waste categories are abundant in number (i.e. cigarette butts), they represent minor mass fractions (Figure 17 and Figure 19).

The natural organic debris concentrations showed the highest variability with a standard deviation of $1,145 \text{ mg/m}^3$ and a high variation between the minimum (176 mg/m^3 in March) and maximum values ($4,975 \text{ mg/m}^3$ in October) (Figure 20 and Table 9). This is assumed to be caused by seasonal

variability, most likely leaves dropping in autumn that are subsequently transported by the increased precipitation amounts in autumn (Figure 15).

Higher anthropogenic waste concentrations, particularly plastic debris concentrations, were observed during the summer period from July to August (Figure 20). Compared to natural organic debris, non-plastic anthropogenic waste and plastic debris presented a different seasonal pattern. Initially, it appears that the plastic debris concentrations correspond to smaller stormwater volumes; however, when plotted against stormwater volume, plastic debris concentration decreases when stormwater volume increases (Annex 8). However, no obvious correlation was found ($R^2 = 0.21$ and $p\text{-value} = 0.08$ utilizing the Spearman-Rs test, Annex 8), which indicates that other parameters influence plastic debris accumulation in the screened materials.

Precipitation fluctuations may have a significant influence on plastic debris accumulation. In July and August 2018, only 4 and 5 rain events were recorded, respectively, versus 12–20 per month in the winter. The summer and winter periods were compared using the mean stormwater flow rates at the outlet of the catchment for each rain event (Annex 9). The July- August rain events presented significantly higher mean flow rates compared to those in the winter period ($p = 0.01$ with a Mann-Whitney-Wilcoxon test, $N = 9$ for the July–August period and $N = 44$ for the winter period). The summer period is characterised by infrequent, intense storm events. High-intensity rain events may carry more waste than less intense rain events; however, the holidays that occur in July and August may cause greater waste discharge due to recreational activities. Both parameters, storm events and holidays, may explain the higher values observed in the July-August period compared to the other periods.

2.3.4.3. *Plastic debris flux*

As shown in Table 11, the method_{Annual Mass} yields higher mass accumulation values than the method_{Concentration}. Based on the standard deviation of the method_{S Annual Mass} (Table 10), the mass accumulation values are more widespread than those of the method_{Concentration}, which may be because the method_{Annual Mass} uses annual mean values. The application of both methods enables a better assessment of the plastic accumulation in the screened materials.

The Sucy-en-Brie ratios can be extrapolated for the Greater Paris area, which is defined as a catchment encompassing Paris and 284 neighbouring cities, spanning 183,000 ha, and with a population of approximately 8.9 million (Risch et al., 2018). Sucy-en-Brie's $\text{ratio}_{\text{Area}}$ and $\text{ratio}_{\text{Cap}}$ were multiplied by the impervious area of Greater Paris (50,900 ha estimated by Risch et al., 2018) and the Greater Paris population (Table 12). These values correspond to a maximum plastic litter discharge in the stormwater assuming the habits of the Sucy-en-Brie citizens, the urban cleaning methods and the layout of the sewer network are representative of the Greater Paris area. Moreover, these values consider all stormwater, without distinction of sewer systems (combined or separate). Only a part of this stormwater remains untreated. To ensure a better comparison between Sucy-en-Brie and Greater Paris, we estimated the untreated stormwater from separate sewer systems. For this reason, $\text{ratio}_{\text{Area}}$ was multiplied by the impervious surface area drained by separate sewer systems (19,000 ha, Table 12).

Table 12: Extrapolation of Sucy-en-Brie ratios to the Greater Paris area utilizing $\text{Method}_{\text{Concentration}}$ and $\text{Method}_{\text{Annual Mass}}$

| Greater Paris | Method_{Concentration} | Method_{Annual Mass} |
|---|---------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Ratio}_{\text{Area}}$ * impervious surface area of Greater Paris (tons.yr^{-1}) | 22.4±17.8 | 88.1±45.3 |
| $\text{Ratio}_{\text{Cap}}$ * population of Greater Paris (tons.yr^{-1}) | 42.8±34.6 | 167.4±86 |
| $\text{Ratio}_{\text{Area}}$ * impervious surface area connected to separate sewer systems (for untreated stormwater) | 8.4±6.6 | 32.9±12.5 |

Using the $\text{method}_{\text{Concentration}}$ and $\text{method}_{\text{Annual Mass}}$ and extrapolating the Sucy-en-Brie ratios to the Greater Paris area, a resultant annual flux of 22–167 metric tons.yr^{-1} of plastic debris was calculated. Assuming stormwater of separate sewer systems remains mainly untreated, the plastic debris flux from Greater Paris to the environment through untreated stormwater of separate sewer systems ranges between 8–33 tons.yr^{-1} .

The initial study by Tramoy et al. (2019) estimated that the amount of plastic debris discharged from the Seine River to the English Channel ranges between 1,100 and 5,600 tons.yr^{-1} , which correspond

to 66 and 353 g .cap⁻¹.yr⁻¹, respectively. More recently, Tramoy et al. (2021, in revision) refined their estimations to 6-12 g.yr⁻¹.cap⁻¹, which approximately corresponds to the results of this study, and calculated a plastic debris discharge of approximately 100–200 tons yr⁻¹ into the sea. Other sources may contribute to the plastic debris discharged into the Seine River catchment including combined sewer overflows. Additionally, the plastic discharges attributed to urban traffic may be underestimated. Plastic accumulation along the Seine River has been studied (Tramoy et al., 2019a); however, the precise estimation of plastic debris accumulation is difficult. Gasperi et al. (2014) estimated that ~27 metric tons of plastic are captured annually by floating booms placed downstream of the combined sewer overflows; however, only a portion of the floating debris is captured during storm events.

Other factors may influence the plastic debris input into the stormwater, particularly meteorological and hydrological conditions, as determined by van Emmerik et al. (2019) who observed an increase in plastic discharge up to a factor of ten for the Seine River due to meteorological and hydrological conditions. Althoff et al. (2020) estimated the plastic consumption of France to be 70 kg per inhabitant per year. The discarded plastic found in stormwater corresponds to less than 0.3 ‰ (4.8-18.8 g.yr⁻¹.cap⁻¹, Table 11) of the amount consumed per inhabitant. Thus, plastic debris fluxes in stormwater are minimal compared to plastic consumption.

However, plastic debris inputs in the Sucy-en-Brie catchment may be higher than what accumulated in the catchment outflow for several reasons. First, municipal street sweeping and sanitation services in Sucy-en-Brie may be effective in preventing most plastic debris from entering in the stormwater. Second, stormwater grates may have prevented the largest size waste from entering the sewers. Third, plastic waste may be retained in sewer systems due to installed structures and obstacles in the sewers. Additionally, the representativity of the Sucy-en-Brie catchment may be discussed, because of its size and limited industrial and commercial activities; therefore, other sites should be studied for comparison. This study, however, provides an initial estimation of the plastic debris in the stormwater of the Greater Paris area. In addition to plastic debris larger than 5 mm, microplastics in stormwater should also be studied to compare the different inputs of macro and microplastics.

The results of this study suggest that in urban areas, plastic pollution prevention techniques combining waste collection services and systems (e.g. sanitation services and waste screens to prevent waste

from entering the environment) may be effective when performed soon enough. Additionally, plastic waste retention times in the urban areas of developed countries, particularly in sewer systems and on land, might be greater than what is estimated by the models (Lebreton et al., 2017; Schmidt et al., 2017). Additional studies should be performed to compare different urban catchments and confirm these trends.

2.3.5. Conclusion

This study provides the first evaluation of the abundance and composition of macrolitter and plastic debris in stormwater, particularly in screened materials. Screened materials in Sucy-en-Brie are primarily composed of water (~74 w%), natural organic debris (~22 w%), and anthropogenic waste (~4 w%). Among the anthropogenic waste, plastic was the largest in number (>60%) and mass (>50% of anthropogenic waste dry mass, on average). The plastic debris concentration in stormwater ranges from 7 to 134 mg/m³. When extrapolated to the Greater Paris area, discharged plastic debris in stormwater ranged from 22 to 167 tons.yr⁻¹, of which an estimated 8-33 tons yr⁻¹ is discharged into the environment through untreated stormwater from separate sewer systems. These estimations correspond with the recent plastic debris estimations for the Seine River. Additional studies should be performed on the plastic debris flux variability in stormwater in other urban catchments, which could help in more effectively estimating the plastic discharged into the environment.

2.3.6. Acknowledgements

We would like to thank the Urban Pollutants Observatory (OPUR) project for its support.

2.4. Microplastics and microfibers in urban runoff from a suburban catchment of Greater Paris

Robin Treilles¹, Johnny Gasperi^{1,2}, Anaïs Gallard¹, Mohamed Saad¹, Rachid Dris¹, Chandirane Partibane¹, Jérôme Breton³, Bruno Tassin¹

¹ Leesu, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Creteil, Marne-la-Vallee, France

² GERS-LEE Université Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France

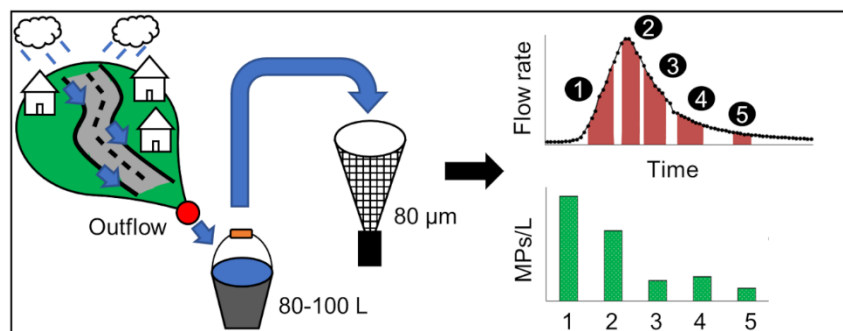
³ Direction des Services de l'Environnement et de l'Assainissement du Val-de-Marne (DSEA), Conseil départemental du Val-de-Marne, Créteil, France

Abstract

Microplastics (MPs) and microfibers (MFs) in stormwater have been poorly investigated. Data on their loads, and on their variation during rain events and over space and time, are still sparse. For the first time, the variability of microlitter concentrations in stormwater has been studied. MP and MF concentrations were investigated in stormwater runoff at the outlet of the suburban catchment at Sucy-en-Brie (a suburb of Paris, France), during four rain events with different precipitation levels (2.6–8.6 mm/h). For each rain event, 3–5 samples of 80–100 L of stormwater were collected and filtered through a net with an 80 µm mesh. Samples were digested using sodium dodecyl sulphate and 30% H₂O₂ followed by NaI density separation ($d = 1.6 \text{ g/cm}^3$) and the microlitter was isolated. The MFs were then counted using a stereomicroscope. MPs were identified using Fourier transform infrared spectroscopy coupled with microscopy (μ FTIR). Median MF and MP concentrations were 1.9 and 29 items/L, with an interquartile range of 2.3 and 36 items/L, respectively (N=18). A different pattern was observed between MFs and MPs. While no relationship or trends were observed for MFs, the highest MP concentrations were observed before the flowrate peak of the rain events. This could indicate a difference in the behaviour between MFs and MPs. We estimated the median MP concentration to be 56 µg/L with an interquartile range of 194 µg/L, whereas the concentration of macroplastics was estimated to be 31 µg/L with an interquartile range of 22 µg/L at the same sampling site, in a previous study. For this sampling site, MPs and macroplastics have the same order of magnitude.

KEYWORDS: Microplastic, Microfiber, Stormwater, Urban effluent

Graphical Abstract:



2.4.1. Introduction

Microplastic (MP) pollution in urban hydrosystems is an emerging concern. MPs, mostly in the form of microfibers (MFs), have been reported in all types of urban water: (i) the atmosphere and rainwater (Dris, 2016), (ii) in drinking water (Pivokonsky et al., 2018), (iii) wastewater entering wastewater treatment plants, in effluent (Talvitie et al., 2015), sludge (Mintenig et al., 2017) and, (iv) more recently, in stormwater (Dris et al., 2018). However, this last type is the least documented. Stormwater peak flows may reach high values depending on hydrometeorological conditions; therefore, as Hitchcock (2020) recently suggested, stormwater can play a significant role in the MP budget at the urban scale. A mini review of studies on stormwater is presented in Table 13. In those studies, MP concentrations ranged between 0.5 to 1,050 MPs/L.

To the best of our knowledge, Dris et al. (2018) was the first to report the presence of MPs in stormwater using visual identification. In their results, the fibers corresponded to the most significant shape found in these samples; the MP fragments were less numerous. Eisentraut et al. (2018) used thermal extraction desorption gas chromatography mass spectrometry to identify the nature of the particles, particularly those from tire wear, in stormwater samples using chemical markers to identify styrene butadiene rubber (SBR), which corresponds to one of the main tire components. Several studies produced new data regarding the accumulation of MP fragments, fibers, and SBR particles in stormwater retention ponds and demonstrated that there were significant differences in the concentrations thereof between sampling sites (F. Liu et al., 2019; Olesen et al., 2019); for example, sediments in stormwater retention ponds act as MP sinks (Olesen et al., 2019). Piñon-Colin et al.

(2020) provided the first data on MPs in stormwater from a semi-arid region, and found concentrations similar to those from previous studies. Other recent studies focusing on tire and bitumen wear particles showed a significant concentration of these particles in stormwater (Järlskog et al., 2020). Some recent studies also modelled the dispersion of traffic-related MPs from stormwater to a receiving river (Bondelind et al., 2020) and showed that a significant part of the tire-related particles settled in the river. As this mini-review shows, research on MPs and MFs in stormwater and urban areas is still sparse. Storm events represent key moments for MP transport and contamination (Hitchcock, 2020). However, although storm events are characterised by variability, there is almost no data on the range and variability of MP concentrations during such events.

In this paper, we provide the concentrations of MPs and MFs for four rain events at the scale of a suburban catchment in Greater Paris. We also examine the concentrations of MPs and MFs during rain events as a function of rainfall intensity and flow rate. Previous works have shown that the presence of non-synthetic fibers, such as the artificial and cellulose-based viscose and natural fibers such as cotton, is significant in urban environments (Zhao et al., 2016). Thus, all MFs with anthropogenic origins were counted. In this paper, we use the term “microlitter” for all fibers and fragments investigated. Finally, this work also compares the MP inputs in stormwater with those recently estimated at a corresponding sampling site (Treilles et al., 2021b).

Table 13: Microplastic concentrations in stormwater in urban drainage systems

| References | Study site | Size detection limit | MPs.L ⁻¹ (min–max) | Sampling volumes (L) |
|--------------------------|------------|----------------------|--|-----------------------|
| Dris et al., 2018 | France | 80 µm | 24-60 fibers.L ⁻¹ and <2-16 fragments.L ⁻¹ | 0.2-1.5 |
| Eisentraut et al., 2018 | Germany | 10 µm | Mass estimations of polymers and SBR* | 3 |
| Liu et al.2019 | Denmark | 10 µm | 0.49–22.9 | 201-454 |
| Olesen et al., 2019a | Denmark | 10 µm | 270 (on average) | 10 |
| Piñon-Colin et al., 2020 | Mexico | 200 µm | 88–275 | 3 |
| Järlskog et al., 2020 | Sweden | 20 µm | 1–100 | 2.7-9 |
| Mak et al., 2020 | Hong-Kong | 54 µm | 0.5–10 | 8 |
| Bondelind et al., 2020 | Sweden | 20 µm | 29.3–1050 | Mathematical modeling |

*SBR: styrene butadiene rubber

2.4.2. Materials and methods

2.4.2.1. Sampling site

Samples were collected at the outlet of the Sucy-en-Brie catchment, which is located in a suburban area south-east of the Greater Paris region (Figure 21). It has a surface area of 228 ha of which 62 ha is impervious (Gasperi et al., 2017). The population of the catchment is ~5,700 (density of 25 cap.ha⁻¹). The area is mostly residential, with individual households that correspond to a moderately dense urban area in France (Gasperi et al., 2017). However, there are limited commercial and professional activities conducted in the area. Sewer systems in the catchment are separated; wastewater and stormwater are collected separately. The stormwater treatment device was located at the catchment outlet. Stormwater volumes and precipitation levels were measured with flowmeters (DRUCK-PTX1830 and DRUCK-PTX5032) and provided by Val-de-Marne Environmental and Sanitation Services Directorate (DSEA 94). Samples of MPs were taken from stormwater collected, upstream from the stormwater treatment device, during rain events.

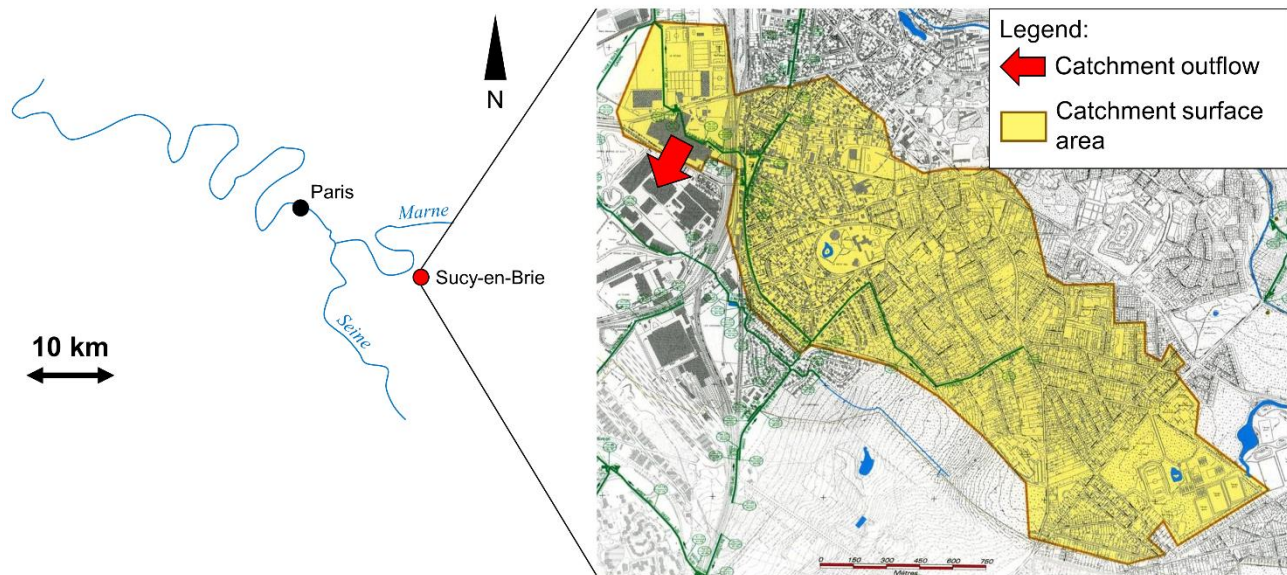


Figure 21. Location and delimitation of the Sucy-en-Brie catchment

2.4.2.2. *Sampling method*

Four rain events that occurred from June 2018 to May 2019 where the precipitation level was between 2.6 and 8.6 mm/h were studied. In comparison, the mean daily rainfall in Paris from March 2018 to March 2019 was 1.7 (data from Météo France). Rain events are defined as rainfall with a depth higher than 0.2 mm during 4 h. The sampling procedure was as follows: for a given rain event, 3–5 consecutive samples of stormwater were collected using a metal bucket and filtered through an 80 µm net. According to Table 13, stormwater samples are generally below 10 L. Small sampling volumes may increase the variability of the results and decrease their representativity. For this reason, we decided to collect a minimum of 80 L and up to 100 L of stormwater for each sample. Because an automatic sampling device was complex to set up, manual sampling was preferred. The net was rinsed with stormwater as part of sample recovery. The samples were then stored in glass containers in a cold room (4 °C). The sampling of a rain event was based on weather forecasts. For these reasons, it was not always possible to cover all the rain events that occurred during the study period. The June 2018 and May 2019 campaigns corresponded to summer, which is characterised by relatively rare and more intense storm events, whereas the December 2018 and March 2019 campaigns correspond to winter, which is characterised by frequent rain events with low levels of precipitation. For more details, please see the hyetographs of all rain events reported in Sucy-en-Brie during one week (Annex 10) and one year (Annex 11).

The hydrographs for each rain event sampled are presented in Figure 22 and the sampling times are presented in the colour band. The first rain event (June 2018) was the most intense, with a maximal flow rate of $\sim 2.5 \text{ m}^3/\text{s}$. Other rain events have the same approximate maximal flowrate ($\sim 0.6 \text{ m}^3/\text{s}$), but their durations differ. According to our definition of a rain event, March 2019 is an unusual case as it had two peaks. The shortest rain event was in May 2019 (Figure 22).

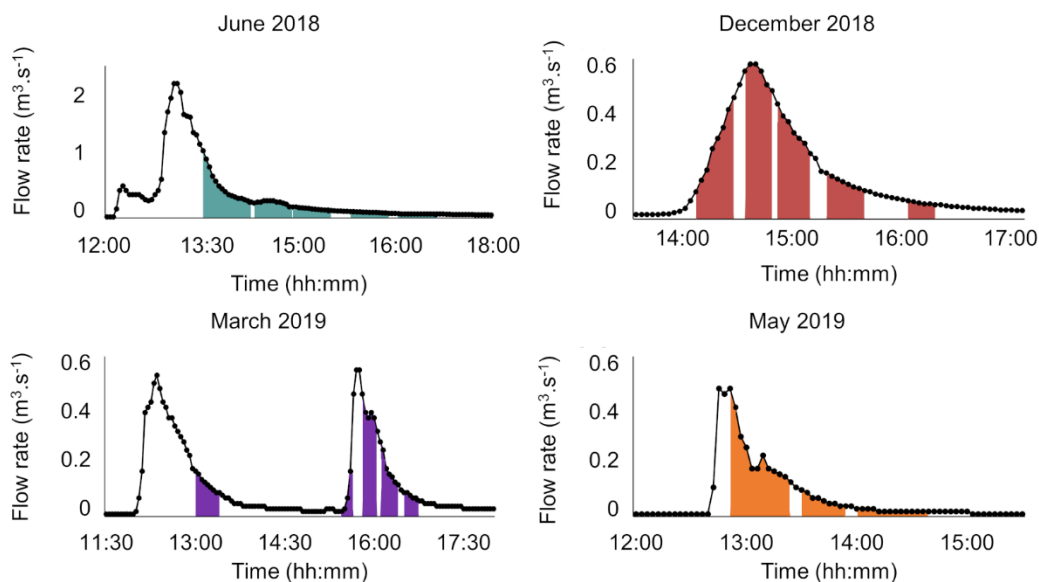


Figure 22. Hydrograph of each rain event sampled. Sampling periods are represented in the colour bands. Note that the y-axis differs for the first event (June 2018)

2.4.2.3. Preventing contamination

The following precautions were taken to mitigate the risk of contamination:

- The solutions used were preliminarily filtered on glass fiber filters (GF/D Whatman, Sigma Aldrich, 2.7 μm). In this paper, the water and 50% ethanol used for rinsing the filters is always referred to as filtered solutions.
- All glass vessels and filters were heated at 500 °C for 2 h before use. When needed, the vessels were rinsed with water and 50% ethanol. Plastic materials were not used and only 100% cotton laboratory coats were worn.
- The samples were stored in glass bottles covered with aluminium foil. All beakers used during the extraction protocols were also covered with aluminium foil.
- Sieving was carried out under a laminar flow hood.
- Procedural blanks ($N = 6$) were prepared to evaluate the contamination of the samples during the different steps used to extract the MPs. These underwent the same processing steps as the actual samples. Each blank had an initial volume of 1 L of water that was previously filtered

through a GF/D filter (2.7 μm , \O 90 mm). They were then resuspended and analysed as samples (see the section “Analytical procedure”).

2.4.2.4. Analytical procedure

Stormwater samples were first sieved using both 5 mm and 1 mm sieves. The MP samples were then separated into two distinct fractions: those 1–5 mm and <1 mm in size. Despite sieving, long fibers (> 5 mm) were observed in the treated samples. These fibers were included in the results. The 1–5 mm fraction was carefully observed on a 1 mm sieve under a binocular magnifier. Particles suspected to be MPs based on their physical characteristics (colour, shape, or texture) were removed and set aside in glass petri dishes to be characterised using an infrared spectrometer with attenuated total reflectance (ATR; Thermo ScientificTM iD7).

The <1 mm fraction underwent different treatment steps, as follows: (i) pre-treatment via sodium dodecyl sulphate (SDS) digestion (3.5 g/L, 50 mL) at 40 °C, while being stirred with a magnetic stirrer at 300 rotations per minute (rpm) for 24 h to denature any proteins; (ii) digestion in 50 mL of 30 wt% H₂O₂ at 40 °C for 48 h, while being stirred with a magnetic stirrer at 300 rpm, to oxidize organic matter (OM); (iii) filtration on a metallic filter (\O 90 mm, 10 μm); and (iv) resuspension and densimetric separation in a NaI solution ($\rho \geq 1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) in a separating funnel. The supernatant was then recovered for microlitter analysis by filtering it on the metallic filters previously used. Digestion was conducted at temperatures ≤ 40 °C to prevent thermal degradation of the MPs (Treilles et al., 2020). MFs were counted manually under a stereomicroscope (Leica MZ12) coupled with image analysis software (Histolab) while MPs were counted using μFTIR imaging.

Several criteria based on the colour and shape of the MFs were considered and then used in the identification of MFs (Dris et al., 2015). The size detection limit of this method was 100 μm .

Once the MFs were counted, each metallic filter was plunged into a crystallizer with 20 mL of filtered water and the particles were remobilized using an ultrasonic bath for 30 s. The filtered water was then poured into a 100 mL glass bottle. This resuspension step was repeated thrice. The metallic filter was then rinsed for a final time with 40 mL of filtered water.

The glass bottle was then covered and strongly agitated for 1 min to homogenise its contents. Depending on the clogging, a certain volume (2.5–20 mL or 2.5–20 %) was filtered onto a

Whatman® anodisc inorganic filter membrane (porosity: 0.2 µm, Ø 25 mm with a filtration surface of Ø 14 mm).

The last sample from May 2019 was counted and analysed differently from other samples as an important quantity of suspended materials were collected therein. After treatment, a sub-sample of 10% of its initial mass was filtered on a metallic filter and subjected to the same analytical steps as the other samples.

Anodisc filters were analysed via µFTIR with a Thermo Scientific Nicolet™ iN10 infrared microscope in transmission mode. The detector used was a Thermo Scientific® MCT/A cooled imaging detector (with a spectral range of 4000–1200 cm⁻¹ and automatic baseline correction to prevent interference with the anodisc filter).

Once the spectral background was defined, µFTIR analyses were processed as follows:

- Using the mapping analyzing mode with one scan, all particles of three 6x6 mm infrared maps were analyzed, which correspond to 70% of the filtration surface.
- Maps acquired were corrected using an atmospheric suppression.
- Maps were analysed using the MP analysis software siMPle, which was developed at Aalborg University, Denmark, and the Alfred Wegener Institute, Germany (Liu et al., 2019).

The size detection limit of this method was 25 µm. Each spectrum was checked, after the analysis was complete, to prevent errors. Particular attention was paid to PE spectra, as other studies (Witzig et al., 2020) have noted false positive particle detection. The analysis software siMPle allows the assessment of the number, mass, and volume of MPs; this is explained in Kirstein et al. (2021). MP concentrations were extrapolated to the initial sampling volumes. As the number of samples was small, non-parametric statistics were used in the analysis of the results.

2.4.3. Results

2.4.3.1. Variability of analyses using Fourier transform infrared spectroscopy coupled with microscopy (μ FTIR)

The variability of the analytical methods used for analysing MPs has not generally been investigated in previous studies. Therefore, we decided to assess the variability of the μ FTIR method used in this study. To do this, the same sample was resuspended several times at the various resuspension percentages given below (in %_R):

- in triplicate at 2.5%_R;
- in triplicate at 5%_R;
- in triplicate at 10%_R;
- Once at 20%_R.

The results, which are shown in Figure 23, enabled the assessment of the variability using the resuspension percentage. The variation between the first and third quartiles for 2.5%_R, 5%_R, and 10%_R were 121%, 81%, and 15%, respectively. The variability decreased when the resuspension percentage increased. A variation of 48% was observed between the median concentration with 10 %_R and the reported concentration with 20%_R. More details are given in the supplementary data (Annex 12 and Annex 13).

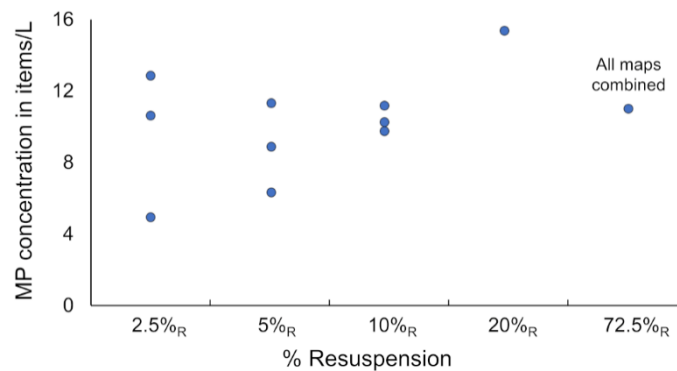


Figure 23: Microplastic (MP) concentrations estimated in items/L in different resuspension percentages (%_R) for the same stormwater sample

2.4.3.2. Anthropogenic microfibers in stormwater

Anthropogenic MF concentrations estimated via counting are shown in Figure 24. The sampling volumes and number of MFs in each sample are given in Annex 14. The analytical blanks contained 26 fiber MFs with an interquartile range of 5 MFs (N = 6). The contamination is shown in Figure 24.

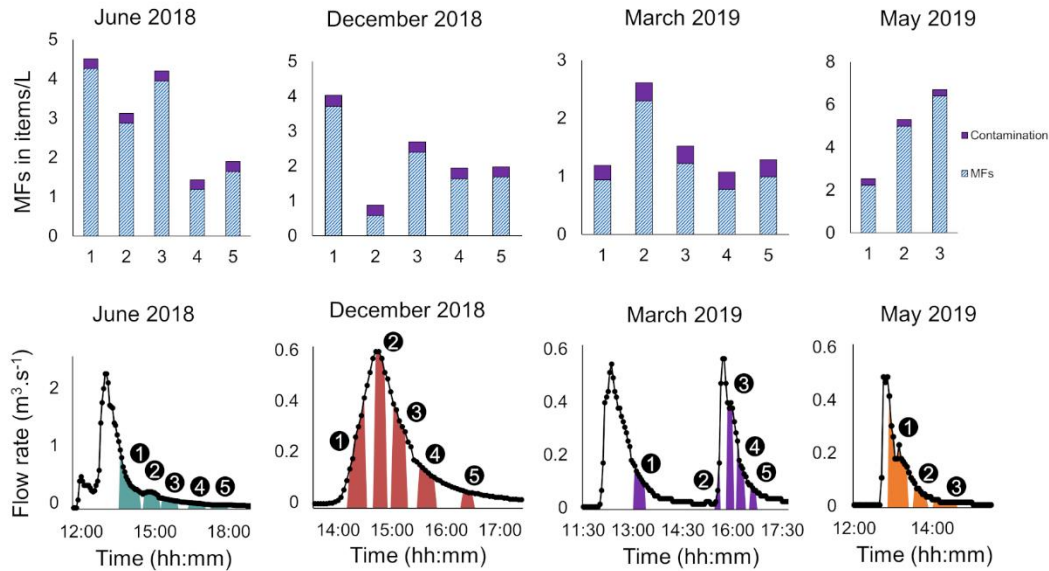


Figure 24. Hydrographs for each rain event studied showing microfiber (MF) concentrations in items/L

When all samples were combined, the mean MF concentration was 2.5 ± 1.3 MFs/L (mean \pm standard deviation) with a median value of 1.9 MFs/L and an interquartile range of 2.3 MFs/L (N = 18). The highest concentration was observed during the last campaign (May 2019). The size distribution of particles in each sample and the mean length of all MFs found in samples from each rain event are shown in Figure 25.

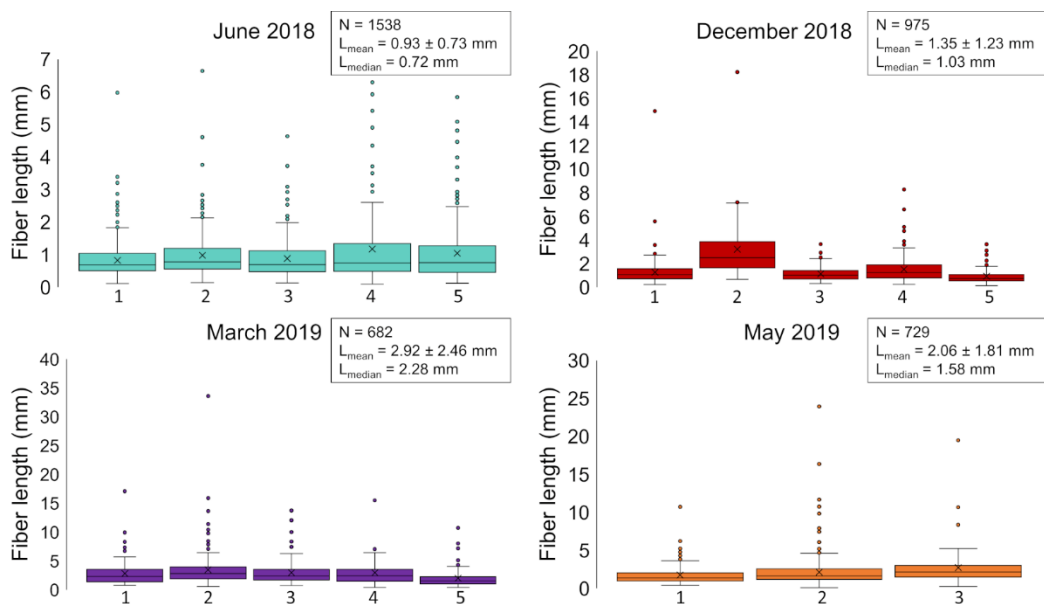


Figure 25. Size distribution of particles in each sample and each rain event; N = total number of fibers found in each sampling campaign; L_{mean} = mean length of all fibers \pm standard deviation, L_{median} = median length of all fibers

For all campaigns, the mean fiber length ranged between 0.93–2.92 mm; the median values were always lower than these, ranging between 0.72–2.28 as a reflection of the significant presence of fibers > 5 mm and the large number of fibers present that were <1 mm. Among all the fibers counted, the maximum size found was 33.6 mm while the minimum size was 94 μm .

2.4.3.3. Microplastics in stormwater

The analytical blanks show a variable contamination of 13 MPs with an interquartile range of 28 MPs (N = 6); this was negligible for almost all samples, with the exception of the last campaign (May 2019) (Figure 26).

Figure 26 presents the concentration of MP in items/L and the hydrographs of each rain event. The concentrations ranged from 3–129 items/L (min–max) with a median of 29 items/L and an interquartile range of 36 items/L (N = 18).

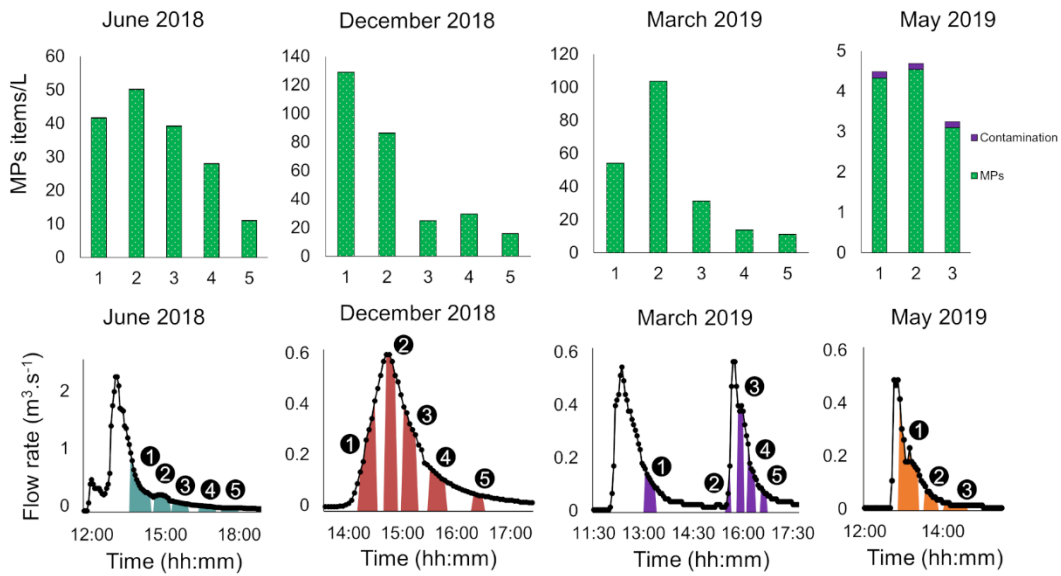


Figure 26. Hydrographs for each rain event studied showing the concentration of microplastics (MPs) in items/L

The major dimension (length) of all MPs identified for each sample using μ FTIR are presented in Figure 27. In these boxplots, the mean values of the major dimensions are higher than median values due to the sizes of the largest MPs observed. Largest particles were found in December 2018 and March 2019 campaigns while the smallest MPs particles were found in May 2019 campaign.

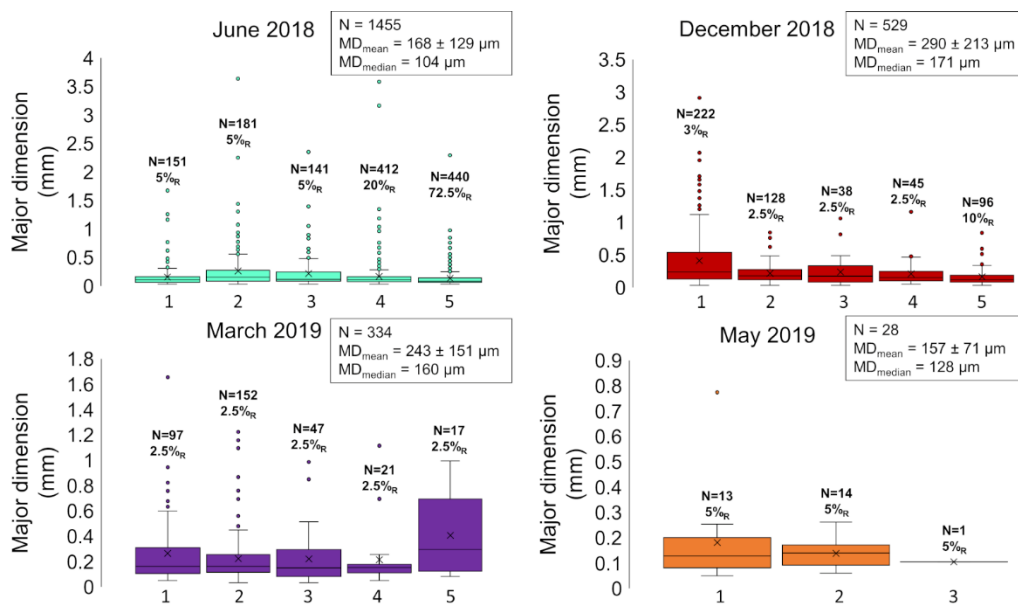


Figure 27. Boxplots of the major MP dimensions found in each sample and during each sampling campaign. MD_{mean} = mean major dimension ± standard deviation; MD_{median} = median major dimension for a campaign; %_R: resuspension percentage; N: Number of MPs found for a given resuspension volume.

Figure 28 shows the proportion of each polymer type, with polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polystyrene (PS) corresponding to the predominant polymers. Only a few MPs were found in May 2019, which explains the distribution observed during this campaign.

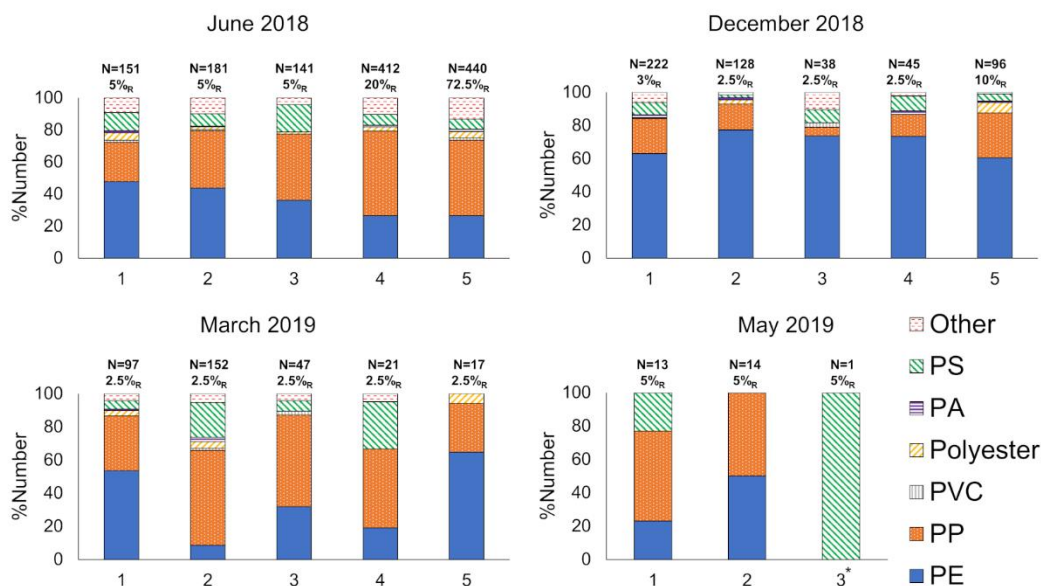


Figure 28. Percentage of polymers in each sample. N: Number of microplastics (MP) particles found for a given resuspension volume; %_R: resuspension percentage. PE: polyethylene; PP: polypropylene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide; PS: polystyrene. Only 10% of the initial mass was used in the sample marked *.

2.4.4. Discussion

2.4.4.1. Anthropogenic microfibers in stormwater

No correlation was found between the MF concentration and mean flow rate for each sampling period (Annex 15); the results do not even present a particular pattern depending on the latter. MF concentrations ranged between 0.6–6.4 MFs/L (min-max values) among the different samples and rain events (Figure 24). These concentrations were lower than those reported by Dris et al. 2018, who found a concentration of 24–60 fibers/L in runoff; however, Dris et al. (2018) used raw water samples that were expected to have a higher MP concentration than pre-filtered samples.

In terms of size, the median length of the particles found was > 0.72 mm for all campaigns (Figure 25). Our results suggest a significant presence of relatively long fibers in stormwater. Sutton et al. (2016) showed that 53% of the fibers sampled in urban waters from San Francisco Bay were sized 0.355–0.999 mm; this corresponds approximately to our results according to the median values we

obtained. Given this size distribution, the fibers we analysed do not appear to have originated from atmospheric deposition, given that they are predominantly small in size at $< 600 \mu\text{m}$ (Allen et al., 2019; Cai et al., 2017; Dris et al., 2016). The fibers found could have come primarily from the wear and tear of textile products.

2.4.4.2. Microplastics in stormwater

We observed MP concentrations that ranged between 3–129 items/L (min–max values) with a median of 29 items/L and an interquartile range of 36 items/L; these are the same order of magnitude as previous studies (Järnskog et al., 2020; Olesen et al., 2019; Piñon-Colin and al., 2020). A comparison between the concentrations and hydrographs in Figure 26 reveals the global trends for these results. The highest concentrations were observed in December 2018 and March 2019. During these two campaigns, the concentration peaks could be linked to the increase in flow rate. The MP concentrations just before the flow rate reached its peak were six times higher than the concentration reported at the end of the rain event (Figure 26). MP behaviour could be comparable to that of suspended material during flood events (Tockner et al., 1999). However, the MP concentrations decreased after the peak in the flow rate. More data should be collected to confirm these trends. The rain event in May 2019 was the shortest and had the lowest MP concentrations. We infer that MP remobilization occurs during rain events that are sufficiently intense ($>2.5 \text{ mm/h}$ and longer than 2h). For example, if MPs becoming remobilized once the flow rate reaches a certain threshold could explain the low concentrations found during this sampling campaign. However, this variation was not present for the MFs. MFs and MPs may thus have different accumulation dynamics in environmental matrices.

A total of 2,346 particles overall were identified as MPs. The mean major dimension for MPs found in stormwater was $207 \mu\text{m}$ with a standard deviation of $273 \mu\text{m}$; this shows a high variability. The median value was $115 \mu\text{m}$, with 80% of the particles being less than $255 \mu\text{m}$ long. This repartition shows the importance of utilising sampling devices with mesh sizes less than $300 \mu\text{m}$. Despite pre-filtration with an $80 \mu\text{m}$ mesh net, 20% of the particles were smaller than $75 \mu\text{m}$, which can be explained by clogging. Large particles ($>1 \text{ mm}$) were also observed in these samples. The largest MPs were found in the sample from December 2018, among the four studied rain events, whereas those

from June 2018 and May 2019 contained the smallest MPs (Figure 27). However, these present no clear trends in terms of the impact of stormwater flow rate on size of MP found.

In all samples, PE, PP, and PS generally made up more than 85% of the polymers found. These polymers are the most common and lightest synthetic polymers. Other polymers are observed occasionally.

The mass discharge of MPs in stormwater was estimated at 56 $\mu\text{g/L}$ with an interquartile range of 194 $\mu\text{g/L}$ ($N = 18$). The interquartile range of this discharge reflects the high variability in this estimation. These estimates are approximate and provide information on the order of magnitude of the MP concentrations. However, when compared with the data in the literature, the mass concentrations found were significant. In stormwater retention ponds in Denmark, Liu et al., (2019) found a median mass concentration of 0.231 $\mu\text{g/L}$; our estimates are two orders of magnitude higher than this study. That can possibly be explained by two factors. The first is the quality of the stormwater, since the sampling site is in the vicinity of a densely populated suburban catchment, a poor stormwater quality is expected and the second is the difference in the dynamics of stormwater retention ponds (in which sedimentation can occur) and stormwater runoff (which may transport more MPs).

Macroplastic concentration was measured at 31 $\mu\text{g/L}$ with an interquartile range of 22 $\mu\text{g/L}$ ($N = 15$) at the same sampling site in a previous study (Treilles et al., 2021b). For this sampling site, MPs mass concentrations are of the same order of magnitude than macroplastics. This is unexpected but can be explained by three parameters: (i) the small size of the MPs, which facilitates their transport; (ii) the abundance of MPs in urban environments; and (iii) waste management systems being made to reduce visible plastic and macrowaste such as macroplastics. In terms of MPs, there is no method that screens these particles in stormwater, which could thus contain a high concentration –in terms of numbers and mass–of MPs.

2.4.5. Conclusion

This study provides new data regarding microlitter pollution in stormwater in a suburban area. The concentration of MFs in the stormwater ranged from 0.6–6.4 MFs/L, whereas that of MPs ranged from 3–129 items/L. In all sampling campaigns, the median MF sizes were always > 0.72 mm and characterised by the presence of long fibers (those > 5 mm). These fibers are most likely caused by the degradation of larger objects. The concentration of MPs varied with the stormwater flow rate; higher concentrations corresponded to samples collected immediately before the latter peaked. Furthermore, the behaviour of MPs may be similar to the dynamics of suspended materials during rain events. In terms of their sizes, MPs in stormwater had a median major dimension of 115 μm and 80% of all the MPs found were smaller than 255 μm . For almost all samples, more than 85% of all the polymers found were PE, PP, and PS. When compared with a previous study, the median concentrations of MP were surprisingly of the same order of magnitude than those of macroplastics: the values were 56 $\mu\text{g/L}$ with an interquartile range 194 $\mu\text{g/L}$ for MPs and 31 $\mu\text{g/L}$ with an interquartile range of 22 $\mu\text{g/L}$ for macroplastics. However, this may have been because MPs may be easily transported in urban areas. Additional studies should be performed on microlitter in stormwater in other urban catchments for comparison with these results as this could help form an estimate of the MP mass fluxes in the environment.

2.4.6. Acknowledgements

We would like to thank the Urban Pollutants Observatory (OPUR) project for its support as well as OSU-Efluve.

2.5. Conclusion

L'ensemble de ces travaux a permis l'acquisition de nouvelles données tant sur les macro que sur les microplastiques dans les eaux pluviales. Les plastiques sont les déchets les plus fréquents parmi tous les déchets anthropiques que l'on peut retrouver dans les eaux pluviales. Les plastiques représentent en moyenne plus de 60% du nombre des déchets anthropiques et plus de 50% de leur masse. La concentration moyenne des macroplastiques dans l'eau pluviale varie entre 7 et 134 $\mu\text{g/L}$. Cette valeur correspond à un bassin versant doté de services de nettoyage et de systèmes d'assainissement importants, avec une densité de population moyennement dense. Si cette valeur est extrapolée au Grand Paris en supposant que la dynamique d'accumulation des déchets de Sucy-en-Brie est équivalente, le flux de déchets plastiques rejetés par an dans les eaux pluviales serait compris entre 22 à 167 tonnes dont 8 à 33 tonnes qui se déversent directement dans la Seine sans traitement. Ces chiffres relativement bas, montrent l'importance des systèmes de nettoyages des espaces urbains et de gestion des déchets. Ces estimations sont en accord avec les chiffres de Tramoy et al., 2019b.

La concentration en microplastiques dans les eaux pluviales varie entre 3 et 129 items/L. Les concentrations en microplastiques sont maximales juste avant le pic de débit des eaux pluviales. Cela n'est pas vérifié pour les fibres anthropiques. Les fibres semblent en effet avoir un comportement différent des autres formes de particules car leur concentration ne semble pas dépendre du débit. Le PE, PP, ou PS constituent 85% des MPs retrouvés dans les échantillons. Pour ce même site d'étude, les concentrations massiques de microplastiques (avec une médiane de 56 $\mu\text{g/L}$ avec un écart interquartile de 194 $\mu\text{g/L}$) sont du même ordre de grandeur que les concentrations massiques en macroplastiques (avec une médiane de 31 avec un écart interquartile de 22 $\mu\text{g/L}$). Cette concentration massique en microplastiques, très élevée mais aussi très variable, indiquerait que le transport des microplastiques pourrait être facilité dans les eaux pluviales contrairement aux macroplastiques. Il est néanmoins nécessaire de rappeler que cette comparaison s'est faite sur un seul site d'étude et que davantage de données devraient être récoltées pour étudier la variabilité de ces concentrations entre différentes régions.

Chapitre III : Microplastiques et fibres anthropiques dans les eaux de la Seine

Chapitre III : Microplastiques et fibres anthropiques dans les eaux de la Seine

3.1. Introduction

Comme expliqué dans le chapitre précédent, le milieu urbain constitue une source importante de débris plastiques et fibres anthropiques. Cependant, il existe aujourd'hui peu de données concernant le transport de ces débris du milieu urbain vers le milieu récepteur et notamment dans les eaux de surface. L'influence du gradient d'urbanisation sur les concentrations en microplastiques et fibres anthropiques est encore peu étudiée. Par ailleurs, l'évaluation des concentrations en microplastiques et fibres néglige généralement les conditions hydrodynamiques du milieu récepteur. Les événements transitoires majeurs tels que les crues pourraient fortement impacter le transport des débris plastiques (Roebroek et al., 2021).

Au regard des objectifs de ce travail de thèse sur l'axe fluvial de la Seine, l'état de l'art sur la contamination des eaux continentales par les microplastiques a été mené selon trois questions essentielles dans la compréhension de cette pollution :

- Quelle est l'influence des conditions hydrodynamiques des eaux continentales sur la distribution des microplastiques ?
- Quels impacts peuvent avoir des événements majeurs tels que les crues sur les concentrations et les flux de microplastiques ?
- Existe-t-il une corrélation entre le gradient d'urbanisation et les concentrations en microplastiques ?

Des éléments bibliographiques issus de différents bassins versants ont été comparés pour tenter de répondre à ces différentes questions.

3.2. Synthèse bibliographique

3.2.1. Etude des microplastiques dans les eaux continentales

Nous avons sélectionné douze études qui ont tenté d'estimer l'impact des différences de débits entre les périodes de basses et de hautes eaux, l'influence du ruissellement sur les concentrations en microplastiques et fibres dans les eaux de rivières ainsi que l'effet du gradient d'urbanisation (Tableau 14). L'étude de Wagner et al., 2019 fait exception car elle étudie à la fois les concentrations en macro et microplastiques.

3.2.1.1. Influence des variations de débit entre les périodes de basses et hautes eaux

Il n'existe pas à ce jour de consensus sur l'impact des variations de débit entre les périodes de basses eaux et de hautes eaux ainsi que sur l'influence du ruissellement sur les concentrations en microplastiques dans les eaux continentales. En effet, diverses conclusions sont présentées (Tableau 15). D'une part, un premier groupe de publications observe des concentrations plus importantes en période de basses eaux par rapport aux périodes de hautes eaux (de Carvalho et al., 2021; Rodrigues et al., 2018; Watkins et al., 2019). Cette diminution de concentration en période de hautes eaux est interprétée comme un effet de dilution lié à l'augmentation du volume d'eau présent dans les rivières. De plus, ces études se sont principalement basées sur des échantillons collectés à la surface des rivières et non dans la colonne d'eau. Une diminution de la hauteur d'eau pourrait impliquer une augmentation de la concentration des microplastiques en surface (de Carvalho et al., 2021). D'autre part, un second groupe de publications n'observe pas de différences significatives entre les périodes de basses et hautes eaux (Schmidt et al., 2018; Wagner et al., 2019). D'après ces travaux, d'autres facteurs viendraient influencer les concentrations en microplastiques. Schmidt et al., 2018 observent que les précipitations en période de temps sec provoquent une augmentation importante (> 500% de variation) des rejets de microplastiques et parlent d'un effet de chasse d'eau (traduit de « flushing effect »). Kataoka et al., 2019, qui ont effectué 62 campagnes sur 29 rivières du Japon, observent aussi une augmentation de la concentration en microplastiques lors d'évènements pluvieux importants, sans que celle-ci soit statistiquement significative (Tableau 15). D'après Wagner et al.,

2019, les concentrations en microplastiques dépendent davantage du milieu traversé par le fleuve (voir § 3.2.1.2.).

Certaines études ont évalué uniquement l'impact du ruissellement sur les rejets de microplastiques lors de précipitations pendant la période de basses eaux (Hitchcock, 2020; Wong et al., 2020). Pour un même site en période de basses eaux, Hitchcock, 2020 observe une augmentation de 4250% de la concentration en microplastiques dans un milieu estuarien 12 h après un évènement pluvieux important (53 mm). Cet évènement a eu lieu lors des marées basses ce qui a impliqué un transfert facilité des microplastiques. Il est important de noter que le milieu estuarien est très particulier et est difficilement comparable au fonctionnement hydrologique des rivières. Wong et al., 2020 observent une corrélation positive entre les concentrations en microplastiques et les précipitations. L'augmentation de ces concentrations est interprétée comme étant liée à une augmentation des apports en microplastiques lors des évènements pluvieux. Cette augmentation peut être liée à : (i) l'augmentation de la remise en suspension des sédiments au sein du lit mineur, (ii) le lessivage des sols et des surfaces urbaines, (iii) le dysfonctionnement des filières d'assainissement et des rejets par les déversoirs d'orage. Par ailleurs, de Carvalho et al., 2021 n'observent pas d'impact significatif des précipitations. La comparaison de ces différents travaux n'est pas toujours simple du fait du manque de normalisation des méthodes utilisées. En effet, les seuils de coupure et les méthodes d'analyse ne sont pas identiques (Tableau 14).

D'un point de vue global sur les variations de concentrations, ces différents travaux évoquent deux effets antagonistes liés aux précipitations et aux variations de débits. D'une part, les concentrations en microplastiques pourraient augmenter ponctuellement après des évènements pluvieux du fait des apports associés en déchets plastiques. Cependant une augmentation du débit pourrait aussi avoir pour conséquence de diluer ces apports. Ces deux effets pourraient potentiellement se compenser l'un et l'autre et faire varier les conclusions en fonction du site d'étude et du moment de l'échantillonnage. Ceci expliquerait les variations observées entre ces différents travaux. Il est alors possible que les concentrations en microplastiques soient maximales quand un évènement pluvieux important a lieu lors d'une période de temps sec, pendant laquelle l'effet de dilution serait faible par rapport aux apports liés aux précipitations. Kataoka et al., 2019 suggèrent d'autres pistes de raisonnement. D'après ces travaux, il n'existe pas de relation simple entre les précipitations, les débits ou les

concentrations en microplastiques mais observent une corrélation statistiquement significative entre la demande biochimique en oxygène et la concentration en microplastiques.

3.2.1.2. Influence du gradient d'urbanisation et de la zone d'étude

Sur les différents travaux présentés (Tableau 16), il ressort une tendance globale : la plupart de ces travaux observent des concentrations en microplastiques plus importantes dans les zones urbanisées, densément peuplées et en aval des bassins versants étudiés (de Carvalho et al., 2021; Kataoka et al., 2019; Mani et al., 2015; Mani and Burkhardt-Holm, 2020; Mao et al., 2020; Schmidt et al., 2018; Wagner et al., 2019; Wu et al., 2020). Kataoka et al., 2019 et de Carvalho et al., 2021 observent une augmentation de concentrations en microplastiques avec l'augmentation du gradient d'urbanisation. Plusieurs de ces études considèrent que l'augmentation de ces concentrations est liée à l'augmentation de la densité de population en milieu urbain (Kataoka et al., 2019; Wu et al., 2020). D'après Wagner et al., 2019, les concentrations en microplastiques seraient globalement constantes en milieu rural mais augmenteraient linéairement en milieu urbain du fait de l'augmentation des rejets par les eaux urbaines. Cependant, Rodrigues et al., 2018 observent une concentration plus importante sur l'amont du bassin versant étudié. Cette observation est probablement liée à une particularité de la zone d'étude car l'amont de ce bassin est densément peuplé contrairement aux zones d'échantillonnage en aval. Toutefois, Wong et al., 2020 concluent qu'il n'existe pas de corrélation entre la densité de population et la concentration en microplastiques pour leur zone d'étude. Ainsi des variations entre différentes zones d'étude ne sont pas à exclure. Les autres travaux étudiés n'ont pas considéré les différences amont et aval au sein d'un bassin versant (Tableau 16).

Si nous examinons plus attentivement les concentrations en nombre estimées de microplastiques, nous observons des variations de cinq ordres de grandeur entre le minimum (0,0005 MPs/L) et le maximum (95,8 MPs/L), en fonction de la zone d'étude (Tableau 14). Les concentrations en masse ne sont pas toujours estimées. Lorsque cela est le cas, nous observons une différence de cinq ordres de grandeur entre le minimum (minimum non nulle de 0,001 µg/L) et le maximum (152 µg/L) (Tableau 14). Bien que cela ne soit pas toujours précisé, les fibres ne constituent pas forcément la forme majoritaire retrouvée dans ces différents échantillons. Pour les publications qui l'ont estimé, les polymères majoritaires sont le PE, le PP et le PS. Schmidt et al., 2018 ont observé que la

distribution de taille et de type de polymères était similaire de l'amont à l'aval et que les précipitations et l'augmentation du ruissellement sur des zones imperméabilisées ou non imperméabilisées n'impactent pas cette répartition.

Tableau 14 : Tableau de synthèse des publications qui ont étudié la variation de concentration des microplastiques et fibres anthropiques dans les eaux de rivière en fonction des conditions hydrodynamiques et des précipitations ; **1** (Mani et al., 2015) ; **2** (Rodrigues et al., 2018); **3** (Schmidt et al., 2018) ; **4*** (Wagner et al., 2019) *considèrent à la fois les macro et les microplastiques ; **5** (Kataoka et al., 2019); **6** (Watkins et al., 2019) ; **7** (Hitchcock, 2020) ; **8** (Wu et al., 2020) ; **9** (Wong et al., 2020) ; **10** (Mani and Burkhardt-Holm, 2020) ; **11** (Mao et al., 2020) ; **12** (de Carvalho et al., 2021)

| N° | Lieu d'étude | Débit (m3/s) | Seuil de coupure | Méthode | Concentration en MPs/L (min-max) | Concentration en µg/L (min-max) | Forme et polymères majoritaires |
|----|--------------|--------------|------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|--|
| 1 | Allemagne | 100-1000 | 300 µm | Visuelle - IRTF | 0,017 (moyenne) ou 892 777 particules/km ² | - | Sphères et fragments ; PMMA, PS PP |
| 2 | Portugal | 2 (moyenne) | 55 µm | Visuelle - IRTF/ATR | 0,058-1,265 | 5-51,7 | Mousses ; PE, PP, PS, PET |
| 3 | Allemagne | 1,37-23 | 63 µm | Analyse hyperspectral | 0,01-95,8 | - | Pas de données sur la forme ; PE, PP, PS |
| 4* | Allemagne | 0,46-1,94 | 500 µm-10 cm | Visuelle - Raman | 56 (médiane) | 0,25 (médiane) | Pas de données sur la forme ; PE, PP, PS |
| 5 | Japon | - | 75 µm | Visuelle - IRTF | 0-0,012 | 0-3,2 | Pas de données sur la forme ; PE, PP, PS |
| 6 | États-Unis | 0,17-7,6 | 300 µm | Visuelle - Raman | 0,0005-0,0018 | - | Fibres |
| 7 | Australie | - | 50 µm | Visuelle - Rouge de Nile - Raman | 0,4-17,383 | - | Pas de données |
| 8 | Chine | - | 100 µm | IRTF - MEB | 3,5-25,5 | - | Fragments ; PE, PP, PS |

| | | | | | | | |
|----|-----------|----------|--------|------------------------|---------------|-----------|---|
| 9 | Taiwan | - | 300 µm | Visuelle - IRTF | 0,0025-0,0837 | 0,001-152 | Fragments (sans prise en compte des fibres) ; PE, PP, PS |
| 10 | Allemagne | 100-1000 | 300 µm | Visuelle - IRTF | 0,04-9,97 | - | Fragments ; PE, PP, PS |
| 11 | Chine | - | 64 µm | Rouge de Nile - MEB | 0,007-0,017 | - | Fragments et mousses ; PP, PE, PS |
| 12 | France | 630 | 500 µm | Visuelle - IRTF/ATR | 0-0,003 | - | Pas de données sur la forme ; PE, PS, PP |

Tableau 15 : Influence des précipitations et différences de concentrations pour les périodes de basses et hautes eaux ; C : concentration

| N° | C(basses eaux) en MPs/L (min-max) | C(hautes eaux) en MPs/L (min-max) | Influence des précipitations | Conclusion différence basses eaux et hautes eaux |
|----|--|---|--|---|
| 1 | Pas de distinction entre hautes et basses eaux : moyenne de 0,017 MPs/L | | Pas d'évaluation des effets | Pas de distinction entre hautes et basses eaux mais observent des concentrations plus faibles quand le débit diminue |
| 2 | 0,071–1,265 MPs/L et 5,8–51,7 µg/L | 0,058–0,193 MPs/L et 5-8,3 µg/L | Malgré des pluies plus importantes en mars, les concentrations sont plus importantes en octobre | C(basses eaux) > C(hautes eaux) |
| 3 | 0-11,6 | Sans précipitations : 0,1-14,2 ; Avec précipitations : 0,7-95,8 | Les concentrations ne diffèrent pas significativement entre basses et hautes eaux sans précipitations. En période de temps sec, les précipitations augmentent à court terme les concentrations ("flushing effect") | Pas de différence significative entre basses eaux et hautes eaux |
| 4* | Milieu rural : 20-100 MPs/L et 0,001-1 µg/L ; Milieu urbain : 4-20 MPs/L et 0,06-0,1 µg/L | Milieu rural : 20-100 MPs/L et 0,01-0,2 µg/L; Milieu urbain : 20-200 MPs/L et 0,02-1 µg/L | Pour le milieu urbain, il existe une corrélation entre les concentrations et les débits. Ce n'est pas le cas pour le milieu rural. | Pas de différence significative entre basses eaux et hautes eaux mais influence du type de milieu traversé par la rivière |
| 5 | - | - | Les concentrations augmentent lors d'événements pluvieux majeurs | Pas de distinction claire entre basses et hautes eaux |
| 6 | 0,0005-0,003 | 0,0002-0,0013 | Les concentrations ont été mesurées à la suite de précipitations | C(basses eaux) > C(hautes eaux) (différence statistiquement significative) |

| | | | | |
|----|--|----------|---|---|
| 7 | Pas d'évaluation de la différence entre hautes et basses eaux mais évaluation de l'impact des précipitations pendant la période de basses eaux | | Forte influence des précipitations en période de basses eaux, avec une nette augmentation de la concentration (de 0,4 à 17,4 MPs/L) | Evaluation faite uniquement sur la période de basses eaux et en milieu estuarien |
| 8 | 4-25,5 | 3,5-10,5 | Les précipitations provoquent une dilution des microplastiques | C(basses eaux) > C(hautes eaux) |
| 9 | Evaluation sur une période de basses eaux de l'influence des précipitations | | Il existe une corrélation positive entre les précipitations et les concentrations en MPs | Evaluation faite uniquement sur la période de basses eaux |
| 10 | Pas de distinction entre hautes et basses eaux : <0,001-0,006 | | Pas de tendances claires | Pas de relation claire entre variation de débit et concentrations, à l'exception de certains sites pour lesquels il existe une corrélation négative entre la concentration en MPs et le débit |
| 11 | Pas de distinction entre hautes et basses eaux : 0,013-0,36 | | Pas d'évaluation des effets | Pas d'évaluation des effets |
| 12 | 0,001 | <0,001 | Pas d'effets significativement importants des précipitations | Les concentrations sont significativement supérieures en période de basses eaux |

Tableau 16 : Influence des zones d'étude et différences de concentrations entre l'amont et l'aval du bassin versant étudié ; C : concentration

| N° | Lieu d'étude | Sites échantillonnés | C(amont) en MPs/L (min-max) | C(aval) en MPs/L (min-max) | Conclusion Amont-Aval |
|----|--------------|---|--|--|---|
| 1 | Allemagne | 11 sites : 31 échantillons collectés le long du Rhin | < 0,005 | 0,005-0,02 | Concentrations plus importantes au niveau des zones urbanisées en aval |
| 2 | Portugal | 3 sites : site amont densément peuplé, site intermédiaire et site aval moins densément peuplé (distance de 5 à 15 km entre chaque site) | 0,100-1,265 MPs/L et 5,8-51,7 µg/L | 0,071-0,09 MPs/L et 6-7 µg/L | C(amont) > C(aval) |
| 3 | Allemagne | 10 sites tous situés dans une zone urbaine traversant Berlin (5 à 15 km de distance entre chaque site) | Sans précipitation : 0-6,3 ; Avec précipitations : 3,0-17,0 | Sans précipitation : 0,4-14,2 ; Avec précipitations : 3,0-95,8 | C(aval) > C(amont), Pas de différence de taille, de polymère entre amont et aval |
| 4* | Allemagne | 2 sites : un site rural en amont et un site urbain en aval. | 20-100 MPs/L et 0,001-1 µg/L | 4-200 MPs/L et 0,02-1 µg/L | C(aval) > C(amont) |
| 5 | Japon | 36 sites pour 29 rivières, distinction entre zones peu urbanisées en amont et zones urbanisées généralement en aval | $7,22 \times 10^{-5}$ - $3,6 \times 10^{-4}$ MPs/L et $7,22 \cdot 10^{-4}$ - $8,38 \cdot 10^{-2}$ µg/L | $2,34 \cdot 10^{-4}$ - $1,2 \cdot 10^{-2}$ MPs/L et $3,2 \cdot 10^{-2}$ - $3,2$ µg/L | C augmente avec le gradient d'urbanisation ; Concentrations plus fortes en milieu urbain en aval |
| 6 | États-Unis | 2 sites sans distinction de site amont ou aval | - | - | Pas de relation amont-aval clairement étudié |

| | | | | | |
|----|-----------|---|---|-------------|--|
| 7 | Australie | 2 sites dans la zone estuarienne, site A en amont du site B mais distants de seulement 2 km, zone urbanisée | Pas de distinction entre différents points amonts et avals (2 sites d'échantillonnage très proches) mais le point le plus en amont présente des concentrations plus importantes | | Pas de relation amont-aval clairement étudié |
| 8 | Chine | 17 sites de l'amont à l'aval d'une rivière urbanisée | 1-9 | 2-25 | Les sites avals industrialisés présentent des concentrations plus importantes que les sites ruraux en amont |
| 9 | Taiwan | 4 sites correspondant à des confluences de rivières. Les sites sont proches (Dans un rayon de 10 km) | Pas de distinction entre différents points amonts et avals (4 sites d'échantillonnage très proches) | | Pas de lien entre densité de population et les concentrations en microplastiques |
| 10 | Allemagne | 4 campagnes avec 15 échantillons par campagne le long du Rhin | < 0,001 | 0,001-0,006 | Les concentrations sont significativement supérieures au niveau des zones urbanisés en aval |
| 11 | Chine | 18 sites échantillonnés de l'amont vers l'aval de la rivière Yulin | 0,014 | 0,01 | Les concentrations dans la zone amont urbanisée sont plus importantes que la zone en aval moins urbanisée. Les concentrations augmentent à nouveau dans l'estuaire |
| 12 | France | 14 sites échantillonnés le long de la Garonne | < 0,001 | 0,002-0,003 | La concentration en microplastiques augmente significativement avec le gradient d'urbanisation |

3.2.1.3. Influence des crues

L'effet des précipitations sur la répartition des microplastiques ne s'arrête pas aux évènements ponctuels. Les évènements transitoires ne sont pas suffisamment pris en compte dans l'estimation des concentrations et des flux de microplastiques et fibres. En particulier, les évènements majeurs tels que les crues rejettent une quantité importante de microplastiques mais aussi de macroplastiques des rivières vers l'océan (Roebroek et al., 2021; Tramoy et al., 2020a). Les données disponibles sur les microplastiques et fibres dans les rivières lors de crues sont pratiquement inexistantes. La plupart des travaux qui ont étudié les crues se sont focalisés sur l'étude des sédiments. Ces travaux apportent des informations importantes sur l'effet des crues sur la répartition des microplastiques et fibres. Les sédiments constituent des zones d'accumulation importantes de microplastiques (Browne et al., 2011; Hurley et al., 2018). Hurley et al., 2018 ont observé des diminutions de 70% de la concentration en microplastiques dans les sédiments à la suite d'une crue. Cette diminution significative est interprétée comme une remobilisation importante des microplastiques stockés initialement dans les sédiments. Veerasingam et al., 2016 ont observé une augmentation importante de la concentration en microplastiques dans les sédiments de plage à la suite d'une crue. Cette augmentation de concentration serait liée à une remobilisation de microplastiques stockés dans les sédiments à l'amont.

3.2.2. Conclusion de la synthèse bibliographique

L'ensemble de la synthèse bibliographique révèle différentes limites de connaissances sur l'estimation des microplastiques dans les eaux de rivières. La majeure partie des publications qui ont étudié les microplastiques dans les eaux de rivières présentent des résultats ponctuels, offrant uniquement des mesures instantanées de ces concentrations. Les travaux qui ont tenté d'estimer l'impact des précipitations ou des variations de débit sur les concentrations en microplastiques et des fibres anthropiques présentent différentes conclusions en fonction du site d'étude. Les précipitations pourraient avoir différents effets en fonction du milieu : (i) soit une augmentation des apports en microplastiques ce qui augmenterait la concentration globale en microplastiques, (ii) soit un effet de dilution qui réduirait la concentration en microplastiques. Plusieurs travaux observent des concentrations en microplastiques plus importantes sur les sites situés en aval de bassin versant

urbanisés et densément peuplés (Kataoka et al., 2019; Schmidt et al., 2018; Wagner et al., 2019; Wu et al., 2020). Des conclusions différentes sont parfois constatées en fonction de la zone d'étude.

Les crues pourraient jouer un rôle majeur dans le transfert de microplastiques et de macroplastiques. Il existe aujourd'hui très peu de travaux à ce sujet. Les crues sont susceptibles de remobiliser les microplastiques déposés dans les sédiments (Hurley et al., 2018; Veerasingam et al., 2016). Afin d'apporter de nouvelles connaissances, les concentrations en microplastiques de différents sites du bassin versant de la Seine ont été comparées : un site à 100 km en amont de l'agglomération parisienne et deux sites à 20 et 45 km en aval de celle-ci. Les concentrations de ces différents sites ont été étudiées dans des conditions hydrologiques extrêmes : en temps sec pendant laquelle les débits étaient particulièrement bas ($Q_{\text{Paris}} = 155 \text{ m}^3/\text{s}$) et pendant la crue de janvier-février 2018 ($Q_{\text{max Paris}} = 1710 \text{ m}^3/\text{s}$, avec des périodes de retour de $Q_{10} = 1650 \text{ m}^3/\text{s}$, $Q_{100} = 2400 \text{ m}^3/\text{s}$ pour la Seine). Les objectifs de ces travaux sont :

- D'étudier l'influence de la crue sur la concentration et la distribution de tailles des fibres anthropiques et des microplastiques ainsi que de comparer la nature des polymères présents ;
- D'étudier l'influence du gradient d'urbanisation sur ces concentrations ;
- Et enfin d'estimer les variations de flux de microplastiques entre ces deux périodes contrastées.

Ces travaux ont été valorisés dans une publication scientifique publié dans la revue *Science of the Total Environment*.

3.3. Microplastic and microfiber fluxes in the Seine River: Flood events versus dry periods

Robin Treilles^{1*}, Johnny Gasperi², Romain Tramoy¹, Rachid Dris¹, Anaïs Gallard¹, Chandirane Partibane¹, Bruno Tassin¹

¹ Leesu, Ecole des Ponts, Univ Paris Est Creteil, Marne-la-Vallee, France

² GERS-LEE Université Gustave Eiffel, IFSTTAR, F-44344 Bouguenais, France

*Corresponding author: robin.treilles@enpc.fr

Abstract

Studies on the influence of hydrodynamic conditions on anthropogenic microfiber (MF) and microplastic (MP) distributions in freshwater environments are sparse. In this study, we studied the influence of urbanisation gradient on the spatial variability of MFs and MPs. Temporal variability was also assessed by comparing the concentrations and fluxes of MFs and MPs under low flow conditions with those during the January-February 2018 flood event. For each period, Seine river water was collected upstream and downstream of Greater Paris and filtered through an 80 µm net at three different sampling sites. MFs and MPs were extracted using an H₂O₂ digestion protocol at 40°C, coupled with a NaI density separation. MFs were counted using a stereomicroscope, while MPs were analysed using micro-Fourier transform infrared spectroscopy coupled with siMPle analysis software. The highest concentrations of MFs and MPs were reported at the furthest downstream sites during both periods. However, high water flowrates and urbanisation gradient did not significantly impact MF and MP concentrations, sizes, or polymer distributions. The median MF and MP concentrations were 2.6 and 15.5 items/L and their interquartile ranges were 1.6 and 4.9 items/L (n=10), respectively, illustrating relatively stable concentrations in spite of the urbanisation gradient and variations in the flowrate. In contrast to the concentration, size, and polymer distribution characteristics, MP mass fluxes were strongly affected by river flow. MF and MP fluxes show increases in the number and mass of particles from upstream to downstream. The downstream site presents high MP mass fluxes, which range between 924 and 1675 tonnes/year. These results may indicate significant MP inputs from the Paris Megacity through wastewater treatment plant effluents and untreated stormwater. The

January-February 2018 flood event, which represented 14.5% of the year (in terms of time), contributed 40% of the yearly MP mass fluxes. Thus, flood events contribute strongly to MP fluxes.

KEYWORDS: microplastic, microfiber, plastic pollution, flood, hydrological conditions

3.3.1. Introduction

Microplastic, such as microfibers (MFs) and microplastics (MPs), represent a threat to marine (Cole et al., 2011; Gall and Thompson, 2015; Jamieson A. J. et al., 2019) and freshwater environments (Blettler et al., 2017). An increasing number of studies have investigated the transport of microplastic in freshwater environments. The development of microplastic analysis in environmental matrices such as surface waters (Horton et al., 2017) and sediments (Klein et al., 2015) has led to significant advances in assessing the concentration of these particles. However, very few studies have been conducted on the influence of hydrological conditions and urbanisation gradients on microplastic concentrations in rivers.

Several studies have observed higher concentrations of microplastic during low-flow periods than in high-flow conditions (de Carvalho et al., 2021; Rodrigues et al., 2018; Watkins et al., 2019; Wu et al., 2020). This difference in concentrations was attributed to a dilution effect. Other studies did not observe significant differences in microplastic concentrations between low and high-flow conditions (Schmidt et al., 2018; Wagner et al., 2019). According to these studies, other parameters may influence the microplastic concentrations. Several studies did not evaluate variation linked to flowrate seasonality, but focused on the impact of rain events during low-flow conditions. Hitchcock (2020) showed that under low-flow conditions, the MP concentration of an urban estuary river increased during two days of heavy rain, from 400 particles/m³ to 17 000 particles/m³. Wong et al. (2020) observed a correlation between MP concentrations and precipitation in freshwater environments and noted a strong impact of runoff on MP distribution. Rain events may increase the MP input in rivers owing to the leaching of soil and sealed surfaces. Rain events can lead to combined sewer overflows and untreated stormwater discharge to rivers (Blettler et al., 2017). Thus, rain events may induce a flushing effect, that is, an increase in the MP input to freshwater resulting from mismanaged urban water (Schmidt et al., 2018). Other studies have suggested that there is no simple correlation between river flow and MP concentration (Kataoka et al., 2019; Wagner et al., 2019). Kataoka et al. (2019)

observed a correlation between MP concentrations and water quality, but no relationship between MP concentrations and flowrates. Other studies have shown that flood events may play a key role in plastic debris loads in rivers (Roebroek et al., 2021; Tramoy et al., 2020b). Veerasingam et al. (2016) observed a significant increase in MP pellet concentrations in beach sediments after a flood event. These pellets may have been remobilised and more easily migrated from land to sea. Hurley et al. (2018) showed that a significant amount of the MP load stored in channel-bed sediments was exported after a flood. According to these studies, MPs may be efficiently flushed from the river to the sea during a flood. Anthropogenic MFs are rarely considered in these studies, even though they are ubiquitous contaminants (Zhao et al., 2016). Thus, the relationship between microlitter concentration, flow rates, and precipitation is still debated.

Several studies concerning the influence of the urbanisation gradient have observed higher MP concentrations in urbanised, densely populated, and downstream areas (Kataoka et al., 2019; Schmidt et al., 2018; Wagner et al., 2019; Wu et al., 2020). In several of these studies, MP concentrations were correlated with population density (Kataoka et al., 2019; Wu et al., 2020). According to Wagner et al. (2019), plastic concentrations may be constant in rural areas but increase linearly in urban areas owing to inputs associated with urban discharge during rainy weather. Rodrigues et al. (2018) observed higher concentrations upstream of the catchment studied. This observation may be a particular to the sampling site, as the upstream part of the catchment studied has a higher population density (Rodrigues et al., 2018). However, Wong et al. (2020) observed no correlation between MP concentrations and population density. Thus, various conclusions may be drawn, depending on the sampling site.

In this study, MF and MP concentrations were estimated at three different sampling sites upstream and downstream from Greater Paris during low flow conditions, as well as during a flood event that occurred in January-February 2018. The main objectives of this work were to evaluate the influence of the urbanisation gradient and different hydrological conditions on the MF and MP concentrations and fluxes.

3.3.2. Materials and methods

3.3.2.1. Sampling sites

Three sampling sites were selected: (i) the first site, noted “Upstream”, is located 100 km upstream of Paris (Greater Paris, 8.9 million capita, 2 546 km², 3 700 cap/km²) and downstream of the moderately dense city of Troyes (Troyes Champagnes Metropolis, 170 167 capita, 889 km², 191 cap/km², with a waste water treatment plant capacity of 260 000 population equivalent) ; (ii) the two other sites are located 20 and 45 km downstream of Paris and noted as “Downstream 1” and “Downstream 2”, respectively. Upstream is less impacted by industrial activities, whereas Downstream 1 and 2 correspond to a dense urbanised area. Downstream 1 is located downstream from three significant waste water treatment plants (noted as WWTP, “Seine Centre”, “Seine Amont” and “Marne Aval”, which have treatment capacities of 240 000, 600 000 and 75 000 m³ per day, respectively), Downstream 2 is located downstream of the most significant WWTP of Paris Megacity (Seine Aval, which has a treatment capacity of 1 700 000 m³ per day, according to the Parisian Public Sanitation Authority) and is also located downstream of the confluence between the Seine River and Oise River, which is one of its main tributaries (Figure 29). The major potential sources of microplastics are: (i) Combined Sewer Overflows (CSO) of Greater Paris, (ii) Waste Water Treatment Plants (treatment capacity > 75 000 m³ per day), (iii) untreated stormwater, and (iv) densely populated areas with intense industrial activities near the different sampling sites.

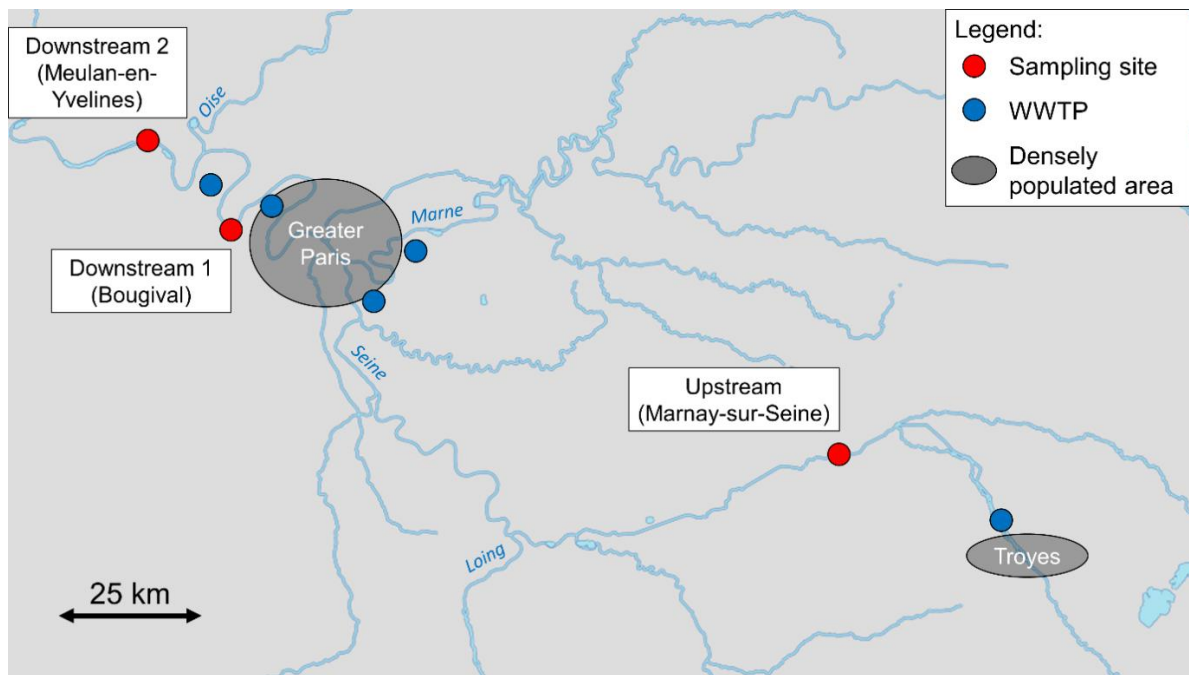


Figure 29: Location of the sampling sites, most significant Wastewater Treatment Plants (WWTPs, treatment capacity > 75 000 m³ per day) and densely populated areas (the hydrographic network is from Geoportail France).

3.3.2.2. Sampling method

Three sampling campaigns were performed during contrasting hydrological conditions: two campaigns were conducted during the flood event that occurred in January-February 2018, represented by the numbers 1 and 2 in Figure 30 (01/26/18 and 02/21/18, $Q_{\max \text{ Paris}} = 1710 \text{ m}^3/\text{s}$, with a 10 year return period of $Q_{10} = 1650 \text{ m}^3/\text{s}$ and a 100 year return period of $Q_{100} = 2400 \text{ m}^3/\text{s}$) and one campaign was conducted during the dry season during a low water level period, represented by the number 3 in Figure 30 (07/17/18, $Q_{\text{Paris}} = 155 \text{ m}^3/\text{s}$). The Seine River was monitored by a surveillance network that followed the flow variations (Figure 30). Samples were collected at each site during the same day in the following order: Upstream, Downstream 1, and Downstream 2. One extra sample was collected on 02/21/18 from the Upstream sampling site (2 bis, green arrow in Figure 30). The first campaign (01/26/18) corresponded to a period of increasing flow just before the flow peak. The following campaign in February 2018 corresponded to a decrease in the water flowrate. The daily flowrates and water levels of each sampling campaign are presented in the supplementary data (Annex

16). Between 20 and 30 L of water were manually collected from the bridges using a metal bucket and filtered through an 80 μm net. Plastic materials were banned to avoid any on-site contamination. The net was systematically rinsed before and after sampling. The samples were then stored in glass containers in a cold room (4°C).

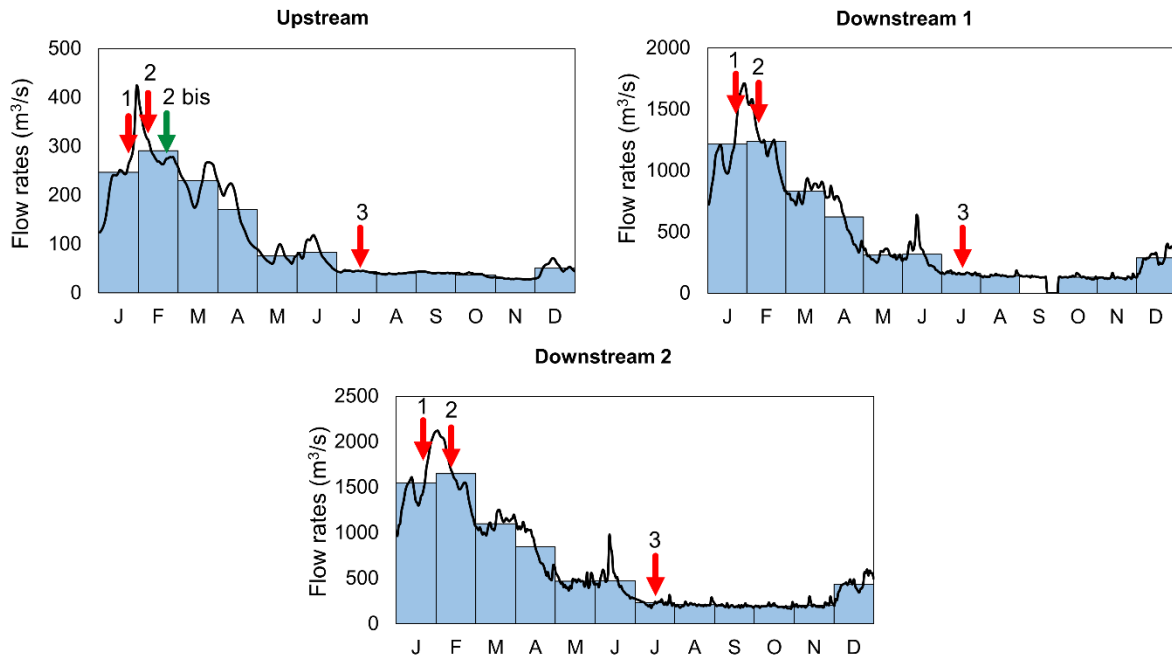


Figure 30: Daily flowrates (black lines) and monthly mean flowrate (blue bars) of the different sampling sites for 2018. Date of sampling is represented by the red arrows (data from <http://hydro.eaufrance.fr>, Upstream, Downstream 1 and Downstream 2 flowrates were assessed using Pont-sur-Seine, Austerlitz and Vernon measurements, respectively). The green arrow indicate the extra sample collected at the Upstream sampling site.

3.3.2.3. Analytical procedure

Samples were sieved using a 5 mm and a 1 mm sieve and separated into the 1-5 mm fraction and <1 mm fraction. Sieving did not prevent the entrance of long fibers (> 5 mm) in the <1 mm fraction, owing to their small diameters. Particles in the 1-5 mm fractions were inspected under a stereomicroscope. Based on their colour, shape, and texture, suspected plastic particles were set aside and characterised using infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR-FTIR, Thermo Scientific™ iD7 accessory). For the <1 mm fraction, organic matter was oxidised using 30 wt% H₂O₂ digestion at 40°C for 48 h with 50 mL of solution and magnetic stirring (300 rpm). Digestion was conducted at temperatures ≤ 40°C to avoid thermal degradation of the MFs (Treilles et al., 2020). The solution was filtered through a metallic filter (Ø = 90 mm, porosity = 14 µm). MP particles were then separated from mineral matter by densimetric separation in a NaI solution ($\rho \geq 1.6 \text{ g.cm}^{-3}$) in a separating funnel. The supernatant was filtered using the same metallic filters and the microliter was characterised.

Because of their shapes, the automatization of MF detection with µFTIR and processing software cannot be implemented confidently. Indeed, confusions between MFs and MP fragments were frequently observed with automated µFTIR detection. For this reason, all MFs were manually counted under a stereomicroscope (Leica MZ12, with a size detection limit of 50 µm) coupled with an image analysis software (Histolab) according to the method developed by Dris et al. (2018), while MPs were counted and chemically characterized by µFTIR imaging, with no shape distinction. MFs are all anthropogenic fibers, including synthetic and non-synthetic fibers. This results in possible crossed data between MFs and MPs. However, we decided to keep the data in this form, as the size distribution between MPs and MFs is significantly different (Figure 33). Indeed, most of MPs are below 250 µm whereas MFs are above 1000 µm (Figure 33). This overlap of data may thus be negligible. Once the MFs were counted, metallic filters were plunged in a crystallizer with 20 mL of filtered water and the particles were removed using an ultrasonic bath for 30 s. The filtered water was then poured into a 100 mL glass bottle. This resuspension step was repeated three times. Then, the metallic filter was rinsed one last time with 40 mL of filtered water.

The glass bottle was vigorously stirred for 1 min to homogenise the content. Then, 10 to 20 mL of this volume, *i.e.*, 10 to 20%, was filtered onto a Whatman® anodisc inorganic filter membrane (porosity: 0.2 µm, Ø 25 mm, with a filtration surface of Ø 14 mm).

The anodisc filters were analysed with Fourier transform infrared spectroscopy coupled with a microscope, using the Thermo Scientific Nicolet™ iN10 µFTIR in transmission mode. A Thermo Scientific® MCT/A Cooled Imaging detector with a spectral range of 4000 to 1200 cm⁻¹ was used to avoid interference with the anodisc filter. An autobaseline correction was applied to all spectra. After the spectral background was defined, the mapping analysis mode was used on one scan. All particles on three 6 × 6 mm infrared maps were analysed, corresponding to 70% of the filtration surface of the filter. An atmospheric suppression correction was applied to all spectra. Maps were analysed using the siMPle analysis software developed by Aalborg University, Denmark and the Alfred Wegener Institute, Germany (Liu et al., 2019).

This method has a size detection limit of 25 µm. Each spectrum identified as a plastic polymer by the siMPle software was checked by an operator for false positives. Particular attention was paid to PE spectra, as false positives of these particles have been observed in other studies (Witzig et al., 2020). siMPle assesses the number of particles and estimates an order of magnitude for the mass and volume of MPs, as detailed in Kirstein et al., 2021. MP concentrations were extrapolated to the initial sampling volumes. Because the number of samples remained small, non-parametric statistics were used in the analysis.

Several precautions were applied to mitigate contamination. Glass vessels and filters were all heated to 500°C for 2 h before use. All solutions used were filtered on GF/D Whatman glass fibre filters (Sigma Aldrich, porosity: 2.7 µm). The vessels were rinsed with filtered water and filtered using 50% ethanol. Laboratory coats of 100% cotton were worn and plastic materials were avoided. The samples were stored in glass bottles. Glass bottles and all beakers were covered with aluminium foil. The samples were sieved using a laminar flow cabinet. Contamination during the different extraction steps was evaluated using procedural blanks (n=10), which underwent the same steps as the samples.

3.3.3. Results and discussion

3.3.3.1. Microfiber and microplastic concentrations

During the flood event, MF concentrations ranged between 1.3 and 3.7 items/L, whereas MP concentrations ranged from 10.4 to 34.4 items/L (Figure 31). In low flow conditions, MF concentrations ranged from 1.9 to 5.5 items/L, whereas MP concentrations ranged from 9.3 to 26.5 items/L (min–max values). Median MF contamination was 0.3 items/L with an interquartile range of 0.2 (n=10) whereas median MP contamination was 0.2 items/L with an interquartile range of 0.2 (Figure 31).

Variations in the minimum and maximum concentrations of all samples were calculated for each sampling site, under low flow conditions and during the flood (variation in concentration = (Max–Min)/Min) * 100) (Table 17). Upstream and Downstream 1 presented relatively low variations between the minimum and maximum concentrations for both MFs (< 25%) and MPs (<71%) (Table 17). Downstream 2 presented the highest MF (229.8%) and MP concentrations (318.0%) (Figure 31) and the highest variability between minimum and maximum values (Table 17).

Table 17: Variation in concentrations between minimum and maximum values for each sampling site, for samples collected in low flow conditions and during the flood

| | % Variation between min-max values for MFs | % Variation between min-max values for MPs |
|--------------|---|---|
| Upstream | 14.4 | 49.0 |
| Downstream 1 | 23.3 | 70.3 |
| Downstream 2 | 318.0 | 229.8 |

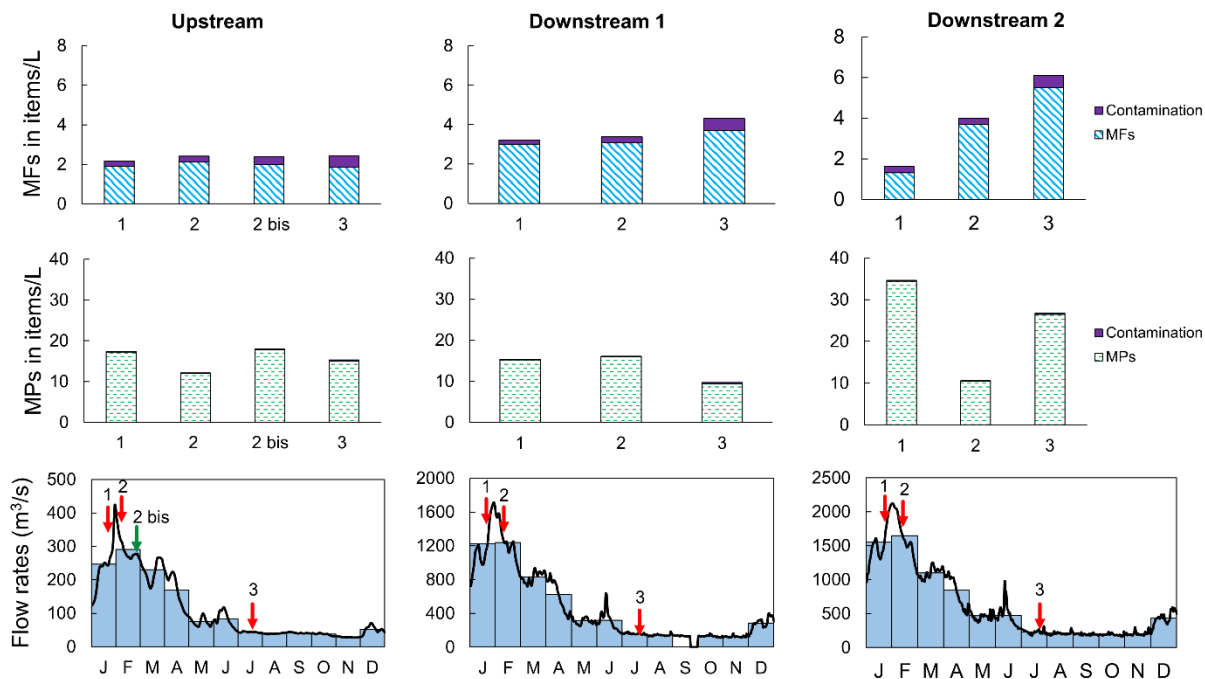


Figure 31: Microfiber and microplastic concentrations in the Seine river, relative to the hydrograph of each site (y-axis are different depending on the sampling site)

If all samples are combined, we obtain MF and MP median concentrations of 2.6 and 15.5 items/L and interquartile ranges of 1.6 and 4.9 items/L, respectively ($n = 10$). Other studies in freshwater environments generally have found concentrations below 1 items/L (de Carvalho et al., 2021; Kataoka et al., 2019; Wong et al., 2020). The concentrations we found are comparable to those found in Cooks River, Australia (between 0.4 and 17.4 items/L, Hitchcock, 2020) and in the Maozhou River, China (between 3.5 and 25.5 items/L, Wu et al., 2020). We found that MPs were more abundant than MFs. Several studies have also reported fewer fibers than other shapes in freshwater samples (Mani and Burkhardt-Holm, 2020; Mao et al., 2020; Wu et al., 2020). Stereomicroscope counting did not enable the detection of MFs below 50 μm . Therefore, we may have underestimated the MF concentration. Despite a strong urban gradient and high water flow variability between sampling sites, MF and MP concentrations during low flow conditions have the same order of magnitude as the concentrations estimated during the flood event of January-February 2018 (Figure 31 and Table 17). Downstream 2 presented the highest variability (Table 17) and the highest concentrations (Figure 31) of MPs and

MFs, both during low-flow conditions and the flood event. This may indicate a significant release of MPs related to WWTPs. However, Downstream 2 is located at the confluence with the Oise River (Figure 29). The Oise River also flooded. This tributary is less urbanised and may dilute the microlitter inputs at this sampling site. However, the flood event did not significantly change the concentrations observed at the different sampling sites. As previously noted (see “Introduction”), contradictory results were found regarding the influence of water levels and flows on MP concentrations. The dilution of MPs during flood events has been reported in several studies (Rodrigues et al., 2018; Watkins et al., 2019; Wu et al., 2020), but does not seem to occur in the Seine River. Recent studies have shown that stormwater runoff could be a significant source of macroplastics (Treilles et al., 2021b) and microplastics during rain events (Liu et al., 2019; Treilles et al., 2021). Precipitation may increase microlitter inputs through stormwater runoff. The increase in the flowrate during a flood implies remobilisation of the sediments owing to an increase in the shear strength, as well as remobilisation of MF and MP stored in sediments (R. Hurley et al., 2018). However, in the Seine River, waterway traffic may greatly influence this distribution. In 2019, 23.7 millions of tons of goods were transported by waterway traffic in the Seine River basin (Voies Navigables de France, 2020). This intense activity influences the accumulation of sediments, which are not in a steady state (Vilmin, 2014). Waterway traffic intensively remobilises sediments even under low-flow conditions. This could partially explain the similar values observed between the flood and low-flow conditions. To ensure better comparability between studies, waterway traffic and sediment dynamics in a study area should be precisely recorded. The concentrations found in the Seine River are very high compared to those presented in a previous study on this river ($\sim 3 \times 10^{-4}$ MPs/L ; Dris et al., 2015). The Seine River concentrations are also high compared to those found in the Rhine ($\sim 1 \times 10^{-3}$ MPs/L ; Mani et al., 2015). Contrary to Wong et al. (2020), we found no statistically significant correlations between precipitation and concentration (Spearman’s r_s test, $p = 0.89$).

Regarding the spatial variations, concentrations between the upstream and downstream areas were of the same order of magnitude. This is consistent with previous data collected by Dris et al. (2018), who did not notice a significant impact of the urban gradient or variations in the flow rate on the MF or MP concentrations in the Seine River. These observations were confirmed by the present study at

a larger scale. Based on the size and shape of the particles, the siMPle analysis software enables MP mass concentration estimates. However, it was not possible to estimate the mass of the MFs that we counted using a stereomicroscope. The order of magnitude for MP mass concentrations was comparable between the low flow period and the flood event, as shown in Table 18. We did not observe a significant concentration gradient between the upstream and downstream sites of Greater Paris in terms of mass concentrations, which is consistent with the results of Dris et al. (2018). In addition, Downstream 2 presented the highest mass concentrations in number of particles (Table 18). MP mass concentrations in freshwater environments have been only rarely estimated. Using the total weight/number of microplastics and non-metric multidimensional scaling (nMDS), Rodrigues et al., 2018 reported mass concentrations between 5 and 51.7 $\mu\text{g/L}$ in Antuã River, Portugal. These values were comparable to our estimations. Several studies have reported lower mass concentrations. In surface water samples, Haberstroh et al. (2021) found a mean mass concentration of 5.4 $\mu\text{g/L}$ in the Hillsborough River, USA. Kataoka et al. (2019) observed variable MP mass concentrations between 0 and 3.2 $\mu\text{g/L}$.

Table 18 : Estimation of MP mass concentrations in Seine River water based on siMPle software analysis.

| | Median mass concentration during low flow period ($\mu\text{g/L}$) | Median mass concentration during the flood event ($\mu\text{g/L}$) |
|--------------|--|--|
| Upstream | 10 | 20 |
| Downstream 1 | 5 | 10 |
| Downstream 2 | 80 | 50 |

3.3.3.2. Microfiber and microplastic size distribution

Boxplots of the MF and MP sizes relative to river discharge are shown in Figure 32. The size distribution of these particles under low-flow conditions and during the flood event is presented in Figure 33. During the flood event, the median MF sizes of Upstream, Downstream 1, and Downstream 2 samples ranged from 1960 to 5410 μm , whereas the median MP sizes ranged from 115 to 205 μm (Figure 32). The MF size distribution showed the presence of large MFs >5 mm (Figure 33).

In low-flow conditions, the median MF sizes of Upstream, Downstream 1, and Downstream 2 samples ranged from 2500 to 3480 μm , whereas the median MP size ranged from 96 to 248 μm (Figure 32). As for the flood event, the MF size distribution showed the presence of large MFs $>5\text{ mm}$ (Figure 33). In contrast, the median MP size was below 250 μm . The MF and MP size distributions during the flood and low-flow conditions are detailed in the supplementary data (Annex 17 and Annex 18). The mean values were always higher than the median values owing to the presence of large particles ($> 5\text{ mm}$ for MFs and $> 1\text{ mm}$ for MPs) (Figure 32).

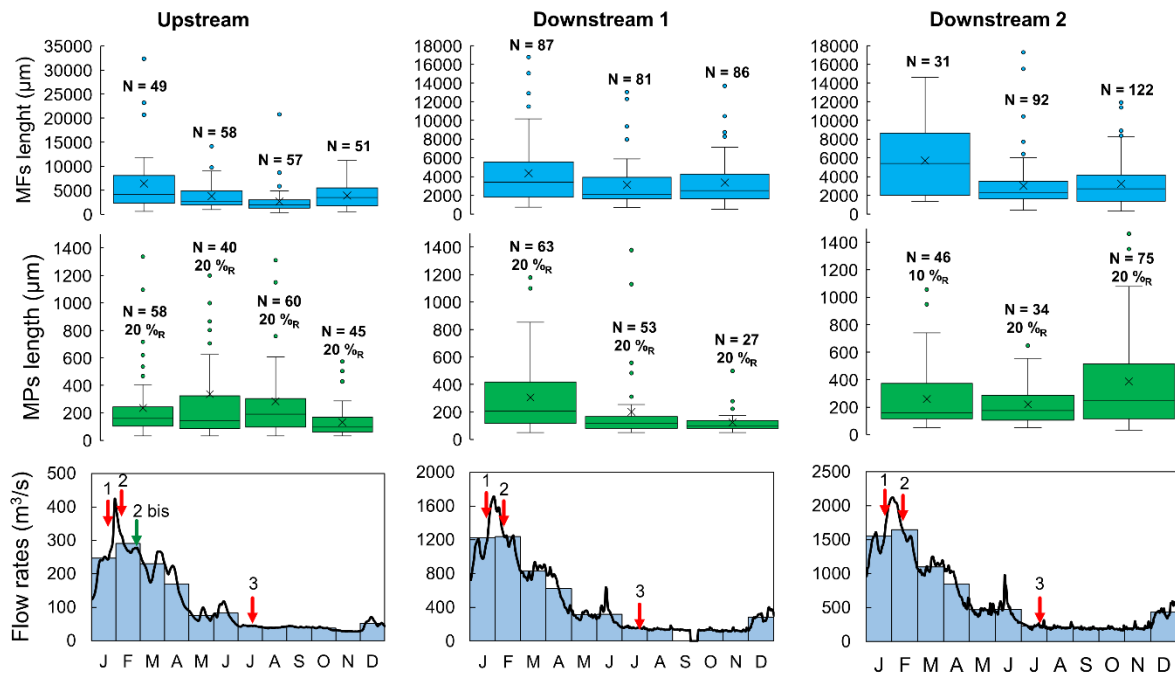


Figure 32: Boxplots of microfiber and microplastic length relative to the hydrographs of each sampling site (y-axis may be different depending on the sampling site); mean values are displayed as crosses; %_R: resuspension percentage; N: number of particles

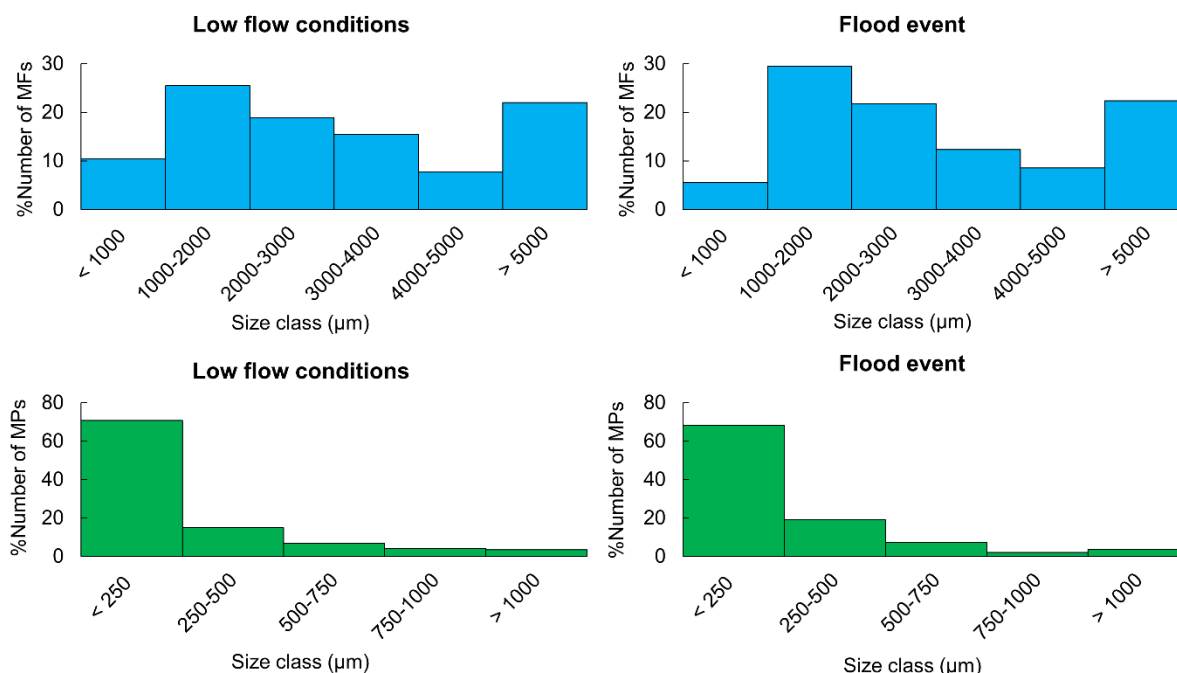


Figure 33: Microfiber and microplastic size distributions in low flow conditions and during the flood event

According to Figure 33, the size distributions in low-flow conditions and during the flood event are similar. MFs sizes were not significantly different between times of low river discharge and floods, according to the Mann-Whitney test ($n=259$ in low flow conditions and $n=455$ during the flood; $p = 0.33$). The same trend was observed for MPs (MW test, $n=147$ in low-flow conditions and $n=354$ during the flood; $p = 0.09$). MFs and MPs found in the analytical blanks were significantly smaller than the particles analysed in the samples (MW test, $p < 0.05$). The median number of MF and MP found in each analytical blank was 9 and 4, respectively, with a median size of $1800 \mu\text{m}$ and $104 \mu\text{m}$, respectively ($n=10$).

More than 20% of MFs belonged to the $> 5 \text{ mm}$ size class (Figure 33). The minimum and maximum MF sizes of all the samples were 313 and $32328 \mu\text{m}$, respectively. Even though more than 60% of MFs are smaller than 4 mm , the $<1 \text{ mm}$ size class is not the most abundant, in contrast with the size distribution of MFs found in atmospheric fallout (Allen et al., 2019). This size distribution differs from that found in a previous study on the Seine River, for which $>1 \text{ mm}$ was the most significant fraction (Dris et al., 2018).

More than 60% of MPs were smaller than 250 μm (Figure 33). This shows the importance of using a small mesh size for MP sampling. A 300 μm net may be inefficient in collecting the most significant MP size classes. The minimum and maximum MP sizes of all samples combined were 32 μm and 2528 μm , respectively. When all samples were combined (for low flow periods and during the flood), 20% of all MPs were smaller than 80 μm . This may indicate that: (i) the 80 μm net clogged and stored small MPs or (ii) MP aggregates with various MP sizes could have accumulated in the net and could have been separated during organic matter digestion.

3.3.3.3. *Polymer distribution*

Polypropylene (PP) is the most common polymer (56–90%), followed by polyethylene (PE, 3–19%) and polyester (PES, 0–26%) in all samples (34). The category “other” from Figure 34 contains seven polymers, as detailed in the supplementary data (Annex 19 and Annex 20). For all samples, PP was always the most abundant polymer. PP and PE are commonly used in packaging, while PES is used in plastic bottles and textiles.

The results do not show significant differences in polymer distributions between low flow conditions and the flood event (Figure 34). The most significant polymers found in our samples (PP, PE, PES) are the same as the most representative polymers of macroplastic debris found in rivers (van Emmerik et al., 2018). These macroplastics may have formed MPs through fragmentation, which could explain the similarity in the polymer nature between these studies. The flood event had no significant impact on the type of polymer transported.

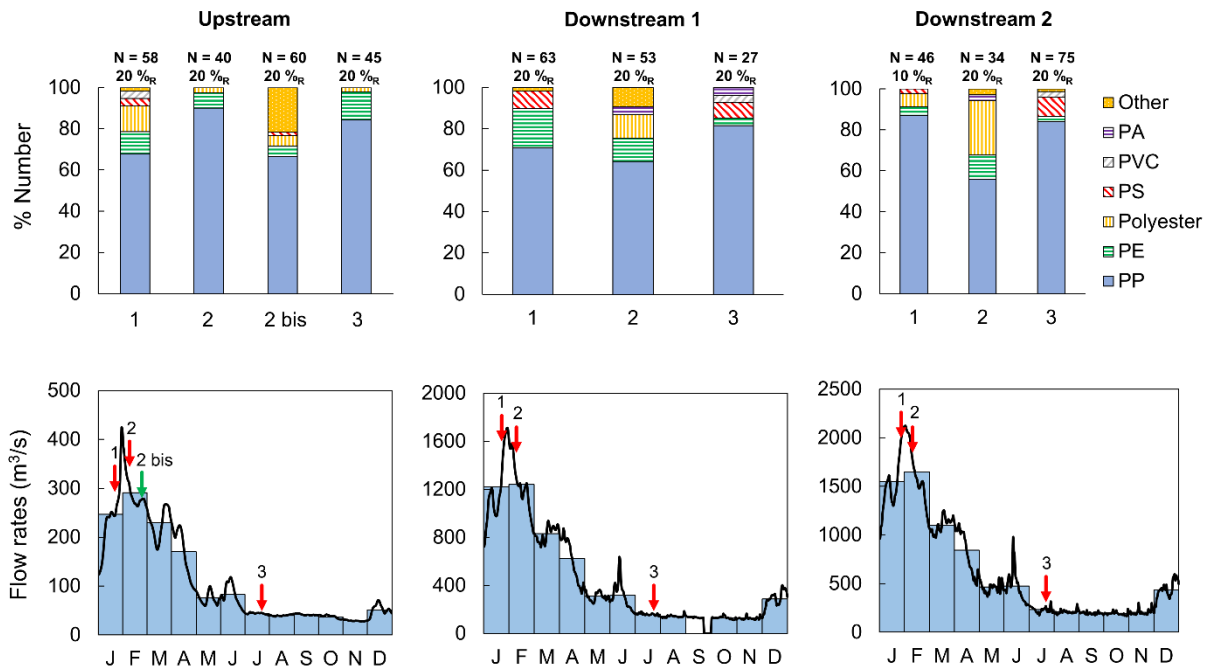


Figure 34: Percentage of polymers in each sample relative to river discharge at each site. N: number of microplastics (MP) particles found for a given resuspension volume; %_R: resuspension percentage. PP: polypropylene; PE: polyethylene; PS: polystyrene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide;

3.3.3.4. MPs and MFs fluxes in the Seine river

These similarities between low flow conditions and floods have strong implications for MF and MP fluxes in the Seine River. Considering the daily flowrates of each sampling site (assessed using Pont-sur-Seine, Austerlitz, and Vernon measurements, respectively; see Figure 30) and the MF and MP concentrations (first and third quartiles, see Annex 21), we calculated the MF and MP fluxes as the number of particles flowing per year in the Seine River. We assumed that the MF and MP distributions were the same over the water column. For both MF and MP fluxes, we observed an increasing gradient from Upstream to Downstream 2 (Table 19).

The MF flux ranges from 6.6×10^{12} to 9.1×10^{13} items/year, increasing from Upstream to Downstream 2 (Table 19). Dris et al. (2018) previously estimated an anthropogenic MF flux in the Seine River between 2.8×10^{10} and 6.1×10^{11} particles/year. With the hypothesis that 65% of the MFs are synthetic, they approximated a flux between 1.8×10^{10} and 4.0×10^{11} of synthetic MFs per year. Owing to a

lack of data, Dris et al. (2018) considered only fibers and not the fragments. We estimated much higher fluxes for anthropogenic MF fluxes. This difference may be linked to methodological differences between our studies. Samples from Dris et al. (2018) were collected with an 80 µm net plunged into the Seine River, while we pre-filtered raw water with an 80 µm net. This sampling difference may affect the concentrations observed in samples, as reported by Zheng et al. (2021), who found a difference in concentration of two orders of magnitude between the pre-filtration method and trawl net for the same sampling site.

For MPs, we calculated a flux between 4.9×10^{13} and 6.2×10^{14} items/year, increasing from Upstream to Downstream 2. µFTIR analyses coupled with the analysis software siMPle gave an order of magnitude for MP mass fluxes transported at each sampling site (Table 19). MP mass fluxes ranged between 58 and 1675 tonnes/year and increased from Upstream to Downstream 2. The MP mass fluxes at Downstream 2 are extremely high. The highest MP concentrations (Figure 31, Table 18 and Annex 21) and highest flowrates were reported at this site, which explains the reported mass fluxes. As reported for the number of particles, Downstream 2 mass fluxes may be significant due to the different WWTP effluents (Figure 29). These significant mass fluxes may indicate high MP loads derived from urban water from the Paris megacity. Thus, MP mass fluxes are impacted by urbanisation.

Table 19: Estimations of MF and MP fluxes for each sampling point

| | MF Fluxes in items/year | MPs Fluxes in items/year | MPs Fluxes in tonnes/year |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Upstream | 6.6-7.1x10 ¹² | 4.9-6.0x10 ¹³ | 58-74 |
| Downstream 1 | 4.4-4.8x10 ¹³ | 1.8-2.2x10 ¹⁴ | 56-146 |
| Downstream 2 | 4.9-9.1x10 ¹³ | 3.6-6.0x10 ¹⁴ | 924-1675 |

The January-February 2018 flood event corresponded to 14.5% of the year (in time) but contributed 40% of the microplastic and microfiber annual loads, indicating the important role of flood events as microplastic inputs in the Seine River. This is consistent with the data collected by Wagner et al. (2019), who found that 90% of the plastic load in freshwater could be transported in 20% of the year. According to our results, we observed a significant increase in MP mass fluxes from upstream to downstream sites, mainly caused by the increase in flow rates and not by a significant concentration

increase. For this reason, high water levels may significantly increase the plastic load in freshwater. For macroplastic fluxes, van Emmerik et al. (2019) observed an increase of an order of magnitude during high water levels in the Seine River. According to Tramoy et al. (2020a), flood events may effectively flush plastic debris from upstream to downstream regions owing to their high flow rates.

Tramoy et al. (2021, under review) estimated that the macroplastic mass fluxes from the Seine River estuary to the ocean range between 100 and 200 metric tons per year. The high value found in Downstream 2 is most likely linked to the significant mass concentrations and high flowrates for this sampling point. Although MP mass concentrations are rarely assessed in freshwater systems, our results are consistent with the estimations from Rodrigues et al. (2018), but are one or two orders of magnitude higher than other estimations (Haberstroh et al., 2021; Kataoka et al., 2019). These estimations may indicate significant plastic inputs from the Greater Paris region. However, our estimation does not correspond to MP mass discharge from land to sea, but only reflects the MP mass flux at certain sampling points. More data should be collected on plastic mass fluxes, particularly in urban rivers, to confirm the significant microplastic loads we observed.

3.3.4. Conclusion

We evaluated the MF and MP concentrations at three different upstream to downstream sampling sites during both low-flow conditions and a flood event. The results of this study show that the concentrations are of the same order of magnitude regardless of the hydrological conditions. The urbanisation gradient did not significantly influence these concentrations. Similarly, the flood and urbanisation gradient did not significantly affect the size and polymer distributions at the different sampling sites. PP, PE, and PES correspond to more than 60% of all polymers found. However, MP mass fluxes are strongly impacted by the urbanisation gradient, as we observed very high mass fluxes at the most downstream sampling site (924-1675 tonnes/year at Downstream 2). The January-February 2018 flood event, which corresponds to 14.5% of the year (in terms of time), contributed 40% of the MF and MP loads in the Seine River. In the future, greater attention should be paid to flood events, as they constitute major pathways for microlitter contamination. A better understanding of MF and MP dynamics in freshwater environments is needed to evaluate the impact of transitory events such as floods and significant rainfall events.

3.3.5. Acknowledgements

We would like to thank the PIREN-Seine project for its support and the OSU-Efluve for access to the μ FTIR. We would also like to thank Mathilde Ropiquet and Léa Parent for their contributions to the sampling campaigns and microfiber counts during their internships.

3.4. Conclusion

Ces travaux révèlent que les concentrations en microplastiques et fibres anthropiques sont du même ordre de grandeur entre la crue et la période de basses eaux. De la même manière, ces concentrations sont du même ordre de grandeur entre l'amont et l'aval du bassin de la Seine. Nous n'observons pas non plus de différences en termes de distribution de taille et de nature de polymères. Pour l'ensemble des échantillons, trois polymères (PP, PE et PES) constituent plus de 60% des polymères retrouvés dans ces échantillons. Cependant, en termes de flux de particules, une augmentation du flux de microplastiques et de fibres anthropiques d'un ordre de grandeur est observé lorsque que le gradient d'urbanisation augmente. D'autre part, si l'on considère ces flux sur une échelle annuelle, des flux massiques très importants sur le site d'étude le plus en aval sont observés (1650 tonnes de microplastiques rejetées pour l'année 2018 sur le site Downstream 2). Ces flux importants sont probablement reliés aux rejets des principales STEU de l'agglomération parisienne situées en amont de ce site. Nous observons une contribution importante de la crue en termes de rejets. En effet, les rejets estimés pendant la crue correspondent à eux seules à 40% de l'ensemble des microplastiques rejetés sur chaque site d'étude pendant l'année 2018. Ainsi ces événements majeurs participent de manière significative aux rejets de microplastiques et de fibres anthropiques.

Synthèse et perspectives

Synthèse et perspectives

L'estimation des masses de débris plastiques et de fibres anthropiques constitue généralement une lacune dans l'étude des flux de ces déchets vers le milieu naturel. De la même manière, la prise en compte des événements transitoires dans le calcul de ces flux est insuffisante. Cette synthèse participera à combler ces lacunes à travers deux principaux objectifs :

- Evaluer la contribution des eaux pluviales dans les flux de débris plastiques et de fibres anthropiques à l'échelle de l'agglomération parisienne et du bassin versant de la Seine.
- Présenter un bilan des connaissances sur l'ensemble des flux de débris plastiques et de fibres à l'échelle de l'agglomération parisienne et du bassin versant de la Seine.

Enfin, celle-ci débouchera sur un ensemble de perspectives de recherche.

4.1. Contribution des eaux pluviales aux flux de débris plastiques et de fibres anthropiques à l'échelle de l'agglomération parisienne

Les estimations proposées dans cette partie sont obtenues en extrapolant les valeurs mesurées au cours de cette thèse, à l'échelle de l'agglomération parisienne. Pour rappel, les limites de l'agglomération parisienne sont ici définies comme étant celles du Grand Paris, composé de la commune de Paris et de 284 communes avoisinantes, s'étendant sur 183 000 ha avec une population approximative de 8,9 millions d'habitants (Risch et al., 2018). Les valeurs de surfaces imperméabilisées connectées uniquement à un réseau séparatif du bassin versant de Sucy-en-Brie et de l'agglomération parisienne, présentées précédemment dans le premier article du chapitre 2 (§ 2.3.3.3.), seront utilisées pour les calculs de flux. Ces valeurs sont estimées à 62 ha pour Sucy-en-Brie (Gasperi et al., 2017) et à 19 000 ha pour l'agglomération parisienne (Risch et al., 2018). Le volume d'eau pluviale rejeté annuellement à l'exutoire de Sucy-en-Brie est estimé à 760 000 m³.

4.1.1. Flux de macroplastiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne

Très peu de connaissances sur les flux de macroplastiques dans l'agglomération parisienne sont à ce jour disponibles. D'après les toutes premières estimations issues des travaux de thèse de Rachid Dris (Dris, 2016), la quantité de macroplastiques transitant dans la Seine au sein de l'agglomération parisienne est comprise entre 1 000 et 5 000 tonnes par an. Cette estimation se base sur un modèle statistique reprenant l'approche de Jambeck et al., 2015. Elle a été réévaluée dans le cadre du projet Macro-Plast. Ce projet consiste à estimer les flux de macrodéchets, en particulier de plastiques, au travers de différentes méthodologies dans les eaux de la Seine. Selon ce projet, entre 200 et 300 tonnes de déchets plastiques transitent annuellement dans la Seine en aval de l'agglomération parisienne (Tramoy et al., 2020a), et 100 à 200 tonnes seraient rejetées de l'estuaire à la mer (Tramoy et al., 2020b). Cette différence importante entre les valeurs issues d'un modèle statistique et les valeurs issues des mesures de terrain a été observée dans différents travaux (Blettler et al., 2018; Schöneich-Argent et al., 2020; Tramoy et al., 2019b).

Parmi les différentes sources de déchets, les eaux pluviales sont considérées comme une source potentiellement importante de macroplastiques (Blettler et al., 2017). À titre d'exemple, sur la ville du Cap en Afrique du Sud, le modèle de Jambeck et al., 2015a, a estimé entre 23 000 et 63 000 tonnes.an⁻¹ le flux de macroplastiques transitant dans les eaux pluviales. Weideman et al., 2020 en se basant sur des mesures de terrain, ont estimé que ce flux ne serait compris qu'entre 60 et 570 tonnes par an, ce qui correspond à 0,8-137 kg.an⁻¹.ha⁻¹. Ces différences importantes entre modèle et mesures de terrain corroborent les conclusions précédentes.

À la suite des travaux présentés dans le chapitre 2 (§ 2.3.3.3.), le flux annuel de déchets plastiques dans les eaux pluviales de Sucy-en-Brie a été estimé entre 27 et 107 kg.an⁻¹ (Treilles et al., 2021b). En divisant ce flux par la surface imperméabilisée de ce bassin versant (62 ha), qui est connecté uniquement à un réseau séparatif, il est possible de déterminer un flux par hectare imperméabilisé compris entre 0,4 et 1,7 kg.an⁻¹.ha⁻¹. En supposant que la dynamique de transport des macroplastiques à Sucy-en-Brie est représentative de l'agglomération parisienne, ce flux par hectare imperméabilisé est appliqué aux surfaces imperméabilisées de l'agglomération parisienne connectées uniquement à un réseau séparatif (19 000 ha). En supposant que les eaux pluviales sont non traitées, le flux global

de macroplastiques est compris entre 8 et 33 tonnes de déchets plastiques rejetés chaque année dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne (Tableau 20).

Tableau 20 : Estimation des flux de macroplastiques à l'échelle du bassin versant de Sucy-en-Brie, extrapolé à l'échelle de l'agglomération parisienne, en kg par an

| Flux de macroplastiques | Sucy-en-Brie | Agglomération parisienne |
|--|---------------------|---------------------------------|
| Flux annuel de déchets plastiques (kg.an ⁻¹) | 27-107 | 8 400-32 900 |
| Surfaces imperméabilisées connectées uniquement à un réseau séparatif (ha) | 62 | 19 000 |
| Flux par hectare imperméabilisé, connectés uniquement à un réseau séparatif (kg.an ⁻¹ .ha ⁻¹) | 0,4-1,7 | 0,4-1,7 |

Il est important de noter qu'à l'avenir d'autres sites devraient être étudiés afin de comparer ces valeurs entre différents bassins versants car :

- Le bassin versant étudié pourrait présenter un système d'assainissement et un service de nettoyage des voiries et des surfaces urbaines suffisamment efficaces pour intercepter la sortie des déchets plastiques vers l'exutoire du bassin. L'efficacité de ce nettoyage pourrait varier en fonction des sites.
- Le bassin versant de Sucy-en-Brie présente une densité de population moyenne, principalement résidentielle et présentant des activités industrielles limitées. L'étude d'autres types de surfaces urbaines pourrait mettre en évidence des différences d'accumulation de déchets.

4.1.2. Flux de microplastiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne

De la même manière que les flux de macroplastiques rejetés dans les eaux pluviales non traitées ont été estimés, il est possible d'estimer les flux de microplastiques dans ce compartiment urbain. Nous avons pour cela repris la méthode présentée dans le chapitre 2 (§ 2.3.3.3.). Pour ce faire, nous avons considéré le premier quartile (15 µg/l) et le troisième quartile (209 µg/l) des valeurs de concentrations massiques en microplastiques, estimés dans les eaux pluviales de Sucy-en-Brie (§ 2.4.4.2). Nous pouvons calculer un flux annuel de microplastiques à partir des volumes d'eau pluviale rejetés annuellement à l'exutoire de ce bassin (760 000 m³ pour l'année 2018), et définir un flux par hectare imperméabilisé qui correspond au rapport entre ce flux et les surfaces imperméabilisées (62 ha).

A l'échelle de Sucy-en-Brie, le flux annuel de microplastiques transitant dans les eaux pluviales est compris entre 11 et 158 kg.an⁻¹ avec un flux par hectare imperméabilisé compris entre 0,2 et 2,5 kg.an⁻¹.ha⁻¹ (Tableau 21). En supposant que la très grande majorité des eaux pluviales sont non traitées et en extrapolant ces valeurs à la surface imperméabilisée du Grand Paris drainée par le réseau séparatif (Risch et al., 2018), nous estimons un flux de microplastiques rejeté dans les eaux pluviales compris entre 3 et 48 tonnes.an⁻¹ (Tableau 21).

Tableau 21 : Estimation des flux de microplastiques à l'échelle du bassin versant de Sucy-en-Brie, extrapolé à l'échelle de l'agglomération parisienne, en kg par an

| Flux de microplastiques | Sucy-en-Brie | Agglomération parisienne |
|--|---------------------|---------------------------------|
| Flux annuel de microplastiques (kg.an ⁻¹) | 11-158 | 3 480-48 500 |
| Surfaces imperméabilisées connectées uniquement à un réseau séparatif (ha) | 62 | 19 000 |
| Flux par hectare imperméabilisé, connectés uniquement à un réseau séparatif (kg.an ⁻¹ .ha ⁻¹) | 0,2-2,5 | 0,2-2,5 |

Ce flux est du même ordre de grandeur que celui estimé pour les macroplastiques. Comme présentée dans le chapitre 2 (§ 2.4.4.2.), cette valeur pourrait s'expliquer par le fait qu'il n'existe pas de système de rétention et d'assainissement des microplastiques contrairement aux macroplastiques, qui rencontrent de nombreux obstacles jusqu'à l'exutoire du bassin versant de Sucy-en-Brie. Contrairement à l'ensemble des matrices environnementales qui ont été étudiées dans la littérature, les flux de microplastiques dans les eaux pluviales pourraient ne pas être négligeables par rapport aux flux de macroplastiques. Davantage de données devraient cependant être collectées pour confirmer ces tendances.

4.1.3. Flux de fibres anthropiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne

Les fibres anthropiques dans les eaux pluviales ont été comptées à l'aide d'un stéréomicroscope qui permet d'estimer la taille de ces fibres. Afin de comparer nos résultats à ceux de Dris, 2016, la masse potentielle de l'ensemble de ces fibres a été estimée en appliquant les mêmes hypothèses que celles utilisés en 2016, c'est-à-dire :

- Pour un échantillon donné, le diamètre de l'ensemble des fibres est supposé égal à 25 μm (moyenne estimée sur plusieurs échantillons). La surface d'une section de fibre est ainsi estimée ;
- A l'aide de cette section, le volume global de l'ensemble des fibres de chaque échantillon est calculé ;
- À partir de ces valeurs, des masses minimales ou maximales de fibres sont calculées en supposant que l'ensemble des fibres sont soit constituées uniquement de PE (avec une masse volumique de 0,9 g/cm^3) soit constituées uniquement de viscose (avec une masse volumique de 1,7 g/cm^3). Ces deux hypothèses quoique non réalistes, permettent de se baser sur des valeurs de densités extrêmes.
- La masse obtenue en μg est divisée par le volume d'eau pluviale prélevé afin d'obtenir une concentration de fibres anthropiques en $\mu\text{g}/\text{L}$.

Nous avons ensuite considéré le premier quartile (1,4 $\mu\text{g}/\text{L}$) et le troisième quartile (3,3 $\mu\text{g}/\text{L}$) des valeurs de concentrations massiques en fibres anthropiques trouvés à l'aide des hypothèses présentées et avons appliqué la même méthode d'estimation de flux (§ 4.1.2. et 4.1.1.). Nous obtenons ainsi un

flux de fibres anthropiques dans les eaux pluviales de l'agglomération parisienne compris entre 0,3 et 0,8 tonnes.an⁻¹.

Tableau 22 : Estimation des flux de microplastiques à l'échelle du bassin versant de Sucy-en-Brie, extrapolée à l'échelle de l'agglomération parisienne, en kg par an

| Flux de fibres anthropiques | Sucy-en-Brie | Agglomération parisienne |
|---|---------------------|---------------------------------|
| Flux annuel de fibres (kg.an ⁻¹) | 1-3 | 326-763 |
| Surfaces imperméabilisées connectées uniquement à un réseau séparatif (ha) | 62 | 19 000 |
| Flux par hectare imperméabilisé calculé connectés uniquement à un réseau séparatif (kg.an ⁻¹ .ha ⁻¹) | 0,017-0,040 | 0,017-0,040 |

Ces flux de fibres anthropiques sont faibles par rapport aux flux de microplastiques estimés par μ FTIR. Dans une première approche, ces valeurs semblent très faibles par rapport aux flux estimés dans d'autres compartiments et notamment dans l'atmosphère pour lesquels Dris, 2016 avait estimé un flux de 6 à 17 tonnes par an pour l'ensemble de l'agglomération parisienne.

Cependant, il est nécessaire de comparer ces valeurs sur la même base. En effet, les calculs effectués par Dris, 2016 ont considéré l'ensemble des surfaces urbaines de l'agglomération parisienne (2500 km²). Le flux de production de retombées atmosphériques à l'hectare est donc compris entre 0,024 et 0,068 kg.an⁻¹.ha⁻¹. Ces valeurs sont très proches de celles estimées dans les eaux pluviales. Contrairement aux flux de retombées atmosphériques qui n'ont pas nécessité la prise en compte de l'occupation des sols, les flux de fibres dans les eaux pluviales sont calculés pour les surfaces imperméabilisées connectées uniquement à un réseau séparatif de l'agglomération parisienne. Ceci explique la différence importante entre le flux total calculé pour les retombés atmosphériques et pour les eaux pluviales. Au vu de la très grande similitude des flux de production par hectare, nous émettons l'hypothèse que les fibres retrouvées dans les eaux pluviales sont majoritairement issues des retombées atmosphériques. La variabilité de ces valeurs en fonction du site d'étude devrait être davantage étudiée.

4.2. Bilan des flux de débris plastiques et de fibres à l'échelle de l'agglomération parisienne

Cette partie présentera un bilan des connaissances sur les flux de débris plastiques et de fibres à l'échelle de l'agglomération parisienne. La contribution des eaux pluviales sera comparée aux flux estimés dans les travaux de Dris, 2016. Par ailleurs, l'ensemble des flux sera comparé à la consommation moyenne en matières plastiques et en emballages. Les données sur les flux massiques de macroplastiques et de microplastiques dans les compartiments urbains de cette agglomération sont pratiquement inexistantes. En ce qui concerne les fibres anthropiques, différents flux ont déjà été estimés (Dris, 2016) :

- Le flux de retombées atmosphériques compris entre 6 et 17 tonnes.an⁻¹ ;
- Le flux en entrée de STEU compris entre 2 et 225 tonnes.an⁻¹ ;
- Le flux en sortie de STEU compris entre 0,1 et 45 tonnes.an⁻¹.

Ces estimations ont été faites à partir des hypothèses sur le diamètre et la densité de ces fibres (présentées précédemment, § 4.1.3.) (Figure 35). En considérant l'ensemble des flux estimés à ce jour c'est-à-dire les retombées atmosphériques, les effluents de STEU et les eaux pluviales non traités, les rejets totaux cumulés de débris plastiques et de fibres sont compris entre 17,4 et 143,8 tonnes par an (Figure 35).

De manière inattendue, les flux de microplastiques et fibres sont du même ordre de grandeur que les flux de macroplastiques dans les eaux pluviales (Figure 35). Les flux de débris plastiques et fibres transitant dans les eaux pluviales constituent entre 57 et 65% de l'ensemble des flux connus à ce jour à l'échelle de l'agglomération parisienne.

En considérant la consommation moyenne de matières plastiques en France estimée à 70 kg par habitant et par an (dont 45% correspondent à des emballages) (Althoff et al., 2020), l'agglomération parisienne consomme annuellement ~623 000 tonnes de plastiques (Althoff et al., 2020). Les rejets totaux cumulés de débris plastiques et de fibres correspondent à moins de 0,03% de la consommation annuelle en matières plastiques de l'agglomération parisienne. Ce rapport faible, peut être interprété de différentes manières :

- Tout d'abord, parce que les flux estimés correspondent aux quantités de plastiques rejetés vers la Seine, or une grande partie de ces déchets a pu être interceptée dans les réseaux et dans le milieu urbain par un ensemble de services et infrastructures d'assainissement, par exemple lors du nettoyage des voiries, qui est opéré régulièrement. La capacité d'abattement des microplastiques et des fibres par les STEU évaluée dans l'agglomération parisienne est supérieure à 80% (Dris, 2016). Ce qui réduit grandement ces flux, sans pour autant les empêcher totalement. Les STEU jouent donc un rôle de barrière mais aussi de sources de microplastiques et fibres dans l'environnement.
- La consommation moyenne en matières plastiques correspond à l'ensemble des plastiques utilisés sans distinction de leur durée de vie. En considérant la consommation en matières plastiques de faible durée de vie tels que les emballages (~280 000 tonnes), les rejets totaux cumulés de débris plastiques et de fibres correspondent à 0,05% de cette consommation. Ce taux de fuite reste malgré tout très faible par rapport à la consommation en emballages plastiques.
- Les rejets totaux cumulés de débris plastiques et de fibres sous estiment toutefois le flux réel de ces débris vers l'environnement car certaines sources telles que les déversoirs d'orage n'ont pas encore été estimés. Davantage de données sur ces compartiments devraient être collectées.

Afin de disposer d'un bilan complet des flux de plastique à l'échelle des hydrosystèmes naturels et artificiels du Grand Paris, voici les différents flux qui nécessiteraient une étude plus approfondie :

- Les flux de microplastiques en entrée et en sortie des STEU dans l'agglomération parisienne ;
- Les flux de microplastiques et de fibres dans les eaux destinées à la consommation humaine ;
- Les flux de débris plastiques et fibres piégés dans les sédiments des réseaux ;
- Les flux de débris plastiques et fibres dans les déversoirs d'orage qui pourraient constituer une fraction significative du bilan de ces flux. Chaque année plus de 10 millions de m³ d'eau du réseau unitaire sont déversés directement dans la Seine (Lofti et al., 2016). Ces eaux étant non traitées, il est fort probable qu'elles contiennent des concentrations importantes en débris plastiques et fibres ;
- Les flux de microplastiques issus des boues utilisées pour les épandages agricoles.

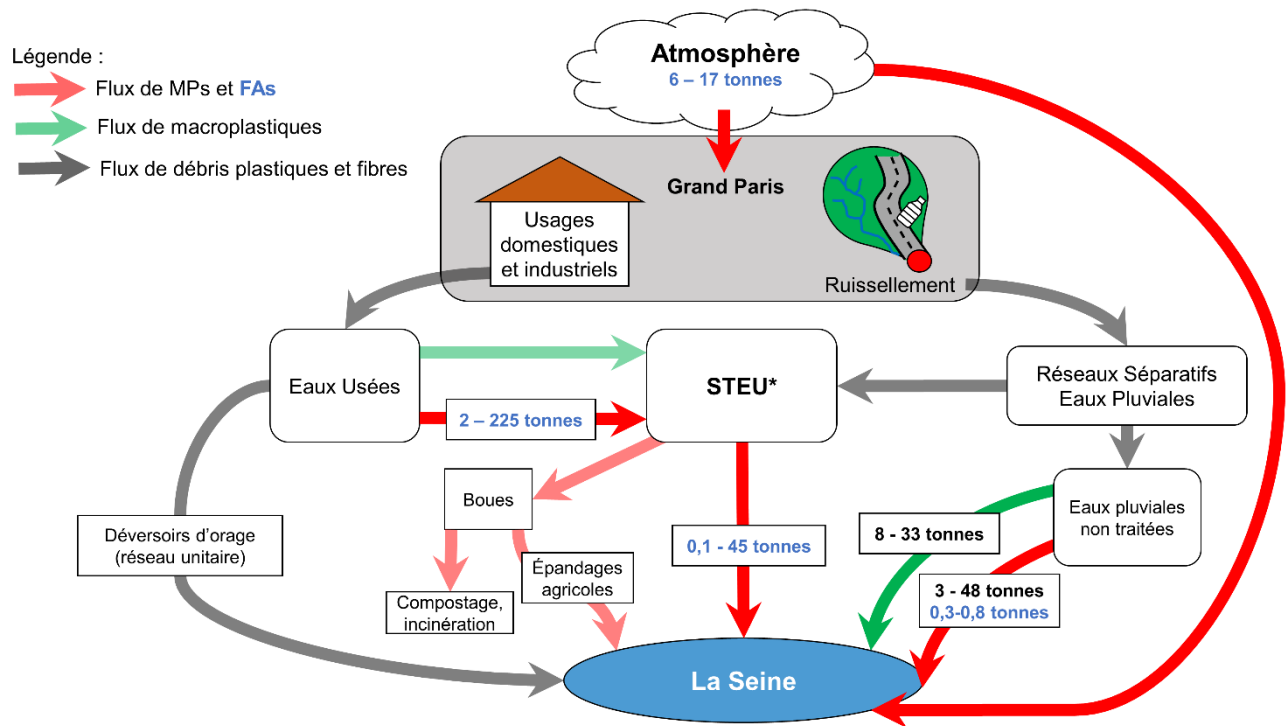


Figure 35 : Bilan de l'ensemble des flux de macroplastiques, microplastiques (MPs) et fibres anthropiques (FAs) à l'échelle de l'agglomération parisienne ; les flux représentés en transparence correspondent aux flux encore indéterminés ; les valeurs représentées en bleu correspondent aux fibres anthropiques, déterminés dans les eaux pluviales lors de cette thèse (les autres compartiments ont été déterminés par Dris, 2016).

4.3. Bilan des flux de débris plastiques et fibres anthropiques de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne

4.3.1. Flux de microplastiques et fibres anthropiques de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne

Cette partie a pour objectif d'estimer les flux de microplastiques et fibres anthropiques pour les sites étudiés en amont et en aval de l'agglomération parisienne. L'ensemble des flux de microplastiques et de fibres anthropiques dans l'agglomération parisienne ainsi que pour les sites Amont, Aval 1 et Aval 2 est représenté dans la Figure 36.

Pour rappel, les concentrations en nombre de microplastiques et fibres estimés dans la Seine ne semblent pas être influencées par la crue et par le gradient d'urbanisation. Le modèle de transfert de microplastiques et fibres à concentration constante apparaît, au vu des données disponibles, le plus pertinent pour l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Les précédents travaux de Rachid Dris ont observé des valeurs de concentrations en nombre de microplastiques relativement constantes entre différents sites en amont et en aval de cette agglomération (Dris, 2016).

Contrairement aux concentrations en nombres, les concentrations massiques présentent des variations plus importantes. L'écart interquartile de ces concentrations pour l'ensemble de ces échantillons est de $11,7 \mu\text{g.L}^{-1}$. Nous observons des concentrations médianes en masse de microplastiques importantes pour le site Aval 2 ($80 \mu\text{g.L}^{-1}$). Le premier et le troisième quartiles des concentrations massiques relevées sur chaque site ont permis d'évaluer un intervalle pour les flux de microplastiques transitant sur les sites Amont, Aval 1 et Aval 2 : 58 et 75 tonnes.an⁻¹, 56 et 146 tonnes.an⁻¹, 920 et 1 675 tonnes.an⁻¹, respectivement. Cette dernière valeur particulièrement élevée par rapport aux autres sites, pourrait s'expliquer par la proximité avec la STEU de Seine aval (près de 6 millions équivalent habitants). Contrairement aux concentrations, une influence très nette du gradient d'urbanisation est observée sur les flux de microplastiques.

Afin de calculer le flux de fibres anthropiques, les mêmes hypothèses que Dris, 2016 sur le diamètre et la densité des fibres trouvés sont appliquées (pour le détail de ces hypothèses voir § 4.1.3.). En prenant en compte les débits journaliers et en considérant le premier et le troisième quartiles des concentrations massiques estimés sur chaque site, nous avons évalué les flux de fibres transitant sur

les sites Amont, Aval 1 et Aval 2, d'une valeur comprise entre : 14 et 27 tonnes.an⁻¹, 89 et 156 tonnes.an⁻¹, 117 et 191 tonnes.an⁻¹, respectivement. Nous observons une augmentation de ce flux de l'amont vers l'aval qui est probablement le résultat du gradient d'urbanisation et de l'ensemble des activités associées.

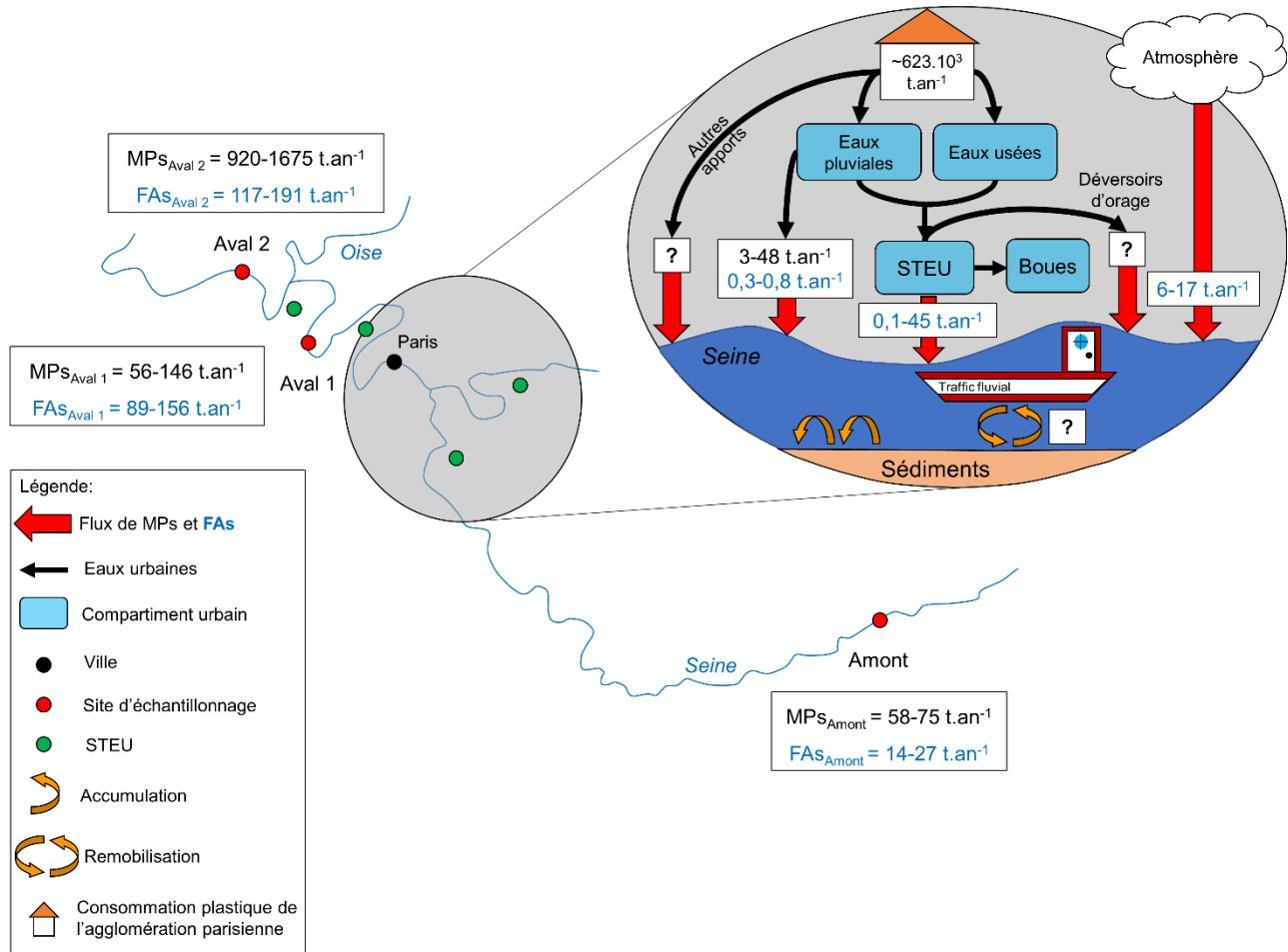


Figure 36 : Flux de microplastiques (MPs en noir) et de fibres anthropiques (FAs) de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne

Pour les sites Amont et Aval 1, des valeurs de flux similaires entre fibres anthropiques et microplastiques sont observés (Figure 36), contrairement au site Aval 2 pour lequel le flux de microplastiques est beaucoup plus important. Nous observons une augmentation croissante des flux de microplastiques et de fibres de l'amont à l'aval de l'agglomération. Ce gradient de flux est probablement corrélé (i) au gradient d'urbanisation croissant de l'amont à l'aval et surtout (ii) lié à l'augmentation du débit. Les rejets de STEU, les eaux pluviales ainsi que les déchets abandonnés aux abords des zones urbaines participent vraisemblablement à l'augmentation de ces flux.

Les concentrations qui ont permis ces estimations (Annex 21, Annexe 22 et Annexe 23) sont susceptibles d'être diluées dans l'estuaire de la Seine. Cette hypothèse est confirmée par les mesures de Kazour et al., 2020 qui ont estimé des concentrations en microplastiques dans l'estuaire comprises entre 0,3 et 0,4 MP_s.L⁻¹. De plus, les microplastiques sont susceptibles de s'accumuler sur les berges et dans les sédiments. La dynamique d'accumulation des microplastiques les plus petits sur les berges de la Seine n'a pas été étudiée. L'influence du trafic fluvial sur cette dynamique est inconnue. La contribution globale de la crue de 2018 en termes de rejets de microplastiques a pu être évaluée pour cette année. La crue, qui a duré 52 jours, contribue à elle-seule à 40% des rejets annuels de microplastiques. Ainsi, cet évènement participe grandement au flux de microplastiques dans la Seine.

Concernant le flux de microdéchets de l'estuaire de la Seine vers la mer, celui-ci n'a pas encore été estimé. Les travaux récents de Kazour et al., 2020 et de Gasperi et al., 2021 ont permis d'évaluer la concentration en microplastiques en estuaire de la Seine. Cependant, les résultats de ces travaux présentent une variabilité importante, largement imputable à la dynamique estuarienne elle-même, limitant l'utilisation de ces données pour l'estimation du flux massiques de ces particules.

4.3.2. Estimation des flux de macroplastiques et microplastiques transitant par les eaux pluviales à l'échelle du bassin de la Seine

Cette partie a pour objectif d'évaluer la contribution des flux de macroplastiques et de microplastiques transitant dans les eaux pluviales par rapport aux flux globaux estimés à l'échelle du bassin versant de la Seine. Pour ce faire, les valeurs de flux de déchets plastiques par hectare imperméabilisé ainsi qu'un flux de production par habitant ont pu être évalués (§ 2.3.3.3.). Le calcul de la proportion de surfaces imperméabilisées à l'échelle du bassin versant de la Seine s'avère complexe. Il a donc été choisi d'utiliser les flux de production de déchets par habitant plutôt que les flux de production de déchets à l'hectare imperméabilisé. Plusieurs hypothèses fortes, sont mises en place :

- Le flux de production de déchets par habitant calculé pour la commune de Sucy-en-Brie, compris entre 4,8 et 18,8 g.an⁻¹.habitant⁻¹, est supposé représentatif de l'ensemble du bassin de la Seine.
- La moitié de la population du bassin (~8,5 millions d'habitants) est supposée connectée à un réseau séparatif.

Ainsi, le flux moyen de macroplastiques transitant par les eaux pluviales vers le milieu récepteur à l'échelle du bassin de la Seine serait compris entre 40,8 et 159,8 tonnes.an⁻¹. Cette valeur est à comparer avec les travaux de Tramoy et al., 2020a qui ont estimé un flux de macroplastiques transitant dans la Seine compris entre 200 et 300 tonnes par an. Ces valeurs présentent des ordres de grandeurs cohérents. Les eaux pluviales pourraient donc potentiellement constituer une part importante (jusqu'à 80%) des apports en macroplastiques dans les eaux de la Seine. Des estimations plus précises et à partir de différents sites pourraient permettre de mieux évaluer la part des apports en déchets issus des eaux pluviales.

Comme pour les macroplastiques, le flux de production de microplastiques par habitant de Sucy-en-Brie a été estimé. Celui-ci est compris entre 2,0 et 27,7 g.an⁻¹.habitant⁻¹. À partir des mêmes hypothèses présentées précédemment, les flux de microplastiques dans les eaux pluviales à l'échelle du bassin versant de la Seine sont compris entre 17 et 235 tonnes.an⁻¹. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les flux de microplastiques et fibres calculés pour les sites Amont, Aval 1 et Aval 2. Les eaux pluviales pourraient constituer une part importante des apports de microplastiques

et de fibres dans l'environnement. Davantage de sites devraient être étudiés à l'avenir afin de gagner en robustesse.

4.4. Limites et perspectives

4.4.1. Limites à l'échelle de l'agglomération parisienne

Les rejets de macro et microplastiques de l'agglomération parisienne vers le milieu naturel n'ont pas été estimés de manière complète. Les déversoirs d'orage pourraient constituer des sources importantes à la fois de macro et de microplastiques dans l'environnement. De la même manière, les flux de microplastiques issus des boues épandues sont inconnus à ce jour. L'estimation des flux de macro et microplastiques au sein des réseaux pourrait permettre de mieux estimer la proportion de débris plastiques piégés par ces derniers. Ces estimations permettraient d'acquérir une vision globale de la dynamique d'accumulation de ces débris dans le milieu urbain. Un autre type de flux qui s'avère complexe à estimer correspond aux rejets directs de macroplastiques à proximité de la Seine, au niveau des quais par exemple, qui s'avèrent être des zones de loisirs très fréquentées.

La connaissance de l'ensemble de ces flux pourrait permettre d'établir de manière détaillée les fuites de déchets vers le milieu récepteur. Sur une vision à long terme, la mise en place d'un suivi de l'évolution de ces flux pourrait permettre d'évaluer l'efficacité de potentielles mesures de réduction de cette pollution dans le milieu urbain. Ce suivi pourrait permettre *in fine* la mise en place de seuils ou d'indicateurs de la pollution plastique mesurée dans les eaux urbaines.

À ce jour, la mise en place d'un suivi de concentration et de flux s'avère complexe du fait du caractère chronophage et/ou coûteux du traitement des échantillons, particulièrement pour l'extraction et l'analyse des microplastiques. Le développement analytique de ces dernières années tend vers la mise en place de méthodes d'extraction plus rapides, efficaces, moins coûteuses mais aussi plus respectueuses de l'intégrité des microplastiques et des fibres anthropiques de toute nature. En parallèle de ces développements, l'analyse des microplastiques tend vers une automatisation des méthodes afin de limiter au maximum les biais de mesure liés à l'opérateur. L'utilisation d'un logiciel d'analyse et de bases de données communes à un ensemble de laboratoires pourrait participer à améliorer la comparabilité des résultats et à mettre en place des méthodes normalisées.

Sous le terme de microplastiques, il existe un ensemble particulièrement varié de particules. Dans cette thèse, le cas particulier des particules de pneus (qui pourraient représenter une quantité non négligeable de microplastiques dans les eaux urbaines) n'a pas été étudié (Järlskog et al., 2020). L'étude de ce type de particules demande la mise en place d'un protocole d'extraction différent car leur densité est généralement supérieure à $1,8 \text{ g/cm}^3$, ce qui nécessite l'utilisation d'une autre solution que l'iodure de sodium dont la densité est généralement de $1,6 \text{ g/cm}^3$ (cf. chapitre 1 § 1.2.2.1.). De plus, la plupart des particules de pneu ne sont pas analysables au μIRTF ce qui demande l'utilisation d'autres méthodes, telles que le MEB ou la spectrométrie de masse. À l'avenir, ces particules pourraient être prises en compte dans les calculs de flux.

Les flux de macro et microplastiques dans les eaux pluviales ont été estimés au moyen d'une simple extrapolation des données acquises sur un seul bassin versant urbain. Il est difficile d'évaluer la représentativité de Sucy-en-Brie comparativement à d'autres bassins versants péri-urbains. Le principal avantage de ces données est de fournir les premiers ordres de grandeurs pour ces flux. L'étude de la variabilité de ces flux en fonction des sites d'études, pourrait permettre d'évaluer l'influence de différents paramètres tels que la densité de population et la proportion de surfaces imperméabilisées.

4.4.2. Limites à l'échelle du bassin versant de la Seine

Les données acquises ainsi que les travaux effectués sur le bassin de la Seine confirment l'imprégnation de ce milieu par les macroplastiques, les microplastiques et les fibres anthropiques. Les eaux pluviales pourraient constituer une part importante des apports de macro et microplastiques dans le milieu récepteur. L'évolution des concentrations en microplastiques et fibres anthropiques a été estimée sur trois différents sites. L'estimation de concentration à partir d'un nombre plus important de sites mais aussi à de plus nombreux intervalles permettrait de suivre de manière plus précise les variations de concentrations et d'améliorer la robustesse de ces estimations.

Il pourrait être enrichissant de comparer les concentrations estimées lors de la crue de 2018 avec une future crue présentant une période de retour différente pour observer si les concentrations sont cette fois-ci affectées et de quelle manière par les variations de débit. Il n'existe pas à ce jour d'estimation de flux de microplastiques et fibres de l'estuaire de la Seine vers la mer autre que celles issues des

modèles statistiques, qui peuvent présenter des différences importantes avec les mesures de terrain. Davantage de campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire pourraient permettre une comparaison entre ces modèles et les mesures de concentrations réelles. Comme pour les eaux urbaines, la mise en place d'un suivi des concentrations en déchets de toutes tailles dans les eaux de rivière et dans le milieu estuarien pourrait permettre la mise en place d'un seuil de contamination afin de limiter cette pollution dans le milieu naturel.

4.4.3. Perspectives

Les résultats auxquels ce travail abouti permettent d'apporter de nouvelles connaissances ou d'affiner des connaissances existantes, à la fois sur la dynamique des plastiques (macro et microplastiques) et des fibres anthropiques à l'échelle de l'agglomération parisienne et sur le bassin versant de la Seine, au cours d'événements transitoires, qu'il s'agisse d'épisodes pluvieux à l'échelle de quelques heures, ou d'une crue à l'échelle de plusieurs semaines ou encore d'alternances à l'échelle annuelle entre périodes d'étiages et périodes de débit hivernaux plus élevés.

Cette focalisation sur le transitoire et les variabilités qui le caractérisent permet au final de poser quelques questions et d'ouvrir des perspectives pour permettre dans les années futures d'améliorer encore les connaissances sur le rôle des milieux urbains dans la dynamique des flux de plastiques vers les milieux récepteurs, en interaction avec la dynamique propre de ces milieux.

Les plastiques et l'hydrologie urbaine

Depuis maintenant une petite cinquantaine d'années la recherche en hydrologie urbaine a dû affronter des difficultés spécifiques liées aux caractéristiques des milieux urbains :

- La grande variabilité des épisodes pluvieux, que ce soit en termes de hauteur de précipitation par événement ou en termes d'intensité des épisodes pluvieux (pour se limiter à la France métropolitaine, entre la Bretagne et le pourtour méditerranéen, les pluies dans ces régions n'ont pas grand-chose à voir les unes par rapport aux autres)
- La grande variabilité du fonctionnement des bassins versants, liés à leurs géométrie, topographie, occupations, activités, etc.

Pour contourner ces difficultés et permettre de mieux déterminer les sources et flux de micropolluants et leurs interactions avec les événements pluvieux, et le rôle des structures de gestion des eaux pluviales, l'approche qui a été retenue a été de travailler sur les temps longs sur des sites connus et instrumentés : les observatoires d'hydrologie urbaine, au nombre de trois en France métropolitaine : l'Onevu à Nantes, l'OTHU à Lyon et l'OPUR à Paris, observatoires aujourd'hui intégrés au système d'observation OBSERVIL.

Le bassin de Sucy sur lequel nos résultats ont été obtenus est un des sites de l'Observatoire OPUR. Seuls un petit nombre d'événements ont pu être suivis et la difficulté logistique de les suivre a été mise en évidence. Mieux connaître les flux de plastiques en milieu urbain imposera dans les années qui viennent d'intégrer la problématique plastiques dans OBSERVIL et d'engager des campagnes de long terme sur les trois sites de Lyon, Paris et Nantes afin de mieux cerner la variabilité des flux et de chercher des facteurs explicatifs de ces derniers.

Toutefois les spécificités des plastiques posent des difficultés particulières, auxquelles nous avons été confrontés, et qui doivent amener à la proposition de solutions intégrant celles, préliminaires, que nous avons mises en œuvre.

A la différence des échantillons visant à estimer les micropolluants, pour lesquels il est admis qu'ils sont représentatifs de la masse d'eau au sein de laquelle ils sont prélevés, tant pour leur forme dissoute que pour leur forme particulaire, la représentativité d'un échantillon pour des analyses de macro, microplastiques ou fibres anthropiques est questionnable. En effet, la pollution plastique est considérée comme exclusivement particulaire, mais couvre une gamme de taille de particules très vaste, qu'il s'agisse des macroplastiques dont la dimension caractéristique est supérieure à 5 mm ou des microplastiques, pour lesquels la taille minimale, *de facto*, n'existe pas.

Il est couramment admis que les particules les plus grandes dans chacune des catégories sont aussi les plus rares. Si ce modèle correspond à ce qui est fréquemment observé, il est sans doute un peu prématuré de le considérer comme valide dans toutes les configurations, en particulier dans le domaine de l'hydrologie urbaine, compte tenu des temps de transfert de l'amont à l'aval d'un bassin versant, voire de la « durée de vie » d'un fragment de plastique à la surface de ce bassin. Ces durées

sont-elles suffisantes pour permettre la succession des fragmentations permettant d'alimenter les plus petites fractions à coup sûr ?

Quoi qu'il en soit il existe une distribution de taille à étudier de manière plus approfondie et accéder aux particules les plus rares n'a pas qu'un intérêt purement scientifique. Si effectivement les plus rares sont aussi les plus grandes, alors ne pas y avoir accès amène à une erreur majeure sur les estimations de masse donc sur les estimations de flux transférés. Mais accéder à ces particules rares, qu'elles soient « macro » ou « micro » impose de prélever ou de filtrer de grandes quantités d'eau, ce qui n'est plus possible avec des échantillonneurs automatiques, et sur des temps brefs pour pouvoir multiplier les échantillons et décrire correctement la dynamique des événements. La solution passe sans doute par l'aménagement de dispositifs au sein des systèmes d'assainissement impliquant vraisemblablement la réalisation d'ouvrages de génie civil, des alimentations électriques, donc des autorisations des services gestionnaires de l'assainissement et des investissements financiers conséquents.

Enfin il ne faut pas négliger l'environnement dans lequel ces échantillons sont prélevés et les conséquences que cela peut avoir pour le traitement de ces derniers. Si dans l'analyse de plastiques dans le milieu marin les particules ont été bien « lavées » par l'océan et sont relativement propres et nettes, dans les systèmes d'assainissement, *a fortiori* unitaires, les particules, les grosses comme les petites, sont sales ce qui nécessite une très forte motivation pour les traiter. Les macroplastiques sont souvent au milieu d'une gangue de boue, avec une fraction importante de végétaux, et d'autres déchets qui souvent inspirent le dégoût -dégoûtants au sens premier du terme-, comme sur le site de Sucy-en-Brie où nous avons trouvé de nombreux déchets d'origine médicale. Travailler sur les plastiques dans les eaux urbaines relève comme l'évoquait François Dagognet dans le titre de l'un de ses livres : « des détritiques, des déchets, de l'abject ».

Concernant ce dernier point, pour les macrodéchets des systèmes de douche et de lavage automatique des déchets pourraient être envisagés, mais avec le risque de fragmenter les particules, voire d'en perdre. Pour les microdéchets, les protocoles de traitement des échantillons sont efficaces mais ils ne peuvent traiter que des volumes limités et ils sont longs à mettre en œuvre.

Pour minimiser les travaux, il pourrait être intéressant, dans un premier temps, non de chercher à s'intéresser à la variabilité au sein d'un épisode pluvieux, mais de s'intéresser beaucoup plus à la constitution d'échantillons intégrés à l'échelle de l'événement et de chercher à expliciter la variabilité inter-événementielle, plus qu'intra-événementielle.

La méthodologie retenue pour les macrodéchets à l'aval du bassin de Sucy relève de cette approche, elle pourrait être affinée pour mieux cerner les épisodes pluvieux, qu'il s'agisse des perturbations frontales hivernales ou des événements orageux estivaux. Mais raffiner implique de devoir traiter un plus grand nombre d'échantillons, ce qui a des conséquences immédiates en termes de temps. Sur les macrodéchets reste aussi la question de la taille limite inférieure de 5 mm, difficilement admissible par les gestionnaires de systèmes d'assainissement en raison du risque de colmatage, et par voie de conséquences des risques de débordement et d'inondation qu'elle fait courir. Cette limite est aussi difficilement accessible pour le dénombrement des petits fragments qui devient rapidement un travail herculéen. Il suffit de voir combien un ouvrier sur un chantier peut d'un coup de scie dans un isolant de polystyrène produire de milliers de billes typiquement de l'ordre de 5mm qui vont se retrouver très vite sur le bassin versant, roulées à sa surface par le vent et ensuite transférer au sein du système d'assainissement par la pluie !

Les plastiques et les rivières

De manière surprenante, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'évolution significative de la concentration en plastiques avec les débits de la Seine lors de l'épisode de crue de janvier 2018, suivi depuis l'amont jusqu'à l'aval de l'agglomération parisienne.

Ce résultat rajoute de l'incertitude concernant les relations concentrations débits dans les rivières. Là aussi le caractère particulière des plastiques ne contribue pas à faciliter la tâche et l'on sait bien que la dynamique du matériel particulaire n'est pas du tout la même que celle du matériel dissous, pour lequel, en fonction de son origine on peut considérer des relations de dilution (concentration diminuant avec le débit) ou de concentration (concentration augmentant avec le débit). La dynamique du matériel particulaire (MES) est beaucoup plus variable puisqu'une faible fraction du temps suffit à laisser s'écouler une large majorité du flux annuel de MES, et que même au sein d'un épisode de crue il n'y a pas de constance de concentration entre la phase de montée de la crue et sa phase de

descente. Pouvoir affiner la connaissance de cette dynamique des plastiques en fonction de la variabilité des débits est là aussi un enjeu majeur. Diverses perspectives peuvent être proposées.

Améliorer les dispositifs d'échantillonnages de manière à avoir accès à une fraction de petite taille, mais en prélevant des volumes importants. Les approches développées par l'université d'Aalborg (UFO) basées sur de la filtration in-situ à deux maillages différents sont à ce titre très prometteuses.

D'autre part, même si, en ce qui concerne les microplastiques les quantités de microplastiques ne représentent qu'une très faible partie des MES, il est important de chercher à renforcer la connaissance des corrélations MES/microplastiques, voire de différentes fractions en taille de MES et des microplastiques, afin de tenter d'établir des relations fiables MES/microplastiques et ensuite de pouvoir déterminer les flux de plastiques en utilisant comme proxy les concentrations en MES ou une fraction de taille de celles-ci.

Enfin, comme pour les bassins versant urbains, il est important d'augmenter les bases de connaissances sur ce point en développant les expérimentations sur de larges gammes de rivières et de fleuves de caractéristiques hydrologiques variées. A l'échelle de la France métropolitaine, c'est déjà le cas sur les grands fleuves, il faudrait sans doute étendre cette approche sur de nombreuses autres rivières.

Cette connaissance est aussi fondamentale pour pouvoir comprendre les différences observées au cours de cette thèse entre les flux calculés sur la base des mesures et les estimations reposant sur des modèles statistiques, largement plus élevées, parfois allant jusqu'à deux ordres de grandeurs. Vraisemblablement les extrapolations sur lesquelles se basent les modèles statistiques sont-elles assez grossières et reposent largement sur des données rares et peu validées. Travailler sur quelques sites avec une double approche afin de déterminer localement et de manière fiable les données nécessaires aux modèles statistiques et d'autre part de mesurer expérimentalement les flux serait sans doute très utile et pertinent.

Enjeux métrologiques

Indubitablement la caractérisation chimique des microplastiques a énormément progressé ces dernières années. Chaque laboratoire dispose maintenant de son microspectroscope Raman ou μ FTIR.

Mais la disponibilité de ces appareils ne fait que montrer plus crument la difficulté de quantifier correctement un échantillon de microplastiques.

En liaison avec ce qui a été évoqué précédemment, avoir accès aux particules rares, ce qui fait sens du point de vue de l'analyse des flux sur les bassins versants ou en rivière, impose d'avoir également récolté les particules plus fréquentes. Ainsi, on se doit de devoir caractériser un très grand nombre de particules, pour un seul échantillon, ce qui n'est pas envisageable et implique de ne devoir caractériser pour de simples raisons de temps qu'un sous-échantillon de ce qui aurait dû initialement être caractérisé totalement. Il y a alors une sorte d'injonction contradictoire entre d'une part recueillir les microplastiques d'un volume qui soit le plus grand possible et d'autre part la nécessité après toute la préparation de l'échantillon de ne travailler que sur la caractérisation d'un sous échantillon.

Nous avons travaillé sur des sous-échantillons variant de 2,5% à 20% de l'échantillon initial, et avons mis en évidence la grande difficulté qu'il y avait à avoir des échantillons qui soient homogènes l'un par rapport à l'autre. Il a déjà été montré sur des échantillons de matière en suspension, la difficulté de sous échantillonner de manière homogène. Nous retrouvons sur les microplastiques les mêmes difficultés à la différence qu'après remise en suspension, les microplastiques ont tendance à migrer vers la surface alors que les matières en suspension – majoritairement minérales- ont tendance à se regrouper au fond du récipient.

Il n'est pas simple de trouver l'équilibre idéal dans ce contexte entre volume initial à prélever et fraction à caractériser. Une possibilité pourrait être de séparer les particules après le prétraitement de l'échantillon en différentes classes de tailles, par des filtrations successives, mais cela multiplie clairement les risques de contamination des échantillons, malgré les précautions toujours plus grandes prises au sein des laboratoires.

Enfin la spectrométrie ne permet pas aujourd'hui d'avoir accès aux masses des particules, ce qui est pourtant nécessaire pour estimer des flux, tant dans les systèmes d'assainissement que dans les rivières. Des outils commencent à exister, qui se basent sur la forme des particules et une estimation de leur volume, mais ces outils restent très approximatifs et ne permettent que de trouver des ordres de grandeurs des masses. Clairement des améliorations sur ce plan sont aujourd'hui attendues.

La spectrométrie est aussi limitée par rapport à la taille minimale des particules pouvant être caractérisées, entre un et vingt micromètres, typiquement, selon les appareils utilisés. Des ruptures technologiques, basées sur la cytométrie de flux ou des méthodes opto-fluidiques (voir « A micro-optofluidic platform for fast spectral analysis of water microplastics, » en révision pour publication dans Scientific Reports), sont aussi à attendre dans les années à venir.

Les solutions intégrant reposant sur l'utilisation de la Pyr-GS-MS sont séduisantes, mais nécessitent encore de nombreux développements avant d'être opérationnelles et quantitatives pour des estimations de masse.

Mise en perspective des solutions envisagés pour réduire la pollution plastique

D'un point de vue plus large et cette fois-ci plus socio-économique, les solutions envisagées pour réduire la pollution plastique dans le milieu urbain et le milieu récepteur se limitent malheureusement trop souvent au recyclage de ces matériaux. Cependant, le recyclage seul n'empêche pas la dégradation des matières plastiques en microplastiques et ne permettra pas de réduire les concentrations que nous avons constatées au cours de cette thèse. Le recyclage ne peut : (i) ni justifier de conserver le modèle de « *business as usual* » et le maintien de paradigme de surconsommation actuel, (ii) ni être simplifié comme l'unique condition suffisante du passage d'une économie linéaire (qui se limite à l'extraction des ressources pour produire des biens consommés puis jetés) vers une économie circulaire (Berlingen, 2020). Le modèle de l'économie circulaire ne doit donc pas être limité au recyclage mais à un ensemble de pratiques pré et post consommation afin d'avoir un impact réel sur la pollution plastique dans les eaux urbaines et dans les eaux de la Seine.

Au vu des connaissances actuelles sur la pollution plastique, la solution qui apparaît comme étant la plus efficace pour réduire le flux de ces débris et de fibres de toutes tailles consiste à passer du modèle actuel du tout-jetable et de surconsommation avec un mode de production linéaire, vers un mode de production réellement circulaire plus durable et qui tend vers la sobriété énergétique. Ce changement global du système de production des matières plastiques, pourrait permettre la réduction de la pollution du milieu aquatique par ces matériaux de près de 42% en 20 ans (Lau et al., 2020). Ainsi, limiter cette pollution nécessite une réduction à la source de la consommation en plastiques par différents moyens : la réparation, le réemploi, la réutilisation et le renoncement à des matériaux à bas

coût de faible durée de vie, non-biodégradables et potentiellement nocifs pour l'environnement (Berlingen, 2020; Geyer et al., 2017).

Références bibliographiques

- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V.R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S., Galop, D., 2019. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nat. Geosci.* 12, 339–344. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>
- Althoff, J., Hebert, J., Grisoni, A., Châtel, L., Benattar, L., Buttin, G., 2020. Atlas du plastique.
- Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Araujo, C.F., Nolasco, M.M., Ribeiro, A.M.P., Ribeiro-Claro, P.J.A., 2018. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Res.* 142, 426–440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.060>
- Arthur, C., Baker, J., Bamford, H., 2009. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris. Presented at the National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Memorandum NOS-OR&R-30.
- Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F., 2015. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. *Mar. Environ. Res., Particles in the Oceans: Implication for a safe marine environment* 111, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.014>
- Balzs, G.H., 1985. Impact of ocean debris on marine turtles: entanglement and ingestion. Presented at the Proceedings of a Workshop on the Fate and Impact of Marine Debris.
- Barbisinski, K., 2009. Fenton reaction - controversy concerning the chemistry. *Ecol. Chem. Eng.* 16.
- Barnes, D.K.A., 2002. Biodiversity: invasions by marine life on plastic debris. *Nature* 416, 808–809. <https://doi.org/10.1038/416808a>
- Berlingen, F., 2020. Recyclage : le grand enfumage, comment l'économie circulaire est devenu l'alibi du jetable, Rue de l'échiquier. ed.
- Birch, Q.T., Potter, P.M., Pinto, P.X., Dionysiou, D.D., Al-Abed, S.R., 2020. Sources, transport, measurement and impact of nano and microplastics in urban watersheds. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09529-x>
- Blettler, M.C.M., Abrial, E., Khan, F.R., Sivri, N., Espinola, L.A., 2018. Freshwater plastic pollution: Recognizing research biases and identifying knowledge gaps. *Water Res.* 143, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.015>
- Blettler, M.C.M., Ulla, M.A., Rabuffetti, A.P., Garello, N., 2017. Plastic pollution in freshwater ecosystems: macro-, meso-, and microplastic debris in a floodplain lake. *Environ. Monit. Assess.* 189, 581. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6305-8>
- Bondelind, M., Sokolova, E., Nguyen, A., Karlsson, D., Karlsson, A., Björklund, K., 2020. Hydrodynamic modelling of traffic-related microplastics discharged with stormwater into the Göta River in Sweden. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08637-z>

- Boucher, J., Friot, D., 2017. Primary microplastics in the oceans. IUCN. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>
- Brander, S.M., Renick, V.C., Foley, M.M., Steele, C., Woo, M., Lusher, A., Carr, S., Helm, P., Box, C., Cherniak, S., Andrews, R.C., Rochman, C.M., 2020. Sampling and Quality Assurance and Quality Control: A Guide for Scientists Investigating the Occurrence of Microplastics Across Matrices. *Appl. Spectrosc.* 74, 1099–1125. <https://doi.org/10.1177/0003702820945713>
- Brandsch, J., Piringer, O., 2008. Characteristics of Plastic Materials, in: *Plastic Packaging*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 15–61. <https://doi.org/10.1002/9783527621422.ch2>
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., 2011. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Buchanan, J.B., 1971. Pollution by synthetic fibers. *Mar. Pollut. Bull.* 2, 23.
- Cai, H., Du, F., Li, L., Li, B., Li, J., Shi, H., 2019. A practical approach based on FT-IR spectroscopy for identification of semi-synthetic and natural celluloses in microplastic investigation. *Sci. Total Environ.* 669, 692–701. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.124>
- Cai, L., Wang, J., Peng, J., Tan, Z., Zhan, Z., Tan, X., Chen, Q., 2017. Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 24928–24935. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0116-x>
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., Uricchio, V.F., 2020. A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1212. <https://doi.org/10.3390/ijerph17041212>
- Carpenter, E.J., Anderson, S.J., Harvey, G.R., Miklas, H.P., Peck, B.B., 1972. Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science* 178, 749–750.
- Carpenter, E.J., Smith, K.L., 1972. Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Sciences* 175, 1240–1241. <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>
- Carr, S.A., al., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* 91, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Catarino, A.I., Thompson, R., Sanderson, W., Henry, T.B., 2017. Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. *Environ. Toxicol. Chem.* 36, 947–951. <https://doi.org/10.1002/etc.3608>
- Chen, G., Feng, Q., Wang, J., 2020. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Sci. Total Environ.* 703, 135504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135504>
- Chen, Y., Awasthi, A.K., Wei, F., Tan, Q., Li, J., 2021. Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. *Sci. Total Environ.* 752. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141772>
- Chocat, B., 1997. *Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement*, Hermès-Lavoisier. ed.

- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>
- Cole, M., 2016. A novel method for preparing microplastic fibers. *Sci. Rep.* 6, 34519. <https://doi.org/10.1038/srep34519>
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- Cole, M., Webb, H., Lindeque, P.K., Fileman, E.S., Halsband, C., Galloway, T.S., 2014. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Sci. Rep.* 4. <https://doi.org/10.1038/srep04528>
- Collard, F., Gilbert, B., Eppe, G., Parmentier, E., Das, K., 2015. Detection of Anthropogenic Particles in Fish Stomachs: An Isolation Method Adapted to Identification by Raman Spectroscopy. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 69, 331–339. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0221-0>
- Corcoran, P.L., 2015. Environmental Science Processes & Impacts Benthic plastic debris in marine and fresh water environments. *Environ. Sci. Process. Impacts* 17, 1363–1369. <https://doi.org/10.1039/C5EM00188A>
- Corcoran, P.L., Biesinger, M.C., Grifi, M., 2009. Plastics and beaches : A degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.08.022>
- Courtene-Jones, W., Quinn, B., Murphy, F., Gary, S.F., Narayanaswamy, B.E., 2017. Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics. *Anal Methods* 9, 1437–1445. <https://doi.org/10.1039/C6AY02343F>
- de Carvalho, A.R., Garcia, F., Riem-Galliano, L., Tudesque, L., Albignac, M., ter Halle, A., Cucherousset, J., 2021. Urbanization and hydrological conditions drive the spatial and temporal variability of microplastic pollution in the Garonne River. *Sci. Total Environ.* 769. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144479>
- De Falco, F.D., Pace, E.D., Cocca, M., Avella, M., 2019. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Sci. Rep.* 9, 6633. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43023-x>
- de Sá, L.C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T.L., Futter, M.N., 2018. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Sci. Total Environ.* 645, 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.207>
- Dehaut, A., Cassone, A.L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., Paul-Pont, I., 2016. Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environ. Pollut.* 215, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
- Derraik, J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 842–852. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)

- Dierkes, G., Lauschke, T., Becher, S., Schumacher, H., Földi, C., Ternes, T., 2019. Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 411, 6959–6968. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02066-9>
- Dris, R., 2016. First assessment of sources and fate of macro and micro plastics in urban hydrosystems: Case of Paris megacity 271.
- Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B., 2016. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environ. Pollut.* 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem.* 12, 592–599. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- Dris, R., Gasperi, J., Tassin, B., 2018. Sources and Fate of Microplastics in Urban Areas: A Focus on Paris Megacity. *Freshw. Microplastics* 69–83. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_4
- Dyachenko, A., 2017. Extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Anal. Methods* 9, 1412–1418. <https://doi.org/10.1039/C6AY02397E>
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C., 2015. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res.* 75, 63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Eisentraut, P., Dümichen, E., Ruhl, A.S., Jekel, M., Albrecht, M., Gehde, M., Braun, U., 2018. Two Birds with One Stone—Fast and Simultaneous Analysis of Microplastics: Microparticles Derived from Thermoplastics and Tire Wear. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5, 608–613. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00446>
- Ellis, J.B., Butler, D., 2015. Surface water sewer misconnections in England and Wales: Pollution sources and impacts. *Sci. Total Environ.* 526, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.042>
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S., 2013. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* 77, 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>
- Erni-Cassola, G., Gibson, M.I., Thomson, R.C., Christie-Oleza, J.A., 2017. Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20 µm) in Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04512>
- Fenton, H.J.H., 1894. Oxydation of tartaric acid in presence of iron 899–910.
- Filella, M., 2015. Questions of size and numbers in environmental research on microplastics : methodological and conceptual aspects. *Environ. Chem.* 12, 527–538. <https://doi.org/10.1071/EN15012>
- Fischer, M., Scholz-Böttcher, B.M., 2017. Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas

- Chromatography–Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5052–5060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>
- Foley, C.J., Feiner, Z.S., Malinich, T.D., Höök, T.O., 2018. A meta-analysis of the effects of exposure to microplastics on fish and aquatic invertebrates. *Sci. Total Environ.* 631–632, 550–559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.046>
- Frère, L., Paul-Pont, I., Moreau, J., Soudant, P., Lambert, C., Huvet, A., Rinnert, E., 2016. A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter. *Mar. Pollut. Bull.* 113, 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.051>
- Frias, J.P.G.L., Nash, R., 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Mar. Pollut. Bull.* 138, 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>
- Fries, E., Dekiff, H., Willmeyer, J., Nuelle, M., Remy, D., 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Process. Impacts* 15, 1949–1956. <https://doi.org/10.1039/c3em00214d>
- Galgani, F., 2014. Polymers and Marine Litter, in: Hamaide, T., Deterre, R., Feller, J.F. (Eds.), *Environmental Impact of Polymers*. pp. 27–48.
- Gall, S.C., Thompson, R.C., 2015. The impact of debris on marine life. *Mar. Pollut. Bull.* 92, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.041>
- Gasperi, J., Cachot, J., Alligant, S., Amara, R., Begout, M.L., Bialais, C., Bruneau, M., Chatel, A., Clérandeau, R., Coulaud, R., Cousin, X., Dreanno, C., Dris, R., Duflos, G., Dutertre, M.L., El Rakwe, M., Gangnery, A., Halm-Lemeille, M.P., Kazour, M., Le Bihanic, F., Maheux, F., Mazeas, F., Métais, I., Misurale, F., Morin, B., Motus, T., Mouloud, M., Mouneyrac, C., Pannetier, P., Pedriat, A., Perrein-Ettajani, H., Prado, E., Revel, M., Simon, B., Souissi, S., Tardivel, M., Tassin, B., Thery, J., Vignet, C., Xuereb, B., 2021. *Projet Seine-Aval 6 Plastic-Seine “Flux et impacts des microplastiques dans l’estuaire de la Seine.”*
- Gasperi, J., Dris, R., Bonin, T., Rocher, V., Tassin, B., 2014. Assessment of floating plastic debris in surface water along the Seine River. *Environ. Pollut.* 195, 163–166. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.001>
- Gasperi, J., SEBASTIAN, C., Ruban, V., DELAMAIN, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., DIALLO KESSOO, M., Saad, M., Schwartz, J., Dubois, P., Fratta, C., WOLFF, H., Moillon, R., Chebbo, G., Cren, C., MILLET, M., Barraud, S., Gromaire, M.-C., 2017. Contamination des eaux pluviales par les micropolluants: avancées du projet INOGEV. *Tech. Sci. Méthodes* pp.51-66. <https://doi.org/10.1051/tsm/201778051>
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gies, al., 2018. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Mar. Pollut. Bull.* 9.
- Goldstein, S., Meyerstein, D., Czapski, G., 1993. *The Fenton Reagents*. Pergamon Press 15, 435–445.

- Gomiero, A., Øysæd, K.B., Agustsson, T., van Hoytema, N., van Thiel, T., Grati, F., 2019. First record of characterization, concentration and distribution of microplastics in coastal sediments of an urban fjord in south west Norway using a thermal degradation method. *Chemosphere* 227, 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.096>
- González-Fernández, D., Hanke, G., 2017. Toward a Harmonized Approach for Monitoring of Riverine Floating Macro Litter Inputs to the Marine Environment. *Front. Mar. Sci.* 4. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00086>
- Gregory, M.R., 1999. Plastics and South Pacific island shores: Environmental implications. *Ocean Coast. Manag.* 42, 603–615. [https://doi.org/10.1016/S0964-5691\(99\)00036-8](https://doi.org/10.1016/S0964-5691(99)00036-8)
- Haberstroh, C.J., Arias, M.E., Yin, Z., Wang, M.C., 2021. Effects of hydrodynamics on the cross-sectional distribution and transport of plastic in an urban coastal river. *Water Environ. Res.* 93, 186–200. <https://doi.org/10.1002/wer.1386>
- Hamaide, T., Deterre, R., Feller, J.-F., 2014. *Impact environnemental des matières plastiques*. Paris : Lavoisier.
- Hamidian, A.H., Ozumchelouei, E.J., Feizi, F., Wu, C., Zhang, Y., Yang, M., 2021. A review on the characteristics of microplastics in wastewater treatment plants: A source for toxic chemicals. *J. Clean. Prod.* 295, 126480. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126480>
- Hansen, E., Nilsson, N., Lithner, D., Lassen, C., 2013. *Hazardous substances in plastic materials*. COWI-Danmark.
- Hanvey, J.S., Lewis, P.J., Lavers, J.L., Crosbie, N.D., Pozo, K., Clarke, B.O., 2017. A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Anal Methods* 9, 1369–1383. <https://doi.org/10.1039/C6AY02707E>
- Hartmann, N.B., Hüffer, T., Thompson, R.C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A.E., Rist, S., Karlsson, T., Brennholt, N., Cole, M., Herrling, M.P., Hess, M.C., Ivleva, N.P., Lusher, A.L., Wagner, M., 2019. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environ. Sci. Technol.* 53, 1039–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05297>
- Henry, B., Laitala, K., Klepp, I.G., 2019. Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment. *Sci. Total Environ.* 652, 483–494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.166>
- Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., Duflos, G., 2017. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere* 182, 781–793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>
- Hermabessiere, L., Himber, C., Boricaud, B., Kazour, M., Amara, R., Cassone, A.-L., Laurentie, M., Paul-Pont, I., Soudant, P., Dehaut, A., Duflos, G., 2018. Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 6663–6676. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1279-0>

- Hernandez, E., Nowack, B., Mitrano, D.M., 2017. Polyester Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing. *Environ. Sci. Technol.* 51, 7036–7046. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01750>
- Hidalgo-ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M., 2012. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- Hitchcock, J.N., 2020. Storm events as key moments of microplastic contamination in aquatic ecosystems. *Sci. Total Environ.* 734, 139436. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139436>
- Horton, A.A., Cross, R.K., Read, D.S., Jürgens, M.D., Ball, H.L., Svendsen, C., Vollertsen, J., Johnson, A.C., 2021. Semi-automated analysis of microplastics in complex wastewater samples. *Environ. Pollut.* 268, 115841. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115841>
- Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., 2017. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci. Total Environ.* 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hurley, R., Woodward, J., Rothwell, J., 2018. Microplastic contamination of river beds significantly reduced by catchment-wide flooding. *Nat. Geosci.* <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0080-1>
- Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M., Nizzetto, L., 2018. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 52, 7409–7417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- Jamieson A. J., Brooks L. S. R., Reid W. D. K., Piertney S. B., Narayanaswamy B. E., Linley T. D., 2019. Microplastics and synthetic particles ingested by deep-sea amphipods in six of the deepest marine ecosystems on Earth. *R. Soc. Open Sci.* 6, 180667. <https://doi.org/10.1098/rsos.180667>
- Järllskog, I., Strömvall, A.-M., Magnusson, K., Gustafsson, M., Polukarova, M., Galfi, H., Aronsson, M., Andersson-Sköld, Y., 2020. Occurrence of tire and bitumen wear microplastics on urban streets and in sweepsand and washwater. *Sci. Total Environ.* 729. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138950>
- Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C.K., Romano, N., Ho, Y. Bin, Salamatina, B., 2017. A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Sci. Total Environ.* 578, 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.213>
- Karlsson, T.M., Vethaak, A.D., Almroth, B.C., Ariese, F., van Velzen, M., Hassellöv, M., Leslie, H.A., 2017. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. *Mar. Pollut. Bull.* 122, 403–408. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.081>

- Kataoka, T., Nihei, Y., Kudou, K., Hinata, H., 2019. Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan. *Environ. Pollut.* 244, 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.111>
- Kazour, M., Jemaa, S., El Rakwe, M., Duflos, G., Hermabassiere, L., Dehaut, A., Le Bihanic, F., Cachot, J., Cornille, V., Rabhi, K., Khalaf, G., Amara, R., 2020. Juvenile fish caging as a tool for assessing microplastics contamination in estuarine fish nursery grounds. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 3548–3559. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3345-8>
- Kedzierski, M., Le, V., César, G., Sire, O., Bruzard, S., 2017. Efficient microplastics extraction from sand . A cost effective methodology based on sodium iodide recycling. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.002>
- Kenyon, K.W., Kridler, E., 1969. Laysan albatrosses swallow indigestible matter. *The Auk* 86, 339–343.
- Kirstein, I.V., Hensel, F., Gomiero, A., Iordachescu, L., Vianello, A., Wittgren, H.B., Vollertsen, J., 2021. Drinking plastics? – Quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by μ FTIR and Py-GCMS. *Water Res.* 188, 116519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519>
- Klein, S., Worch, E., Knepper, T.P., 2015. Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environ. Sci. Technol.* 49, 6070–6076. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00492>
- Kühn, S., van Werven, B., van Oyen, A., Meijboom, A., Bravo Rebolledo, E.L., van Franeker, J.A., 2017. The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 115, 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.034>
- Kuo, W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent. *Water Res.* 26, 881–886. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90192-7)
- Lambert, S., 2013. Environmental Risk of Polymer and their Degradation Products (phd). University of York.
- Lambert, S., Wagner, M., 2018. Microplastics Are Contaminants of Emerging Concern in Freshwater Environments: An Overview, in: Wagner, M., Lambert, S. (Eds.), *Freshwater Microplastics : Emerging Environmental Contaminants?*, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer International Publishing, Cham, pp. 1–23. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_1
- Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, Markus, Sillanpää, Mika, 2018. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Res.* 133, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>
- Larkin, P., 2011. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Science.

- Lau, W.W.Y., Shiran, Y., Bailey, R.M., Cook, E., Stuchtey, M.R., Koskella, J., Velis, C.A., Godfrey, L., Boucher, J., Murphy, M.B., Thompson, R.C., Jankowska, E., Castillo, A.C., Pilditch, T.D., Dixon, B., Koerselman, L., Kosior, E., Favoino, E., Gutberlet, J., Baulch, S., Atreya, M.E., Fischer, D., He, K.K., Petit, M.M., Sumaila, U.R., Neil, E., Bernhofen, M.V., Lawrence, K., Palardy, J.E., 2020. Evaluating scenarios toward zero plastic pollution. *Science* 369, 1455–1461. <https://doi.org/10.1126/science.aba9475>
- Law, K.L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N.A., Proskurowski, G., Peacock, E.E., Hafner, J., Reddy, C.M., 2010. Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre. *Science* 329, 1185–1188. <https://doi.org/10.1126/science.1192321>
- Lebreton, L.C.M., Zwet, J. van der, Damsteeg, J.-W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J., 2017. River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.* 8, ncomms15611. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>
- Leslie, H.A., n.d. Microplastic survey of the Dutch environment 30.
- Leslie, H.A., Brandsma, S.H., van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D., 2017. Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int.* 101, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>
- Lewin, M., 2006. *Handbook of Fiber Chemistry*. CRC Press.
- Li, P., Wang, X., Su, M., Zou, X., Duan, L., Zhang, H., 2020. Characteristics of Plastic Pollution in the Environment: A Review. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02820-1>
- Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., Zeng, E.Y., 2018. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Res.* 142, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.034>
- Liu, C., Li, J., Zhang, Y., Wang, L., Deng, J., Gao, Y., Yu, L., Zhang, J., Sun, H., 2019. Widespread distribution of PET and PC microplastics in dust in urban China and their estimated human exposure. *Environ. Int.* 128, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.024>
- Liu, F., Olesen, K.B., Borregaard, A.R., Vollertsen, J., 2019. Microplastics in urban and highway stormwater retention ponds. *Sci. Total Environ.* 671, 992–1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.416>
- Liu, X., Yuan, W., Di, M., Li, Z., Wang, J., 2019. Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chem. Eng. J.* 362, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.033>
- Lofti, Z., Chancibault, K., Joannis, C., Andrieu, H., Chebbo, G., Azimi, S., Rocher, V., 2016. *Fonctionnement du réseau d'assainissement à l'échelle de Paris et sa petite couronne* 26.
- Lusher, A.L., McHugh, M., Thompson, R.C., 2013. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Mar. Pollut. Bull.* 67, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.028>

- Lv, X., Dong, Q., Zuo, Z., Liu, Y., Huang, X., Wu, W.-M., 2019. Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *J. Clean. Prod.* 225, 579–586. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.321>
- Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C.G., Della Torre, C., Parenti, C.C., Gorbi, S., Regoli, F., 2019. The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Sci. Total Environ.* 652, 602–610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.269>
- Magnusson, K., Norén, F., 2014. Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant.
- Mahon, A.M., O’Connell, B., Healy, M.G., O’Connor, I., Officer, R., Nash, R., Morrison, L., 2017. Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 51, 810–818. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04048>
- Mak, C.W., Tsang, Y.Y., Leung, M.M.-L., Fang, J.K.-H., Chan, K.M., 2020. Microplastics from effluents of sewage treatment works and stormwater discharging into the Victoria Harbor, Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.* 157. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111181>
- Mani, T., Burkhardt-Holm, P., 2020. Seasonal microplastics variation in nival and pluvial stretches of the Rhine River – From the Swiss catchment towards the North Sea. *Sci. Total Environ.* 707, 135579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135579>
- Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P., 2015. Microplastics profile along the Rhine River. *Sci. Rep.* 5. <https://doi.org/10.1038/srep17988>
- Mao, Y., Li, H., Gu, W., Yang, G., Liu, Y., He, Q., 2020. Distribution and characteristics of microplastics in the Yulin River, China: Role of environmental and spatial factors. *Environ. Pollut.* 265, 115033. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115033>
- Masó, M., Garcés, E., Pagès, F., Camp, J., 2003. Drifting plastic debris as a potential vector for dispersing Harmful Algal Bloom (HAB) species. *Sci. Mar.* 67, 107–111.
- Mason, S.A., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environ. Pollut.* 218, 1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>
- Matsumura, S., Nasu, K., 1997. Distribution of floating debris in the North Pacific Ocean : Sighting surveys 1986-1991, in: Coe, J.M., Rogers, D.B. (Eds.), *Marine Debris*. Springer Series on Environmental Management, New York.
- Merad, L., 2011. Etude par Spectroscopie Raman et modelisation d’une resine composite 137.
- Michielssen, M.R., Michielssen, E.R., Ni, J., Duhaime, M.B., 2016. Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2, 1064–1073. <https://doi.org/10.1039/c6ew00207b>
- Minor, E.C., Lin, R., Burrows, A., Cooney, E.M., Grosshuesch, S., Lafrancois, B., 2020. An analysis of microlitter and microplastics from Lake Superior beach sand and surface-water. *Sci. Total Environ.* 744. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140824>

- Mintenig, S., Int-Veen, I., Löder, M., Gerdts, G., 2014. Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch - Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen. Alfred-Wegener-Inst. Helmholtz-Zent. Für Polar- Meeresforsch.
- Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdts, G., 2017. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.* 108, 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
- Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdts, G., 2019. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ.* 648, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
- Miralles, L., Gomez-Agenjo, M., Rayon-Viña, F., Gyraitė, G., Garcia-Vazquez, E., 2018. Alert calling in port areas: Marine litter as possible secondary dispersal vector for hitchhiking invasive species. *J. Nat. Conserv.* 42, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jnc.2018.01.005>
- Munno, Helm Paul A., Jackson Donald A., Rochman Chelsea, Sims Alina, 2017. Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. *Environ. Toxicol. Chem.* 37, 91–98. <https://doi.org/10.1002/etc.3935>
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., 2016. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- Naidoo, T., Goordiyal, K., Glassom, D., 2017. Are Nitric Acid (HNO₃) Digestions Efficient in Isolating Microplastics from Juvenile Fish? *Water. Air. Soil Pollut.* 228, 470. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3654-4>
- Naji, A., Azadkhah, S., Farahani, H., Uddin, S., Khan, F.R., 2021. Microplastics in wastewater outlets of Bandar Abbas city (Iran): A potential point source of microplastics into the Persian Gulf. *Chemosphere* 262, 128039. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128039>
- Napper, I.E., Thompson, R.C., 2016. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.* 112, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>
- Nel, H.A., Chetwynd, A.J., Kelleher, L., Lynch, I., Mansfield, I., Margenat, H., Onoja, S., Goldberg Oppenheimer, P., Sambrook Smith, G.H., Krause, S., 2021. Detection limits are central to improve reporting standards when using Nile red for microplastic quantification. *Chemosphere* 263, 127953. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127953>
- Ng, K.L., Obbard, J.P., 2006. Prevalence of microplastics in Singapore’s coastal marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.11.017>
- Nuelle, M.-T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.* 184, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
- Ogonowski, M., Gerdes, Z., Gorokhova, E., 2018. What we know and what we think we know about microplastic effects – A critical perspective. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health, Micro and*

Nanoplastics Edited by Dr. Teresa A.P. Rocha-Santos 1, 41–46.
<https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.09.001>

- Olesen, K.B., Stephansen, D.A., van Alst, N., Vollertsen, J., 2019. Microplastics in a Stormwater Pond. *Water* 11, 1466. <https://doi.org/10.3390/w11071466>
- OSPAR Commission, 2010. Guideline for monitoring marine litter on the beaches in the OSPAR maritime area.
- Palazzo, L., Coppa, S., Camedda, A., Cocca, M., De Falco, F., Vianello, A., Massaro, G., de Lucia, G.A., 2021. A novel approach based on multiple fish species and water column compartments in assessing vertical microlitter distribution and composition. *Environ. Pollut.* 272. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116419>
- Piarulli, S., Scapinello, S., Comandini, P., Magnusson, K., Granberg, M., Wong, J.X.W., Sciutto, G., Prati, S., Mazzeo, R., Booth, A.M., Airoidi, L., 2019. Microplastic in wild populations of the omnivorous crab *Carcinus aestuarii*: A review and a regional-scale test of extraction methods, including microfibrils. *Environ. Pollut.* 251, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.092>
- Piñon-Colin, T. de J., al., 2020. Microplastics in stormwater runoff in a semiarid region, Tijuana, Mexico. *Sci. Total Environ.* 704, 135411. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135411>
- Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V., 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci. Total Environ.* 643, 1644–1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>
- PlasticsEurope, 2020. *Plastics - The facts 2020*.
- PlasticsEurope, 2018. *Plastics - The Fact 2018*.
- Prata, J.C., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC Trends Anal. Chem.* 110, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
- Primpke, S., Cross, R.K., Mintenig, S.M., Simon, M., Vianello, A., Gerdts, G., Vollertsen, J., 2020. Toward the Systematic Identification of Microplastics in the Environment: Evaluation of a New Independent Software Tool (siMPle) for Spectroscopic Analysis. *Appl. Spectrosc.* 74, 1127–1138. <https://doi.org/10.1177/0003702820917760>
- Primpke, S., Dias, P.A., Gerdts, G., 2019. Automated identification and quantification of microfibrils and microplastics. *Anal. Methods* 11, 2138–2147. <https://doi.org/10.1039/C9AY00126C>
- Primpke, Sebastian, Godejohann, M., Gerdts, G., 2020. Rapid Identification and Quantification of Microplastics in the Environment by Quantum Cascade Laser-Based Hyperspectral Infrared Chemical Imaging. *Environ. Sci. Technol.* 54, 15893–15903. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05722>
- Pruter, A.T., 1987. Sources, quantities and distribution of persistent plastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 18, 305–310. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(87\)80016-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(87)80016-4)

- Puffr, R., Šebenda, J., 1967. On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII.† The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 16. <https://doi.org/10.1002/polc.5070160109>
- Reisser, J., Shaw, J., Hallegraeff, G., Proietti, M., Barnes, D.K.A., Thums, M., Wilcox, C., Hardesty, B.D., Pattiaratchi, C., 2014. Millimeter-Sized Marine Plastics : A New Pelagic Habitat for Microorganisms and Invertebrates. *PLOS* 9, 1–11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0100289>
- Remy, F., Collard, F., Gilbert, B., Compère, P., Eppe, G., Lepoint, G., 2015. When Microplastic Is Not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodetritus. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11158–11166. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02005>
- Rillig, M.C., 2012. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environ. Sci. Technol.* 46, 6453–6454. <https://doi.org/10.1021/es302011r>
- Risch, E., Gasperi, J., Gromaire, M.-C., Chebbo, G., Azimi, S., Rocher, V., Roux, P., Rosenbaum, R.K., Sinfort, C., 2018. Impacts from urban water systems on receiving waters – How to account for severe wet-weather events in LCA? *Water Res.* 128, 412–423. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.039>
- Roch, S., Brinker, A., 2017. Rapid and Efficient Method for the Detection of Microplastic in the Gastrointestinal Tract of Fishes. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4522–4530. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00364>
- Rocha-santos, T., Duarte, A.C., 2014. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence , the fate and the behavior of microplastics in the environment. *Trends Anal. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>
- Rochman, C.M., Browne, M.A., Underwood, A.J., Franeker, J.A. van, Thompson, R.C., Amaral-Zettler, L.A., 2016. The ecological impacts of marine debris: unraveling the demonstrated evidence from what is perceived. *Ecology* 97, 302–312. <https://doi.org/10.1890/14-2070.1>
- Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S.L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Teh, F.-C., Werorilangi, S., Teh, S.J., 2015. Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Sci. Rep.* 5, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep14340>
- Rodrigues, M.O., Abrantes, N., Gonçalves, F.J.M., Nogueira, H., Marques, J.C., Gonçalves, A.M.M., 2018. Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Sci. Total Environ.* 633, 1549–1559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.233>
- Roebroek, C.T.J., Harrigan, S., Emmerik, T.H.M. van, Baugh, C., Eilander, D., Prudhomme, C., Pappenberger, F., 2021. Plastic in global rivers: are floods making it worse? *Environ. Res. Lett.* 16, 025003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abd5df>
- Schmidt, C., Krauth, T., Wagner, S., 2017. Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>

- Schmidt, L.K., Bochow, M., Imhof, H.K., Oswald, S.E., 2018. Multi-temporal surveys for microplastic particles enabled by a novel and fast application of SWIR imaging spectroscopy – Study of an urban watercourse traversing the city of Berlin, Germany. *Environ. Pollut.* 239, 579–589. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.097>
- Schöneich-Argent, R.I., Dau, K., Freund, H., 2020. Wasting the North Sea? – A field-based assessment of anthropogenic macrolitter loads and emission rates of three German tributaries. *Environ. Pollut.* 263, 114367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114367>
- Seeley, M.E., Song, B., Passie, R., Hale, R.C., 2020. Microplastics affect sedimentary microbial communities and nitrogen cycling. *Nat. Commun.* 11, 2372. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16235-3>
- Shirvanimoghaddam, K., Motamed, B., Ramakrishna, S., Naebe, M., 2020. Death by waste: Fashion and textile circular economy case. *Sci. Total Environ.* 718, 137317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137317>
- Shruti, V.C., Pérez-Guevara, F., Elizalde-Martínez, I., Kutralam-Muniasamy, G., 2021. Current trends and analytical methods for evaluation of microplastics in stormwater. *Trends Environ. Anal. Chem.* 30, e00123. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00123>
- Simon, M., van Alst, N., Vollertsen, J., 2018. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Res.* 142, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>
- Song, Y., Cao, C., Qiu, R., Hu, J., Liu, M., Lu, S., Shi, H., Raley-Susman, K.M., He, D., 2019. Uptake and adverse effects of polyethylene terephthalate microplastics fibers on terrestrial snails (*Achatina fulica*) after soil exposure. *Environ. Pollut.* 250, 447–455. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.066>
- Stanton, T., Johnson, M., Nathanail, P., MacNaughtan, W., Gomes, R.L., 2019. Freshwater and airborne textile fibre populations are dominated by ‘natural’, not microplastic, fibres. *Sci. Total Environ.* 666, 377–389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.278>
- Stevenson, K., Stallwood, B., Hart, A.G., 2008. Tire Rubber Recycling and Bioremediation: A Review. *Bioremediation J.* 12, 1–11. <https://doi.org/10.1080/10889860701866263>
- Stolte, A., Forster, S., Gerdts, G., Schubert, H., 2015. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.022>
- Stuart, B., 2004. *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and applications.*
- Sujathan, S., Kniggendorf, A.-K., Kumar, A., Roth, B., Rosenwinkel, K.-H., Nogueira, R., 2017. Heat and Bleach: A Cost-Efficient Method for Extracting Microplastics from Return Activated Sludge. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 73. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0415-8>
- Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M.C.M., Ni, B.-J., 2019. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Res.* 152, 21–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>

- Susanti, N.K.Y., Mardiasuti, A., Wardiatno, Y., 2020. Microplastics and the Impact of Plastic on Wildlife: A Literature Review. Presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/528/1/012013>
- Sutton, R., Mason, S.A., Stanek, S.K., Willis-Norton, E., Wren, I.F., Box, C., 2016. Microplastic contamination in the San Francisco Bay, California, USA. *Mar. Pollut. Bull.* 109, 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.077>
- Tadsuwan, K., Babel, S., 2021. Microplastic contamination in a conventional wastewater treatment plant in Thailand. *Waste Manag. Res.* 0734242X20982055. <https://doi.org/10.1177/0734242X20982055>
- Tagg, A.S., Harrison, J.P., Ju-Nam, Y., Sapp, M., Bradley, E.L., Sinclair, C.J., Ojeda, J.J., 2017. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chem Commun* 53, 372–375. <https://doi.org/10.1039/C6CC08798A>
- Talvitie, J., Heinonen, M., Paakkonen, J.-P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., Vahala, R., 2015. Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Sci. Technol.* 72, 1495–1504. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.360>
- Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O., 2017. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res.* 123, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- TextileExchange, 2020. Preferred Fiber & Materials - Market Report 2020.
- TextileExchange, 2018. Preferred Fiber & Materials - Market Report 2018.
- Thiele, C.J., Hudson, M.D., Russell, A.E., 2019. Evaluation of existing methods to extract microplastics from bivalve tissue: Adapted KOH digestion protocol improves filtration at single-digit pore size. *Mar. Pollut. Bull.* 142, 384–393. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.003>
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., Mcgonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea : Where Is All the Plastic ? 304, 2004.
- Tockner, K., Pennetzdorfer, D., Reiner, N., Schiemer, F., Ward, J.V., 1999. Hydrological connectivity, and the exchange of organic matter and nutrients in a dynamic river–floodplain system (Danube, Austria). *Freshw. Biol.* 41, 521–535. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1999.00399.x>
- Tramoy, R., Colasse, L., Gasperi, J., Tassin, B., 2019a. Plastic debris dataset on the Seine river banks: Plastic pellets, unidentified plastic fragments and plastic sticks are the Top 3 items in a historical accumulation of plastics. *Data Brief* 23, 103697. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.01.045>
- Tramoy, R., Gasperi, J., Colasse, L., Noûs, C., Tassin, B., 2021. Transfer dynamic of macroplastics in estuaries – New insights from the Seine estuary: Part 3. what fate for macroplastics?
- Tramoy, R., Gasperi, J., Colasse, L., Silvestre, M., Dubois, P., Noûs, C., Tassin, B., 2020a. Transfer dynamics of macroplastics in estuaries – New insights from the Seine estuary: Part 2. Short-

- term dynamics based on GPS-trackers. *Mar. Pollut. Bull.* 160, 111566. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111566>
- Tramoy, R., Gasperi, J., Colasse, L., Tassin, B., 2020b. Transfer dynamic of macroplastics in estuaries — New insights from the Seine estuary: Part 1. Long term dynamic based on date-prints on stranded debris. *Mar. Pollut. Bull.* 152, 110894. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110894>
- Tramoy, R., Gasperi, J., Dris, R., Colasse, L., Fisson, C., Sananes, S., Rocher, V., Tassin, B., 2019b. Assessment of the Plastic Inputs From the Seine Basin to the Sea Using Statistical and Field Approaches. *Front. Mar. Sci.* 6. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00151>
- Treilles, R., Cayla, A., Gaspéri, J., Strich, B., Ausset, P., Tassin, B., 2020. Impacts of organic matter digestion protocols on synthetic, artificial and natural raw fibers. *Sci. Total Environ.* 748, 141230. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141230>
- Treilles, R., Gasperi, J., Gallard, A., Saad, M., Dris, R., Partibane, C., Breton, J., Tassin, B., 2021a. Microplastics and microfibers in urban runoff from a suburban catchment of Greater Paris. *Sci. Total Environ.*
- Treilles, R., Gasperi, J., Saad, M., Tramoy, R., Breton, J., Rabier, A., Tassin, B., 2021b. Abundance, composition and fluxes of plastic debris and other macrolitter in urban runoff in a suburban catchment of Greater Paris. *Water Res.* 116847. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116847>
- van Emmerik, T., Kieu-Le, T.-C., Loozen, M., Oeveren, K., Strady, E., Bui, X.-T., Egger, M., Gasperi, J., Lebreton, L., Nguyen, P.-D., Schwarz, A., Slat, B., Tassin, B., 2018. A methodology to characterize riverine macroplastic emission into the ocean. *Front. Mar. Sci.* 5. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00372>
- van Emmerik, T., Tramoy, R., van Calcar, C., Alligant, S., Treilles, R., Tassin, B., Gasperi, J., 2019. Seine Plastic Debris Transport Tenfolded During Increased River Discharge. *Front. Mar. Sci.* 6. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00642>
- van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B.D., van Franeker, J.A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F., Law, K.L., 2015. A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett.* 10, 124006. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>
- Vazquez, J., al., 2012. Hydrologie et hydraulique urbaine en réseau d'assainissement 222.
- Vazquez, J., al., 2009. W6902 Modélisation et métrologie des déversoirs d'orage. « L'encyclopédie Tech. L'Ingénieur » ETI Sci. Tech. W3, W6902., 222.
- Veerasingam, S., Mugilarasan, M., Venkatachalapathy, R., Vethamony, P., 2016. Influence of 2015 flood on the distribution and occurrence of microplastic pellets along the Chennai coast, India. *Mar. Pollut. Bull.* 109, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.082>
- Vilmin, L., 2014. Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles (phdthesis). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Voies Navigables de France, 2020. Transport et tourisme fluvial : les chiffres clés 2019.

- Vollertsen, J., al., 2017. Microplastic in Danish wastewater 56.
- Wagner, S., Klöckner, P., Stier, B., Römer, M., Seiwert, B., Reemtsma, T., Schmidt, C., 2019. Relationship between Discharge and River Plastic Concentrations in a Rural and an Urban Catchment. *Environ. Sci. Technol.* 53, 10082–10091. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03048>
- Wahl, A., Le Juge, C., Davranche, M., El Hadri, H., Grassl, B., Reynaud, S., Gigault, J., 2021. Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere* 262, 127784. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127784>
- Watkins, L., Sullivan, P.J., Walter, M.T., 2019. A case study investigating temporal factors that influence microplastic concentration in streams under different treatment regimes. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04663-8>
- Watts, A.J.R., Urbina, M.A., Corr, S., Lewis, C., Galloway, T.S., 2015. Ingestion of Plastic Microfibers by the Crab *Carcinus maenas* and Its Effect on Food Consumption and Energy Balance. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14597–14604. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04026>
- Weideman, E.A., Perold, V., Arnold, G., Ryan, P.G., 2020. Quantifying changes in litter loads in urban stormwater run-off from Cape Town, South Africa, over the last two decades. *Sci. Total Environ.* 724, 138310. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138310>
- Welle, F., Franz, R., 2018. Microplastic in bottled natural mineral water—literature review and considerations on exposure and risk assessment. *Food Addit. Contam. - Part Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* 35, 2482–2492. <https://doi.org/10.1080/19440049.2018.1543957>
- Witzig, C.S., Földi, C., Wörle, K., Habermehl, P., Pittroff, M., Müller, Y.K., Lauschke, T., Fiener, P., Dierkes, G., Freier, K.P., Zumbülte, N., 2020. When Good Intentions Go Bad—False Positive Microplastic Detection Caused by Disposable Gloves. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12164–12172. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03742>
- Wolff, S., Kerpen, J., Prediger, J., Barkmann, L., Müller, L., 2019. Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy. *Water Res. X* 2, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2018.100014>
- Wong, G., Löwemark, L., Kunz, A., 2020. Microplastic pollution of the Tamsui River and its tributaries in northern Taiwan: Spatial heterogeneity and correlation with precipitation. *Environ. Pollut.* 260, 113935. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113935>
- Wu, P., Tang, Y., Dang, M., Wang, S., Jin, H., Liu, Y., Jing, H., Zheng, C., Yi, S., Cai, Z., 2020. Spatial-temporal distribution of microplastics in surface water and sediments of Maozhou River within Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area. *Sci. Total Environ.* 717, 135187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135187>
- Wypych, G., 2016. *Handbook of Polymers* Ed. 2. Elsevier Science.
- Yu, C.-W., Luk, T.C., Liao, V.H.-C., 2021. Long-term nanoplastics exposure results in multi and trans-generational reproduction decline associated with germline toxicity and epigenetic regulation in *Caenorhabditis elegans*. *J. Hazard. Mater.* 412, 125173. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125173>

- Zhao, S., Zhu, L., Li, D., 2016. Microscopic anthropogenic litter in terrestrial birds from Shanghai, China: Not only plastics but also natural fibers. *Sci. Total Environ.* 550, 1110–1115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.112>
- Zheng, Y., Li, J., Sun, C., Cao, W., Wang, M., Jiang, F., Ju, P., 2021. Comparative study of three sampling methods for microplastics analysis in seawater. *Sci. Total Environ.* 765, 144495. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144495>
- Zhu, X., Nguyen, B., You, J.B., Karakolis, E., Sinton, D., Rochman, C., 2019. Identification of Microfibers in the Environment Using Multiple Lines of Evidence. *Environ. Sci. Technol.* 53, 11877–11887. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05262>
- Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D.L., 2017a. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res.* 112, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>
- Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D.L., 2017b. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res.* 112, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>

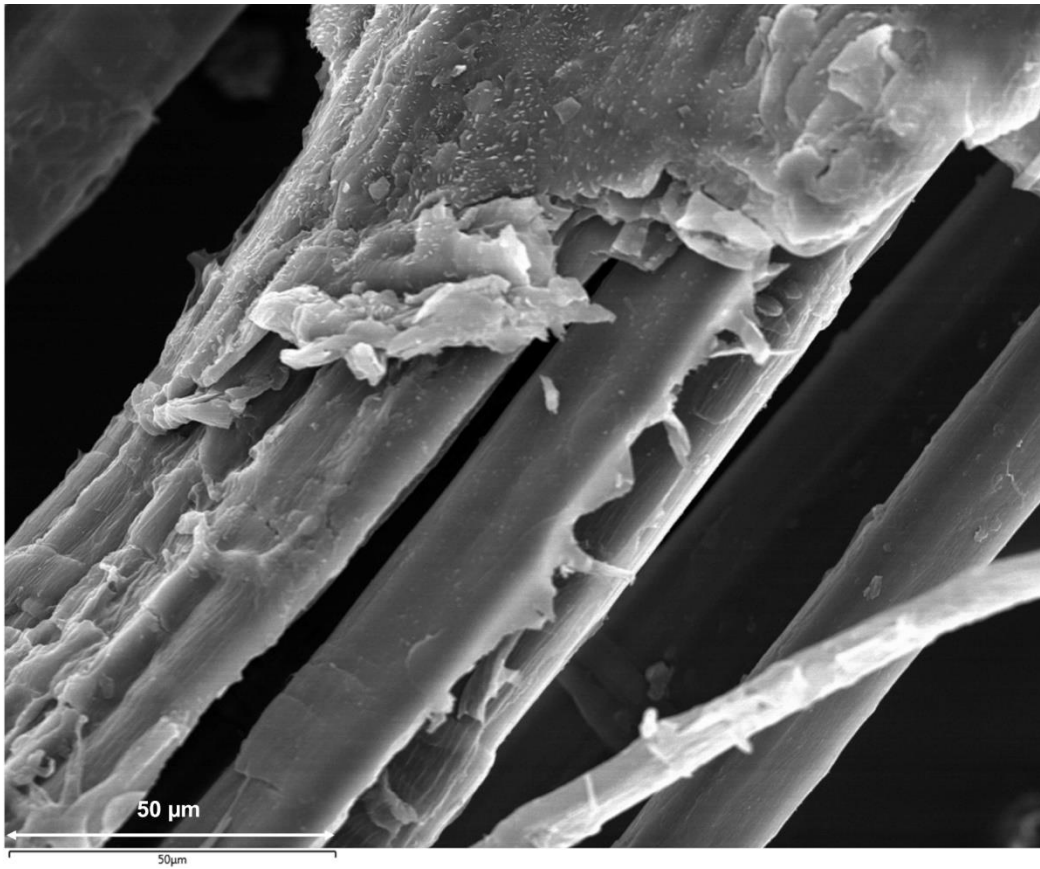
Annexes

Annex 1: Variations of all parameters of all fibers regarding initial values (mass, tenacity and elongation correspond to median values variations). Strong variations are reported in black boxes.

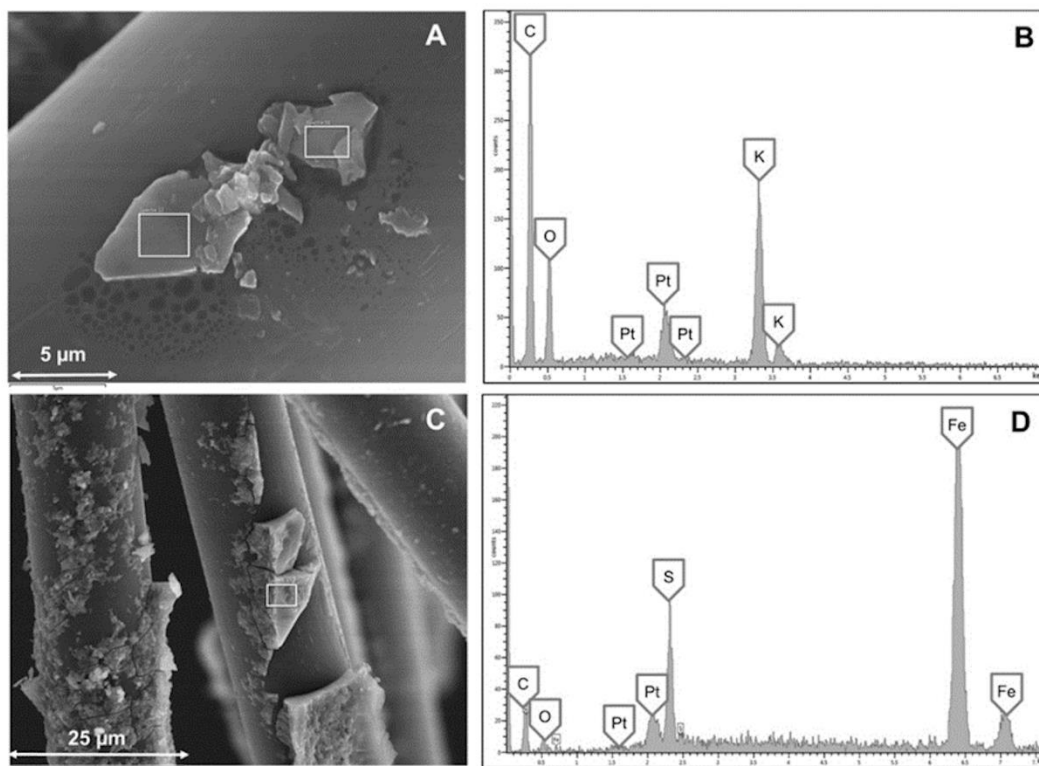
| | Digestion protocol | Mass Variation (%) | Morphology | Tenacity (%) | Elongation at break (%) | FTIR Spectral comparison (%) |
|----------------|------------------------------------|--------------------|-----------------|--------------|-------------------------|------------------------------|
| PET | 1 (KOH 40 °C) | -1.2 | 0 | -33.4 | -58.2 | 87.8 |
| | 2 (KOH 60 °C) | -65.6 | Highly affected | Too brittle | Too brittle | 17.8 |
| | 3 (NaClO) | 1.8 | 0 | -18 | -35.7 | 91.8 |
| | 4 (H ₂ O ₂) | 3.3 | 0 | -11.5 | -34.3 | 86.3 |
| | 5 (Fenton) | 5 | 0 | -9.7 | -14 | 86.9 |
| PA 6.6 | 1 (KOH 40 °C) | -1.6 | 0 | 68.9 | 10.6 | 84.7 |
| | 2 (KOH 60 °C) | -1.4 | 0 | 51.4 | 13.6 | 86.3 |
| | 3 (NaClO) | -2 | 0 | 43.9 | -18.7 | 72.5 |
| | 4 (H ₂ O ₂) | -4.9 | 0 | -83.4 | -65.9 | 50.7 |
| | 5 (Fenton) | 6.6 | 0 | 36.6 | -17.5 | 83.2 |
| Acrylic | 1 (KOH 40 °C) | 5.7 | 0 | -20.7 | 14.8 | 98.6 |
| | 2 (KOH 60 °C) | 5.8 | 0 | -51.1 | 89.1 | 97.4 |
| | 3 (NaClO) | 1.1 | 0 | -13.4 | 14.5 | 98.5 |
| | 4 (H ₂ O ₂) | 2.8 | 0 | -45.6 | 77.7 | 99 |
| | 5 (Fenton) | 5.7 | 0 | -21.7 | 160.4 | 98.6 |
| Viscose | 1 (KOH 40 °C) | 4.8 | 0 | -17.8 | 4.8 | 71.3 |
| | 2 (KOH 60 °C) | 10.4 | 0 | -35.9 | 18.3 | 76.6 |
| | 3 (NaClO) | 3.5 | 0 | -76.3 | -91.2 | 78.9 |
| | 4 (H ₂ O ₂) | -20.4 | 0 | Too brittle | Too brittle | 60.7 |
| | 5 (Fenton) | -2.4 | 0 | Too brittle | Too brittle | 89.4 |
| Flax | 1 (KOH 40 °C) | -5.4 | 0 | -45.2 | -52 | 81.9 |
| | 2 (KOH 60 °C) | 0.1 | 0 | -90.1 | -61.9 | 71.6 |
| | 3 (NaClO) | -4 | Highly affected | -42.9 | -41.6 | 83.8 |
| | 4 (H ₂ O ₂) | -10.3 | 0 | -69.8 | -58.3 | 76.8 |
| | 5 (Fenton) | -11.6 | 0 | 64.1 | -53 | 91.9 |
| Cotton | 1 (KOH 40 °C) | -4 | 0 | -38.4 | 40.9 | 81.1 |
| | 2 (KOH 60 °C) | 9.2 | 0 | -64.3 | -5.7 | 63.9 |

| | | | | | | |
|--|---------------------------------------|------|---|-------|-------|------|
| | 3 (NaClO) | 2 | 0 | -41.8 | 46.6 | 89.7 |
| | 4 (H₂O₂) | -8.1 | 0 | -87.9 | -50.5 | 65.6 |

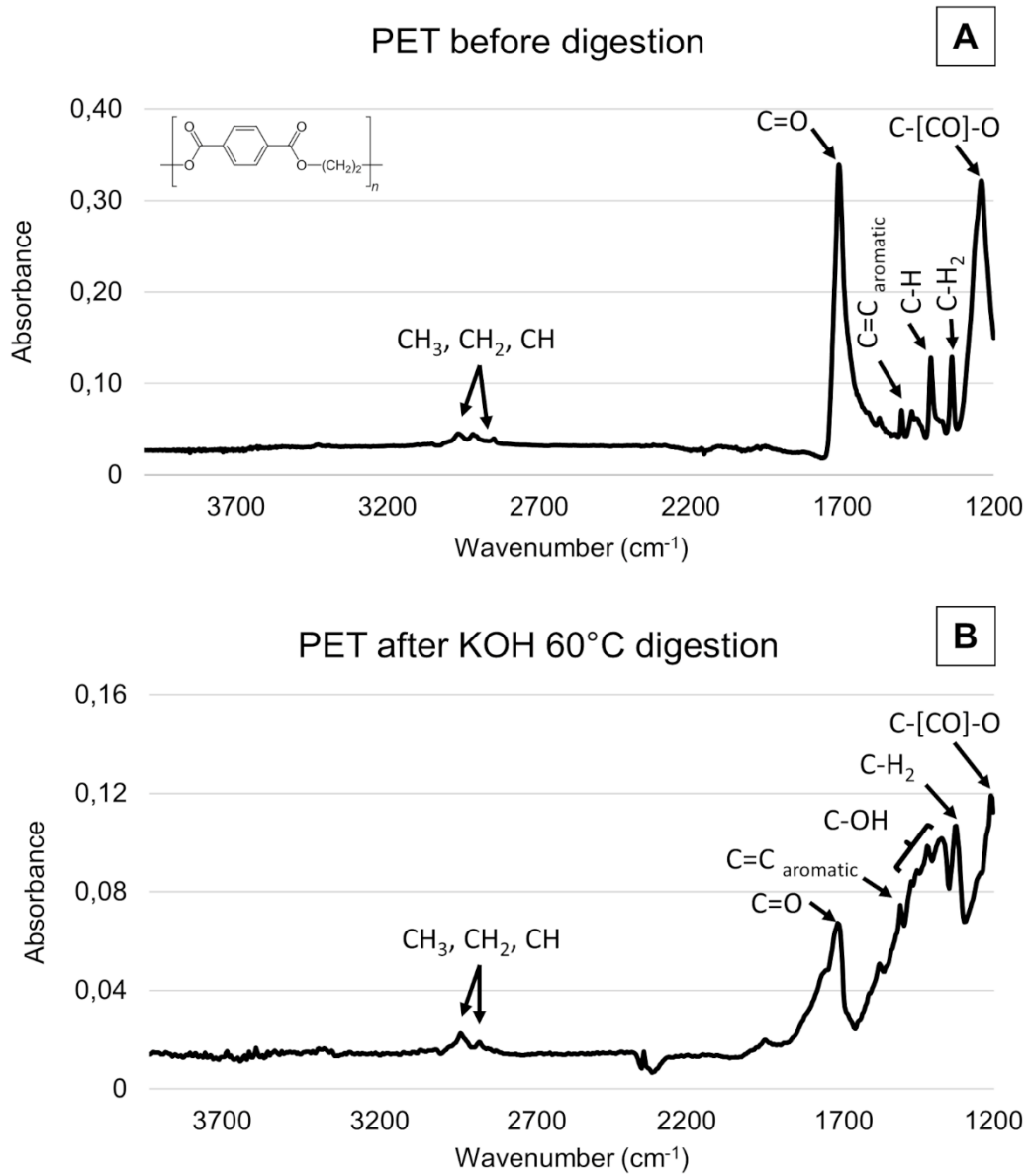
Annex 2: Flax cell wall partially dissolved after NaClO, observed in SEM after secondary electron analysis.



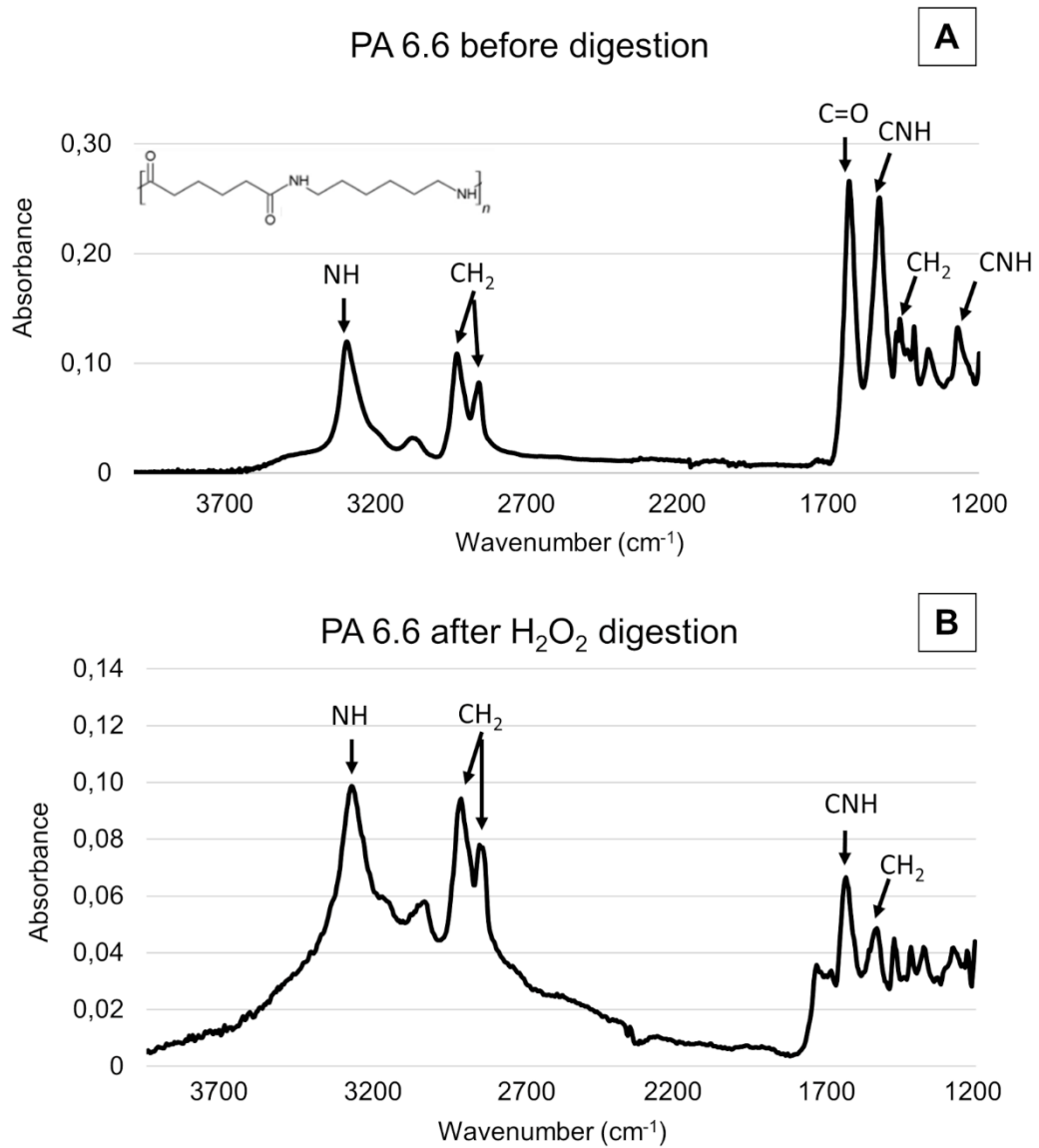
Annex 3: A: PA 6.6 after KOH 40 °C, observed in SEM after secondary electron analysis, which presented potassium salt deposits; B: X-ray analysis of deposits found after KOH 40 °C on fiber of picture A; C: PET after Fenton with iron and sulfur deposits; D: X-ray analysis of deposits found after Fenton on fiber of picture C.



Annex 4: PET infrared spectra before (A) and after KOH 60°C (B); spectral interpretation was based on Larkin, 2011.



Annex 5: PA 6.6 medium infrared spectra before (A) and after H₂O₂ (B); spectral interpretation was based on Larkin, 2011.



Annex 6: Total number of each macrolitter type in the subsamples from S_{6cm} (73.4 kg of wet mass of the screened materials)

| S _{6cm} | | | | | |
|------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| Material | Origin | Type | Item | OSPAR | Total |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Empty pack of tissues | 2/3 | 6 |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Garbage bag | 2/3 | 22 |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Garbage bag string | 2/3 | 44 |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Plastic bag and/or plastic film | 2/3 | 818 |
| Plastic | Household waste | Plastics packaging from households | Bottle | 4 | 34 |
| Plastic | Household waste | Plastics packaging from households | Food packaging incl. fast food | 6 | 8 |
| Plastic | Household waste | Plastics packaging from households | Cap | 15 | 7 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Crisp/sweet packet | 19 | 142 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Lolly stick | 19 | 5 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Toy | 20 | 3 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Cup | 21 | 12 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Cutlery | 22 | 4 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Straw | 22 | 12 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Plastic glove | 25 | 5 |
| Plastic | Industry and business | Transport and industrial equipment | Polystyrene <50 cm | 46 | 39 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Beer label | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Cloth label | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Coffee stirrer | 48 | 5 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Decorating plastic | 48 | 4 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Gift wrap | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Hose clamp | 48 | 11 |
| Plastic | Industry and business | Transport and industrial equipment | Orange PVC pipe | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Piece of tape | 48 | 8 |
| Plastic | Unknown | Plastic fragments | Plastic fragment with unknown origin | 48 | 50 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Plastic workbook cover | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Strap | 48 | 2 |
| Plastic | Industry and business | Transport and industrial equipment | Warning strip | 48 | 2 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Work site sign | 48 | 1 |

| | | | | | |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----|-----|
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Balloon | 49 | 3 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Piece of tape | 49 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Rubber band | 53 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Cardboard | Piece of cardboard | 61 | 40 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Composite waste from households | Composite food packaging | 62 | 5 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Cardboard | Cigarette packet | 63 | 7 |
| Cigarette butt | Household waste | Cigarette butt | Cigarette butt | 64 | 48 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Scratch card | 64 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Ice lolly stick | 72 | 1 |
| Metal | Household waste | Metal | Drink can | 78 | 12 |
| Metal | Household waste | Aluminium | Foil wrapper | 81 | 13 |
| Metal | Household waste | Other waste | Metal wire | 88 | 2 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Glass bottle | 91 | 1 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Condom | 97 | 2 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Cotton bud stick | 98 | 2 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Sanitary napkin | 99 | 10 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Tampon and tampon applicator | 100 | 8 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Sanitizer bottle | 102 | 1 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Bandage | 105 | 194 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Piece of textile | 105 | 5 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Surgical mask | 105 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Composite waste from households | Sticker | 111 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Various or unknown origin | Other waste | Tea bag | 111 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Various or unknown origin | Other waste | Textile wire | 111 | 4 |

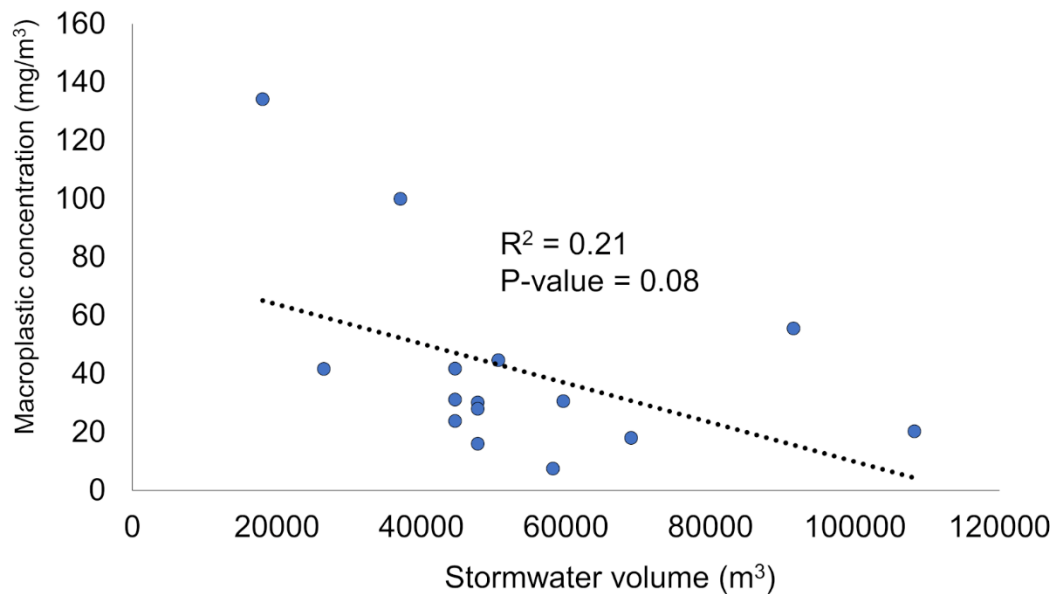
Annex 7: Total number of each macrolitter found in the subsamples from S_{1cm} (93.8 kg of wet mass of the screened materials)

| S _{1cm} | | | | | |
|------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------|-------|
| Material | Origin | Type | Item | OSPAR | Total |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Empty pack of tissues | 2/3 | 11 |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Garbage bag | 2/3 | 22 |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Garbage bag string | 2/3 | 20 |
| Plastic | Household waste | Plastic films | Plastic bag and/or plastic film | 2/3 | 1225 |
| Plastic | Household waste | Plastics packaging from households | Bottle | 4 | 2 |
| Plastic | Household waste | Plastics packaging from households | Food packaging incl. Fast food | 6 | 4 |
| Plastic | Household waste | Plastics packaging from households | Cap | 15 | 29 |
| Plastic | Household waste | Plastics packaging from households | Lid | 15 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Pen | 17 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Crisp/sweet packet | 19 | 284 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Lolly stick | 19 | 3 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Toy | 20 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Cup | 21 | 31 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Cutlery | 22 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Straw | 22 | 3 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Plastic glove | 25 | 4 |
| Plastic | Industry and business | Transport and industrial equipment | Polystyrene <50 cm | 46 | 64 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Badminton shuttlecock | 48 | 2 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Cloth hanger | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Cloth label | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Clothespin | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Coffee stirrer | 48 | 11 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Decorating plastic | 48 | 16 |
| Plastic | Industry and business | Transport and industrial equipment | Foam | 48 | 2 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Hose clamp | 48 | 7 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Label on fruit | 48 | 2 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Male end of a garden hose | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Piece of tape | 48 | 19 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Ping pong ball | 48 | 1 |

| | | | | | |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----|-----|
| Plastic | Unknown | Plastic fragments | Plastic fragment with unknown origin | 48 | 269 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Plastic star | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Razor blade guard | 48 | 1 |
| Plastic | Household waste | Other plastics | Small decorative piece of plastic | 48 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Balloon | 49 | 5 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Rubber band | 53 | 3 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Teat | 53 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Cloth label | 59 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Cardboard | Piece of cardboard | 61 | 19 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Composite waste from households | Composite food packaging | 62 | 10 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Cardboard | Cigarette packet | 63 | 1 |
| Cigarette butt | Household waste | Cigarette butt | Cigarette butt | 64 | 860 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Cloth label | 64 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Household waste | Other waste | Coloured pencil | 74 | 1 |
| Metal | Household waste | Metal | Drink can | 78 | 8 |
| Metal | Household waste | Aluminium | Foil wrapper | 81 | 52 |
| Other anthropogenic waste | Various or unknown origin | Other waste | Drawer handle | 89 | 1 |
| Metal | Unknown | Other waste | Metal fragment | 89 | 2 |
| Metal | Household waste | Aluminium | Nespresso capsule | 89 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Various or unknown origin | Other waste | White pebble | 96 | 1 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Condom | 97 | 2 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Cotton bud stick | 98 | 10 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Tampon and tampon applicator | 100 | 17 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Sanitary waste | Physiological serum | 102 | 1 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Bandage | 105 | 52 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Medicine label | 105 | 1 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Medicine packaging | 105 | 8 |
| Sanitary and medical waste | Household waste | Medical waste | Piece of textile | 105 | 28 |

| | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|-------------|--------------|-----|---|
| Other anthropogenic waste | Various or unknown origin | Other waste | Cord | 111 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Various or unknown origin | Other waste | Scrunchie | 111 | 1 |
| Other anthropogenic waste | Various or unknown origin | Other waste | Textile wire | 111 | 3 |

Annex 8: Plastic debris concentration (mg/m^3) versus the stormwater volume (m^3) filtered through the Sucy-en-Brie screens (P-value calculated with the Spearman-Rs test)



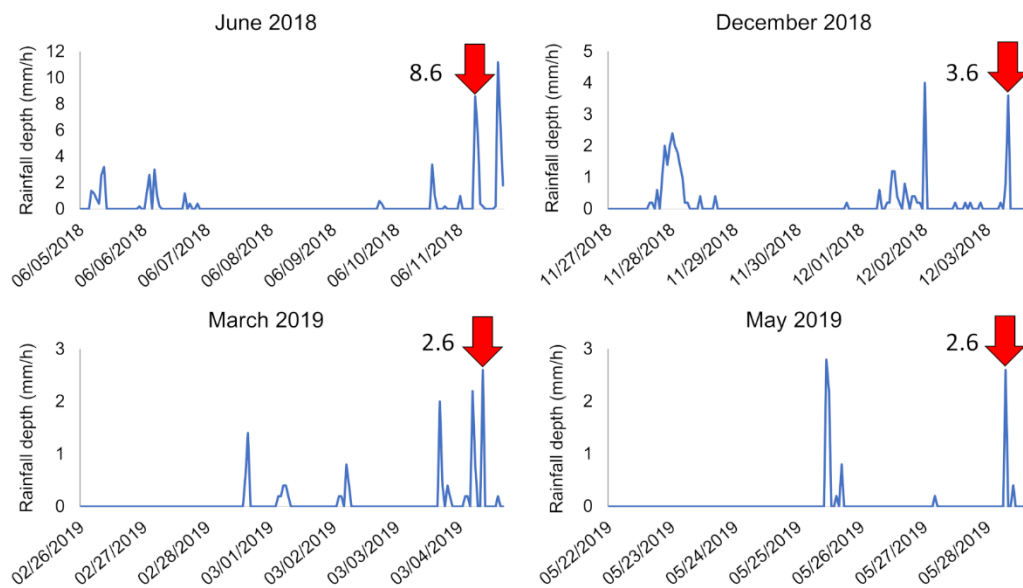
Annex 9: Stormwater mean flow rates at the Sucy-en-Brie catchment outlet for each rain event in the study period

| | Mean flow rate (m^3/s) |
|------------|--|
| July 1 | 1.49 |
| July 2 | 0.14 |
| July 3 | 0.06 |
| July 4 | 0.34 |
| August 1 | 2.36 |
| August 2 | 0.87 |
| August 3 | 0.07 |
| August 4 | 1.7 |
| August 5 | 0.48 |
| November 1 | 0.037 |
| November 2 | 0.066 |

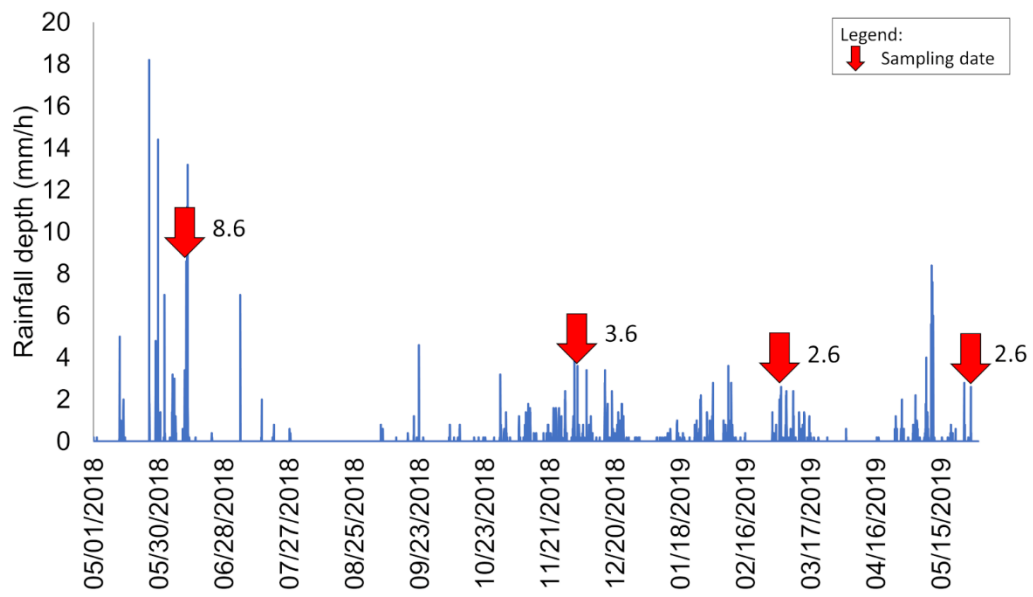
| | |
|-------------|-------|
| November 3 | 0.022 |
| November 4 | 0.036 |
| November 5 | 0.021 |
| November 6 | 0.028 |
| November 7 | 0.024 |
| November 8 | 0.033 |
| November 9 | 0.067 |
| November 10 | 0.058 |
| November 11 | 0.02 |
| November 12 | 0.025 |
| December 1 | 0.068 |
| December 2 | 0.058 |
| December 3 | 0.028 |
| December 4 | 0.128 |
| December 5 | 0.064 |
| December 6 | 0.059 |
| December 7 | 0.034 |
| December 8 | 0.024 |
| December 9 | 0.033 |
| December 10 | 0.07 |
| December 11 | 0.028 |
| December 12 | 0.035 |
| January 1 | 0.089 |
| January 2 | 0.031 |
| January 3 | 0.055 |
| January 4 | 0.022 |
| January 5 | 0.037 |
| January 6 | 0.034 |
| January 7 | 0.032 |
| January 8 | 0.053 |
| January 9 | 0.05 |
| January 10 | 0.022 |
| January 11 | 0.025 |
| January 12 | 0.032 |
| January 13 | 0.035 |
| January 14 | 0.023 |
| January 15 | 0.027 |
| January 16 | 0.032 |

| | |
|------------|-------|
| January 17 | 0.142 |
| January 18 | 0.052 |
| January 19 | 0.058 |
| January 20 | 0.068 |




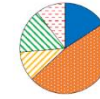

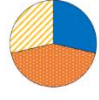






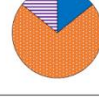



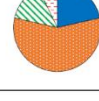






Annex 10: Weekly hyetographs of all rain events for each sampling campaign; the sampling dates are represented by the red arrows (data from DSEA 94 collected in Sucy-en-Brie)



Annex 11: Hyetograph of all rain events from March 2018 to May 2019; sampled rain events are marked with the red arrows




















Annex 12: Number and types of microplastics and estimated concentrations found in the sample June 2018_5 with various resuspension percentages (triplicates of 2.5%_R and 5%_R); PE: polyethylene; PP: polypropylene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide; PS: polystyrene

| | Map 1 | Map 2 | Map 3 | All maps combined | Concentrations (items/L) |
|-------------------------------|---|---|---|---|--------------------------|
| Filter 1 – 2.5 % _R | N = 9  | N = 4  | N = 6  | N = 19  | 10.5 |
| Filter 2 – 2.5 % _R | N = 8  | N = 7  | N = 8  | N = 23  | 12.7 |
| Filter 3 – 2.5 % _R | N = 0 | N = 2  | N = 7  | N = 9  | 4.9 |
| Filter 1 – 5 % _R | N = 10  | N = 7  | N = 5  | N = 22  | 6.1 |
| Filter 2 – 5 % _R | N = 6  | N = 14  | N = 11  | N = 31  | 8.6 |
| Filter 3 – 5 % _R | N = 15  | N = 17  | N = 8  | N = 40  | 11 |

■ PE ■ PP ■ PVC ■ Polyester ■ PA ■ PS ■ Other

Annex 13: Number and types of microplastics and estimated concentrations found in the sample June 2018_5 with various resuspension percentages (triplicates of 10%_R, one sample at 20%_R and all resuspensions combined); PE: polyethylene; PP: polypropylene; PVC: polyvinyl chloride; PA: polyamide; PS: polystyrene.

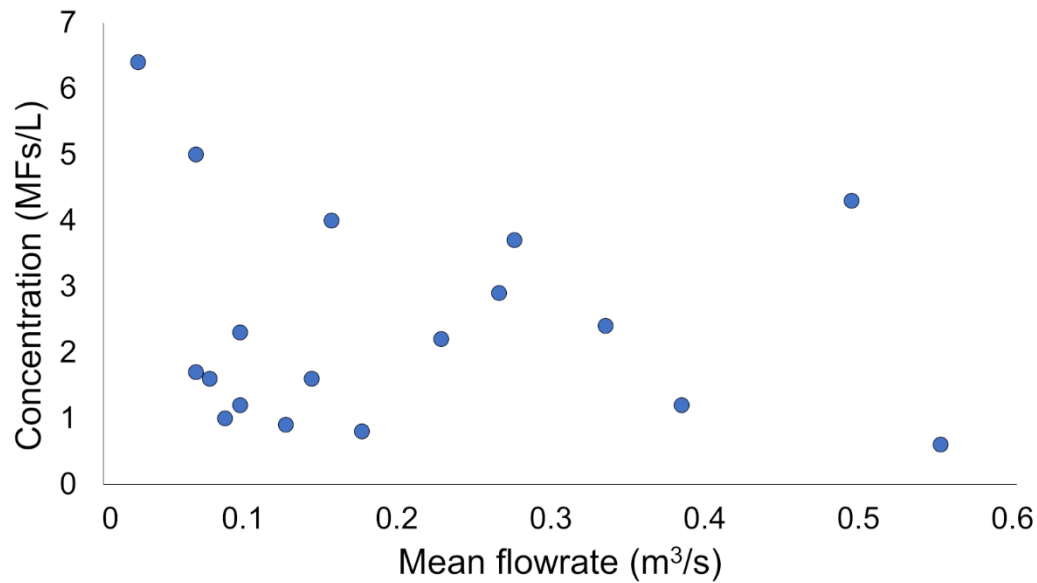
| | Map 1 | Map 2 | Map 3 | All maps combined | Concentrations (items/L) |
|---|---|--|--|--|--------------------------|
| Filter 1 – 10 % _R | N = 28  | N = 13  | N = 31  | N = 72  | 9.9 |
| Filter 2 – 10 % _R | N = 29  | N = 9  | N = 30  | N = 68  | 9.4 |
| Filter 3 – 10 % _R | N = 25  | N = 19  | N = 34  | N = 78  | 10.8 |
| Filter 1 – 20 % _R | N = 110  | N = 61  | N = 37  | N = 208  | 14.7 |
| All filters combined 72.5 % _R | | | | N = 570  | 11.1 |

■ PE ■ PP ■ PVC ■ Polyester ■ PA ■ PS ■ Other

Annex 14: Sampling volumes and number of fibers counted for each sample

| | Volume (L) | Number of fibers counted |
|------------------------|-------------------|---------------------------------|
| June 2018-1 | 103.5 | 467 |
| June 2018-2 | 103.05 | 322 |
| June 2018-3 | 102.6 | 431 |
| June 2018-4 | 104.9 | 150 |
| June 2018-5 | 101.2 | 192 |
| December 2018-1 | 82.1 | 331 |
| December 2018-2 | 84.8 | 75 |
| December 2018-3 | 87.1 | 235 |
| December 2018-4 | 87.1 | 169 |
| December 2018-5 | 86.2 | 171 |
| March 2019-1 | 102.6 | 122 |
| March 2019-2 | 83.9 | 219 |
| March 2019-3 | 86.2 | 131 |
| March 2019-4 | 86.7 | 93 |
| March 2019-5 | 87.6 | 113 |
| May 2019-1 | 83 | 211 |
| May 2019-2 | 85.3 | 452 |
| May 2019-3-10% | 88 | 59 |

Annex 15: Concentration of microfibers (MFs) in items/L versus the mean flow rate (m³/s) of each sampling period.



Annex 16: Daily flowrates, water levels and sampling volumes corresponding to each sample (data from <http://hydro.eaufrance.fr>)

| | | Upstream | Downstream 1 | Downstream 2 | |
|------|------------|-------------------------------|--------------|--------------|------|
| 1 | 01/26/2018 | Flowrates (m ³ /s) | 280 | 1570 | 1880 |
| | | Water level (m) | 6.19 | 5.49 | 3.39 |
| | | Sampling volume (L) | 23 | 27 | 19 |
| 2 | 02/05/2018 | Flowrates (m ³ /s) | 330 | 1460 | 1940 |
| | | Water level (m) | 6.28 | 5.28 | 5.03 |
| | | Sampling volume (L) | 24 | 24 | 23 |
| 2bis | 02/21/2018 | Flowrates (m ³ /s) | 256 | - | - |
| | | Water level (m) | 6.19 | - | - |
| | | Sampling volume (L) | 24 | - | - |
| 3 | 07/17/2018 | Flowrates (m ³ /s) | 45 | 155 | 241 |
| | | Water level (m) | 4.01 | 0.97 | 3.36 |
| | | Sampling volume (L) | 21 | 20 | 20 |

Annex 17: Summary of microfibers and microplastics sizes collected during a flood event

| Microfibers | N | Mean (µm) | Standard deviation (µm) | Median (µm) | Interquartile range (µm) |
|--------------|-----|-----------|-------------------------|-------------|--------------------------|
| Upstream | 164 | 4153 | 4388 | 2716 | 3092 |
| Downstream 1 | 168 | 3762 | 3036 | 2670 | 2983 |
| Downstream 2 | 123 | 3699 | 3254 | 2453 | 2863 |

| Microplastics | N | Mean (µm) | Standard deviation (µm) | Median (µm) | Interquartile range (µm) |
|---------------|-----|-----------|-------------------------|-------------|--------------------------|
| Upstream | 158 | 278 | 351 | 171 | 185 |
| Downstream 1 | 116 | 258 | 255 | 150 | 215 |
| Downstream 2 | 80 | 243 | 201 | 163 | 198 |

Annex 18 : Summary of microfibers and microplastics sizes collected in low flow conditions

| Microfibers | N | Mean (µm) | Standard deviation (µm) | Median (µm) | Interquartile range (µm) |
|--------------|-----|-----------|-------------------------|-------------|--------------------------|
| Upstream | 51 | 3923 | 2705 | 3482 | 3536 |
| Downstream 1 | 86 | 3363 | 2531 | 2512 | 2608 |
| Downstream 2 | 122 | 3221 | 2337 | 2687 | 2675 |

| Microplastics | N | Mean (µm) | Standard deviation (µm) | Median (µm) | Interquartile range (µm) |
|---------------|----|-----------|-------------------------|-------------|--------------------------|
| Upstream | 45 | 133 | 116 | 96 | 90 |
| Downstream 1 | 27 | 124 | 91 | 96 | 56 |
| Downstream 2 | 75 | 386 | 409 | 249 | 390 |

Annex 19: Details of the category “Other” from Figure 34

| Polymers from the category "Other" | Abbreviation |
|------------------------------------|--------------|
| Acrylonitrile butadiene styrene | ABS |
| Cellulose Acetate | CA |
| Polyacrylonitrile | PAN |
| Polyamide | PA |
| Polyurethane | PU |
| Polyvinyl Acetate | PVAC |
| Styrene butadiene rubber | SBR |

Annex 20: Details of the polymers found in the different samples

| | Number of polymer types found | Details |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 260118_Upstream | 7 | CA, PAN, PE, PES, PP, PS, PVC |
| 260118_Downstream 1 | 5 | ABS, PE, PP, PS, SBR |
| 260118_Downstream 2 | 4 | PE, PES, PP, PS |
| 050218_Upstream | 3 | PE, PES, PP |
| 050218_Downstream 1 | 5 | PA, PE, PES, PP, PVAC |
| 050218_Downstream 2 | 5 | PA, PE, PES, PP, PU |
| 210218_Upstream | 6 | PAN, PE, PES, PP, PS, PVAC |
| 170718_Upstream | 3 | PE, PES, PP |
| 170718_Downstream 1 | 5 | PA, PE, PP, PS, PVC |
| 170718_Downstream 2 | 5 | ABS, PE, PP, PS, PVC |

Annex 21: MF and MP concentrations (first and third quartile) for each sampling site

| | First and third quartile (concentration in microfibers per liter) | First and third quartile (concentration in microplastics per liter) | First and third quartile (concentration in µg of microplastics per liter) |
|--------------|---|---|---|
| Upstream | 1.9-2.0 | 14.3-17.4 | 16.8-21.3 |
| Downstream 1 | 3.0-3.4 | 12.3-15.6 | 3.9-10.3 |
| Downstream 2 | 2.5-4.6 | 18.5-30.4 | 47.0-85.1 |

Annexe 22 : Concentrations en nombre et en masse de microplastiques pour les différents sites

Amont, Aval 1 et Aval 2

| | Concentration en nombre de MPs (MPs/L) | Concentration massique en MPs (µg/L) |
|-------------------|---|---|
| Amont - 26/01/18 | 17.2 | 22.2 |
| Amont - 05/02/18 | 12.0 | 21.0 |
| Amont - 21/02/18 | 17.8 | 18.9 |
| Amont - 17/07/18 | 15.0 | 10.4 |
| Aval 1 - 26/01/18 | 15.2 | 15.3 |
| Aval 1 - 05/02/18 | 15.9 | 2.7 |
| Aval 1 - 17/07/18 | 9.3 | 5.2 |
| Aval 2 - 26/01/18 | 34.4 | 83.8 |
| Aval 2 - 05/02/18 | 10.4 | 10.1 |
| Aval 2 - 17/07/18 | 26.5 | 86.4 |

Annexe 23 : Concentrations en nombre et en masse de microfibres pour les différents sites Amont, Aval 1 et Aval 2

| | Concentration en nombre de MFs (MFs/L) | Concentration massique en MFs ($\mu\text{g/L}$) - Hypothèse Minimale | Concentration massique en MFs ($\mu\text{g/L}$) - Hypothèse Maximale |
|-------------------|--|--|--|
| Amont - 26/01/18 | 1.9 | 6.0 | 11.4 |
| Amont - 05/02/18 | 2.1 | 4.0 | 7.6 |
| Amont - 21/02/18 | 2.0 | 2.8 | 5.2 |
| Amont - 17/07/18 | 1.9 | 4.2 | 8.0 |
| Aval 1 - 26/01/18 | 3.0 | 6.2 | 11.7 |
| Aval 1 - 05/02/18 | 3.1 | 4.6 | 8.8 |
| Aval 1 - 17/07/18 | 3.7 | 6.4 | 12.1 |
| Aval 2 - 26/01/18 | 1.3 | 4.1 | 7.8 |
| Aval 2 - 05/02/18 | 3.7 | 5.3 | 10.1 |
| Aval 2 - 17/07/18 | 5.5 | 8.7 | 16.4 |

