



Développement d'une méthodologie pour l'évaluation et la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage en mer : application à l'ostréiculture

Sophie Carli

► To cite this version:

Sophie Carli. Développement d'une méthodologie pour l'évaluation et la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage en mer : application à l'ostréiculture. Mécanique [physics.med-ph]. HESAM Université, 2021. Français. ⟨NNT : 2021HESAE062⟩. ⟨tel-03683643v3⟩

HAL Id: tel-03683643

<https://pastel.hal.science/tel-03683643v3>

Submitted on 31 May 2022

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.



HAL Authorization

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
I2M : Institut d'Ingénierie et de Mécanique – Institut de Chambéry

THÈSE

présentée par : **Sophie CARLI-OMONT**

soutenue le : **8 décembre 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique, génie mécanique, génie civil**

Développement d'une méthodologie pour l'évaluation et la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage en mer : application à l'ostréiculture

THÈSE dirigée par :
M. FROELICH Daniel puis M. PERRY Nicolas
M. NAFFRECHOUX Emmanuel

et co-encadrée par :
Mme CHARBUILLET Carole

Jury

M. Bruno FAYOLLE, Professeur des Universités, PIMM, ENSAM
Mme Tatiana REYES CARRILLO, Maître de Conférences, CREIDD, UTT
M. François GALGANI, Responsable de projets LERPAC, IFREMER
Mme Maud RIO, Maître de Conférences, G-SCOP, UGA
M. Grégory CHATEL, Maître de Conférences, EDYTEM, USMB
Mme Carole CHARBUILLET, Enseignante Chercheure, I2M Chambéry, ENSAM
M. Emmanuel NAFFRECHOUX, Professeur des Universités, EDYTEM, USMB
M. Nicolas PERRY, Professeur des Universités, I2M, ENSAM
M. Daniel FROELICH, Professeur des Universités

Président
Rapporteuse
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examinatrice
Examineur
Examineur
Invité

Ces travaux ont successivement été codirigés par le Pr Daniel FROELICH (LCPI-Chambéry) puis le Pr Nicolas PERRY (I2M-Bordeaux) des Arts et Métiers ainsi que par le Pr Emmanuel NAFFRECHOUX (EDYTEM) de l'Université Savoie Mont Blanc, et ont été co-encadrés par Carole CHARBUILLET-Enseignante Chercheure (I2M-Chambéry) des Arts et Métiers.

Ils ont été réalisés au travers de la filiale de valorisation AMVALOR des Arts et Métiers, dans le cadre du projet ECO-ECRIN : ECrin Ostréicole Eco-Conçu Recyclable et Innovant, financé par le Fonds Unique Interministériel : FUI 22.

Remerciements

Je tiens tout d'abord adresser mes remerciements à **Tatiana REYES CARRILLO** (*Maître de Conférences, Université Technologique de Troyes*), **François GALGANI** (*Responsable de projets et de site, IFREMER Bastia*), **Bruno FAYOLLE** (*Professeur des Universités, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*), **Maud RIO** (*Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes*), et **Grégory CHATEL** (*Maître de Conférences, Université Savoie-Mont-Blanc*), pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

Je souhaite également remercier particulièrement **Daniel FROELICH** (*Professeur des Universités, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*), et **Nicolas PERRY** (*Professeur des Universités, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*) qui ont successivement assuré la direction de mes travaux, au niveau des Arts et métiers. Merci à vous deux pour votre confiance, vos précieux conseils et votre investissement.

Je tiens aussi à remercier vivement mon co-directeur de thèse, **Emmanuel NAFFRECHOUX** (*Professeur des Universités, Université Savoie Mont-Blanc*), et mon encadrante **Carole CHARBUILLET** (*Enseignante-chercheuse, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*), pour leur disponibilité et leur écoute, ainsi que pour la rigueur et les connaissances qu'ils m'ont transmises. Merci Emmanuel pour tes conseils et réponses à mes nombreuses questions, grâce auxquels il a été possible de combiner deux disciplines en vue de répondre à un objectif commun. Merci Carole pour nos échanges aidant à la prise de hauteur, merci aussi pour ton soutien sans faille.

Un grand merci également à l'ensemble du laboratoire EDYTEM, et plus particulièrement à l'équipe de recherche spécialisée dans l'analyse des micropolluants. Merci à **Jean-Luc BESOMBES** (*Professeur des Universités, USMB*) pour sa confiance, à **Nathalie COTTIN** (*Ingénieur de Recherche, USMB*), pour m'avoir formée aux techniques développées par le laboratoire, et à **Mathieu PIN** (*Assistant Ingénieur, USMB*), pour sa disponibilité et son aide d'une grande utilité. Merci à vous deux pour votre écoute et votre patience. Merci à **Philippe FANGET** (*Ingénieur en instrumentation et expérimentation, USMB*) pour son apport technique. Merci à tous pour votre accueil et votre bonne humeur, merci Micheline, Violaine, Christine, Bernard, Anne, Cindy, Vanille, Charlotte...

J'adresse aussi mes sincères remerciements à l'ensemble des partenaires du projet Eco-écriin, et plus particulièrement à **Philippe** et **Christophe CAMBON** (*co-gérants de l'EARL Cambon et*

*fil*s), et à leur **équipe**. Merci Philippe et Christophe pour le temps consacré et les moyens déployés lors de l'expérimentation *in situ*. Merci également à l'ensemble du personnel de l'EARL Cambon et fils, pour leur implication, et notamment à **Jérôme DERRIEUX** pour son aide précieuse lors de chaque prélèvement.

Je tiens également à remercier l'équipe du Laboratoire Environnement Ressources Languedoc Roussillon (LERLR) pour leur accueil et la richesse de nos échanges, lors d'une réunion organisée à la station IFREMER de Sète. Merci à **Marion RICHARD** (*Chercheuse en écologie marine, IFREMER*), **Franck LAGARDE** (*Chercheur en écologie et biologie marines, IFREMER*), et **Dominique MUNARON** (*Chercheur en chimie, écotoxicologie, océanographie, IFREMER*).

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet collaboratif Eco-écriin, financé par le Fonds Unique Interministériel FUI 22. Merci à **Patrick BARANOA** (*Directeur du Pôle Mer Méditerranée*) et à **Philippe LETHUAU** (*Chargé de projets innovation, AXELERA*) pour la labellisation du projet par les pôles de compétitivités Mer Méditerranée et AXELERA. Merci également à **Robert GANDOLFO** (*Responsable Ressources biologiques marines, Pôle Mer Méditerranée*) et à **Gildas LE CORRE** (*Responsable du programme pêche et aquaculture durables, Pôle Mer Méditerranée*) pour leur implication dans le montage et la coordination du projet.

Je remercie également vivement **Stéphane DESMAISON** (*Directeur, AMVALOR*), **Bertrand COULON** (*Directeur du développement, AMVALOR*) et **Cédric JAMEY** (*Responsable juridique et propriété intellectuelle, AMVALOR*), d'avoir été présents pour la gestion du projet.

La majorité de ces travaux se sont déroulés à l'Institut Arts et Métiers de Chambéry. Merci à **Alain CORNIER** (*Professeur ENSAM, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*), pour avoir facilité leur déroulement, et à l'ensemble de mes collègues des équipes R&D, enseignante, informatique et administrative, pour nos échanges professionnels et informels. Merci Nathalie, Charlotte, Suzanne, Marie-Hélène, Bertrand, Mylène, Andrew, Lydie, Véronique, Christine, Jean-Marc, Charles, Roman, Joachim... Merci Tom, Lucas et Denise.

Je tiens enfin à adresser un grand merci à mes proches, qui se reconnaîtront. Merci à vous, merci pour tout !

Résumé

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du développement d'une nouvelle pièce ostréicole en plastique. Leur objectif est de proposer une méthodologie, spécifiquement développée pour l'écoconception des matériaux plastiques utilisés en ostréiculture, en vue de garantir : 1 – Leur innocuité vis-à-vis des huîtres, des consommateurs d'huîtres et des écosystèmes marins, 2 - Leur durabilité, ou maintien de leur intégrité physique dans le temps, afin d'optimiser leur durée d'utilisation et ralentir leur dégradation dans le milieu, 3 - Leur recyclabilité post utilisation, en vue d'assurer leur intégration dans une économie circulaire. Le développement de cette méthodologie s'est organisée autour d'un cadre général de gestion des risques, comprenant 5 étapes au niveau desquelles les données scientifiques, toxicologiques et écotoxicologiques, ainsi que les méthodes et outils d'aide à la décision identifiés comme étant les plus pertinents ont été utilisés, adaptés ou développés, pour identifier, évaluer et maîtriser les dangers potentiels. Pour faciliter son intégration dans une démarche d'écoconception, les attentes technico-économiques et le rôle de chaque acteur de la chaîne de valeur du matériau ont été pris en compte. La mise en œuvre de cette méthodologie a permis la sélection de 2 matrices polymères et de 2 formulations. Les 3 matériaux expérimentaux obtenus ont été testés *in situ*, dans le cadre d'un cycle de culture expérimentant le prototype du système de production en développement. Les premiers résultats obtenus suggèrent que la recyclabilité, la durabilité et les niveaux d'émission de substances dans le milieu peuvent être maîtrisés. Développé pour l'ostréiculture, cette méthodologie reposant sur l'établissement de scénarios de devenir, d'exposition et d'effets des composants des polymères, devrait être adaptable à d'autres usages.

Mots clefs : Economie circulaire, écoconception, polymères, ostréiculture.

Résumé en anglais

This work is part of the development of a new plastic oyster farming item. Its aim is to propose a methodology, specifically developed for the ecodesign of plastic materials used in oyster farming, in order to guarantee : 1 – Their safety regarding oysters, oysters consumers and marine ecosystems, 2 – Their durability, or physical integrity maintenance over time, in order to optimize their duration of use and slow down their deterioration in the marine environment, 3 – Their recyclability after use, to ensure their introduction in a circular economy. The development of this methodology was organised within a 5 steps risk management framework, in which scientific, toxicological and ecotoxicological data, as well as methods and decision-making tools which was identified as being the most relevant, were used, adapted or developed, to identify, evaluate and control potential hazards. To facilitate its integration into an ecodesign approach, the technical and economic specifications as well as the role of each material value chain actor, were taken into account. The implementation of the methodology allowed the selection of 2 polymer matrices and 2 formulations. The 3 experimental materials obtained were tested *in situ*, within the framework of an oyster farming cycle, experimenting the prototype of the production system under development. First results suggest that the recyclability, durability and emission levels of substances in the environment can be controlled. Developed for oyster farming, this methodology based on fate, exposure and potential effects scenarios can be adapted to other polymer uses.

Keywords : Circular economy, ecodesign, polymers, oyster farming.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciements | 4 |
| Résumé | 6 |
| Résumé en anglais | 7 |
| Table des matières | 8 |
| Liste des tableaux | 13 |
| Liste des figures | 19 |
| Liste des annexes..... | 25 |
| Glossaire..... | 26 |
| Liste des sigles et abréviations | 29 |
| Introduction | 33 |
| Première partie Contexte économique et scientifique..... | 35 |
| 1. Enjeux environnementaux et sanitaires des polymères..... | 35 |
| 1.1. Essor de l'offre et de la demande | 35 |
| 1.1.1. Croissance de la production | 35 |
| 1.1.2. Typologie de l'offre et de la demande | 35 |
| 1.1.3. Cas des microbilles de plastiques | 36 |
| 1.2. Avancées sanitaires et environnementales liées aux polymères | 37 |
| 1.3. Préoccupations sanitaires des polymères | 40 |
| 1.3.1. Exposition des individus aux substances présentes dans les polymères | 40 |
| 1.4. Préoccupations environnementales des polymères | 47 |
| 1.4.1. Production de déchets..... | 47 |
| 1.4.2. Devenir des déchets plastiques..... | 48 |
| 1.4.3. Pollution de l'environnement par les émissions de matériaux plastiques | 51 |
| 2. Economie circulaire : la réponse aux enjeux des polymères ?..... | 56 |
| 2.1. Concept de l'économie circulaire..... | 56 |
| 2.2. Pollution par les polymères en mer | 57 |
| 2.2.1. Phénomène de société | 57 |
| 2.2.2. Sources de pollution et flux entrants | 58 |
| 2.2.3. Devenir et effets des polymères dans le milieu marin..... | 59 |
| 2.3. Economie circulaire des plastiques | 61 |
| 2.3.1. Stratégie européenne des plastiques | 61 |
| 2.3.2. Loi anti-gaspillage et feuille de route de l'Economie Circulaire | 62 |

| | | |
|--|---|----|
| 2.3.3. | Initiative en faveur d'une Nouvelle Économie des Plastiques | 63 |
| 2.3.4. | Directive cadre stratégique pour le milieu marin (DCSMM) | 63 |
| 3. | Contexte industriel : Projet Eco-écri | 65 |
| 3.1. | Contexte socio- économique | 65 |
| 3.2. | Ostréiculture et matériaux plastiques | 66 |
| 3.2.1. | Equipements ostréicoles contenant du plastique | 66 |
| 3.2.2. | Fuites de plastiques en mer | 66 |
| 3.2.3. | Fin de vie des équipements ostréicoles contenant du plastique | 67 |
| 3.3. | Qualité sanitaire des huîtres | 67 |
| 3.3.1. | Réglementation et contrôles | 67 |
| 3.3.2. | Contaminants potentiels et niveaux de contamination | 68 |
| 4. | Problématique..... | 69 |
| Seconde Partie Question de recherche et hypothèses de travail..... | | 71 |
| 1. | Question de recherche | 71 |
| 2. | Hypothèse 1 | 73 |
| 2.1. | Fragmentation des polymères..... | 73 |
| 2.1.1. | Photo-oxydation des polymères | 73 |
| 2.1.2. | Formation de microplastiques | 74 |
| 2.1.3. | Formation de nanoplastiques..... | 75 |
| 2.2. | Adsorption de contaminants environnementaux | 75 |
| 2.2.1. | Adsorption de contaminants organiques | 75 |
| 2.2.2. | Adsorption de métaux | 76 |
| 2.2.3. | Effets du vieillissement des polymères sur l'adsorption de contaminants | 77 |
| 2.3. | Migration de substances | 77 |
| 2.3.1. | Migration de substances depuis les polymères | 77 |
| 2.3.2. | Désorption de substances dans le milieu marin | 78 |
| 2.3.3. | Ecotoxicité des lixiviats | 78 |
| 2.4. | Biofouling..... | 79 |
| 2.4.1. | Formation de biofilms | 79 |
| 2.4.2. | Dégradation biotique des polymères | 80 |
| 2.4.3. | Transport vertical des microplastiques..... | 80 |
| 2.4.4. | Interactions avec les phénomènes d'adsorption/ désorption de substances | 81 |
| 2.4.5. | Concentration et transport de micro-organismes..... | 81 |
| 2.5. | Contamination des huîtres par les plastiques | 82 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 2.5.1. | Filtration des microplastiques | 82 |
| 2.5.2. | Devenir des microplastiques ingérés par les huîtres | 83 |
| 2.5.3. | Effets observés sur les huîtres | 85 |
| 2.6. | Exposition et effets potentiels sur les consommateurs d’huîtres..... | 88 |
| 2.6.1. | Toxicité physique potentielle | 88 |
| 2.6.2. | Toxicité chimique potentielle | 88 |
| 2.7. | Formulation de l’hypothèse 1 | 89 |
| 3. | Hypothèse 2..... | 90 |
| 3.1. | Définition des besoins méthodologiques..... | 90 |
| 3.2. | Maîtrise de l’innocuité sanitaire et environnementale | 92 |
| 3.2.1. | Définitions | 92 |
| 3.2.2. | Méthode de gestion du risque..... | 93 |
| 3.2.3. | Réglementation de l’utilisation des substances | 94 |
| 3.2.4. | Analyse des dangers et des points critiques pour leur maîtrise - HACCP | 95 |
| 3.2.5. | Analyse du Cycle de Vie - ACV | 97 |
| 3.2.6. | Synthèse | 101 |
| 3.3. | Maîtrise de la circularité..... | 101 |
| 3.3.1. | Maîtrise de la recyclabilité | 102 |
| 3.4. | Synthèse des forces et faiblesses des méthodes et outils existants..... | 103 |
| 3.5. | Formulation de l’hypothèse 2..... | 106 |
| 3.6. | Proposition méthodologique | 107 |
| 3.6.1. | Processus d’élaboration de la méthodologie | 107 |
| 3.6.2. | Processus de mise en application de la méthodologie..... | 109 |
| | Troisième partie Développement de la méthodologie proposée | 110 |
| 4. | Identification des dangers potentiels | 110 |
| 4.1. | Définition de l’usage et des conditions d’utilisation attendus..... | 112 |
| 4.2. | Identification des interactions potentielles avec le matériau..... | 112 |
| 4.3. | Définition de scénarios de devenir et d’effets potentiels | 114 |
| 5. | Définition des seuils d’acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux | 122 |
| 5.1. | Consommation d’huîtres | 122 |
| 5.2. | Ostréiculture | 124 |
| 5.3. | Milieu marin..... | 125 |
| 5.4. | Economie circulaire des polymères utilisés en ostréiculture..... | 125 |
| 6. | Détermination des causes et des points de maîtrise des risques..... | 128 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 6.1. | Vieillessement des polymères | 129 |
| 6.1.1. | Description du phénomène | 129 |
| 6.1.2. | Identification des causes et des points de maîtrise | 130 |
| 6.2. | Présence de substances toxiques dans les constituants du polymère | 131 |
| 6.2.1. | Description du phénomène | 131 |
| 6.2.2. | Identification des causes et des points de maîtrise | 132 |
| 6.3. | Migration de constituants dans le matériau | 132 |
| 6.3.1. | Description du phénomène | 132 |
| 6.3.2. | Identification des causes et des points de maîtrise | 133 |
| 6.4. | Transfert de constituants dans l'eau | 133 |
| 6.5. | Bioaccumulation de constituants du matériau dans le biote | 134 |
| 6.6. | Développement de biofilm pathogène sur le matériau | 134 |
| 6.7. | Adsorption/ désorption de contaminants ambiants | 134 |
| 6.8. | Diminution de la recyclabilité des pièces ostréicoles | 134 |
| 6.9. | Récapitulatif | 135 |
| 7. | Identification et mise en place de mesures de maîtrise préventives | 136 |
| 7.1. | Cahier des charges du matériau | 137 |
| 7.1.1. | Spécifications du cahier des charges sanitaire et environnemental | 137 |
| 7.1.2. | Spécifications du cahier des charges technico-économique | 139 |
| 7.1.3. | Spécifications du cahier des charges du matériau des écrins | 141 |
| 7.2. | Cahier des charges de la formulation | 142 |
| 7.2.1. | Définition d'indicateurs et de cibles | 142 |
| 7.3. | Préconisations concernant les autres étapes du cycle de vie | 147 |
| 8. | Définition et mise en place de mesures de contrôle et de vérification | 148 |
| 9. | Conclusion | 149 |
| | Quatrième partie Expérimentation de la méthodologie | 151 |
| 10. | Réalisation de matériaux expérimentaux | 151 |
| 10.1. | Sélection de matériaux | 151 |
| 10.1.1. | Présélection de matériaux répondant aux contraintes du cahier des charges . | 151 |
| 10.1.2. | Sélection de matériaux répondant aux exigences du cahier des charges | 154 |
| 10.2. | Sélection de composés auxiliaires | 155 |
| 10.2.1. | Stabilisation contre l'oxydation thermique et photochimique | 155 |
| 10.2.2. | Augmentation de la densité du matériau | 156 |
| 10.2.3. | Coloration du matériau | 157 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 10.2.4. | Proposition de reformulation des matériaux présélectionnés..... | 157 |
| 10.3. | Production et mise en forme de matériaux expérimentaux | 159 |
| 11. | Evaluation de la maîtrise du risque lié à la migration de substances | 160 |
| 11.1. | Identification des NIAS potentiellement issues de la dégradation des additifs | 160 |
| 11.2. | Evaluation du niveau de risque sanitaire et environnementale des NIAS..... | 163 |
| 11.3. | Définition des seuils de maîtrise du risque lié à la migration de substances | 164 |
| 11.4. | Evaluation théorique de la maîtrise du risque lié à la migration de substances | 168 |
| 11.5. | Evaluation expérimentale de la maîtrise du risque lié à la migration de substances | 168 |
| 11.5.1. | Objectifs | 168 |
| 11.5.2. | Principes | 169 |
| 11.5.3. | Matériel et méthode..... | 171 |
| 11.5.4. | Résultats des mesures biométriques | 180 |
| 11.5.5. | Résultats des dosages chimiques..... | 182 |
| 11.5.6. | Estimation du niveau de migration de substances en mer..... | 184 |
| 11.6. | Etude d'un potentiel effet protecteur vis-à-vis des contaminants environnementaux | 186 |
| 11.6.1. | Objectifs | 186 |
| 11.6.2. | Principe..... | 186 |
| 11.6.3. | Matériel et méthode..... | 187 |
| 11.6.4. | Résultats et interprétation..... | 187 |
| 12. | Perspectives | 189 |
| 12.1. | Evaluation expérimentale de la maîtrise du risque lié aux microplastiques | 189 |
| 12.1.1. | Objectifs | 189 |
| 12.1.1. | Evaluation des dégradations de surface du matériau | 190 |
| 12.1.2. | Dosage des microplastiques dans les huîtres..... | 190 |
| 12.2. | Evaluation de la durabilité du matériau en mer et de sa recyclabilité..... | 192 |
| 12.2.1. | Evaluation de la durabilité des matériaux expérimentaux | 192 |
| 12.2.2. | Evaluation de la recyclabilité des matériaux expérimentaux | 192 |
| 12.3. | Bilan des vérifications de maîtrise des risques..... | 192 |
| 13. | Conclusion..... | 196 |
| | Conclusion et perspectives | 197 |
| | Bibliographie | 203 |
| | Résumé..... | 364 |
| | Résumé en anglais | 364 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 :Exemples d'innovations ou d'améliorations sanitaires et environnementales apportées par les matériaux polymères | 39 |
| Tableau 2 : Quantification de substances ayant migré depuis des emballages en plastiques multicouches dans des baby-foods, d'après (Bauer et al. 2019) | 46 |
| Tableau 3 : Freins au développement du recyclage. D'après : (Deloitte & Touche 2015), (Charbuillet 2015), (OECD 2018), (ADEME 2010)..... | 50 |
| Tableau 4 : Exemples d'effets générés par les polymères expérimentalement sur des huîtres | 86 |
| Tableau 5 : Identification des besoins méthodologiques des travaux de recherche..... | 91 |
| Tableau 6 : Synthèse des forces et faiblesses des méthodes et outils existants..... | 105 |
| Tableau 7 : Conditions d'exposition des différents scénarios | 116 |
| Tableau 8 : Récapitulatif des dangers potentiels identifiés | 121 |
| Tableau 9 : Seuils d'acceptabilité des risques du cahier des charges sanitaire et environnemental | 127 |
| Tableau 10 : Identification des phénomènes mis en jeu dans l'apparition des dangers. | 129 |
| Tableau 11 : Récapitulatif des points de maîtrise | 135 |
| Tableau 12 : Spécifications du cahier des charges du matériau des écrins | 141 |
| Tableau 13 : Indicateurs et cibles pour la sélection des composés auxiliaires..... | 147 |
| Tableau 14 : Mesures de contrôles et de vérification du respect des seuils d'acceptabilité risques du cahier des charges sanitaire et environnemental du matériau | 148 |
| Tableau 15 : Indicateurs optionnels de sélection du matériau, appliqués aux : PP, PEHD, PBT et PTT..... | 153 |
| Tableau 16 : Evaluation de la réponse des polymères présélectionnés aux exigences du cahier des charges matériau à partir des données du logiciel (Granta EduPack 2020)..... | 155 |
| Tableau 17 : Formulation proposée pour la réalisation de matériaux expérimentaux | 159 |
| Tableau 18 : Formulation des matériaux expérimentaux testés | 159 |
| Tableau 19 : Evaluation des NIAS. D'après les données de (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ n.d.), (https://echa.europa.eu/fr n.d.), (https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ n.d.), (https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml n.d.), (Williams et al. 2017) | 163 |
| Tableau 20 : Valeurs seuil d'acceptabilité du risque lié à la migration de substances..... | 167 |
| Tableau 21 : Dates de prélèvements d'échantillons d'huîtres | 174 |
| Tableau 22 : Réglage des paramètres d'analyse des substances dosées en GC-MS..... | 178 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 23 : Mesures de contrôles et de vérification du respect des seuils d'acceptabilité risques du cahier des charges sanitaire et environnemental du matériau | 195 |
| Tableau 24 : Evaluation de la méthodologie | 200 |
| Tableau 25 : Principaux matériaux polymères, d'après (Carrega and coll. 2007) | 237 |
| Tableau 26 : Composants auxiliaires communément ajoutés aux matrices polymères, d'après (Hahladakis et al. 2018), (Farhi, Morel, and Chéron 2006), (Carrega and coll. 2007).. | 238 |
| Tableau 27 : Liste des principaux polymères associés à leurs additifs. Source : (Hermabessiere et al. 2017)..... | 239 |
| Tableau 28 : Motifs de l'inclusion dans la liste des substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation,(ECHA n.d.)..... | 239 |
| Tableau 29 : Freins et pistes d'amélioration au développement du recyclage des déchets plastique, (OCDE 2018b)..... | 242 |
| Tableau 30 : Exemples d'émissions de macro et de micro plastiques générées lors de leur cycle de vie. Données modélisées estimant la situation du territoire helvétique en 2014, d'après (Kawecki and Nowack 2019)..... | 243 |
| Tableau 31 : Quantité et masses de microplastiques dans les océans. Source : (Eriksen et al. 2014)..... | 245 |
| Tableau 32 : Principaux dangers réglementés pour l'ostréiculture. Source : (Grastilleur 2014) | 247 |
| Tableau 33: Interactions moléculaires et paramètres clefs, impliqués dans l'adsorption de polluants environnementaux par les microplastiques. Source : (P. Liu et al. 2020) | 251 |
| Tableau 34 : Toxicité et écotoxicité marine et aquatique de lixiviats de polymères. Source : (Gunaalan, Fabbri, and Capolupo 2020) | 255 |
| Tableau 35 : Données toxicologiques sur les substances, d'après (Andres et al. 2014) et (Bonvallot and Dor 2002) | 261 |
| Tableau 36 : Compartiments du milieu marin pris en compte dans l'évaluation de l'écotoxicité marine des substances par le modèle USES LCA 2.0. Source :(M.A.J. Huijbregts et al. 2016)..... | 268 |
| Tableau 37 : Proposition de facteurs d'effet exprimant l'écotoxicité des microplastiques ingérés par les organismes marins en équivalent granulé. Source : (Saling et al. 2020)..... | 271 |
| Tableau 38 : Lignes directrices pour le DfR. Source ; (Martínez Leal et al. 2020) | 275 |
| Tableau 39 : Caractéristiques de la lagune de Thau. Source : (Deslons-Paoli 1996)..... | 278 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 40 : Comparaison des niveaux de contamination médians mesurés dans les moules de la lagune de Thau, par rapport au niveau de contamination médian national, entre 2003 et 2007. D'après : (http://envlit.ifremer.fr/ n.d.) | 281 |
| Tableau 41 : Critères de classement de la qualité microbiologique des coquillages. Source (Marzin et al. 2018)..... | 282 |
| Tableau 42 : Niveaux de contamination des différents compartiments de la lagune de Thau par les PCB. Source : (Castro-Jiménez et al. 2008) | 283 |
| Tableau 43 : Structures chimiques définissant la classification de Cramer. Source : (More et al. 2019), d'après (Cramer, Ford, and Hall 1978). | 286 |
| Tableau 44 : Seuils de préoccupation toxicologique correspondant à la classification de Cramer. Source : (More et al. 2019), d'après (Cramer, Ford, and Hall 1978)..... | 286 |
| Tableau 45 : Durée de vie attendue des polymères en fonction de leur usage. Source : (Richaud and Verdu 2011a) | 287 |
| Tableau 46 : Processus de vieillissement potentiellement subis par le matériau. Source : (Richaud and Verdu 2011a) | 288 |
| Tableau 47 : Nature et source de NIAS issues d'emballages en plastique. Source : (Nerin et al. 2013)..... | 289 |
| Tableau 48 : Grille d'évaluation de la dangerosité des monomères. Source : (Lithner, Larsson, and Dave 2011) | 293 |
| Tableau 49 : Grille d'évaluation des matériaux | 294 |
| Tableau 50 : Catégories de dangers de toxicité aiguë. Source : (Nations Unies and Commission économique pour l'Europe 2011)..... | 296 |
| Tableau 51 : Catégories de dangers d'écotoxicité aquatique. Source : (Nations Unies and Commission économique pour l'Europe 2011) | 296 |
| Tableau 52 : Grille d'évaluation pour la sélection des additifs..... | 297 |
| Tableau 53 : Formation de NIAS dans le PP. Source : (Vera, Canellas, and Nerín 2018) | 303 |
| Tableau 54 : Additifs utilisés dans la stabilisation des polyoléfinés utilisées au contact des denrées alimentaires. Source : (Hoekstra et al. 2015) | 307 |
| Tableau 55 : Stabilisation contre la thermo et la photo-oxydation des polyoléfinés. D'après [1] (Tolinski 2015), [2] (Girois 2013) et [3] (Richaud and Verdu 2012) | 316 |
| Tableau 56 : Evaluation des antioxydants phénoliques autorisés pour les polymères au contact des aliments. D'après les données de (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ n.d.), (https://echa.europa.eu/fr n.d.), (https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ n.d.), (https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml n.d.), (Williams et al. 2017) | 319 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 57 : Evaluation des antioxydants phosphites autorisés pour les polymères au contact des aliments, D'après les données de (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ n.d.), (https://echa.europa.eu/fr n.d.), (https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ n.d.), (https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml n.d.), (Williams et al. 2017) | 320 |
| Tableau 58 : Evaluation des stabilisateurs d'UV autorisés pour les polymères au contact des aliments, D'après les données de (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ n.d.), (https://echa.europa.eu/fr n.d.), (https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ n.d.), (https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml n.d.), (Williams et al. 2017) | 321 |
| Tableau 59 : Evaluation du noir de carbone. D'après les données de (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ n.d.), (https://echa.europa.eu/fr n.d.), (https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ n.d.), (https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml n.d.), (Williams et al. 2017) | 322 |
| Tableau 60 : Evaluation du carbonate de calcium. D'après les données de (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ n.d.), (https://echa.europa.eu/fr n.d.), (https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ n.d.), (https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml n.d.), (Williams et al. 2017) | 322 |
| Tableau 61 : Bioplastiques chargés avec de la poudre de coquille d'huître. Gamme NPW SEA NaturePlast. Source : (http://natureplast.eu/ n.d.) | 324 |
| Tableau 62 : Evaluation des antioxydants phénoliques autorisés pour les polymères au contact des aliments. D'après les données de (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ n.d.), (https://echa.europa.eu/fr n.d.), (https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ n.d.), (https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml n.d.), (Williams et al. 2017) | 326 |
| Tableau 63 : Exemple de limites de migration spécifiques (LMR) d'antioxydants phosphites depuis les PCDA vers les aliments. Source : (JOUE 2011b) | 327 |
| Tableau 64 : Facteurs de bioconcentration des contaminants organiques dans les mollusques bivalves. Source : (Guéguen et al. 2011) | 329 |
| Tableau 65 : Description des échantillons prélevés | 332 |
| Tableau 66 : Pressions de vapeur du cyclohexane et des molécules d'intérêt | 333 |
| Tableau 67 : Mesures biométriques des huîtres cultivées en Z1 et prélevées à T4..... | 335 |
| Tableau 68 : Mesures biométriques des huîtres cultivées en Z2 et prélevées à T4..... | 336 |
| Tableau 69 : Croissance des coquilles d'huîtres, écrins-P vs témoins | 337 |
| Tableau 70 : Nature de l'alimentation des huîtres. Source : (Marteil 1976) | 339 |
| Tableau 71 : Bilan alimentaire des huîtres. Source : (Marteil 1976) | 339 |
| Tableau 72 : Gamme d'étalonnage de l'AO168 – Série 1 | 341 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 73 : Limites de détection et de quantification de l'AO168 | 341 |
| Tableau 74 : Gammes d'étalonnages de l'AOO..... | 342 |
| Tableau 75 : Limites de détection et de quantification de l'AOO | 342 |
| Tableau 76 : Gamme d'étalonnage de l'AOO' – Série 2 | 343 |
| Tableau 77 : Limites de détection et de quantification de l'AOO' | 343 |
| Tableau 78 : Gammes d'étalonnages de l'AOO'' | 344 |
| Tableau 79 : Limites de détection et de quantification de l'AOO'' | 344 |
| Tableau 80 : Dosage de l'étalon interne EIAO dans les extraits..... | 345 |
| Tableau 81 : Détermination du rendement de purification : résultat des dosages..... | 346 |
| Tableau 82 : Résultat du dosage d'AO168 extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin..... | 347 |
| Tableau 83 : Résultat du dosage d'AOO extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin..... | 347 |
| Tableau 84 : Résultat du dosage d'AOO' extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin..... | 348 |
| Tableau 85 : Résultat du dosage d'AOO'' extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin..... | 348 |
| Tableau 86 : Calcul de t en valeur absolue pour chaque moyenne de concentrations de substances..... | 349 |
| Tableau 87 : Table de Student. Source : (https://sites.google.com/ n.d.)..... | 350 |
| Tableau 88 : Calcul des pertes d'EIAO au cours du protocole d'extraction des substances depuis des fragments de polymère..... | 351 |
| Tableau 89 : PCB Dioxine-Like et PCB Indicateurs. Source : (INERIS 2012)..... | 353 |
| Tableau 90: Concentration en PCB dans les différents compartiments environnementaux. Source : (INERIS 2012) | 354 |
| Tableau 91 : Détermination des limites de détection et de quantification | 355 |
| Tableau 92 : Résultat des dosages de PCB153 exprimés en ng PCB153/g de masse fraîche égouttée effectués sur les répliques | 356 |
| Tableau 93 : Reproductibilité des mesures | 356 |
| Tableau 94 : Résultats des dosages de PCB153 dans les échantillons d'huîtres, exprimés en ng PCB153/g de masse fraîche égouttée | 357 |
| Tableau 95 : : Résultat des dosages de PCB153 exprimés en µg/ mg de lipides effectués sur les répliques | 358 |
| Tableau 96 : Reproductibilité des mesures | 358 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 97 : Résultats des dosages de PCB153 dans les échantillons d'huîtres, exprimés en ng PCB153/mg de lipides..... | 359 |
| Tableau 98 : Composition nutritionnelle de l'huître. Source : (USDA 2018) | 361 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure 1 : Exemples d'activités générant des émissions de polymères dans l'environnement, d'après (GESAMP 2016) et (Kawecki and Nowack 2019) | 52 |
| Figure 2 : Illustration de la problématique. Icones issus de (© IconExperience 2022) | 69 |
| Figure 3 : Etapes de mise en œuvre de la démarche HACCP. D'après (Federighi 2015) et (AFNOR 2008)..... | 96 |
| Figure 4 : Cadrage méthodologique proposé : gestion du risque piloté par des connaissances et des outils spécifiques aux contextes des travaux | 106 |
| Figure 5 : Elaboration de la méthodologie d'analyse et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage ostréicole..... | 108 |
| Figure 6 : Mise en application de la méthodologie d'analyse et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage ostréicole | 109 |
| Figure 7 : Transferts potentiels entre le matériau plastique, les huîtres en culture et le milieu marin..... | 111 |
| Figure 8 : Application prévue du matériau..... | 112 |
| Figure 9 : Conditions d'utilisation prévues du matériau | 112 |
| Figure 10 : Scénarios liés à l'exondation et à l'immersion à faible profondeur des écrans ... | 117 |
| Figure 11 : Scénarios liés à l'immersion des écrans (1/2) | 118 |
| Figure 12 : Scénarios liés à l'immersion des écrans (2/2) | 119 |
| Figure 13 : Définition des seuils d'acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux. | 122 |
| Figure 14 : Détermination des causes et des points de maîtrise des risques | 128 |
| Figure 15 : Identification des causes et des points de maîtrise du vieillissement des polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa..... | 130 |
| Figure 16 : Intégration d'objectifs sanitaires et environnementaux visant à maîtriser l'innocuité sanitaire et environnementale des équipements ostréicoles en plastique, lors de leur écoconception..... | 136 |
| Figure 17 : Démarche d'identification des indicateurs et cibles pour la sélection des substances | 143 |
| Figure 18 : Résultat du filtre appliqué aux matériaux de la base de données « Level 3 Eco Design » (Granta EduPack 2020)..... | 152 |
| Figure 19 : Scénarios du cycle de vie de l'AO168. Formules chimiques des substances, source : (EPA, n.d.)..... | 162 |

| | |
|--|-----|
| Figure 20 : Zones de mise à l'eau de la culture expérimentale. Carte : (Marzin et al. 2018) | 173 |
| Figure 21 : Prélèvement des échantillons d'huîtres | 175 |
| Figure 22 : Mesures biométriques réalisées sur les échantillons d'huîtres | 175 |
| Figure 23 : Préparation des échantillons à l'étape d'extraction | 176 |
| Figure 24 : Extraction des échantillons | 177 |
| Figure 25 : Purification des échantillons | 177 |
| Figure 26 : Préparation des échantillons pour l'analyse..... | 178 |
| Figure 27 : Extraction des substances | 185 |
| Figure 28 : Exemples d'adaptations de la méthodologie à d'autres usages des polymères. Icones issus de (© IconExperience 2022)..... | 202 |
| Figure 29 : Boucles de circularité. Source : (Ellen MacArthur Foundation 2013) | 244 |
| Figure 30 : Domaines d'action et piliers de l'économie circulaire. Source : (ADEME 2017) | 244 |
| Figure 31 : Mesures de la loi anti-gaspillage concernant les plastiques. Source : (MTES 2020) | 246 |
| Figure 32 : Exemples d'équipements ostréicoles contenant du plastique. Source : (Intermas 2020)..... | 248 |
| Figure 33 : Cycle de vie des polymères avec différents scénario de fin de vie. Source : (Hahladakis et al. 2018). | 249 |
| Figure 34 : Devenir des polymères et de leurs composants tout au long de leur cycle de vie. Source : (Hahladakis et al. 2018) | 249 |
| Figure 35 : Mécanisme général d'oxydation des polymères. Source : (Girois 2013)..... | 250 |
| Figure 36 : Processus de fragmentation en surface d'une microsphère de plastique sous l'effet des conditions extérieures. Source : (A. L. Andrady 2017) | 250 |
| Figure 37 : Cavités formées à la surface d'un débris marin colonisé par des micro-organismes. Source : (Zettler, Mincer, and Amaral-Zettler 2013) | 251 |
| Figure 38: Répartition des habitats marins. Source : (UVED n.d.)..... | 256 |
| Figure 39: Flux de microplastiques au travers des éléments du milieu marin. Source : (UNEP 2016)..... | 256 |
| Figure 40 : Anatomie de l'huître du Pacifique <i>Crassostrea gigas</i> , illustration fournie par J-P Joly Ifremer. Source : (Miossec, Deuff, and Gouilletquer 2009)..... | 257 |
| Figure 41 : Illustration du risque chronique. Source : (INERIS n.d.) | 258 |
| Figure 42 : Différentes voies d'exposition à un agent dangereux. Source : (Lapointe et al. 2004) | 258 |

| | |
|---|-----|
| Figure 43 : Principes, cadre organisationnel et processus du management du risque, d'après la norme NF ISO 31000/2018. Source : (ISO 2018)..... | 262 |
| Figure 44 : Processus de gestion du risque suivi par le GESAMP. Source : (GESAMP 2016) | 262 |
| Figure 45 : Processus de gestion du risque résultant de l'ingestion de microplastiques par les bivalves en culture. Source : (GESAMP 2016)..... | 263 |
| Figure 46 : Illustration de l'analyse du Cycle de Vie. Source : (ADEME 2018)..... | 264 |
| Figure 47 : Exemple de résultats multicritères obtenus en réalisation l'Analyse du Cycle de Vie de la production d'1 kg de saumon d'élevage kilogramme de saumon prêt à être pêché. Source : (Sherry and Koester 2020) | 264 |
| Figure 48 : Cadre de l'Analyse du Cycle de Vie. Source : (European Commission. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability. 2010)..... | 265 |
| Figure 49 : Frontières du système étudié, exemple de l'Analyse du Cycle de Vie de la production d'1 kg de saumon d'élevage prêt à être pêché. Source : (Sherry and Koester 2020)..... | 265 |
| Figure 50 : Illustration du modèle USES-LCA 2.0. Source : (van Zelm, Huijbregts, and van de Meent 2009) | 266 |
| Figure 51 : Eléments de la chaîne de causes à effets modélisés dans le modèle (van Zelm, Huijbregts, and van de Meent 2009) pour évaluer l'impact d'une émission sur le milieu marin, matérialisés en vert. Source : (M.A.J. Huijbregts et al. 2016)..... | 267 |
| Figure 52 : Schématisation du modèle d'évaluation de la toxicité humaine des substances par le modèle UseTox 2. Source : (Fantke et al. 2018) | 267 |
| Figure 53: Schématisation des éléments pris en compte dans l'évaluation du devenir des substances émises dans l'environnement par le modèle EUSES 2.0. Source : (Vermeire et al. 2005)..... | 269 |
| Figure 54 : Illustration des étapes de la construction d'un facteur de caractérisation destiné à évaluer l'impact des macro-débris de plastiques sur la biodiversité marine. Source : (Woods, Rødder, and Verones 2019) | 270 |
| Figure 55 : Différents types d'effets négatifs potentiellement générés sur les organismes par la présence de débris de plastique en mer. Source : (Saling et al. 2020) | 271 |
| Figure 56 : Exemple de facteur de caractérisation « Marine Microplastic Potential » . Source : (Saling et al. 2020) | 272 |
| Figure 57 : Cadre du projet MariLCA. Source : (“Project Framework and Projects MariLCA” n.d.)..... | 272 |

| | |
|--|-----|
| Figure 58 : Approche de DfR en 4 étapes. Source : (Martínez Leal et al. 2020)..... | 273 |
| Figure 59: Utilisation de méthodes et d'outils d'aide à la décision en écoconception. Source : (AFNOR 2013)..... | 276 |
| Figure 60 : Acteur impliqués dans le cycle de vie des produits. Source : (AFNOR 2013).... | 276 |
| Figure 61 : Zone conchylicole de la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018) | 277 |
| Figure 62 : Fluctuations annuelles de la salinité et de la température de la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018)..... | 279 |
| Figure 63 : Circulation des masses d'eau dans la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018) | 279 |
| Figure 64 : Temps de résidence des eaux dans la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018) | 279 |
| Figure 65 : Schéma synthétique de la circulation des contaminants dans la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018)..... | 280 |
| Figure 66 : Localisation des sites de prélèvement Thau 1 et Thau 4 du dispositif ROCCH. Source : (http://envlit.ifremer.fr/ n.d.)..... | 280 |
| Figure 67 : Micro-écosystèmes observés sur les coquilles et la corde des huîtres en culture suspendue dans la lagune de Thau | 282 |
| Figure 68 : Localisation des lieux de prélèvement de (Castro-Jiménez et al. 2008)..... | 283 |
| Figure 69 : Surveillance des contaminants environnementaux par les réseau ROCCH d'Ifremer, ex : PCB ₁₅₃ Lagune de Thau, Zone Thau 1. Source : (https://wwz.ifremer.fr n.d.)..... | 284 |
| Figure 70 : Effets potentiels des biofilms sur les matériaux polymères immergés en mer | 285 |
| Figure 71 : Diagramme causes-effet d'Ishikawa adapté pour l'HACCP. Source : (Federighi 2015)..... | 288 |
| Figure 72 : Identification des causes et des points de maîtrise de la présence de constituants toxiques dans les polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa. | 290 |
| Figure 73 : Identification des causes et des points de maîtrise de la migration de substances depuis les polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa | 291 |
| Figure 74 : Identification des causes et des points de maîtrise de la diminution de la recyclabilité des polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa | 291 |
| Figure 75 : Suivi de la mortalité des huîtres juvéniles au cours de l'année de l'année 2019, au niveau du site « Etang de Thau – Marseillan est » - Réseau ECOSCOPA Ifremer. Source : (Ifremer 2019) | 298 |

| | |
|---|-----|
| Figure 76 : Présélection de matériaux à partir de la base de données « Level 3 Eco Design » et du logiciel GRANTA. Source : (Granta EduPack 2020) | 299 |
| Figure 77 : Oligomères de PBT migrant depuis des matériaux destinés à entrer au contact des aliments. Source : (Alberto Lopes et al. 2021)..... | 300 |
| Figure 78 : Equipements ostréicoles en PP et PEHD. Source : (Intermas 2018)..... | 305 |
| Figure 79 : Synergies et interactions antagonistes – D’après (Tolinski 2015)..... | 317 |
| Figure 80 : Fiche d’interprétation de l’évaluation sanitaire et environnementale des additifs | 318 |
| Figure 81 : Stabilisation des polyoléfinés du commerce. Source : (Dopico-García, López-Vilariño, and González-Rodríguez 2007) | 323 |
| Figure 82 : Oxydation des antioxydants phosphite. Source : (Girois 2013) | 325 |
| Figure 83 : Dégradation de l’AO168. Source : (R. Liu and Mabury 2018) | 325 |
| Figure 84 : Surestimation et vérification expérimentale de la conformité réglementaire de la migration d’un additif depuis un matériau plastique vers un simulant alimentaire. Source : (Hoekstra et al. 2015)..... | 328 |
| Figure 85 : Disposition des huîtres en culture sur la table de la zone Z1..... | 330 |
| Figure 86 : Disposition des huîtres en culture sur la table de la zone Z2..... | 331 |
| Figure 87 : Répartition des profondeurs de prélèvement | 332 |
| Figure 88 : Spectre de masse de l’AO168. Source : (PubChem 2014a) | 333 |
| Figure 89 : Spectre de masse de l’AOO. Source : (PubChem 2014b) | 334 |
| Figure 90 : Spectre de masse de l’AOO’. Source : (MassBank of North America n.d.) | 334 |
| Figure 91 : Comparaison de la production de chair par les huîtres cultivées en Z1 et Z2, écri- P vs témoins..... | 338 |
| Figure 92 : Comparaison de la croissance de la coquille des huîtres cultivées en Z1, écri-P vs témoins | 338 |
| Figure 93 : Comparaison de la croissance de la coquille des huîtres cultivées en Z2, écri-P vs témoins | 338 |
| Figure 94 : Structure et masse molaire EIAO. Sources : (https://www.sigmaaldrich.com/ n.d.) | 340 |
| Figure 95 : Structure et masse molaire AO168. Sources : (https://www.sigmaaldrich.com/ n.d.) | 340 |
| Figure 96 : Gamme d’étalonnage AO168 – Série 1 | 341 |
| Figure 97 : Gamme d’étalonnage de l’AOO | 342 |
| Figure 98 : Gamme d’étalonnage de l’AOO’ | 343 |

| | |
|--|-----|
| Figure 99 : Gammes d'étalonnages de l'AOO'' | 344 |
| Figure 100 : Structure chimique des PCB. Source : (INRS 2007)..... | 352 |
| Figure 101 : Structure chimique du PCB153. Source : (https://www.sigmaaldrich.com n.d.) | 352 |
| Figure 102 : Cycle des PCB dans l'environnement. Source : (INERIS 2012)..... | 354 |
| Figure 103 : Gamme d'étalonnage du PCB153 | 355 |
| Figure 104 : Evolution des concentrations tissulaires de PCB153 en fonction de la durée de culture..... | 360 |
| Figure 105 : Evolution de la teneur en lipides des huîtres en fonction de la durée de culture | 361 |
| Figure 106 : Précautions visant à éviter la contamination des échantillons par l'environnement de travail. Source : (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019) | 362 |
| Figure 107 : Proposition d'harmonisation des protocoles d'échantillonnage, de digestion et de filtration. Source : (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019) | 362 |
| Figure 108 : Proposition d'harmonisation des techniques de quantification et d'identification des microplastiques. Source : (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019) | 363 |

Liste des annexes

| | |
|--|-----|
| Annexe 1 : Enjeux environnementaux et sanitaires des polymères | 237 |
| Annexe 2 : Economie circulaire : la réponse aux enjeux des polymères ? | 244 |
| Annexe 3 : Contexte socio-économique..... | 247 |
| Annexe 4 : Hypothèse 1 | 249 |
| Annexe 5 : Hypothèse 2 | 258 |
| Annexe 6 : Identification des dangers potentiels | 277 |
| Annexe 7 : Définition des seuils d'acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux | 286 |
| Annexe 8 : Détermination des causes et des points de maîtrise des risques | 288 |
| Annexe 9 : Identification et mise en place de mesures de maîtrise préventives | 292 |
| Annexe 10 : Réalisation de matériaux expérimentaux | 299 |
| Annexe 11 : Evaluation des matériaux expérimentaux | 325 |
| Annexe 12 : Perspectives | 362 |

Glossaire

ADEME : Agence de la transition écologique

Adsorption : Phénomène au travers duquel les matériaux polymères fixent de façon réversible et sélective, les substances présentes dans le milieu à leur contact.

Bioaccumulation : « Phénomène par lequel un organisme va concentrer une substance en concentration supérieure à celle du milieu *via* toutes les voies d'exposition y compris l'alimentation ». Source : (Orias 2015)

Bioamplification : « Phénomène par lequel un contaminant se retrouve en concentration plus importante dans un organisme que dans son alimentation. Ainsi, un contaminant qui est bioamplifié se retrouve en concentration toujours plus élevé chez l'organisme du maillon n+1 que chez l'organisme du maillon n. ». Source : (Orias 2015)

Biofilm : Amas structurés composés de colonies bactériennes ou de divers micro-organismes : algues, bactéries, protozoaires et champignons, s'organisant généralement en symbiose dans une matrice polymérique extracellulaire jouant notamment les rôles de fixation à un support et de protection contre les agressions extérieures (Tremblay, Hathroubi, and Jacques 2014), (Donlan 2002), (Rummel et al. 2017).

Biofouling : Formation de biofilms et développement de micro-écosystèmes à la surface des polymères immergés en mer

Concentration Efficace 50 (CE50) : « Concentration provoquant l'effet considéré (mortalité, inhibition de croissance, etc.) pour 50 % de la population considérée pendant un laps de temps donné ». Source : (Andres et al. 2014).

Concentration Létale 50 (CL50) : CE50 lorsque l'effet considéré est la mortalité (Andres et al. 2014).

Danger : Capacité que présente un agent (ex : substance chimique) à générer potentiellement un effet néfaste sur les organismes qui y sont exposés (Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals and International Program on Chemical Safety 2004), (Grammont et al. 2013).

DfR : Approche permettant de guider les choix de conception des produits en vue d'améliorer leur futur recyclage.

Durabilité : Maintien de l'intégrité physique du matériau dans le temps

Ecoconception : Approche consistant à concevoir en vue de réduire les impacts environnementaux négatifs des produits (biens et services, systèmes), tout au long de leur cycle de vie (AFNOR 2013)

Economie circulaire : Système économique d'échange et de production qui, à tous les stades du cycle de vie des produits, vise à augmenter l'efficacité de l'utilisation des ressources et à diminuer l'impact sur l'environnement tout en développant le bien être des individus. (AFNOR 2018).

Economie de la fonctionnalité : Economie relative à la vente du service rendu par le bien

Economie linéaire : Economie où les matières premières extraites sont utilisées dans des biens de consommations éliminés après utilisation (Geldron 2014).

Ecotoxicité : Représente les effets potentiellement néfastes générés par un agent (substance ou particule) sur les organismes des écosystèmes terrestre, aquatique (eau douce) et marin, qui y sont exposés.

Exondage : Sortie de l'eau et exposition au soleil des huîtres en culture.

Fragmentation : Altération des polymères aboutissant à la formation de débris et de particules de plastiques de taille de plus en plus petite.

FUI : Fonds Unique Interministériel

Innocuité : Caractère de ce qui n'est pas toxique, nocif. (Larousse n.d.), exprimant ici l'absence de danger vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement

Lagune : « Surface d'eau côtière de faible profondeur séparée de la mer par un cordon littoral, connectée à la mer, parfois de façon intermittente, par une ou plusieurs ouvertures étroites, et habituellement orientée parallèlement à la côte ». (Kjerfve 1994) (Deslons-Paoli 1996).

Lixiviat : Solution résultant de la migration de substances issues d'un polymère dans un solvant.

Maîtrise : Maintien en deçà d'un seuil d'acceptabilité.

Microplastique : En l'absence de consensus, et d'après la majorité des scientifiques, experts et organismes internationaux : microparticules de plastiques dont la plus grande des dimensions est inférieure à 5 millimètres (INERIS 2018), (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019), (Mark Anthony Browne et al. 2011)

Migration : Ensemble des processus au travers desquels les substances présentes dans les polymères, peuvent être transférées dans le milieu au contact du matériau.

Nanoplastique : Particules de plastiques dont la taille varie selon les définitions entre 20 µm et 100 nm (Tallec 2020).

Photo-oxydation : Dégradation des chaînes polymériques par un mécanisme de réactions en chaîne faisant intervenir des radicaux libres en présence d'oxygène (Girois 2013).

Polyoléfine : Nom générique des polymères de formule $(\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}})_n$ générale (R aliphatique ou aromatique), obtenus par polymérisation des oléfines correspondantes (Larousse n.d.) : PP et PE.

Recyclabilité : Capacité d'un matériau à faire l'objet d'un recyclage matière.

Recyclage : Ensemble des processus permettant de produire une matière secondaire à partir de matériaux post-utilisation.

Risque : Probabilité qu'un danger se produise (GESAMP 2016)

Seston : Particules en suspension généralement constituées de matière organique, d'au moins 3 µm (H. J. Moore 1971)

Toxicité : Traduit le danger que présente potentiellement un agent (substance ou particule) vis-à-vis de la santé des individus qui y sont exposés.

Liste des sigles et abréviations

ABS : Acrylonitrile Butadiène Styrène

ACV : Analyse du Cycle de Vie

AICV : Analyse de l'Inventaire du Cycle de Vie

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

AO : Antioxydant

AO168 : Tris (2,4 di ter butyl phenyl) phosphite

AOI : Antioxydant primaire

AOII : Antioxydant secondaire

AOO : Antioxydant Oxydé : Tris (2,4 di ter butyl phenyl) phosphate

AOO' : 2,4-Di-tert-butylphenol

AOO'' : Bis(2,4-di-tert-butylphenylphosphate

A_p : Constante décrivant le comportement de diffusion du polymère, dépendante de la température

BBP : Butyl Benzyl Phthalate

BCF : Facteur de bioconcentration

BHET : Bis(2-hydroxyethyl) phthalate

BPA : Bisphénol A

BTP : Bâtiment Travaux Publics

CaCO₃ : Carbonate de calcium

CAS : Chemical Abstracts Service

CCP : Critical Control Point

CE50 : Concentration Efficace Médiane

CEDI : Cumulative Estimated Daily Intake

CMR : Cancérogène, Mutagène et toxique pour la Reproduction

CL50 : Concentration Létale Médiane

CLP : Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures

CoRAP : Community Rolling Action Plan

CV : Coefficient de variation

DBP : Dibutyl Phthalate

DDE : Dichlorodiphényldichloroéthylène

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

DEEE : Déchet d'Équipement Électrique Électronique

DEHP : Di-(2-EthylHexyl) Phthalate

DfR : Design for Recycling

DIBP : Diisobutyl Phthalate

$D_{i,p}$: Coefficient de diffusion du migrant i dans le polymère p ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

DJA : Dose Journalière Admissible

DJT : Dose Journalière Tolérable

DL50 : Dose létale médiane

ECHA : European CHemicals Agency

E. coli : *Escherichia coli*

EDYTEM : Laboratoire des environnements dynamiques des territoires montagnes

EFSA : European Food Safety Authority

EIAO : Triphenyl phosphate- d_{15}

EOL : End-Of-Life

EPS : Substances Polymériques Extracellulaires

EUSES : European Union System for the Evaluation of Substances

EVOH : Ethylène-alcool vinylique

FDA : Food and Drug Administration

FSLCI : Forum for Sustainability Life Cycle Innovation

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

GC-PDID : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un détecteur à décharge pulsée en mode photo-ionisation

GES : Gaz à Effet de Serre

GESAMP : Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection

GHS : Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

GPS : Global Positioning System

HACCP : Hazard Analysis Critical Control Point

HALS : Hindered Amine Light Stabilizer

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HCH : Hexachlorocyclohexane

IC : Indice de Condition

ILSI : International Life Sciences Institute

INRS : Institut national de recherche et de sécurité

INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques

IR-TF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

IUCN : International Union for Conservation of Nature and Natural Resources

JORF : Journal officiel de la république française

JOUE : Journal officiel de l'union européenne

JRC : Joint Research Centre

LCA : Life Cycle Assessment

LER-LR : Laboratoire Environnement Ressources Languedoc Roussillon

LMS : Limite de Migration Spécifique

Log K_{ow} : Coefficient de partage octanol/ eau, exprimé sous sa forme logarithmique

MarILCA : Marine Impacts in Life Cycle Assessment

MCDA : Matériaux au Contact des Denrées Alimentaires

MP : Microparticule de Plastique

NOAEL : No-Observed-Adverse-Effect Level

NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration

NP : Nanoparticule de Plastique

NIAS : Non-Intentionally Added Substances

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques

PBT : Polytéraphthalate de Butylène

PC : Post Consommation

PCBs : PolyChloroBiphényles

PCDA : Plastique au Contact des Denrées Alimentaires

PDK : Poly(diketoenamine)

PEBD : Polyéthylène Basse Densité

PEHD : Polyéthylène Haute Densité

PET : Polyéthylène téraphthalate

PLA : Acide Polylactique

PTT : Polytéraphthalate de Triméthylène

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PUR : Polyuréthane

PVC : Polychlorure de Vinyle

PVDC :

REACH : Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals

REMI : Réseau de contrôle Microbiologique

REP : Responsabilité Elargie du Producteur

REPHY : Réseau d'observation et de surveillance du phytoplancton et de l'Hydrologie dans les eaux littorales

REPHYTOX : Réseau de surveillance des phycotoxines dans les organismes marins

RESCO : RESeau d'observations Conchylicoles

ROCCH : Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du littoral

RoHS : Restriction of Hazardous Substances

RSE : Responsabilité Environnementale et Sociétale

SIDS : Screening Information Data Set

SETAC : Society of Environmental Toxicology and Chemistry

SGH : Système Général Harmonisé

SML : Specific Migration Limit

SRP : Syndicat national des Régénérateurs de matières Plastiques

SVHC : Substance of Very High Concern

TBoAC : Tributyl citrate acétate

TTC : Seuils de préoccupation toxicologiques

UNEP : United Nations Environment Programme

USES-LCA : Uniform System for the Evaluation of Substances adapted for LCA

USMB : Université Savoie Mont Blanc

UV : Ultraviolet

VHU : Véhicule Hors d'Usage

Introduction

Malgré les avancées sanitaires et environnementales apportées par le développement des polymères dans différents secteurs, comme celui de la santé, des énergies renouvelables, ou de la distribution et du traitement de l'eau, leur utilisation quotidienne soulève la question du risque lié à l'exposition de la population aux substances potentiellement dangereuses qu'ils contiennent (ex : phtalates), que les dispositifs réglementaires actuels ne permettent pas de totalement maîtriser. Par ailleurs, compte-tenu de leur production continuellement croissante et majoritairement dédiée à la fabrication d'emballages à très courte durée de vie, les matériaux plastiques post-utilisation génèrent d'importants flux de déchets, qui malgré les évolutions réglementaires et les initiatives en faveur d'une économie circulaire des plastiques, ne sont pas systématiquement recyclés ni même traités, en raison de freins technico-économiques. Consécutivement, une fraction non négligeable de déchets plastiques abandonnés, et dans une moindre mesure de microparticules issues de l'érosion des plastiques lors de leur utilisation (ex : pneus), génèrent une pollution qui se diffuse dans les différents compartiments de l'environnement. Actuellement, la pollution par les plastiques en mer, dont les sources, le devenir et les effets sont étudiés par la communauté scientifique depuis les années 70, est considérée comme un réel sujet de préoccupation environnementale et sanitaire, aussi visible en surface des océans que diffus dans les réseaux trophiques.

A regard de ces éléments, tout nouveau développement faisant appel aux matériaux polymères, doit s'inscrire dans une chaîne de valeur circulaire privilégiant notamment :

- ✕ La durabilité du matériau, c'est-à-dire, le maintien de son intégrité dans le temps, afin de limiter les émissions de microparticules lors de son utilisation et d'allonger sa durée d'utilisation ;
- ✕ La recyclabilité du matériau afin qu'il puisse entrer dans un second, voire une succession de cycles d'utilisation, ce qui permettra de réduire la production de déchets non recyclés et les impacts environnementaux liés à la production de matière primaire ;
- ✕ L'innocuité du matériau, afin que son utilisation ne présente pas de danger vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement.

Les travaux réalisés ici, s'inscrivent dans le cadre du développement d'un nouveau système de production ostréicole, faisant appel à la conception d'une pièce en plastique destinée à contenir

les huîtres en culture et dont la réglementation exigera prochainement le recyclage post-utilisation. D'après la littérature scientifique, les interactions s'opérant entre le milieu marin et les polymères en mer, conduisent ces matériaux à devenir le support de biofilms potentiellement pathogènes, à adsorber des contaminants ambiants, à se fragmenter sous forme de macro, micro et de nanoplastiques, et à libérer des substances dissoutes dans le milieu. Les huîtres sont, quant-à-elles, décrites comme des organismes filtreurs capables d'ingérer les microplastiques de 2 à 6 μm et de bioaccumuler les contaminants environnementaux. Elles sont par ailleurs sensibles à certains microorganismes pathogènes responsables de leur surmortalité, et des effets de leur exposition à des micro et nanoparticules de plastiques ont été observés en conditions expérimentales. L'ingestion de microplastiques est par ailleurs suspectée de générer des effets sur la santé humaine.

Dans ce contexte, l'objectif des travaux présentés ci-après est de proposer une méthodologie, spécifiquement développée pour l'écoconception des matériaux plastiques utilisés en ostréiculture, visant à garantir : Leur innocuité vis-à-vis des huîtres, des consommateurs d'huître et des écosystèmes marins, leur durabilité dans le milieu marin au contact des coquilles d'huîtres, et leur recyclabilité post-utilisation.

Les travaux présentés ci-après concernent l'élaboration, la mise en application, et une première évaluation de la méthodologie.

Première partie

Contexte économique et scientifique

1. Enjeux environnementaux et sanitaires des polymères

1.1. Essor de l'offre et de la demande

1.1.1. Croissance de la production

Produits à faible coût et faciles à mettre en œuvre, les matériaux polymères connaissent une demande croissante à partir de la seconde partie du vingtième siècle. Comme l'indiquent les données publiées par PlasticsEurope¹, leur production annuelle mondiale² passe ainsi de 1,5 à 359 millions de tonnes entre 1950 et 2018, avec une amplification du phénomène au cours des deux dernières décennies. Sur le plan européen, la production de matières plastiques oscille autour des 60 millions de tonnes depuis le début des années 2000 (PlasticsEurope 2008), (PlasticsEurope 2016), (PlasticsEurope 2019). D'après certaines projections, le niveau actuel de la production mondiale de polymères devrait doubler d'ici les vingt prochaines années (World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, and McKinsey & Company 2016).

Une telle augmentation de la production s'explique par le grand nombre d'applications, classiques et innovantes, auxquelles répondent les matériaux plastiques. Composés de résine utilisée seule ou en composites (cf. Annexe 1 : Tableau 25, Tableau 26, Tableau 27), les polymères proposent une importante gamme de matériaux aux propriétés physiques et mécaniques variées, capables d'être transformés industriellement sous diverses formes : fibres, films, pièces moulées, microbilles...

1.1.2. Typologie de l'offre et de la demande

La demande en matières plastiques par les plasturgistes européens avoisine les 50 millions de tonnes par an, les polyoléfines représentant presque la moitié de ce volume (49 %)

¹ Association représentant les producteurs européens de matières plastiques <https://www.plasticseurope.org/fr>

² Le périmètre des données sur la production de matières plastiques relatives aux années comprises entre 1950 et 2006 puis à partir de 2016, publiées par PlasticsEurope incluent : Les polymères thermoplastiques et thermodurcissables, les polyuréthanes, colles, adhésifs, revêtements, enduits et fibres de PP et excluent : les fibres de PET, PA, et de polyacrylique. Entre 2007 et 2015 les fibres de PP ne sont pas prises en compte.

(PlasticsEurope 2016), (PlasticsEurope 2017), (PlasticsEurope 2018), (PlasticsEurope 2019). En Europe, les matériaux plastiques sont majoritairement utilisés par les secteurs de l'emballage (39,7 %), de la construction (19,8 %) et de l'automobile (10,1 %). Cette clef de répartition est transposable aux marchés Nord-Américain et mondial (American Chemistry Council 2018), (Geyer, Jambeck, and Law 2017). D'après ces derniers, 42 % des matériaux plastiques produits dans le monde et ne se présentant pas sous forme de fibres, entrent dans la fabrication d'emballages majoritairement composés de PE, PP et PET, alors que 19 % sont utilisés dans le secteur de la construction et du bâtiment.

1.1.3. Cas des microbilles de plastiques

Les matériaux polymères peuvent également être produits et utilisés sous forme de microparticules de dimensions inférieures à 5 millimètres. En 2017, l'Union européenne produisait ainsi entre 800 et 1 500 tonnes de microplastiques, principalement employés dans la formulation de produits cosmétiques et de soins personnels, de peintures, de revêtements, de détergents, de produits abrasifs et d'engrais agricoles (INERIS 2018). Aujourd'hui, la mise sur le marché des produits cosmétiques contenant des microbilles de plastique destinés à être rincés, est interdite ou restreinte dans de nombreux pays, dont les Etats-Unis, le Canada, Taïwan et la France (Kentin and Kaarto 2018) (JORF 2017b), en raison des conséquences environnementales liées à leur utilisation (cf. 1.4.3.1.3). En Europe, la restriction de leur ajout dans les produits proposée par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA³)(cf. 1.3.1.2.1) (ECHA 2020a), pourrait être suivie d'une modification de la réglementation à un proche horizon..

³ ECHA : European CHemicals Agency - <https://echa.europa.eu/fr>

1.2. Avancées sanitaires et environnementales liées aux polymères

Cette liste, non exhaustive, présente des exemples d'innovations ou d'améliorations sanitaires et environnementales apportées par les matériaux polymères.

| Secteur | Avancée | Exemples | Avantages des polymères | Types de polymère |
|--|---|---|---|---|
| Santé | Contribution au développement de nouvelles thérapies (ASM International 2003). | Implant de lentilles intraoculaires dans le traitement de la cataracte. Autres exemples : (ASM International 2003), | Propriétés physiques et mécaniques adaptées, tout en étant biocompatibles et résistants aux dégradations biologiques (ASM International 2003), | Polymères de grande diffusion et techniques (ASM International 2003). |
| | Prévention des risques de transmission d'agents infectieux véhiculés par voie sanguine sans avoir recours à la stérilisation du matériel, (North and Halden 2013), (Steinglass et al. 1995) | Seringues, kits de perfusions intraveineuses... | Prix du matériaux et rapidité de mise en œuvre permettant la réalisation de dispositifs médicaux à usage unique | Polymères de grande diffusion, ex : PVC |
| Distribution et traitement de l'eau | Amélioration des circuits de distribution d'eau | Remplacement des canalisations en métal et ciment par des canalisations en polymères | Bonnes performances hydrauliques grâce au maintien de la surface intérieure lisse dans le temps. Absence de corrosion. Légers et faciles à manipuler. Durée de vie des canalisations en PE estimée à 50 ans (Dear and Mason 2001) | Polymères de grande diffusion : PVC non plastifié (PVC-U) (ISO 2009) PEHD |

| | | | | |
|------------------------------------|--|---|---|---|
| | Désalinisation de l'eau de mer pour améliorer l'accessibilité à l'eau des populations et de l'agriculture | Membranes de filtration | Propriétés physiques et mécaniques adaptées à cette nouvelle application | Polymères techniques : acétates de cellulose, polysulfones polyamides aromatiques (Hamaide et al. 2014) |
| Automobile aéronautique | Economies de matières et d'énergies fossiles par l'utilisation de matériaux composites plus légers en remplacement du métal (A. L. Andrady and Neal 2009) | Estimation d'une économie de carburant de 17 % par passager par rapport aux avions comparables, par l'utilisation de matériaux composites dans les ailes de l'A380 (Tanasa and Zanoaga 2013). | Rapport résistance/poids des composites polymères-fibres jusqu'à 20 % supérieur à celui des métaux. Meilleure résistance au feu, faibles coûts de production. (Tanasa and Zanoaga 2013). | Plastiques renforcés de fibres de carbone, de verre, d'aramide ou de bore |
| Emballage | Economie d'énergie primaire et diminution des émissions de gaz à effet de serre (GES) lors de la production des emballages et du transport des marchandises, par l'utilisation d'emballages en plastiques en remplacement du verre et du métal (Humbert et al. 2009) (A. L. Andrady and Neal 2009) | Estimation d'une économie d'énergie de 52 % (83,2 GJ/an) et d'une réduction des émissions de GES de 55 % (4,3 millions de tonnes de CO ₂ eq/an) entre deux scénarios modélisés en Europe : boissons conditionnées en PET vs en verre ou en métal (A. L. Andrady and Neal 2009) (GUA 2005). | Rapport résistance/poids élevé, permettant la réalisation d'emballages légers, dont la masse représente en moyenne 1 à 3 % de celle du produit qu'ils conditionnent (A. L. Andrady and Neal 2009) | Polymères de grande diffusion : PE, PP, PS, PVC. Polymères techniques : PA, PET, EVOH, PVDC. Autres : PLA, biopolymères (Chomon 2008) |

| | | | | |
|-------------------------------|---|--|---|--|
| | Diminution du gaspillage alimentaire | Emballages alimentaires | Propriétés mécaniques (protection physique) et faible perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau (effet « barrière ») permettant de protéger les aliments vis-à-vis des altérations d'origine physique et biochimique : chocs, oxydation, prolifération microbologique... (Cros 2007). | Structures multicouches de polymères coextrudés, ou dépôt de couches organiques ou inorganiques sur les polymères améliorant leur perméabilité sélective (Cros 2007) |
| Bâtiment | Economie d'énergie à l'usage | Estimation des économies d'énergies générées par l'utilisation d'isolants en matériaux plastiques à au moins 9 500 Giga Joules en Europe en 2004 (Pilz and Mátra 2006) | Conductivité thermique comparable aux autres matériaux isolants (Schiavoni et al. 2016) tout en étant moins onéreux | PS PU classiquement utilisés |
| Energies renouvelables | Contribution à la production d'électricité éolienne | Pales d'éoliennes en polymères composites, utilisées pour produire l'électricité éolienne dont la production brute de l'année 2017 en Europe était estimée à plus de 350 TWh (eurostat 2019) | Propriétés mécaniques et légèreté (Rapin and Leconte 2017) | Résines époxy ou polyester renforcées de fibres de verre ou de carbone (Rapin and Leconte 2017) |

Tableau 1 :Exemples d'innovations ou d'améliorations sanitaires et environnementales apportées par les matériaux polymères

1.3. Préoccupations sanitaires des polymères

1.3.1. Exposition des individus aux substances présentes dans les polymères

L'omniprésence des polymères dans notre vie quotidienne multiplie les contacts directs et indirects que nous entretenons avec ces matériaux, et par la même notre exposition aux différentes substances qu'ils contiennent.

1.3.1.1. Nature des substances présentes dans les polymères

1.3.1.1.1. Substances ajoutées volontairement

Bien que les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des polymères, soient principalement déterminées par la nature du ou des monomère(s) qui les composent, des charges, renforts et substances sont communément ajoutées aux matrices pour modifier leurs comportements ou leur aspect, pour leur conférer de nouvelles propriétés (conductivité électrique), les protéger des altérations ou encore abaisser leur coût. Les familles de composants auxiliaires les plus utilisées quantitativement, sont par ordre décroissant : les charges⁴, les plastifiants, les retardateurs de flamme, les colorants, les stabilisants, les agents gonflant et les agents antistatiques (Groh et al. 2019). La diversité et les quantités de substances utilisées à ces fins sont importantes. La quantité moyenne d'additifs contenus dans les plastiques, est ainsi estimée à 7 % en masse (Geyer, Jambeck, and Law 2017). Dans une récente étude, l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a recensé 418 substances pour lesquelles au moins 10 % de la quantité importée et/ou fabriquée en Europe à hauteur de 100 tonnes par an, sont utilisées dans les articles plastiques (ECHA 2019b). L'ECHA souligne qu'il existe d'importantes incertitudes sur la dangerosité et le niveau de migration potentielles d'un bon nombre d'entre elles. (Groh et al. 2019) ont, quant-à-eux, recensé 906 substances chimiques probablement présentes dans les emballages en plastique et/ou utilisées lors de leur fabrication. Les risques inhérents à la présence de substances toxiques concernent l'ensemble du cycle de vie des polymères, dont leur fin de vie, en raison du risque d'exposition des personnels en charge de leur traitement (Thuresson et al. 2006) ou du transfert de substances dans la matière secondaire issue du recyclage d'un flux de déchets plastiques contaminé (Stenmarck et al. 2017).

⁴ Substances non solubles dans la matrice

1.3.1.1.2. Substances ajoutées involontairement

En complément des matrices polymères et composants auxiliaires, les matériaux polymères peuvent contenir des substances non intentionnelles, dites « substances ajoutées involontairement » (NIAS⁵). La réglementation définit en tant que NIAS, toute impureté présente dans les substances utilisées, tout intermédiaire de réaction formé au cours du processus de production ou tout produit de décomposition ou de réaction (JOUE 2011b). Dans un rapport présentant les meilleures pratiques permettant d'évaluer les risques liés à la présence de NIAS dans les matériaux et articles destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (Koster et al. 2016), l'ILSI⁶ Europe présente des exemples de NIAS potentiellement présents dans des polymères destinés au contact alimentaire. Il s'agit notamment d'oligomères, de produits de dégradations thermiques et de résidus de substances utilisées pour la polymérisation.

1.3.1.2. Réglementation des substances utilisées dans les polymères

Un ensemble d'exigences réglementaires visant à améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement vis-à-vis des substances chimiques, s'applique aux substances entrant dans la composition des polymères. Certaines dispositions sont génériques (cf. 1.3.1.2.1 et 1.3.1.2.2), d'autres sont spécifiques de l'application attendue du matériau (cf. 1.3.1.2.3 à 1.3.1.2.6)

1.3.1.2.1. Règlement européen REACH⁷

L'objectif du règlement REACH (JOUE 2006) est de renforcer le niveau de sécurité sanitaire et environnementale des substances chimiques produites, importées, commercialisées et utilisées dans l'Union européenne (UE). Entré en vigueur en 2007, il prévoit que les industriels concernés démontrent qu'ils maîtrisent les risques inhérents aux substances qu'ils fabriquent ou importent dans l'UE *via* une procédure d'enregistrement auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA⁸), créée pour coordonner et superviser l'ensemble des actions de mise en œuvre du règlement avec la Commission européenne et les pays de l'UE. Le règlement REACH repose sur le principe d'amélioration continue : une liste de substances identifiées comme étant les plus préoccupantes au regard de critères toxicologiques et éco-toxicologiques (cf. Annexe 1, Tableau 28) est régulièrement mise à jour et évaluée par les autorités compétentes

⁵ NIAS : Non-Intentionally Added Substances

⁶ ILSI : International Life Sciences Institute

⁷ REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals »

⁸ ECHA : European CHemicals Agency - <https://echa.europa.eu/fr>

dans le cadre d'un plan d'action continu communautaire (CoRAP⁹). À terme, les résultats de cette évaluation peuvent, selon le cas, conduire chaque substance à : 1- faire l'objet d'une classification et d'un étiquetage harmonisé mentionnant ses principaux effets toxiques et/ou écotoxiques (JOUE 2008c), 2- être soumise à des restrictions d'utilisation, 3- être identifiée en tant que substance extrêmement préoccupante (SVHC¹⁰) et voir son utilisation soumise à des autorisations spécifiques. Cette mesure vise à remplacer les substances les plus dangereuses pour la santé humaine ou l'environnement par d'autres solutions (ECHA n.d.). Notons que seize substances utilisées lors de la fabrication ou entrant dans la formulation d'articles en plastiques sont répertoriées dans la liste des substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation (ECHA 2018). Il s'agit notamment de plastifiants de la famille des phtalates comme le Bis (2-éthylhexyl) phtalate (DEHP), notamment utilisé dans la composition des plastiques entrant au contact des aliments (Silano et al. 2019) (JOUE 2011b), d'adjuvants filtres anti-ultraviolets comme le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol (UV-328), qui peut être trouvé dans le plastique d'emballages alimentaires, de jouets et de téléphones portables (ECHA 2020c), ou encore de pigments comme le sulfochromate jaune de plomb. Notons que sauf exception, les polymères sont exemptés du processus d'enregistrement et d'évaluation car ils sont considérés comme étant peu préoccupants en raison de leur poids moléculaire élevé (Crippa et al. 2019). En effet, il est considéré comme étant très peu probable, que les molécules d'un poids moléculaire supérieur à 1 000 g/mol soient absorbées par le tractus gastro-intestinal (Hansen, Nilsson, and Lithner 2013).

1.3.1.2.2. Règlement européen CLP¹¹

En complément du dispositif REACH, le règlement européen CLP (JOUE 2008c) décrit les dispositions permettant aux industriels de classer les substances chimiques qu'ils produisent en fonction des dangers physiques, sanitaires et/ou environnementaux qu'elles présentent (ECHA n.d.), puis de communiquer ces informations au moyen d'un étiquetage harmonisé, conformément au système GHS¹² développé par les Nations unies pour identifier les produits chimiques dangereux et en informer les utilisateurs. Certaines substances font l'objet d'une classification et d'un étiquetage harmonisés au niveau européen, qu'il est obligatoire de respecter. Dans le cas inverse, les industriels procèdent à une auto-classification de leurs substances.

⁹ CoRAP : Community Rolling Action Plan - <https://echa.europa.eu/fr>

¹⁰ SVHC : Substance of Very High Concern - <https://echa.europa.eu/fr>

¹¹ CLP : Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures

¹² GHS : Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

1.3.1.2.3. Directive européenne RoHS¹³

La Directive 2011/65/UE modifiée (JOUE 2011a) (JOUE 2015) vise à limiter l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques (EEE). Une concentration maximale tolérée en poids de 0,1 % est ainsi fixée pour six additifs susceptibles d'entrer dans la composition des polymères constituant les EEE. Cette restriction concerne deux retardateurs de flamme bromés : Polybromobiphényles (PBB), Polybromodiphényléthers (PBDE), et six plastifiants de la famille des phtalates : Bis(2-éthylhexyl) phthalate (DEHP), Butyl benzyl phthalate (BBP), Dibutyl phthalate (DBP) et le Diisobutyl phthalate (DIBP).

1.3.1.2.4. Règlement européen PCDA¹⁴

La réglementation européenne sur les matériaux plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (PCDA) (JOUE 2011b), repose sur le principe d'inertie de ces matériaux, c'est-à-dire, sur leur capacité à ne pas céder de constituants aux denrées alimentaires, en quantité susceptible de nuire à la santé des consommateurs ou à la qualité des aliments. Les exigences réglementaires établies à ces fins s'articulent autour de la formulation des matériaux et de la maîtrise des migrations de constituants dans les aliments. La réglementation établit ainsi une liste positive de substances dont l'utilisation est autorisée lors de la synthèse et de la formulation des PCDA, complétée de restrictions générales et spécifiques d'utilisation : critères de pureté des substances utilisées, limites de migrations globales et/ou spécifiques dans les aliments, nature des aliments pouvant être mis au contact... La maîtrise de la migration des substances est validée en fonction du résultat d'essais de migration réalisés sur le matériau dans des conditions normalisées et reproduisant ses conditions futures d'utilisation. La réglementation prévoit, en outre, que des substances ajoutées involontairement (NIAS) et non référencées dans la liste positive, puissent être présentes dans les PCDA, en précisant qu'elles doivent faire l'objet d'une évaluation scientifique des risques.

La réglementation relative au PCDA repose sur les avis et conseils scientifiques émanant de l'Agence européenne de la sécurité des aliments (EFSA¹⁵), qui a également en charge d'évaluer toute utilisation de substance non référencée dans la liste positive du règlement PCDA (JOUE 2004b), et tout nouveau procédé de recyclage visant à produire un plastique secondaire destiné à entrer au contact des denrées alimentaires (JOUE 2008b), en vue de leur autorisation.

¹³ RoHS : Restriction of Hazardous Substances

¹⁴ PCDA : Plastique destinés à entrer en Contact avec des Denrées Alimentaires

¹⁵ EFSA : European Food Safety Authority

1.3.1.2.5. Directive européenne sur la sécurité des jouets

Les produits chimiques contenus dans les jouets commercialisés en Europe ne doivent pas mettre en danger la sécurité ou la santé des utilisateurs (JOUE 2009). A ces fins certaines substances, dont des parfums allergènes et les substances classées comme étant cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1A, 1B ou 2, ne doivent pas entrer dans la composition des produits destinés au jeu par des enfants de moins de 14 ans.

1.3.1.2.6. Règlement européen sur les dispositifs médicaux

La conception et la fabrication des dispositifs médicaux (JOUE 2017) doit permettre de réduire, autant que possible, les risques liés aux substances susceptibles d'être libérées d'un dispositif. Il est ainsi spécifié que certaines catégories de dispositifs médicaux ne doivent pas contenir une concentration supérieure à 0,1 % en fraction massique (m/m), de substances cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction de catégories 1A ou 1B, et/ou de perturbateurs endocriniens. La présence de phtalates appartenant à l'une de ces catégories de substances, doit faire l'objet d'une évaluation bénéfices/risques et d'une recherche de solutions alternatives par le Conseil scientifique de la Commission européenne.

1.3.1.3. Risque inhérent aux substances présentes dans les polymères

1.3.1.3.1. Présence de substances dangereuses dans les polymères

Malgré la mise en œuvre et les évolutions régulières d'une réglementation visant à maîtriser les risques sanitaires et environnementaux inhérents à l'utilisation des produits chimiques, des substances dangereuses sont employées dans la formulation des matériaux polymères. D'après (Groh et al. 2019), parmi les 906 substances chimiques probablement présentes dans les emballages en plastique et/ou utilisées lors de leur fabrication, 63 d'entre-elles sont classées par le dispositif CLP parmi les plus dangereuses pour la santé humaine, et 68 d'entre-elles sont classées dangereuses pour l'environnement. Cette situation s'explique notamment par le fait que les restrictions réglementaires relatives à la formulation des plastiques destinés à entrer au contact des aliments, sont définies sur la base d'évaluations du risque, associant la dangerosité intrinsèque des substances avec leur niveau d'exposition. Le DEHP, interdit d'utilisation dans les équipements électriques et électroniques par la réglementation RoHS et répertorié dans la listes des substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation par le règlement REACH, est ainsi autorisé à être ajouté en tant que plastifiant dans des matériaux et objets réutilisables, en contact avec des denrées alimentaires non grasses, s'il respecte une limite de migration spécifique (LMS) de 1,5 mg/ kg de denrée alimentaire (JOUE 2011b).

En outre, les matériaux polymères contiennent potentiellement des impuretés et des substances néoformées (NIAS), dont certaines présentent un danger pour la santé humaine ou pour l'environnement. Ainsi, l'usage de l'azodicarbonamide comme agent gonflant, a-t-il été interdit dans la formulation des matériaux destinés à entrer au contact des denrées alimentaires (JOUE 2004a), après que des substances toxiques provenant de sa dégradation thermique (semicarbazides), aient été détectées dans des joints en PVC de capsules métalliques (Riquet 2013).

1.3.1.3.2. Exposition aux substances potentiellement dangereuses

Le ministère danois de l'environnement, qui a identifié 132 substances dangereuses utilisées lors de la fabrication des matériaux plastiques ou susceptibles d'y être présentes en concentrations significatives pour d'autres raisons, souligne que les additifs dangereux ne sont pas liés chimiquement aux polymères et présentent le risque de migrer à la surface des matériaux, puis dans le milieu au contact : air, peau... (Hansen, Nilsson, and Slot Ravnholt Vium 2014).

*** Exposition *via* les dispositifs médicaux**

En marge des bénéfices apportés par les matériaux plastiques à la santé humaine, la question du risque inhérent aux substances présentes dans les dispositifs médicaux en PVC souple est actuellement posée. Le PVC souple est très utilisé dans de nombreuses applications, (dialyse, transfusion, ...), or il peut contenir plus de 50 % de plastifiants en masse : substances majoritairement de la familles des phtalates, non liées chimiquement au polymère et potentiellement dangereuses pour la santé humaine (Hansen, Nilsson, and Lithner 2013). Les résultats d'une étude menée sur 97 dispositifs médicaux utilisés quotidiennement dans des unités de soins intensifs pédiatriques de deux hôpitaux belges et hollandais, indique une exposition des patients à une large gamme de plastifiants, y compris au di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP) dont l'utilisation est ainsi interdite dans les tubes employés en néonatalogie et maternité depuis 2015 en France (JORF 2017a).

*** Exposition *via* l'alimentation**

Les consommateurs sont potentiellement exposés aux substances présentes dans les emballages dits « actifs », qui libèrent des substances capables d'interagir avec le produit ou son milieu environnant, pour améliorer sa qualité et prolonger sa durée de conservation (Schaefer and Cheung 2018) (Arvanitoyannis and Stratakos 2012). Des agents antimicrobiens, comme les nanoparticules d'argent, sont ainsi utilisés pour prévenir l'activité microbienne et maintenir une atmosphère propice à la conservation des produits alimentaires (Madhusudan, Chellukuri, and

Shivakumar 2018), (Fuertes et al. 2016). Des antioxydants comme les vitamines C et E sont également employés pour ralentir la détérioration des lipides (Madhusudan et al. 2018) (Dainelli et al. 2008).

Des chercheurs ont récemment recensé quarante composés chimiques ayant migré depuis des emballages en plastique multicouches, dans des aliments infantiles majoritairement à base de fruits, échantillonnés en Australie, en Espagne et en Allemagne (Bauer et al. 2019). Parmi ces composés, trois sont des substances ajoutées volontairement dans les matériaux plastiques au contact de l'aliment : un stabilisateur d'UV (Cyasorb UV2908), un plastifiant (Tributyl citrate acétate (TBoAC)) et un additif (ϵ -Caprolactam). Les autres composés ont le statut de substances ajoutées involontairement (NIAS), trente-cinq d'entre-elles étant des oligomères de polyester. Vingt-trois substances analysées présentent un niveau de toxicité théorique élevé de classe III dans le système de classification de Cramer (Cramer, Ford, and Hall 1978), leur concentration dans les baby-foods testés n'est cependant pas spécifiée. Les substances dosées avec une procédure d'étalonnage, présentent les niveaux de contamination suivants :

| | Niveaux de contamination dans les baby-foods testés | | | |
|--|---|---------------------------------|---------------------------|---------------|
| | % d'échantillons contaminés | Concentration quantifiée | LMS | Classe Cramer |
| ϵ-Caprolactam | 67 % | 0,01 - 7,5 mg.kg ⁻¹ | 15 mg.kg ⁻¹ | I |
| TBoAC | 67 % | 0,07 - 1,97 mg.kg ⁻¹ | Non spécifiée | I |
| Phtalate BHET* | 20 % | 0,03 - 0,18 mg.kg ⁻¹ | Non spécifiée | I |
| NPG-AA | 60 % | 0,01 - 1,06 mg.kg ⁻¹ | 0,010 mg.kg ⁻¹ | I |
| AA-DEG | 40 % | 1,42 - 5,86 mg.kg ⁻¹ | 0,010 mg.kg ⁻¹ | III |

Tableau 2 : Quantification de substances ayant migré depuis des emballages en plastiques multicouches dans des baby-foods, d'après (Bauer et al. 2019)

* Les auteurs soulignent que le BHET, non identifié lors des tests de migration depuis les emballages, proviendrait d'une autre source de contamination rencontrée lors du process des aliments.

(García Ibarra et al. 2019) ont sélectionné 9 contaminants sur la base de leur dangerosité pour la santé humaine ou de leur abondance dans les différents matériaux testés (PP majoritairement), parmi les 50 substances dosées dans des extraits d'emballages en plastique souples de produits contenant des céréales. Ils ont ensuite déterminé le niveau d'exposition *via* la consommation de produits à base de céréales de la population espagnole à ces 9 substances, en combinant leur concentration dans les produits alimentaires sélectionnés avec les données

nationales de consommation. L'exposition la plus élevée a été calculée pour l'acétyl tributyl citrate, utilisé en tant que plastifiant. Elle de 1,01 µg/kg de masse corporelle/jour, pour le groupe des 12-35 mois et de 2,01 µg/kg de masse corporelle/jour pour celui des 3-9 ans. Notons que ce niveau d'exposition est inférieur à la TDI¹⁶: de l'acétyl tributyl citrate, fixé à 1,0 mg/kg de masse corporelle pour la population générale par l'EFSA¹⁷ (EFSA 2005).

En évaluant l'efficacité des réglementations déployées en Europe et aux Etats-Unis pour garantir la sécurité sanitaire des matériaux au contact des denrées alimentaires (MCDA), (Muncke Jane et al. 2017) ont conclu que les mesures actuellement mises en œuvre sont insuffisantes pour protéger la santé publique, et ont émis plusieurs recommandations visant à faire évoluer la réglementation en vigueur. Leur objectif est d'étendre le champ d'application de la réglementation, actuellement limité aux substances entrant dans la fabrication des MCDA, à l'ensemble des substances effectivement présentes dans ces matériaux. Les auteurs introduisent la notion de « substances chimiques au contact des denrées alimentaires », et recommandent que tous les moyens techniques, scientifiques et réglementaires soient mis en œuvre pour 1- identifier l'ensemble des substances migrant depuis les articles destinés à entrer au contact des aliments avant leur mise sur le marché, 2- évaluer le niveau d'exposition des consommateurs 3- et le risque sanitaire associé.

1.4. Préoccupations environnementales des polymères

1.4.1. Production de déchets

En 2015, la production annuelle mondiale de déchets plastique est estimée à 302 millions de tonnes (Geyer, Jambeck, and Law 2017). Cette même année, la production mondiale de déchets plastiques municipaux est évaluée à 181 millions de tonnes (Mt), avec la clef de répartition suivante : Asie (82 Mt), Europe (31 Mt), Amérique du Nord (29 Mt), Amérique latine incluant les Caraïbes (19 Mt), Afrique (19 Mt), Océanie (0,9 Mt) (L. Lebreton and Andrady 2019).

La combinaison des données sur la production des matières plastiques avec la durée de vie des principaux produits dans lesquels elles sont intégrées, met en évidence que le secteur de l'emballage, premier utilisateur de matériaux polymères, est également celui dont les produits ont la durée de vie la plus courte (Geyer et al., 2017). D'après les estimations de ces auteurs, en 2015, les déchets d'emballage post-utilisation ont ainsi généré un flux de 141 millions de tonnes

¹⁶ TDI : Tolerable Daily Intake

¹⁷ EFSA : European Food Safety Authority

de déchets plastiques à traiter, représentant 78 % de la production de déchets municipaux estimée par (L. Lebreton and Andrady 2019) au cours de cette même année.

1.4.2. Devenir des déchets plastiques

Les déchets de plastiques usagés ne faisant pas l'objet d'un réemploi ou d'une réutilisation, peuvent entrer dans différentes voies de traitement. Les polymères thermoplastiques contenus dans les flux de déchets post consommation et de produits en fin de vie, peuvent être recyclés après une étape de tri et de purification (Ignatyev et al. 2014). Les procédés de recyclage mécaniques permettent d'obtenir des polymères secondaires aux propriétés mécaniques généralement moins performantes que le matériau vierge. Les procédés de recyclage chimiques, et dans certains cas thermiques, transforment les chaînes polymériques en molécules de plus petite taille qui serviront de produits de départ dans la production de nouveaux carburants ou d'autres polymères (Ignatyev et al. 2014). Les polymères post utilisation, thermoplastiques et thermodurcissables, peuvent également faire l'objet d'une valorisation énergétique par des procédés thermiques. Le pouvoir calorifique moyen des résines thermodurcissables, comme les résines époxy, polyester insaturé, vinylester et phénoliques, est alors de l'ordre de 30 000 kJ/kg (Krawczak 2011). Enfin, les déchets de polymères peuvent être déposés en centre d'enfouissement technique.

De nombreuses évaluations environnementales ont été réalisées avec la méthode d'Analyse du Cycle de Vie (ACV), sur les différentes options de traitements des déchets de plastiques. D'après leurs résultats, le recyclage matière des flux de PE, PET, PS, PVC et de mélanges de thermoplastiques post-utilisation, ressort comme étant la meilleure solution en terme de « contribution au changement climatique » et de « consommation de ressources abiotiques », en comparaison à l'enfouissement, l'incinération avec récupération d'énergie, ou la pyrolyse de ces déchets (Michaud, Farrant, and Kj 2010). Le recyclage matière permet également, d'éviter les pertes de matériaux ou de lixiviats d'additifs dans l'environnement observées en cas d'enfouissement (Teuten et al. 2009), et dont l'impact sur les écosystèmes n'est pas évalué par l'ACV (OECD 2018). De plus, il n'émet pas de composés de combustion toxiques dans l'air : dioxines, furanes, mercure, biphényles polychlorés... (Verma et al. 2016), qu'il convient de traiter en sortie d'incinérateur. Enfin, il permet de réaliser un nouveau matériau destiné à un nouvel usage, à partir de procédés plus sobres en eau (-83 %¹⁸) et en énergie (-90 %), et moins générateurs de déchets (-99 %) que pour la production d'un matériau vierge de même nature

¹⁸ Pourcentages correspondant au cas des productions de PET recyclé vs PET vierge.

(C. Wong 2010). Sur le plan sociétal, le recyclage des déchets plastiques peut contribuer à la création d'emplois relocalisés à proximité des gisements : une unité produisant 50 000 tonnes de plastique recyclé par an générerait ainsi une trentaine d'emplois (d'Ambrières 2019).

Malgré cela, le recyclage n'est pas la première destination des déchets plastiques. A l'échelle mondiale, sur la quantité de déchets en plastique générée entre 1950 et 2015, évaluée à 6 300 millions de tonnes, il est estimé que 600 millions de tonnes ont été recyclés, 800 millions de tonnes ont été incinérés et 4 900 millions de tonnes, soit quasiment 80 % des déchets produits, ont été abandonnés et se sont accumulés dans des décharges ou dans le milieu naturel (Geyer, Jambeck, and Law 2017). En France, sur 3,5 millions de tonnes de déchets plastiques produits en 2012, 1,3 millions de tonnes ont été orientées vers l'incinération avec valorisation énergétique, la même quantité a été dirigée vers les centres d'enfouissement et environ 600 000 tonnes ont été conduits vers le recyclage (Deloitte & Touche 2015).

Mondialement, il est estimé qu'entre 14 et 18 % du gisement de déchets de plastiques sont collectés en vue d'être recyclés (OCDE 2018a). Aux Etats Unis, ce taux est évalué à 10 %, en Europe à 29,1 % (PlasticsEurope 2019) et en France à 33 % avec un taux de recyclage effectif estimé à 12,5 % (Deloitte & Touche 2015). Ces taux sont relativement faibles en comparaison avec le cas de l'aluminium, du cuivre et de seize autres métaux, présentant des taux de recyclage post-utilisation supérieurs à 50 % (Graedel et al. 2011) (OECD 2018).

Dans les régions disposants de systèmes de collecte et d'infrastructures de tri et de recyclage, le développement du recyclage des déchets plastiques se heurte à des freins d'ordre technico-économique et réglementaire présentés dans le Tableau 3 et à Annexe 1, Tableau 29. Dans les pays ne disposant pas de filières de recyclage et où les systèmes de gestion des déchets municipaux sont défectueux, une grande fraction des déchets est libérée dans l'environnement.

| | | |
|--|---|--|
| Complexité et hétérogénéité du gisement | Dispersion des matériaux plastiques dans des produits très divers, traités en fin de vie par différentes filières (ex : filières VHU ¹⁹ , DEEE ²⁰ , emballages ménagers). | Multiplication des systèmes de collecte et de traitement dédiés à chaque catégorie de déchets : perte d'une partie du flux de déchets non collectés. |
| | Grande variété de résines, non recyclables en mélange du fait de leur incompatibilité chimique, présentes au sein d'un même flux de déchets (ex : films multicouches, plastiques automobiles) | Complexification des étapes de tri dont les procédés ne permettent pas de séparer l'ensemble des plastiques : pertes d'une partie du flux de polymères non séparés. |
| | Accessibilité difficile des matériaux plastiques contenus dans certains produits (ex : véhicules, équipements électroniques). | Prétraitement des déchets (broyage, démontage) en vue d'isoler les polymères : perte des broyats de plastiques non dissociés des autres constituants du déchet traité. |
| | Présence potentielle de substances interdites dans les plastiques de produits non conformes aux évolutions réglementaires (ex : RoHS) | Risque de pollution et donc perte de qualité du flux de polymère |
| | Connaissances partielles des flux de matériaux plastiques contenus dans certaines catégories de déchets (ex : BTP ²¹). | Difficultés à mettre en œuvre les technologies les plus adaptées : pertes d'une partie du flux de polymères non triés. |
| Difficultés du marché des plastiques recyclés | Fluctuations du coût de la matière vierge | Difficultés à commercialiser la production de plastiques secondaires : Fragilité de certains acteurs du recyclage des polymères |
| | Faible taux d'incorporation (10 %) de plastique secondaire considéré de qualité inférieure à celle du vierge, dans les nouveaux produits | |
| | Revenus des ventes de plastiques secondaires fréquemment inférieurs à l'ensemble des coûts de production : collecte ; tri... | Problèmes de rentabilité nécessitant des apports financiers. (ex : écotaxes filières REP ²²) |

Tableau 3 : Freins au développement du recyclage. D'après : (Deloitte & Touche 2015), (Charbuillet 2015), (OECD 2018), (ADEME 2010)

¹⁹ VHU : Véhicule Hors d'Usage

²⁰ DEEE : Déchet d'Équipement Électrique Électronique

²¹ BTP : Bâtiment Travaux Publics

²² REP : Responsabilité Élargie du Producteur

1.4.3. Pollution de l'environnement par les émissions de matériaux plastiques

En 2015, la quantité annuelle de déchets de plastiques mal gérés, et donc potentiellement abandonnés dans l'environnement, est estimée entre 60 et 99 millions de tonnes par (L. Lebreton and Andrady 2019). La principale source de pollution potentielle est le continent asiatique (65 %), l'Europe représente (4 %). D'après les projections les plus pessimistes de ces auteurs, la quantité annuelle mondiale de déchets de plastiques mal gérés, pourrait tripler à l'horizon 2060.

La pollution liée à l'accumulation de déchets plastiques dans l'environnement est étudiée depuis les années 70. Les premiers travaux font état de la présence de macro déchets et de leurs conséquences directes sur le milieu, comme l'étouffement et l'étranglement d'animaux vivant ou s'alimentant dans un lieu contaminé (Coleman and Wehle 1984). Ils décrivent également la dissémination de particules de plastique dans le milieu et leur ingestion par les espèces localement présentes : observation de sphères de polystyrène présentes dans des eaux côtières et dans l'estomac de poissons autochtones (Carpenter et al. 1972), identification de granulés et de fragments de plastiques souples et rigides dans l'estomac d'oiseaux marins (Baltz and Morejohn 1976). Les travaux actuellement menés par la communauté scientifique sont pluridisciplinaires. Ils portent majoritairement sur l'identification des sources et des compartiments d'émission des rejets de polymères dans le milieu naturel (L. Lebreton and Andrady 2019), (GESAMP 2016), ainsi que sur la compréhension de leur devenir dans l'environnement (Auta, Emenike, and Fauziah 2017) et de leurs effets sur les écosystèmes (de Souza Machado et al. 2018) (Avio et al. 2015), et la santé humaine (Cox et al. 2019).

1.4.3.1. Sources et compartiments d'émissions

1.4.3.1.1. Complexité des sources et compartiments d'émissions

Dans un rapport consacré aux microparticules de plastique dans le milieu marin, le GESAMP²³ présente les principales sources d'émission de matériaux polymères observées dans les différents compartiments environnementaux (GESAMP 2016). Ce recensement met en lumière qu'au-delà de l'abandon de produits manufacturés post-consommation en décharges ou dans le milieu naturel (cf. 1.4.1), de nombreuses activités anthropogéniques génèrent une libération de

²³ GESAMP : Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection

macro ou microparticules de plastique dans l'environnement, et cela, à toutes les étapes du cycle de vie des matériaux (cf. Figure 1.).

Les résultats d'une récente analyse probabiliste de flux réalisées sur les sept polymères les plus utilisés en Suisse (PEHD, PEBD, PS, PP, EPS, PVC et PET) (Kawecki and Nowack 2019), fournissent un ordre de grandeur aux différents types d'émissions de plastiques générées à l'échelle du territoire helvétique (cf. Annexe 1, Tableau 30). Des exemples d'activités anthropogéniques précédemment listées est repris dans le Tableau 30 (cf. Annexe 1), avec une indication sur la contribution de chacune d'entre-elles sur la totalité des émissions de polymères, évaluées en Suisse à plus de 5 000 tonnes par an (Kawecki and Nowack 2019).

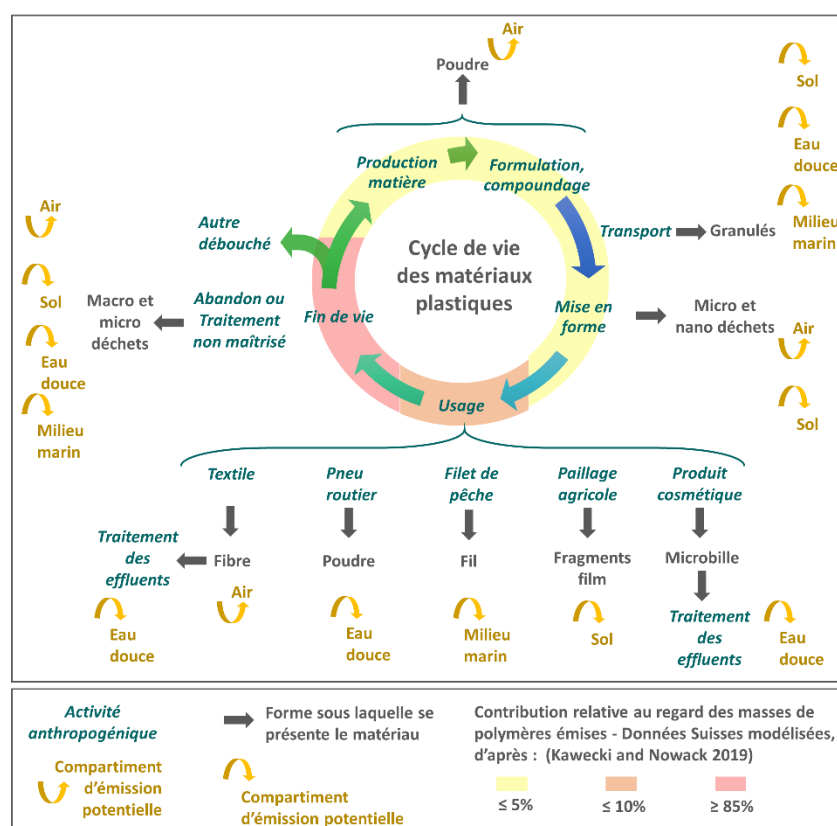


Figure 1 : Exemples d'activités générant des émissions de polymères dans l'environnement, d'après (GESAMP 2016) et (Kawecki and Nowack 2019)

Bien que les dépôts de déchets plastiques dans le milieu naturel soient la source principale de pollution, il existe de nombreuses autres sources d'émissions plus diffuses et difficiles à maîtriser, et généralement liées à la phase d'utilisation des produits manufacturés.

1.4.3.1.2. Cas des déchets plastiques

Selon les modélisations, les estimations de la quantité de plastiques libérés dans l'environnement au cours de l'année 2015, varient entre 5,9 et 99 millions de tonnes (Ryberg

et al. 2019), (L. Lebreton and Andrady 2019). D'après ces auteurs 91 % des déchets plastiques issus d'unités de traitement municipales mal gérées, sont produits au niveau de grands bassins hydrographiques, dont la surface est supérieure à 100 km².

1.4.3.1.3. Cas des microplastiques

D'après (Ryberg et al. 2019) l'abrasion des pneumatiques génère près de la moitié des 3 millions de tonnes de microparticules de plastique libérées chaque année dans le milieu naturel, suivie de la corrosion du marquage routier (0,6 millions de tonnes), du dépôt de poussières urbaines (0,5 millions de tonnes) de l'épandage d'eaux usées et de boue (0,3 millions de tonnes) et du lavage de textiles en fibres synthétiques (0,2 millions de tonnes).

1.4.3.2. Devenir dans l'environnement et effets

La présence de polymères a été observée dans les différents compartiments de l'environnement (INERIS 2018) : les sols (Chae and An 2018) et sédiments (Van Cauwenberghe et al. 2015), l'air (Dris et al. 2016), les eaux douce (Blettler et al. 2018) et marine (L. C.-M. Lebreton, Greer, and Borrero 2012) ainsi que dans les écosystèmes présents dans ces milieux (Rillig 2012), (Reisser et al. 2014). Le devenir et les effets des polymères dans le milieu marin, sera présenté ultérieurement.

✕ Sols

De récentes analyses bibliographiques portant sur la contamination des sols et de leurs écosystèmes par les microplastiques (Scheurer and Bigalke 2018), (Qi et al. 2020), (Guo et al. 2020), décrivent les phénomènes suivants : 1- Les microplastiques épandus ou formés à partir de la fragmentation de macroplastiques sous l'effet des UV (Horton et al. 2017), pénètrent dans les sols. 2- Leur devenir dans les sols dépend de l'activité du biote (ex : lombrics) (Rillig 2012), des propriétés intrinsèques des sols (ex : porosité), et des activités humaines les affectant (ex : labourage) (Rillig, Ingraffia, and de Souza Machado 2017). 3- Les microplastiques sont déplacés horizontalement et verticalement par différents vecteurs dont : les phénomènes d'ingestion/ excrétion des réseaux trophiques décrits par (Bradford 2016) et la circulation de l'eau. Ils pourraient ainsi atteindre les eaux souterraines. 4- Leurs effets sur les sols et leurs écosystèmes ont à ce jour été peu étudiés. (de Souza Machado et al. 2018), soulignent cependant que leur présence dans les sols pourrait constituer une menace pour ses écosystèmes. Les niveaux de contamination mesurés dans des sols, directement et indirectement exposés aux activités humaines, varient de concentrations allant de 5 mg/kg, mesurées dans des sols

inondables de réserves naturelles suisses (Scheurer and Bigalke 2018) à 4 191 mg/kg, mesurées dans des sols de zones industrielles australiennes (Fuller and Gautam 2016) (Guo et al. 2020).

✱ Eau douce et sédiments

Les cours d'eaux sont généralement décrits comme étant le principal vecteur de déchets plastiques terrestres, vers les océans. Selon les modélisations, les flux de matériaux plastiques circulant ainsi, sont évalués entre 1,15 et 2,41 millions de tonnes/ an (L. Lebreton and Andrady 2019) et entre 0,41 et 4 millions de tonnes/ an (Schmidt, Krauth, and Wagner 2017). D'après l'analyse bibliographique réalisée par (J. K. H. Wong et al. 2020), les systèmes aquatiques sont également contaminés de façon ubiquitaire par des microplastiques, dont la présence a été détectée dans des cours d'eau de régions à forte densité de population, ainsi que dans des lacs de montagne isolés. Comme le souligne cette étude, le devenir des matériaux plastiques dans les systèmes aquatiques dépend d'une part des caractéristiques hydrologiques des milieux qu'ils contaminent et d'autre part de leurs propriétés intrinsèques, comme leur densité qui détermine dès leur entrée dans l'eau leur positionnement en surface, dans la colonne d'eau ou au sol (Cole et al. 2011). Par ailleurs, tout comme dans les sols, les plastiques interagissent avec les organismes localement présents, *via* leur ingestion/excrétion par les réseaux trophiques et *via* leur biofouling (J. K. H. Wong et al. 2020). Il a ainsi été mesuré des niveaux de contamination du contenu intestinal de poissons d'eau douce, variant selon les études, entre 0 et 19,2 microparticules de plastique par individu testé (Collard et al. 2019). Des microplastiques ont également été dosés dans des sédiments et dans leur biote : des teneurs comprises entre 56 et 2 543 microparticules de plastique/ kg et une contamination de 0,43 microparticules de plastiques par vers *Tubifex tubifex* testé, ont ainsi été mesurées dans des prélèvements de sédiments de l'Irwell à Manchester (Hurley, Woodward, and Rothwell 2017). (J. K. H. Wong et al. 2020) indique que les microplastiques présente une toxicité potentielle vis-à-vis des écosystèmes aquatiques, *via* trois voies de contamination potentielles : 1- l'ingestion et l'accumulation de microplastiques chez les espèces ne pouvant les excréter (Anderson, Park, and Palace 2016), 2- La lixiviation d'additifs présents dans les matériaux, 3- La concentration et le transfert de polluants organiques environnementaux adsorbés en surface des microplastiques. Enfin, il mentionne une potentielle exposition des consommateurs de poissons d'eau douce à ces substances, *via* l'ingestion de leur chair (J. K. H. Wong et al. 2020).

✕ Air

La présence de microplastiques a été détectée dans les retombées atmosphériques de différentes régions (Zhang et al. 2020). (Dris et al. 2016) ont ainsi mesuré des concentrations moyennes de 110 ± 96 et de 53 ± 38 microparticules de plastique/ jour* m² dans des retombées atmosphériques sèches et humides prélevées au cours d'une année en région parisienne, respectivement en zones urbaines et suburbaines. Comme le proposent (Allen et al. 2019) les microplastiques présents dans l'air ont la capacité se déplacer *via* les courants atmosphériques sur des distances pouvant atteindre 95 kilomètres, puis de se déposer dans des environnements éloignés de toute activité humaine, principalement au moment de précipitations (Dris et al. 2016).

Constats :

- 1- Les matériaux polymères sont devenus techniquement et/ou économiquement incontournables, leur utilisation contribuant au développement d'innovations ou au déploiement de technologies destinées à améliorer les conditions sanitaires et environnementales de la population mondiale.
- 2- En dépit des différents dispositifs réglementaires en vigueur, les matériaux polymères contiennent des substances potentiellement dangereuses auxquelles la population peut être exposée, notamment par voie alimentaire. Le risque inhérent à ce phénomène de migration dépend de la dangerosité des substances, et du niveau d'exposition de la population à ces substances.
- 3- La production croissante de produits manufacturés et notamment d'emballages à courte durée de vie, génère un important flux de déchets plastiques post-consommation, dont les défauts de gestion contribuent à l'accumulation de déchets plastiques dans l'environnement.
- 4- Dans certaines conditions d'usage, l'usure des matériaux plastiques génèrent des émissions de microparticules dans l'environnement.
- 5- La présence de macro et/ou de microplastiques est observée dans les différents compartiments de l'environnement et dans leurs écosystèmes.
- 6- Bien que les polymères thermoplastiques post-utilisation soient recyclables, leur taux de recyclage effectif est freiné par différents facteurs technico-économiques.
- 7- De nombreuses parties prenantes sont impliquées dans le cycle de vie, et notamment dans les étapes post-utilisation, des matériaux plastiques. Cette situation complexifie l'identification des solutions à développer pour limiter les impacts sanitaires et environnementaux des matériaux plastiques dès leur conception.

2. Economie circulaire : la réponse aux enjeux des polymères ?

2.1. Concept de l'économie circulaire

Les premières modélisations des conséquences de la croissance matérielle sur la pollution de l'environnement et sur l'épuisement des réserves de ressources naturelles non renouvelables (Meadows et al. 1972), ont été publiées par le Club de Rome en 1972. Presque cinquante ans après, la problématique des impacts générés par une demande croissante d'énergie, de métaux et de minéraux n'est pas résolue. Les dernières projections de l'OCDE, prévoient un doublement de l'utilisation mondiale de matières premières (biomasse, combustibles fossiles, métaux et minerais non métalliques) d'ici 2060 (OCDE 2019). Consécutivement à cette croissance de la demande, l'exploitation des gisements actuellement identifiés pourraient rencontrer, pour certains minéraux, des pénuries d'ici une dizaine d'année ; et la possibilité d'exploiter de nouveaux gisements moins accessibles ou moins concentrés, sera confrontée à une augmentation des coûts énergétiques, environnementaux et économiques associés (Geldron 2017). Face à cette situation, l'une des solutions proposées est d'optimiser l'efficacité de l'utilisation des ressources, notamment par la mise en place de boucles de circularité (cf. Annexe 2, Figure 29), en vue de diminuer la demande en matières vierges et les impacts associés à leur extraction (IRP et al. 2020).

En opposition à l'économie linéaire, où les matières premières extraites sont utilisées dans des biens de consommations éliminés après utilisation (Geldron 2014), l'économie circulaire peut se définir comme un « système économique d'échange et de production qui, à tous les stades du cycle de vie des produits, vise à augmenter l'efficacité de l'utilisation des ressources et à diminuer l'impact sur l'environnement tout en développant le bien être des individus » (AFNOR 2018). Bien qu'elle repose sur un objectif bien défini, d'efficacité de l'utilisation des ressources, l'économie circulaire ne se déploie pas de façon consensuelle (Prieto-Sandoval, Jaca, and Ormazabal 2018). En France, l'ADEME a défini un cadre proposant une approche systémique s'articulant autour des axes suivants (ADEME 2017) (cf. Annexe 2, Figure 30) :

- 1- Sept piliers d'action, incluant toutes des étapes du cycle de vie des biens et des services ;
- 2- Trois domaines d'action impliquant l'ensemble des acteurs intervenant dans le cycle de vie des produits : acteurs de la chaîne de la valeur, consommateurs et/ou utilisateurs, et acteurs post-utilisation. Applicable à tout type de bien et de service, l'économie circulaire est devenue

une priorité pour les matériaux plastiques en réponse à la pollution ubiquitaire, visible et médiatisée de la mer par les déchets plastiques.

2.2. Pollution par les polymères en mer

2.2.1. Phénomène de société

Etudiée par les scientifiques depuis les années 70, la pollution par les plastiques en mer est devenue un véritable sujet de société. Les premières connaissances sur la répartition, l'étendue et l'impact de cette pollution sur les écosystèmes, sont générées au cours des années 80 (Ryan 2015). Mais la réelle prise de conscience de l'ampleur du phénomène remonte au début des années 2000, avec la description de la pollution du centre du gyre du Pacifique Nord, présentant des masses de particules de plastiques flottantes six fois plus élevées que celles du plancton local (C. J. Moore et al. 2001), (Ryan 2015). Ces particules, et plus précisément les microparticules de plastiques issues de la dégradation du matériau, acquièrent le statut de « contaminants émergents potentiellement préoccupants » en 2007 (Mark A. Browne, Galloway, and Thompson 2007) (Sedlak 2017), puis celui de « menace émergée pour les océans » dix ans après (Avio, Gorbi, and Regoli 2017). Parallèlement, les citoyens commencent à s'impliquer auprès des scientifiques pour collecter des données sur la composition ou la distribution spatiale des dépôts de plastiques, lors de campagnes de nettoyage de plages (Hidalgo-Ruz and Thiel 2015). Les scientifiques, médias, navigateurs et ONG, publient, quant-à-eux, les images d'une pollution visible et présente sur les littoraux comme dans les mers les plus éloignées et sur les côtes isolées (Harrabin 2017), (Katz 2019). Ils alertent également sur la présence d'une pollution invisible, potentiellement présente dans nos assiettes (WWF and Dalberg Advisors 2019). De nombreuses actions se montent, notamment à l'initiative de navigateurs : 1- Des expéditions maritimes alliant recherche scientifique et communication auprès du grand public : Expédition 7^{ème} (Expédition 7e Continent 2020), Expédition Med (Expédition MED 2020), Tara Expeditions (soixanteseize 2020), 2- Des expéditions maritimes visant à « nettoyer » les océans : The SeaCleaners (The SeaCleaners 2020) 3- Une fondation visant à développer des solutions en amont de la pollution, par le développement d'une économie circulaire des plastiques : Fondation Ellen Mac Arthur (Ellen Macarthur Foundation 2020). L'ensemble de cette dynamique, contribue à la mise en place de nouvelles politiques en faveur d'une économie circulaire des plastiques (Commission européenne 2018a), limitant notamment l'usage unique des plastiques à certaines applications. Les images et informations

se multiplient et sont relayées *via* les réseaux sociaux, aboutissant à un phénomène international de « plastic bashing », dénoncé par le secteur de la plasturgie (Allizé-Plasturgie 2019).

2.2.2. Sources de pollution et flux entrants

D'après la littérature scientifique 80 % des débris de plastique présents en mer sont d'origine terrestre (Jambeck et al. 2015). Leur principale source est le dépôt de déchets non traités (cf. Figure 1). Deux études reposant sur une analyse des densités de population et des performances de leurs systèmes de gestion des déchets, ont évalué les volumes de déchets plastiques émis annuellement en mer. D'après (Jambeck et al. 2015), entre 2,8 et 12,7 millions de tonnes de déchets plastiques générés dans les régions situées dans un rayon de 50 kilomètres du littoral de 192 pays côtiers, seraient entrées dans les océans en 2010. Par ailleurs, entre 1,15 et 2,41 millions de tonnes de déchets plastiques produits à l'intérieur des terres seraient déversées chaque année dans les océans par les systèmes fluviaux (L. C. M. Lebreton et al. 2017). Il a également été évalué qu'entre 1,8 et 2,5 millions de tonnes de plastiques devaient être libérées chaque année en mer sous la forme de microparticules, intentionnellement produites dans ces dimensions (microbilles) ou formées au cours du cycle de vie des produits manufacturés (Boucher and Friot 2017). L'érosion des fibres synthétiques et des pneumatiques représenteraient les deux-tiers de cette pollution. Notons enfin, que des équipes s'interrogent sur la contribution des retombées atmosphériques de fibres synthétiques, à la pollution plastique des océans (Dris et al. 2016).

Il est supposé que 20 % des débris de plastiques en mer sont directement émis par les activités maritimes comme la pêche, les croisières et le fret (L. C.-M. Lebreton, Greer, and Borrero 2012). Bien que leur contribution relative ne soit pas connue, l'abandon et les pertes d'équipements de pêche : filets, pièges, lignes, cordes, bouées, appâts, sacs, gants... sont considérées comme étant la principale source de déchets plastiques générés par la pêche et l'aquaculture (Lusher, Hollman, and Mendoza-Hill 2017) (Sheavly 2005) (GESAMP 2016). Les installations en plastique mises à l'eau en aquaculture sont, quant-à-elles, de potentielles sources de microplastiques : usure des cordes libérant potentiellement des microfibrilles, fragmentation des filets et des cages sous l'effet du biofouling, générant potentiellement d'importantes quantités de débris (GESAMP 2016).

2.2.3. Devenir et effets des polymères dans le milieu marin

Les déchets plastiques se répartissent verticalement dans la colonne d'eau en fonction de leur densité. Les matériaux présentant une densité inférieure à celle de l'eau flottent en surface, ce qui facilite leur transport au sein des océans (Pedrotti et al. 2016). Au cours de leur séjour en mer et sur les plages du littoral, les déchets plastiques subissent des altérations et interagissent avec les éléments présents dans le milieu. Selon le cas ils ont la capacité 1 - de se fragmenter en particules dont les dimensions se répartissent du nanomètre au centimètre (Gigault et al. 2016), 2 - de libérer des additifs (Suhrhoft and Scholz-Böttcher 2016), 3 - de devenir le support de biofouling (Zettler, Mincer, and Amaral-Zettler 2013), 4 - d'adsorber des métaux et des polluants organiques toxiques et bioaccumulables, présents dans l'eau et les sédiments (dioxines et PCBs par exemple) (Engler 2012), 5 - d'être ingérés par les réseaux trophiques marins puis par les consommateurs de produits de la mer, le cas échéant (Wang et al. 2016).

✕ Eau

Bien que les débris plastiques en mer soient ubiquitaires (Galgani, Hanke, and Maes 2015), des échantillonnages maritimes et des modélisations ont mis en évidence la formation de cinq zones d'accumulation sub-tropicales, liées à la présence de courants marins circulaires au niveau de : l'Atlantique Nord et de l'Atlantique Sud, du Pacifique Nord et du Pacifique Sud, et de l'Océan Indien, ainsi que l'existence de zones présentant de fortes densités comme : la Baie du Bengal, les côtes australiennes, la Mer Méditerranée, et la Mer de Barents (L. C.-M. Lebreton, Greer, and Borrero 2012) (Eriksen et al. 2014) (Seville, England, and Froyland 2012). Les quantités de particules flottant dans les gyres océaniques et en Mer Méditerranée sont présentées en Annexe 2 (cf. Tableau 31).

Les quantités globales de plastiques flottant en mer ont été estimées par deux études couplant des travaux de modélisations à des résultats de campagnes de prélèvements maritimes. D'après (Eriksen et al. 2014) 5,25 000 milliards de particules de plastique flotteraient à la surface des océans, ce qui représenterait une masse de totale de 269 000 tonnes, dont 35 000 tonnes de microparticules inférieures à 5 millimètres. D'après (Seville et al. 2015), il y aurait entre 15 et 51 000 milliards de microparticules de plastique flottant en mer, leur masse globale serait comprise entre 93 et 236 000 tonnes. Les auteurs de cette dernière étude soulignent que, bien qu'étant supérieures à celles de précédents travaux, leurs estimations ne représentent que 1 % de l'estimation du volume de déchets plastiques émis en mer au cours de l'année 2010 (Jambeck et al. 2015). Cette conclusion est partagée par de nombreux auteurs, qui s'interrogent sur le devenir des matériaux plastiques en mer (A. Andrady et al. 2018). Ces écarts pourraient

cependant être en partie liés au manque d'homogénéité dans les méthodes de quantification d'échantillonnage et de caractérisation des particules de plastiques en mer (Ryan et al. 2009), (Ryan 2013) et à l'absence d'une réelle surveillance au niveau des entrées côtières (Bonanno and Orlando-Bonaca 2018).

✖ Sédiments

La moitié (en masse) des polymères en mer couleraient dans les profondeurs (Engler 2012) (Galgani, Hanke, and Maes 2015). D'après ces derniers auteurs, les concentrations les plus grandes densités sont observées en Méditerranée, qui combine de fortes densités de population, une absence de marée et une navigation importante.

✖ Réseaux trophiques

Les microparticules de plastiques peuvent être directement ou indirectement ingérées par les organismes marins *via* la chaîne alimentaire (Mercogliano et al. 2020). Les résultats d'analyses réalisées sur des poissons marins destinés à la consommation humaine indiquent que selon l'espèce et sa localisation, des microplastiques sont détectés dans le tractus gastro-intestinal de 2 à 80 % des poissons testés (Mercogliano et al. 2020). Des microplastiques ont également été détectées dans d'autres familles d'organismes marins destinés à la commercialisation, dont des crevettes (Bordbar et al. 2018) et des bivalves (Rochman et al. 2015). Bien que des effets sur des organismes marins exposés à des microplastiques aient été observés (Guzzetti et al. 2018), (Green 2016) et (Wright et al. 2013) ; (de Sá et al. 2018) soulignent que dans la plupart des études réalisées : 1 - le choix des microplastiques utilisés est en inadéquation avec les microplastiques environnementaux, 2 - les poissons et les petits crustacés sont surreprésentés, 3 - les concentrations en microplastiques testées sont élevées, et 4 - la compréhension des mécanismes d'action par lesquels agissent les microplastiques sur les organismes demeure insuffisante.

✖ Consommateurs de produits de la mer

Le niveau d'exposition aux microparticules de plastiques par voie alimentaire est estimé selon l'âge et le sexe, entre 39 000 et 52 000 particules de plastique/ personne* an (Cox et al. 2019). Sur ce total, la contribution des produits de la mer est estimée à 11 000 particules de plastique/ personne* an (Wright and Kelly 2017) (Prata et al. 2020), (Mercogliano et al. 2020). D'après (Wright and Kelly 2017), la principale source d'exposition alimentaire aux microparticules de plastiques pourrait être la consommation de mollusques bivalves, organismes filtreurs dont la consommation est très répandue dans certains pays comme la Chine. L'ingestion de microplastiques pourrait potentiellement générer des effets sur la santé

humaine, à la fois liés aux microparticules de plastiques et aux substances qui leurs sont associées : additifs et contaminants (SAM 2019), (Mercogliano et al. 2020).

✕ Cas des additifs

Les additifs présents dans les débris plastiques ont la capacité de migrer dans l'eau de mer. D'après (Suhrhoff and Scholz-Böttcher 2016), il serait ainsi libéré entre 35 et 917 tonnes d'additifs en mer chaque année, provenant majoritairement des PVC souples. La présence d'additifs utilisés dans les matériaux plastiques, a été détectée dans l'eau, les sédiments et des produits de la mer, destinés à la consommation humaine ; il s'agit majoritairement de phtalates, de retardateurs de flammes bromés, d'alkylphénols et de bisphénol-A (Basheer, Lee, and Tan 2004) (Hermabessiere et al. 2017). A titre de comparaison, les teneurs en bisphénol-A mesurées, en 2004, dans des produits de la mer du marché de Singapour, sont vingt fois supérieures aux teneurs en PCBs moyennes des produits de la mer les plus consommés dans cette région industrialisée, en 2011 (Basheer, Lee, and Tan 2004), (Tan and Obbard 2011). (Hermabessiere et al. 2017) soulignent que les substances utilisées dans la formulation des polymères sont déversées en mer par différentes voies dont les rivières, le lessivage des sols ou les retombées atmosphériques, et qu'une meilleure connaissance des phénomènes de lixiviation d'additifs par les matériaux plastiques en mer est nécessaire pour évaluer leur potentielle contribution à la contamination du milieu marin.

2.3. Economie circulaire des plastiques

2.3.1. Stratégie européenne des plastiques

La Commission européenne a publié en 2018, la Stratégie européenne des plastiques, visant à développer une utilisation durable des matériaux plastiques en ayant recours à l'économie circulaire. Son défi est 1- de permettre à la société de bénéficier des avantages (médecine, isolation...) des matériaux plastiques, 2- tout en diminuant l'impact environnemental lié à leurs production, utilisation et fin de vie, 3- et en favorisant la croissance et l'innovation au sein des entreprises (Commission européenne 2018b). Cette stratégie repose sur un ensemble de mesures visant 1- à concevoir des produits et matériaux plastiques aptes à la réutilisation, à la réparation et au recyclage ,2- à augmenter les taux d'utilisation de matière première secondaire dans les nouveaux produits, 3- et à limiter l'abandon de déchets plastiques dans le milieu naturel. Son déploiement nécessite la contribution de l'ensemble des parties prenantes, y compris des consommateurs dans leurs actes d'achat, de consommation et de tri des déchets plastiques.

La Stratégie européenne des plastiques vise qu'à l'horizon 2030, la moitié des déchets plastiques soient recyclés, et que la totalité des emballages en plastiques soient réutilisables ou recyclables. Elle est accompagnée d'une directive relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement, dont le champ d'application comprend : les produits en plastiques à usage unique et les engins de pêche contenant du plastique, qui représentent respectivement 50 % et 27 % des déchets en plastiques collectés sur les plages de l'Union européenne. Les principales mesures de cette directive portent sur : 1- l'interdiction de commercialiser certains articles en plastiques à usage uniques, 2- la fixation d'objectifs d'incorporation de matière première recyclée dans les bouteilles, 3- et la mise en place du régime de responsabilité élargie des producteurs (REP) pour les engins de pêche contenant du plastique et pour un ensemble de produits en plastique à usage unique. Ce dernier point implique une prise en charge des coûts de collecte, de transport et de recyclage des produits concernés par leurs producteurs, qui deviennent responsables de la fin de vie de leurs produits. Par ailleurs, un objectif national annuel minimum de collecte des déchets d'engins de pêche contenant du plastique en vue de leur recyclage devra être fixé par chaque Etat membre comprenant des eaux marines (JOUE 2019a).

La Stratégie européenne pour les plastiques donnant priorité aux mesures visant à limiter la production de matière vierge et l'abandon de déchets plastiques dans le milieu, a récemment été renforcée par la publication d'un nouveau plan d'action (Commission européenne 2020a). Ses évolutions visent notamment : 1- la limitation des émissions de microplastiques intentionnellement et non intentionnellement produits, tout au long du cycle de vie des produits contenant du plastique, 2- l'amélioration des connaissances scientifiques sur les niveaux de contamination et les risques associés à la présence de microplastiques dans l'alimentation. Une autre évolution, développée dans un rapport de la Commission européenne consacré à l'économie circulaire des plastiques (Crippa et al. 2019), est l'attention portée au choix des substances entrant dans la formulation des plastiques, en vue de renforcer la sécurité chimique des produits contenant du plastique.

2.3.2. Loi anti-gaspillage et feuille de route de l'Economie Circulaire

En France, l'économie circulaire est inscrite dans la loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte (JORF 2015). Les objectifs et les mesures visant à réussir cette transition sont décrites dans la Feuille de route de l'Economie Circulaire publiée par le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (MTES 2019), qui sera prochainement traduite en loi. Ils concernent la production et la consommation des produits, la gestion de leurs déchets et la

mobilisation des acteurs concernés. Ces objectifs et mesures visent un taux de collecte de 100 % de l'ensemble des déchets recyclables, incluant les plastiques, d'ici 2025. La loi anti-gaspillage prévoit, quant-à-elle, un ensemble de mesures progressives visant à atteindre l'objectif de zéro emballage en plastique jetable en 2040, et à réduire les émissions de microparticules de plastiques *via* les effluents (JORF 2020) (cf. Annexe 2, Figure 31).

2.3.3. Initiative en faveur d'une Nouvelle Économie des Plastiques

La Fondation Ellen Mac Arthur, qui regroupe un ensemble de partenaires industriels, présente la nécessité de mettre en œuvre une économie circulaire des plastiques (World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, and McKinsey & Company 2016). Elle propose également une série d'actions s'adressant la chaîne de valeur mondiale des emballages plastiques et s'articulant autour de trois stratégie : 1 - l'innovation et la révision radicale de leur conception, 2 - leur réutilisation, 3 - l'optimisation de la qualité et des aspects économiques de leur recyclage (World Economic Forum and Ellen MacArthur Foundation 2017).

2.3.4. Directive cadre stratégique pour le milieu marin (DCSMM)

La DCSMM en vigueur depuis 2008, exige à chaque Etat membre de déployer des stratégies marines nationales en vue d'atteindre ou de maintenir, un « bon état écologique » des eaux marines (JOUE 2008a). Le rapport portant sur son premier cycle de mise en œuvre (Commission européenne 2020b) souligne que les connaissances sur les déchets et micro-déchets marins générées par ses programmes de surveillance, ont contribué à l'élaboration de la Stratégie européenne des plastiques, et plus particulièrement aux mesures visant à réduire les plastiques à usage unique et les engins de pêche perdus, puis qu'ils permettront de suivre l'efficacité de ces mesures sur l'état écologique du milieu marin. Le Parlement européen a, quant-à-lui, récemment adopté une résolution en faveur d'un ensemble de mesures visant à accélérer le développement de l'économie circulaire dans les secteurs de la pêche et de l'aquaculture (Parlement européen 2021). Celles-ci reposent notamment sur une approche basée sur le cycle de vie, incluant les acteurs de la recherche et développement, de la pêche et de l'aquaculture ainsi que des filières de recyclage, et proposent notamment le développement de matériaux de substitution respectueux de l'environnement y compris de polymères, l'écoconception des équipements, la fixation de taux minimum de collecte des équipements en fin de vie, l'amélioration des structures permettant leur recyclage et la création de filières de production d'équipements recyclés et durables.

Constats :

- 1- La présence de déchets plastiques en mer est ubiquitaire : eau, sédiments, et biote.
- 2- Les matériaux polymères en mer se modifient et interagissent avec les éléments du milieu : fragmentation en macro, micro et nanoparticules, biofouling, adsorption de polluants toxiques environnementaux, libération d'additifs, ingestion par les réseaux trophiques.
- 3- Les microplastiques ont la double capacité d'être ingérés par des organismes marins et de désorber des polluants environnementaux et des additifs.
- 4- Les effets de l'ingestion de microplastiques par les organismes marins sont relativement méconnus.
- 5- Les consommateurs de produits de la mer sont potentiellement exposés aux microplastiques ainsi qu'aux polluants environnementaux et additifs potentiellement désorbés.
- 6- L'économie circulaire vise à améliorer l'efficacité de l'utilisation des ressources et à diminuer l'impact sur l'environnement des biens et services tout en développant le bien être des individus.
- 7- Son déploiement s'applique tout au long du cycle de vie des produits et implique l'ensemble des acteurs intervenant à chacune de ces étapes.
- 8- L'économie circulaire est préconisée par la Commission européenne pour mettre en place une utilisation durable des matériaux plastiques au sein de l'Union européenne.
- 9- Les mesures proposées visent prioritairement la diminution 1- des fuites de plastiques dans l'environnement, 2- de l'utilisation de ressources naturelles non renouvelables 3- et des pollutions associées à la production de matière issues de ces ressources.
- 10- Le renforcement de la sécurité chimique des matériaux plastiques et la maîtrise des fuites de microplastiques non intentionnellement formés dans l'environnement par les produits contenant du plastique, entrent également dans le périmètre des actions à mettre en œuvre dans le cadre de l'économie circulaire des plastiques.

3. Contexte industriel : Projet Eco-écriin

Le projet collaboratif ECO-ECRIN (ECrin Ostréicole Eco-Conçu, Recyclable et INnovant), est financé par le Fonds Unique Interministériel (FUI 22). Son consortium comprend une entreprise de production ostréicole implantée sur la lagune de Thau, un bureau d'étude en conception et l'équipe de Chambéry des laboratoires LCPI²⁴ puis I2M de l'Ecole National Supérieure d'Arts et Métiers. L'objectif du projet ECO-ECRIN est de développer une alternative à la technique de culture d'huîtres en suspension collées sur corde, en vue d'augmenter la productivité ostréicole actuelle de 25 % en agissant sur deux phénomènes : 1 - Assurer une protection des huîtres contre la prédation des daurades. 2 - Simplifier la main-d'œuvre en remplaçant les opérations de collage/détroquage des huîtres par des tâches à plus faible pénibilité. Compte tenu des contraintes technico-économiques inhérentes à l'ostréiculture, la solution attendue est une pièce en plastique destinée à protéger les huîtres tout en leur permettant un bon développement tout au long d'un cycle de culture.

3.1. Contexte socio- économique

Au niveau international, l'ostréiculture est majoritairement implantée en Asie. La Chine cultive 86 % de la production mondiale d'huîtres, suivie de la Corée du Sud et du Japon, ainsi que des Etats-Unis d'Amérique et de la France (Botta et al. 2020) (FAO 2018).

En France, l'ostréiculture se répartie en sept zones de production : Normandie-Mer du Nord, Bretagne-Nord, Bretagne-Sud, Pays de la Loire, Poitou-Charentes, Arcachon-Aquitaine et Méditerranée. La culture est réalisée suivant trois pratiques différentes : 1- culture à plat directement au sol dans certaines zones intertidales et eaux de 5 à 15 mètres de profondeur, 2 - culture surélevée sur des tables à tréteaux dans la majorité des zones de cultures intertidales, 3 - et culture en suspension d'huîtres collées sur cordes dans les lagunes méditerranéennes et en pleine mer (Buestel et al. 2009) (Botta et al. 2020). Le secteur ostréicole français comprend environ 2 650 entreprises produisant un chiffre d'affaires annuel global estimé à 630 millions d'euros, et est le premier exportateur d'huîtres en Europe (CNC 2018). Depuis 2008, ce secteur est en situation de crise en raison du phénomène de surmortalité infectieuse qui touche ses élevages (Botta et al. 2020), (Pernet et al. 2016). Sa production relativement constante depuis les années 50, a ainsi décliné chaque année de 5,82 % à partir de 2008 pour atteindre 69 410 tonnes d'huîtres²⁵ produites en 2016 (Botta et al. 2020) (FAO 2018).

²⁴ LCPI : Laboratoire Conception de Produits et Innovation ; I2M : Institut de Mécanique et d'Ingénierie

²⁵ Masse d'huître vivante, comprenant sa chair et sa coquille.

3.2. Ostréiculture et matériaux plastiques

3.2.1. Equipements ostréicoles contenant du plastique

Quelle que soit la pratique culturale suivie, l'ostréiculture utilise des équipements contenant du plastique à chaque étape du cycle de croissance des huîtres (Lusher, Hollman, and Mendoza-Hill 2017) : 1 - Les coupelles et tubes collecteurs sur lesquelles sont classiquement collectés les naissains naturels, ainsi que les contenants utilisés dans les éclosiers / nurserie pour la croissance du naissain. 2 - Les lanternes en maille fine utilisées pour le pré-grossissement des huîtres. 3 - Les cordes sur lesquelles sont collées les huîtres dans les élevages en suspension et les pochons en maille épaisse utilisés pour la croissance des huîtres cultivées à plat et surélevées. 4 - Les joncs permettant de fermer les pochons et les élastiques utilisés pour les fixer sur les tables de culture surélevée (Lefèvre et al. 2017), (Intermas 2018), (France naissain 2013), (Lusher, Hollman, and Mendoza-Hill 2017) (cf. Annexe 3 : Figure 32).

3.2.2. Fuites de plastiques en mer

Plusieurs formes de fuites de plastique émanant de l'aquaculture sont décrites dans la littérature technique et scientifique. Des équipements en plastique entiers sont perdus en mer pour diverses raisons : suite à la rupture de leur corde d'ancrage usée, par accident ou en raison d'intempéries voire de conflits interprofessionnels (Lusher, Hollman, and Mendoza-Hill 2017). Lorsqu'ils sont stockés en extérieur entre deux utilisations, les équipements en plastique comme les bouées en polystyrène expansé (PES), peuvent s'altérer sous l'effet des intempéries et libérer des microparticules emmenées vers la mer par lessivage des sols (GESAMP 2016). La formation de microplastiques issus de la fragmentation d'équipements aquacoles par des organismes marins ont également été observés, comme par exemple la fragmentation de bouées en PES par des isopodes (Davidson 2012) (GESAMP 2016). Enfin, le biofouling fixé sur les cages et filets en mer génère potentiellement d'importantes quantités de débris par usure des matériaux (GESAMP 2016). Bien que les quantités de plastique globalement libérées en mer par l'aquaculture ne soient pas connues, il est considéré que celles-ci peuvent être localement importantes (GESAMP 2016).

La principale source de pollution décrite en Asie, est liée à l'utilisation de bouées en PES (Chen et al. 2018), (GESAMP 2016), (Fujieda and Sasaki 2005). En France, de nombreux riverains du littoral Atlantique alertent sur la présence de coupelles de captage abandonnées (cf. Annexe 3 : Figure 32) (Berland 2014). En vue de répondre à cet enjeu, des producteurs de matière plastique proposent des alternatives aux matériaux pétrosourcés. La société Seabird a ainsi

développé un compound à base de biopolyester chargé de poudre de coquilles d'huîtres compostable, destiné à la fabrication des coupelles de captage de naissain d'huîtres (Seabird n.d.).

3.2.3. Fin de vie des équipements ostréicoles contenant du plastique

Les déchets d'équipements ostréicoles contenant du plastique sont classés parmi les déchets non dangereux, selon le cas ils font l'objet d'une gestion individuelle en déchetterie ou collective en vue de leur valorisation (Lefèvre et al. 2017). Les poches à huîtres en PEHD extrudé sont ainsi collectées depuis huit ans par le leader mondial de la fabrication de poches ostréicoles, qui les réincorpore en boucle fermée à hauteur de 50 % dans la production de nouvelles poches à huîtres²⁶ (Larronde-Larretche 2020).

Notons que les équipements utilisés en ostréiculture entrent dans le périmètre de la définition d'« engin de pêche » tels que spécifiée par la directive relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement (JOUE 2019a) (cf. Annexe 3). Au même titre qu'une partie des articles en plastique à usage unique, les équipements ostréicoles contenant du plastique devraient voir leur réglementation évoluer avec la mise en place d'un régime de Responsabilité élargie du producteur (REP), et la définition d'objectifs de recyclage. Selon ce régime, les producteurs d'engins de pêche contenant du plastique auront la responsabilité collective de la mise en œuvre d'une filière de recyclage, du financement de son fonctionnement *via* la mise en place d'une écotaxe, et de l'atteinte des objectifs de recyclage fixés.

3.3. Qualité sanitaire des huîtres

3.3.1. Réglementation et contrôles

L'ostréiculture est un secteur très sensible vis-à-vis de la qualité sanitaire de ses produits. Ces derniers font l'objet d'un suivi régulier par les services de l'Etat et sont retirés de la vente en cas de non-conformité (Grastilleur 2014). La nature des contaminants chimiques et biologiques surveillés et leurs teneurs maximales, sont fixées par la réglementation (cf. Annexe 3, Tableau 32). Il s'agit de polluants environnementaux présentant un risque de nature chronique, et d'agents biologiques susceptibles de provoquer des toxi-infections alimentaires collectives (TIAC) (Grastilleur 2014).

²⁶ Donnée publiée sur le site Internet : www.intermas.com

3.3.2. Contaminants potentiels et niveaux de contamination

Les huîtres sont des mollusques bivalves filtreurs. Comme l'ensemble des crustacés se nourrissant en filtrant, elles ont la double capacité de concentrer les contaminants auxquels elles sont exposées et de se détoxifier (Gueguen et al. 2011) (Bayen, Kee Lee, and Philip Obbard 2007). Les huîtres sont ainsi d'excellents bio accumulateurs de contaminants inorganiques, comme le mercure, le plomb, le cuivre et le zinc ainsi que de polluants organiques comme les PCBs (Gueguen et al. 2011).

La présence de microplastiques a été détectée dans des huîtres du commerce, à des concentration de $0,6 (\pm 0,9)$ microparticule de plastique/ huître commercialisée aux USA testée (Rochman et al. 2015), de $0,77 (\pm 0,74)$ microparticule de plastique/ huître commercialisée en Corée du Sud (Cho et al. 2019) et de $0,724 (\pm 0,339)$ microparticule de plastique/ huître prélevée dans des estuaires ruraux de Géorgie aux Etats Unis (Keisling et al. 2020). Des teneurs en DEHP de $3,49 \pm 0,45$ ng/ g de lipides, phtalate notamment utilisé en tant que plastifiant, ont également été dosées dans les huîtres prélevées dans le port de Vancouver, qui présentaient par ailleurs une teneur en PCB₁₁₈ de $1,81 \pm 0,24$ ng/ g de lipides (Mackintosh et al. 2004).

Constats :

- 1- L'ostréiculture utilise des équipements en plastique pour chaque étape du cycle de culture des huîtres. Par ailleurs il a été mis en évidence que l'utilisation en mer d'équipements aquacoles en plastique, génère des fuites de macro et de microplastiques dans le milieu marin.
- 2- La qualité sanitaire des huîtres destinées à la consommation humaine est réglementée et surveillée.
- 3- La présence de microplastiques et de substances potentiellement émises par des matériaux plastiques a été détectée dans des huîtres. La question d'un potentiel transfert depuis les équipements ostréicoles en plastique vers les huîtres et d'une potentielle dégradation de leur qualité sanitaire peut donc être posée.
- 4- Des seuils de recyclage des déchets d'engins de pêche contenant du plastique seront prochainement fixés. Par ailleurs des filières de recyclage des déchets de poches ostréicoles sont opérationnelles. Tout nouveaux développement d'équipement ostréicole doit donc s'inscrire dans une économie circulaire.

4. Problématique

Bien que décriés par la société et étudiés en tant que facteur de pollution environnementale par la communauté scientifique, les matériaux polymères demeurent la solution technologique privilégiée des industriels pour la réalisation de nombreux produits manufacturés. Leur production qui ne cesse de croître depuis les années cinquante, est aujourd’hui majoritairement orientée vers le secteur de l’emballage pour la fabrication de produits à très courte durée de vie. Ce phénomène génère un flux de déchets plastiques important, qui pour des raisons technico-économiques, ne fait pas systématiquement l’objet d’un recyclage matière, ni parfois même de tout autre traitement d’élimination. Consécutivement, une fraction non négligeable de déchets plastiques abandonnés génère une pollution qui se diffuse sous forme de macro, micro et de nanoplastiques, voire de substances dissoutes, dans les différents compartiments de l’environnement. Dans une moindre mesure, l’utilisation de certains produits contenant du plastique génère également des émissions de microplastiques issus de l’érosion du matériau lors de l’utilisation des produits. Par ailleurs, malgré la mise en place et les évolutions régulières d’une réglementation visant à améliorer la protection de la santé humaine et de l’environnement vis-à-vis des substances chimiques, les individus sont exposés à des substances potentiellement dangereuses lors de l’utilisation des produits manufacturés contenant des polymères. L’articulation de ces phénomènes est illustrée en Figure 2

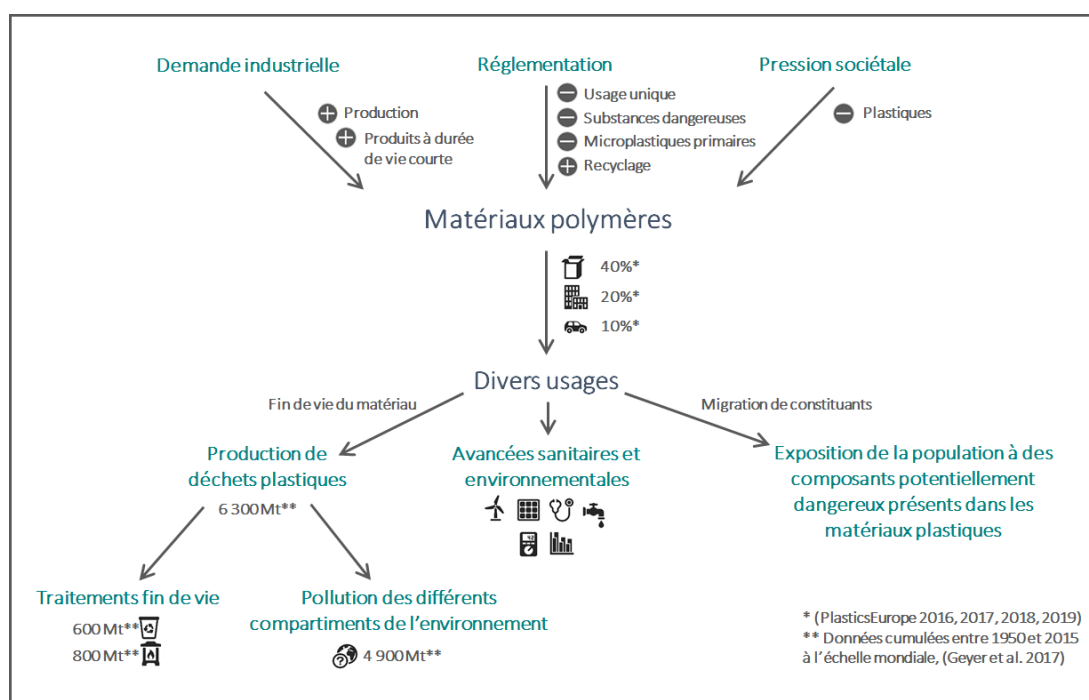


Figure 2 : Illustration de la problématique. Icônes issues de © IconExperience

→ Pour prévenir les fuites de matériaux plastiques dans l'environnement et l'exposition de la population et du milieu naturel aux substances potentiellement dangereuses présentes dans ces matériaux, toute nouvelle application de matériau polymère doit s'inscrire dans une **chaîne de valeur circulaire** privilégiant notamment :

- ✕ **La durabilité** du matériau, c'est-à-dire, le maintien de son intégrité dans le temps, afin de 1- limiter les émissions de microparticules lors de son utilisation et 2- d'allonger sa durée d'utilisation ;
- ✕ **La recyclabilité** du matériau afin qu'il puisse entrer dans un second, voire une succession de cycles d'utilisation, ce qui permettra de réduire la production de déchets non recyclés et les impacts environnementaux liés à la production de matière primaire ;
- ✕ **L'innocuité** du matériau, afin que son utilisation ne présente pas de danger vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement.

Seconde Partie

Question de recherche et hypothèses de travail

1. Question de recherche

Les travaux de recherche, présentés ci-après, s'inscrivent dans le cadre du développement d'un nouvel équipement ostréicole en plastique, destiné à contenir des huîtres et à les maintenir en immersion tout au long d'un cycle de culture. Leur objectif, est de maîtriser les impacts environnementaux et sanitaires du matériau de cet équipement.

Compte-tenu des premiers éléments de contexte (cf. Partie 1), présentés ci-dessous, ces travaux devront simultanément permettre de maîtriser : 1 - les risques sanitaires et environnementaux potentiellement liés à l'usage du matériau en ostréiculture, 2 – les risques affectant potentiellement sa durabilité et sa recyclabilité :

- a. Les équipements aquacoles (cordes, cages, filets) mis à l'eau sont source potentielle de microplastiques (GESAMP 2016), et libèrent potentiellement des additifs dans le milieu, sous l'effet de l'agitation (Suhrhoff and Scholz-Böttcher 2016), et du développement de biofilms (Fauvelle et al. 2021).
- b. Les huîtres, organismes filtreurs, sont capables d'ingérer des microparticules de plastique (Keisling et al. 2020) et de bioaccumuler des contaminants organiques toxiques dont le DEHP (Mackintosh et al. 2004), phtalate utilisé comme plastifiant.
- c. Des effets résultants de l'ingestion de microplastiques ont été expérimentalement observés sur des organismes aquatiques (Guzzetti et al. 2018). L'ingestion de microplastiques pourrait également générer des effets sur la santé humaine, consécutivement aux microparticules de plastiques et aux substances qui leurs sont associées : additifs et contaminants (SAM 2019), (Mercogliano et al. 2020).
- d. Considérés comme « engins de pêche » les équipements ostréicoles post-utilisation devront prochainement faire l'objet d'un recyclage matière (JOUE 2019).
- e. Le recyclage matière des principaux thermoplastiques post-utilisation, est moins impactant que les autres options de traitement fin de vie de ces déchets et permet de produire une matière secondaire à partir de procédés plus sobres que le matériau vierge correspondant (Wong 2010).

Durabilité

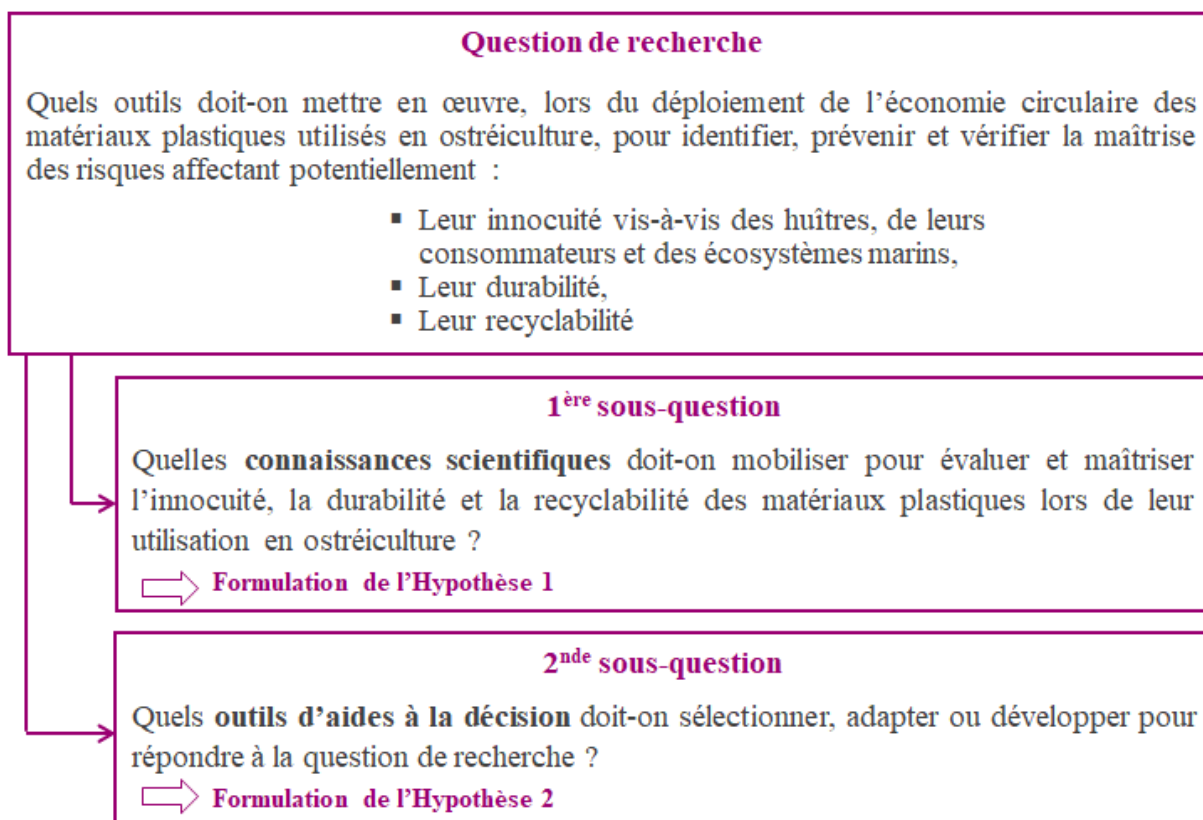
**Innocuité sanitaire
et environnementale**

**Durabilité et
Recyclabilité**

Maîtriser l'innocuité sanitaire et environnementale de l'utilisation d'un matériau implique d'être en capacité de mettre en œuvre les mesures permettant 1- d'éviter, ou de maintenir à un niveau acceptable l'apparition d'impacts négatifs potentiellement générés par son utilisation, 2- de vérifier que ces objectifs sont effectivement atteints.

Cette approche nécessite donc 1 - d'identifier les causes et la nature des impacts potentiels, 2 - de proposer des solutions pour les prévenir, 3 - de définir des indicateurs et cibles pour vérifier leur maîtrise. Le périmètre d'étude doit intégrer l'ensemble du cycle de vie du matériau, pour garantir sa durabilité et son intégration dans une chaîne de valeur circulaire, tout en s'assurant que la maîtrise de l'innocuité de son utilisation n'entraîne pas l'apparition de nouveaux impacts en amont ou en aval de cette étape.

A ce titre, la question de recherche soulevée ici, est : « **Quels outils doit-on mettre en œuvre, lors du déploiement de l'économie circulaire des matériaux plastiques utilisés en ostréiculture, pour identifier, prévenir et vérifier la maîtrise des risques affectant potentiellement : 1 - Leur innocuité vis-à-vis des huîtres, des consommateurs d'huîtres et des écosystèmes marins, 2 - leur durabilité, et 3 - leur recyclabilité ?** ». Cette question globale se décline en deux sous-questions, relatives aux connaissances scientifiques et aux outils devant être utilisés ou développés pour répondre aux objectifs attendus, et qui amèneront à la formulation des deux hypothèses de travail :



2. Hypothèse 1

L'étude du cycle de vie des matériaux polymères révèle leur capacité et celle de leurs constituants, à se dégrader, migrer et se transférer dans les différents milieux avec lesquels ils entrent en contact (Hahladakis et al. 2018) (cf. Annexe 4, Figure 33, Figure 34). L'analyse ci-dessous présente l'état des connaissances scientifiques actuelles sur l'influence qu'exercent les différents éléments du milieu marin, sur le devenir et les effets potentiels des matériaux polymères et de leurs constituants présents en mer. Son objectif est d'identifier les connaissances qui permettront d'évaluer et de maîtriser l'innocuité, la durabilité et la recyclabilité des matériaux plastiques lors de leur utilisation en ostréiculture.

2.1. Fragmentation des polymères

La fragmentation des polymères aboutit à la formation de débris et de particules de plastiques de taille de plus en plus petite. En mer, elle est la conséquence d'un ensemble de processus de dégradation de nature chimique, mécanique et biologique (A. L. Andrady 2017), (Julienne, Delorme, and Lagarde 2019), présentés ci-dessous.

2.1.1. Photo-oxydation des polymères

Tant qu'ils ne sont ni altérés ni recouverts de biofilm, les matériaux polymères dont la densité est inférieure à celle de l'eau de mer flottent en surface, les autres coulent dans la colonne d'eau, et s'accumulent dans les sédiments. Une quatrième fraction est déposée sur les plages par le vent et les marées. D'après (A. L. Andrady 2017) la localisation des polymères dans chacune de ces quatre zones de l'environnement marin : 1- Plage, 2- Eau de surface, 3- Eau pélagique et benthique, 4- Sédiments marins, détermine les processus d'altération qu'ils vont subir. Les polymères exposés au soleil sont dégradés sous les effets de la photo-oxydation. Initiée par l'absorption des radiations solaires par des groupements photosensibles présents dans les matériaux, la photo-oxydation dégrade les chaînes polymériques par un mécanisme de réactions en chaîne faisant intervenir des radicaux libres en présence d'oxygène (Girois 2013) (cf. Annexe 4, Figure 35). La photo-oxydation est un phénomène de surface, car les radiations UV et l'oxygène pénètrent difficilement à l'intérieur des polymères. Lorsque les conditions thermiques s'y prêtent, la photo-oxydation peut être suivie de la thermo-oxydation. Les principales conséquences de ces réactions sur l'intégrité des polymères sont : l'accumulation de produits de dégradation jaunissant les matériaux, la modification de leur taux de cristallinité et l'apparition de groupements oxydés, de scissions ou de réticulations au niveau de leurs

chaînes polymériques, conduisant à une diminution de leur masse moléculaire et à une perte de leurs propriétés mécaniques (A. L. Andrady 2011). L'ensemble de ces altérations ont été observées sur des prélèvements de débris plastiques marins (ter Halle et al. 2016).

2.1.2. Formation de microplastiques

Bien qu'il y ait peu de connaissances sur le sujet, (A. L. Andrady 2017) (A. L. Andrady 2015) propose deux modèles de fragmentation par ablation de surface, s'opérant potentiellement sur les polymères semi-cristallins oxydés présents en mer ou sur les plages, et aboutissant à la formation de microplastiques : La photo-oxydation cassant les chaînes polymériques de ces matériaux au niveau des régions amorphes de leur couche de surface, d'une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres, conduit en théorie à deux types de fractures : 1- la fracture en bloc, où le premier fragment formé se fragmente ensuite graduellement en particules filles. 2- le détachement de la couche de surface, qui produit directement un grand nombre de particules possédant une dimension égale à l'épaisseur de la couche détachée (cf. Annexe 4, Figure 36). Ce dernier mécanisme pourrait être favorisé par des cycles d'exposition répétés à l'eau puis au soleil, car les régions oxydées peuvent gonfler en présence d'humidité (A. L. Andrady 2017). L'action mécanique d'éléments extérieurs, comme le vent, le sable, l'eau..., pourrait également compléter celle de l'oxydation, comme le suggère la présence d'une texture érodée physiquement et altérée chimiquement sur la surface de débris plastiques collectées sur des plages (Corcoran, Biesinger, and Grifi 2009) (A. L. Andrady 2017). Comme le souligne (A. L. Andrady 2015), les débris plastiques sont en présence de l'ensemble des facteurs favorisant leur fragmentation lorsqu'ils gisent sur les plages, à l'inverse ils ne sont exposés ni aux UV ni aux températures élevées dans les eaux profondes et les sédiments. Cependant, en comparant le niveau de fragmentation et le nombre de microfissures²⁷ en surface d'un film de PE vieilli artificiellement²⁸ pendant 25 semaines à l'air vs dans l'eau, (Julienne, Delorme, and Lagarde 2019), concluent que l'eau accélérerait la fragmentation du PE en favorisant la propagation des fissures à sa surface. Enfin, bien qu'ils soient en contact avec l'atmosphère, les plastiques flottant sont recouverts d'un biofilm qui atténue leur exposition aux radiations. Ce phénomène est illustré par les travaux de (ter Halle et al. 2016), qui observent des particules flottantes d'une longueur de 2 à 5 millimètres, présentant une face en contact avec l'eau recouverte de biofilm, et une face en contact avec l'air moins dense car dégradée sous l'action des UV. D'après (Zettler, Mincer, and Amaral-Zettler 2013) certains micro-organismes pourraient contribuer à

²⁷ De longueur > 100µm

²⁸ Sous irradiation reproduisant une T°C de 33 à 44°C et une radiation solaire de 9.10⁹ j/ m²

la dégradation des débris de plastiques marins, en hydrolysant la surface des polymères pétro-sourcés (cf. Annexe 4, Figure 36). Cependant (A. L. Andrady 2015) souligne que les espèces concernées sont rares et que les cinétiques de biodégradation des polymères en mer sont longues, au regard des dégradations liées à la photo-oxydation.

2.1.3. Formation de nanoplastiques

(Gigault et al. 2016) ont expérimentalement mis en évidence que la photo-dégradation des microplastiques marins conduisait à la formation et à la libération de nanoplastiques²⁹ en mer. (Shim et al. 2014) ont, quant-à-eux, observé la formation de nanoplastiques à partir de microbilles de PES soumises à un procédé d'abrasion accéléré utilisant du sable et des billes de verre (Koelmans, Besseling, and Shim 2015). D'après ces derniers auteurs, l'action de l'abrasion combinée à celles de la photo-oxydation, de l'humidité et des températures élevées sur les plastique en mer, doit conduire à la libération de nanoplastiques dans le milieu marin, mais les méthodes analytiques actuelles ne permettent pas de les détecter dans le milieu aquatique.

2.2. Adsorption de contaminants environnementaux

L'adsorption désigne le phénomène au travers duquel les matériaux polymères fixent de façon réversible et sélective, les substances présentes dans le milieu. Le paragraphe, ci-dessous, présente les différentes contaminations observées à la surface des polymères marins, en évoquant leur rôle de transport et de concentration de contaminants environnementaux.

2.2.1. Adsorption de contaminants organiques

Les contaminants hydrophobes ont la capacité de se fixer de façon réversible sur les matières organiques particulières environnantes, par un mécanisme d'adsorption- désorption. Dans l'environnement marin, l'adsorption des contaminants s'opère majoritairement sur la fraction organique des fonds marins et dans les sédiments. Ce phénomène ralentit le transport des contaminants et diminue leur disponibilité vis-à-vis des processus de transformations chimique et biologique (Teuten et al. 2009). Aujourd'hui, la présence de débris plastiques dans l'eau et les sédiments marins modifie la destination des contaminants hydrophobes, en adsorbant ceux qui ont une meilleure affinité pour les polymères (PP, PE et PVC) que pour les sédiments (Teuten et al. 2007). Cette adsorption a été mise en évidence expérimentalement par (Mato et al. 2001) qui en immergeant des granulés de résine vierges (PP) dans les eaux de plusieurs

²⁹ Identification de particules de taille inférieure à 100 nanomètres.

régions côtières japonaises, ont observé une augmentation significative et constante de leurs concentrations en PCBs et DDE³⁰, dès les premiers jours d'immersion. Les auteurs ont par ailleurs constaté que les niveaux de contamination en PCBs et DDE (respectivement compris entre 4 et 117 ng/g, 0,16 et 3,1 ng/g) mesurés sur des granulés de PP prélevés dans ces mêmes eaux, étaient comparables à ceux des particules en suspension et des sédiments environnants. Enfin, en comparant la concentration en PCBs de l'eau environnante avec celle des granulés en PP, ils ont calculé un coefficient d'adsorption apparente compris entre 10^5 et 10^6 . Les auteurs de cette étude concluent que les granulés de plastiques sont à la fois un moyen de transport et une source potentielle de substances toxiques pour l'environnement marin. Les débris plastiques marins ont en effet la capacité d'adsorber et d'accumuler des mélanges complexes de contaminants présents dans l'environnement marin (Rochman 2015) : du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et ses métabolites (DDE et DDD), de l'hexachlorocyclohexane (HCHs), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et de l'hopane ont été détectés sur des granulés de résine prélevés sur des plages (Teuten et al. 2009). Par ailleurs, en mesurant les taux d'adsorption et les concentrations de PCBs et d'HAPs présents à la surfaces de différents types de granulés plastiques (PET, PVC, PP, PEHD, PEBD) immergés dans cinq zones de la baie de San Diego, (Rochman et al. 2013a), ont mis en évidence que ces deux phénomènes dépendaient 1- du niveau de contamination de la zone d'immersion 2- et de la nature du polymère. D'après leurs résultats, les granulés de PET et de PVC, atteignent plus rapidement un équilibre avec les concentrations en PCBs et HAPs du milieu que les polyoléfines, qui présentent, quant-à-elles, de plus grandes concentration de contaminants adsorbées.

2.2.2. Adsorption de métaux

Les débris de plastiques marins ont également la capacité d'adsorber des métaux issus de leur milieu environnant. L'adsorption de neuf métaux : aluminium, chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, zinc, cadmium et plomb a été observée sur des granulés vierges de cinq matrices polymériques : PP, PEHD, PEBD, PET et PVC, immergés durant un an dans la baie de San Diego (Rochman, Hentschel, and Teh 2014). Des concentrations de métaux, comparativement supérieures à celles contenues dans des matériaux vierges de même nature pris en référence, ont également été mesurées sur des débris de PE collectés dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord par (Prunier et al. 2019).

³⁰ **PCBs** : Polychlorobiphényles, **DDE** : Dichlorodiphényldichloroéthylène

2.2.3. Effets du vieillissement des polymères sur l'adsorption de contaminants

Les différentes interactions mises en jeu dans les phénomènes d'adsorption de polluants environnementaux par les microplastiques sont présentées en (Annexe 4, Tableau 33). D'après (P. Liu et al. 2020), certaines d'entre-elles sont affectées par les modifications de surface s'opérant lors du vieillissement naturel des polymères en mer. Par exemple, la formation de groupement oxydés lors de la photo-oxydation des matériaux diminue l'hydrophobie de la surface des microplastiques (G. Liu et al. 2019), et augmente leur polarité (P. Liu et al. 2019).

2.3. Migration de substances

La migration désigne l'ensemble des processus au travers desquels les substances présentes dans les polymères, peuvent être transférées dans le milieu au contact. Le paragraphe ci-dessous présente les causes et conséquences potentielles de la migration de substances dans le milieu marin.

2.3.1. Migration de substances depuis les polymères

Les substances chimiques incorporées sans liaison chimique dans les polymères, ont la capacité d'être solubilisées par les plastiques présents en mer (Hermabessiere et al. 2017). Les mécanismes impliqués dans le phénomène de migration ont largement été étudiés dans le domaine agro-alimentaire, en vue de maîtriser le risque de transfert de substances dangereuses depuis les matériaux plastiques (équipements industriels, emballages alimentaires, ustensiles de cuisine...), vers les aliments entrant à leur contact. D'après (Bhunia et al. 2013) le terme migration qualifie la diffusion d'une substance depuis la zone où sa concentration est la plus élevée vers celle où elle l'est le moins, et ce phénomène peut être séquencé en quatre étapes : 1- Diffusion des substances au travers du polymère, 2- Désorption des substances de la surface du polymère, 3- Sorption des substances à l'interface polymère/aliment ; 4- Désorption des substances du polymère à l'aliment au contact (Ferrara et al. 2001). La diffusion est un processus complexe, interdépendant de différents paramètres majoritairement inhérents 1- aux propriétés physico-chimiques des éléments entrant en jeu : matériau, substances migrantes et aliment ou milieu au contact, et 2- aux caractéristiques du contact : température, durée et concentrations des substances dans le polymère et l'aliment ou milieu mis en contact. Différents modèles scientifiques ont été développés pour décrire et évaluer les transferts de masse de substances migrants depuis les polymères vers les aliments entrant à leur contact (cf. Annexe 4, Équation 1 à Équation 5). Ces modèles sont cependant difficiles à utilisés dans le cas d'un

polymère en mer, compte-tenu de la présence de biofilm à sa surface et du volume « infini » d'eau au contact.

2.3.2. Désorption de substances dans le milieu marin

La migration de substances depuis les débris de plastiques marins a été étudiée sous différents aspects. (Suhrhoﬀ and Scholz-Böttcher 2016) ont mesuré les pourcentages d'additifs migrants depuis des polymères neufs (PE, PS, PET et PVC) dans l'eau salée selon différentes conditions expérimentales, et ont observé que l'agitation augmentait jusqu'à 190 fois la lixiviation des substances faiblement solubles dans l'eau, alors que la salinité et l'exposition aux UV ne produisaient pas cet effet. Dans une autre approche, (Rani et al. 2015) et (Rani et al. 2017) ont observé qu'à l'exception de deux substances, les concentrations d'antioxydants et d'anti-UV étaient plus faibles dans les débris plastiques prélevés sur les plages que dans les polymères neufs de même nature, indiquant une lixiviation ou une dégradation de ces substances lors de l'utilisation ou du séjour des polymères en milieu marin. Au total, (Suhrhoﬀ and Scholz-Böttcher 2016) estiment que les débris plastiques libèreraient ainsi entre 35 et 917 tonnes d'additifs en mer chaque année.

2.3.3. Ecotoxicité des lixiviats

Plusieurs équipes ont, quant-à-elles, testé l'écotoxicité de l'eau ayant contenu des polymères, sur différents organismes marins ou d'eau douce. (Lithner, Nordensvan, and Dave 2012) ont ainsi mis en évidence que l'écotoxicité aquatique des lixiviats aqueux de polymères variaient avec la nature des matériaux. A l'exception d'un échantillon de PEHD, les lixiviats de PP, d'ABS, de PVC rigide et de PEHD testés présentaient pour *Daphnia magna* une EC50³¹ supérieure à 250 g de plastique immergé/litre d'eau, alors que celles des lixiviats de PVC souple et d'époxy testés étaient comprises entre 2 et 235 g de plastique immergé/litre d'eau. (Bejgarn et al. 2015) ont observé que l'irradiation aux UV des lixiviats aqueux de polymères, modifiait leur écotoxicité vis-à-vis du crustacé marin *Nitocra spinipes*, indiquant une transformation photochimique potentielle des substances lixiviées. Les résultats de tests écotoxicologiques, vis-à-vis des écosystèmes, et toxicologiques, vis-à-vis de la santé humaine effectués sur des lixiviats de plastiques, sont présentés en (Annexe 4, Tableau 34).

³¹ EC50 : Concentration qui produit des effets sur 50% des organismes testés

2.4. Biofouling

Au contact de l'eau, les polymères sont rapidement recouverts de biofilm. Les interactions physiques s'opérant entre le matériau et les micro-organismes lors des premières étapes de colonisation microbienne, puis l'influence de la présence de biofilm sur le devenir et les effets des microplastiques en milieu marin, ont été étudiées par (Rummel et al. 2017). D'après ces auteurs, de nombreux éléments semblent démontrer que la présence de biofilms influence le vieillissement, le transport vertical et les phénomènes d'adsorption/ désorption de contaminants par les microparticules de plastique, en modifiant leurs propriétés physiques.

2.4.1. Formation de biofilms

Les biofilms sont des amas structurés composés de colonies bactériennes ou de divers micro-organismes : algues, bactéries, protozoaires et champignons, s'organisant généralement en symbiose dans une matrice polymérique extracellulaire (EPS)³² qui joue notamment les rôles de fixation à un support et de protection contre les agressions extérieures (Tremblay, Hathroubi, and Jacques 2014), (Donlan 2002), (Rummel et al. 2017). Lorsqu'un matériau est immergé en mer, sa surface se recouvre d'un film dit « de conditionnement » formé par l'adsorption de substances organiques et inorganiques (Loeb and Neihof 1975), (Rummel et al. 2017). La présence de ce film, qui contient des éléments nutritifs (protéines, glycoprotéines et nutriments organiques), contribue à l'adhésion et à la croissance de micro-organismes en surface du matériau ; d'autres mécanismes comme les forces hydrodynamiques, le chimiotactisme ou encore les propriétés physico-chimiques de la surface des micro-organismes et du matériau interviennent aussi lors de cette fixation (Donlan 2002), (Palmer, Flint, and Brooks 2007), (Jouenne 2019). D'après (Jones et al. 2007), (Taylor et al. 1997), le film de conditionnement pourrait déterminer la nature des micro-organismes colonisateurs en modifiant les propriétés de surface des matériaux, et sa nature chimique pourrait jouer un rôle plus décisif dans les processus d'implantation des micro-organismes, que certaines propriétés de surface du substrat initial, comme son hydrophobie ou sa rugosité (Lorite et al. 2011) (Rummel et al. 2017). Par ailleurs, d'après (Pedersen 1990), (Rogers et al. 1994) qui ont observé de plus grandes quantités de bactéries dans les biofilms en cours de formation sur le PE et le PVC que sur l'inox, la libération d'additifs par ces polymères pourrait constituer une source de nutriments pour les micro-organismes (Rummel et al. 2017). Enfin, le suivi de la composition des communautés bactériennes colonisant différents matériaux plastiques (PP, PEHD, PEBD et PVC) immergés

³² EPS : Substances polymériques extracellulaires

en mer, réalisé par (Pinto et al. 2019), a mis en évidence la coexistence de deux profils de communautés microbiennes : 1- le premier commun à tous les plastiques testés 2- et le second, spécifique à chaque type de plastique et dont les colonies sont proportionnellement plus abondantes lors de la première semaine d'incubation qu'aux stades suivants. Bien que les premières étapes de formation d'un biofilm sur les matériaux plastiques soient étudiées depuis plusieurs décennies, (Rummel et al. 2017) soulignent qu'il est difficile de tirer des conclusions générales sur les processus physico-chimiques qui régissent ce phénomène, car ils impliquent une diversité de polymères et de micro-organismes aux propriétés différentes.

2.4.2. Dégradation biotique des polymères

Bien qu'ils soient décrits comme un écran de protection contre les UVs et que les cinétiques de biodégradation des polymères en mer soient plus longues que les dégradations liées à la photo-oxydation (cf. 2.1, Fragmentation), les biofilms pourraient contribuer à la biodégradation des polymères en mer. D'après (Donlan 2002), les modifications de surface subies par les polymères dégradés sous l'effet des UV, comme l'augmentation de leur rugosité et de leur polarité, liée à l'apparition de fonctions carbonyles (A. L. Andrady 2015), (Feldman 2002), favoriseraient l'implantation de biofilms, qui dans certains cas participeraient à la biodégradation des chaînes polymériques qu'ils minéraliseraient en CO₂, H₂O ou CH₄ (A. A. Shah et al. 2008) (Rummel et al. 2017).

2.4.3. Transport vertical des microplastiques

La colonisation des matériaux plastiques par les organismes microbiens semble également influencer leur transport vertical et leur ingestion par le biote marin. En se recouvrant de biofilm, les plastiques flottants deviennent plus denses, coulent doucement puis dérivent au niveau des profondeurs où leur densité est comparable à celle de l'eau salée (Wang et al. 2016). Ce phénomène est réversible, car une fois immergés, en raison de la mortalité des organismes microbiens non adaptés à ce nouvel environnement, le biofilm se décroche de la surface des polymères qui remontent en surface (Ye and Andrady 1991). La sédimentation des microplastiques dans les couches d'eau plus profondes serait majoritairement liée au développement d'agrégats de phytoplancton à leur surface (Long et al. 2015). Les macro-déchets recouverts d'une large variété d'organismes coulent, quant-à-eux, plus profondément dans les fonds marins (Cózar et al. 2014). Selon leur positionnement dans la colonne d'eau, les microparticules de plastiques deviennent successivement disponibles pour le biote des différents habitats marins (cf. : Annexe 4, Figure 38, Figure 39). Par ailleurs, les biofilms

augmenteraient l'attractivité des polymères qu'ils colonisent vis-à-vis des prédateurs et favoriseraient leur ingestion par les organismes marins, en sécrétant des substances similaires à celles de leur alimentation (Vroom et al. 2017) (Reisser et al. 2014).

2.4.4. Interactions avec les phénomènes d'adsorption/ désorption de substances

La présence de biofilm, aurait par ailleurs un effet sur les échanges de substances observés entre les polymères et l'environnement marin. Les biofilms forment à la surface des plastiques une phase organique superficielle composée d'eau, de lipides et de protéines comprise dans l'EPS, la membrane et le cytoplasme des cellules, et qui agit potentiellement à la fois comme une phase de sorption (Flemming 1995) et comme une barrière aux échanges diffusifs de substances chimiques entre le matériau et le milieu aquatique (Rummel et al. 2017). Par ailleurs, certains micro-organismes contenus dans les biofilms auraient la capacité de dégrader deux types de contaminants chimiques : certains additifs migrants depuis les matériaux plastiques (Wen et al. 2015), et certains contaminants organiques hydrophobes environnementaux, dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) (Ghosal et al. 2016), (Rummel et al. 2017). D'après ces derniers auteurs, les interactions bidirectionnelles qui s'exercent entre le matériau et les biofilms pourraient influencer les cinétiques d'adsorption/ désorption de contaminants qui s'opèrent entre les polymères et le milieu marin. Ils soulignent à ce titre que le rôle de l'interface microbienne active devrait davantage être prise en compte, afin de proposer des scénarios plus réalistes lors de l'évaluation des risques que présentent les microplastiques comme source d'émissions et comme moyen de transport de contaminants dans le milieu aquatique.

2.4.5. Concentration et transport de micro-organismes

Pour (Zettler, Mincer, and Amaral-Zettler 2013), les débris de plastique marins constituent un nouvel habitat écologique qu'ils qualifient de « Plastisphère » et de « récifs microbiens » artificiels, capables de déplacer des micro-organismes, dans certains cas pathogènes. La présence de *Vibrio* spp. cultivables, c.-à-d. capables de former une colonie, a ainsi été détectée sur 13 % des particules d'un échantillon de 141 microplastiques prélevés dans les mers du Nord et de la Baltique (Kirstein et al. 2016). Dans cette étude, seules les particules de polyéthylène, de polypropylène et de polystyrène se sont révélées être contaminées par *Vibrio* spp., dont 12 par *Vibrio parahaemolyticus*, vibrion marin potentiellement pathogène pour l'Homme. Par ailleurs, en immergeant des microplastiques issus d'équipements aquacoles (filets de pêche,

mousse et bouées) dans une zone de mariculture, (Sun et al. 2020) ont observé que la similitude du profil des bactéries présentes à la surface des microplastiques avec celui de leur milieu environnant (eau et sédiments) diminuait au cours du temps, se traduisant par une diminution de la diversité des germes et une concentration de bactéries des genres *Vibrio*, *Pseudoalteromonas* et *Alteromonas*. D'après ces auteurs, les microplastiques pourraient ainsi être un vecteur d'enrichissement de *Vibrio* potentiellement pathogènes, et présenter un risque écologique pour l'industrie de la mariculture.

Notons par ailleurs que l'impact potentiellement généré par les microplastiques sur les micro-organismes des biofilms est de deux natures : 1- directe : stress mécanique ou physique potentiellement lié à la présence de particules, 2- indirecte : écotoxicité potentielle des substances émises par les polymères, comme cela l'a été mis en évidence pour le Phtalate de dibutyle (DBP) et le Bisphénol A (BPA) vis-à-vis d'algues (Kuang, Zhao, and Cheng 2003), (Li et al. 2009) (Rummel et al. 2017).

2.5. Contamination des huîtres par les plastiques

Les huîtres sont des mollusques bivalves sessiles, se nourrissant de seston, particules en suspension généralement constituées de matière organique, d'au moins 3 µm (H. J. Moore 1971), qu'elles ingèrent en pompant et filtrant l'eau au niveau de leurs branchies (cf. Annexe 4, Figure 40). Cette circulation d'eau, qu'elles maintiennent constante, assure également les échanges gazeux nécessaires à leur respiration et à l'expulsion de leurs déchets (Marteil 1976). D'après (Newell 1988) les huîtres filtreraient en moyenne quotidiennement 120 L d'eau/ g de poids sec (Ehrich and Harris 2015). Ce taux de filtration évolue au cours de leur cycle biologique (Soletchnik et al. 1997), ainsi qu'en fonction de certains paramètres dont la charge particulaire de l'eau (Soletchnik et al. 1991), sa température ou sa teneur en oxygène (zu Ermgassen et al. 2013). D'après ces auteurs, en ingérant les particules en suspension comestibles et en rejetant les autres sous forme de pseudo-fèces qui se déposent en surface des sédiments, les huîtres participent aux services écologiques fournis par les écosystèmes marins en améliorant la clarté de l'eau.

2.5.1. Filtration des microplastiques

Par ces mécanismes de filtration, les huîtres sont également particulièrement exposées aux microparticules de plastique présentes dans la colonne d'eau. A ce titre, il a été proposé de les utiliser, ainsi que les moules, comme bio-indicateur de la pollution marine par les microplastiques (Avio, Gorbi, and Regoli 2017) (Phuong et al. 2018) (Ward et al. 2019).

Cependant, d'après (Ward et al. 2019), ce choix n'est pas pertinent, car les deux bivalves filtrent les microplastiques de façon sélective. En immergeant un lot d'huîtres *Crassostrea virginica* dans un milieu contenant des microbilles de polystyrène de différents diamètres (19 à 1 000 μm) et des microfibrilles de nylon de différentes longueurs (75 à 1 075 μm), ces auteurs ont en effet observé que les huîtres triaient les microsphères en fonction de leur taille, et qu'elles rejetaient autant de microfibrilles qu'elles en ingéraient, quelle que soit la taille des fibres. Par conséquent, ils en ont conclu que le nombre et le type de microplastiques contenus dans l'intestin des huîtres prélevées dans le milieu naturel, dépendaient des caractéristiques physiques des particules auxquelles elles étaient exposées, et fournissaient une sous-évaluation des concentrations en microplastiques présents dans leur environnement³³. D'après (Huvet et al. 2016), les organismes filtreurs ingèrent en effet préférentiellement les particules, y compris de plastique, comprises entre 2 et 6 μm . A titre d'exemple, en analysant la chair d'huîtres et de petits crabes prélevés dans une lagune contaminée à hauteur de $21,3 \pm 13,1$ microplastiques/ litre d'eau, (Waite, Donnelly, and Walters 2018) ont quantifié la présence d'en moyenne 16,5 microplastiques par huître, soit 3,84 microplastiques/ g de tissu, et d'en moyenne 4,2 microplastiques par crabe, soit 297 microplastiques/ g de tissu. Comme le soulignent (Waite, Donnelly, and Walters 2018), ces valeurs sont très élevées en comparaison avec les niveaux de contamination classiquement observés (cf. 3.3.2, Partie 1).

2.5.2. Devenir des microplastiques ingérés par les huîtres

Les bivalves filtreurs étant dépourvus du matériel enzymatique leur permettant de métaboliser les polymères synthétiques, ne peuvent ni digérer ni absorber les microparticules de plastiques qu'ils ingèrent (A. L. Andrady 2011), (Wright, Thompson, and Galloway 2013), (Scanes, Wood, and Ross 2019). Par conséquent, les microplastiques ingérés par les bivalves filtreurs sont pour partie : 1- excrétés dans leurs fèces, 2- accumulés *transitoirement* dans leur tube digestif notamment au niveau des tubules digestives et des cavités intestinales, 3- transportés dans leur circulation générale *via* l'hémolymphe puis potentiellement transférés dans les tissus et organes irrigués (Browne et al. 2008), (Wright, Thompson, and Galloway 2013). D'après ces auteurs, la présence de microplastiques dans l'hémolymphe persisterait plusieurs semaines après leur ingestion.

Le devenir des microplastiques ingérés par les huîtres a été étudié par plusieurs équipes. En exposant des huîtres *Saccostrea glomerata* à des microbilles de 2 et de 0,5 μm de diamètre,

³³ Dans cette étude, les microparticules ingérées par les huîtres ont été comptabilisées dans l'analyse des fèces excrétées et celle des microparticules rejetées au niveau de leurs branchies dans leurs pseudo-fèces.

(Scanes, Wood, and Ross 2019) ont ainsi mis en évidence le transport d'une partie des microbilles depuis l'intestin vers l'hémolymphe des huîtres. (Van Cauwenberghe and Janssen 2014) ont, quant-à-eux, observé qu'après 3 jours de dépuración, la contamination moyenne d'huîtres *Crassostrea gigas* prélevées dans le milieu naturel était passée de $0,47 \pm 0,16$ particules/ g de poids frais, à $0,35 \pm 0,05$ particules/g de poids frais, indiquant une persistance de la présence de microplastiques non excrétés, dans les tissus des huîtres. Ces auteurs ont également observé que la majorité des particules les plus grandes (25 μm) avait été excrétées, et que les particules présentes dans la chair des huîtres étaient principalement comprises entre 11 et 15 μm et entre 16 et 20 μm .

2.5.3. Effets observés sur les huîtres

Les résultats d'un panel de récents travaux étudiant les effets d'une exposition aux micro et nanoplastiques sont présentés dans le Tableau 4.

| Etape du cycle de développement | Cibles expérimentales | Résultats | Source |
|--------------------------------------|---|---|--------------------------------|
| Gamètes, embryons et larves | Recherche des effets d'une exposition à des MP ³⁴ (billes de 2µm et 500 nm) de polystyrène (PS) et des NP ³⁵ de PS (50 nm) fonctionnalisés ou non par un groupe amine ou carboxyle, sur la fertilisation des gamètes, l'embryogénèse et la métamorphose des larves en naissains. | Aucun effet délétère observé avec les MP. Diminution du taux de fertilisation des gamètes dose-dépendant lors d'une exposition comprise entre 1 et 25 µg/ ml de PS (50 nm). Rendement de larves-D ³⁶ réduits de 9 à 16,9% lors d'une exposition à 10 et 25 µg/ ml de PS (50 nm) : arrêt du développement, malformations du manteau et de la coquille. Effets accentués avec la fonctionnalisation des NP. Aucun effet observé au stade de la métamorphose. | (Tallec et al. 2018) |
| Développement embryo-larvaire | Recherche du devenir des MP et des effets sur le développement et le déplacement des larves-D, suite à une exposition aux stades 1 – embryonnaire (24 h d'exposition), 2 – larve-D (1 h, 3 h ou 5 h d'exposition) à des microbilles de plastiques (diamètre 1 à 5 µm, concentrations de 0,1 – 1 – et 10 mg/l) | Effet d'une exposition des embryons : agglomération de MP dans le manteau et les cils locomoteurs des larves-D, augmentation dose dépendent des arrêts de développement et augmentation significative des malformations partir d'1 mg e MP/l. Effet d'une exposition des larves : Ingestion dose-dépendante des MP observés dans leur appareil digestif, effets non dose dépendants sur leur déplacement. | (Bringer, Cachot, et al. 2020) |
| Larve | Recherche de l'influence de la taille des MP sur les effets générés sur le développement et de le déplacement de larves-D, exposées au stade embryonnaire à des microbilles de PEHD (diamètres 4 à 6, 11 à13 et 20 à 25 µm) durant 24 h. | Les MP de plus petite taille (4 à 6, 11 à13 µm de diamètre) génèrent plus de malformation et L'exposition aux plus grosses particules ne modifie pas la vitesse de déplacement, et quelle que soit la taille des microparticules auxquels sont exposés les embryons, la trajectoire rectiligne des larves-D devient circulaire. | (Bringer, Thomas, et al. 2020) |
| Juvénile | Recherche du devenir des MP et des effets sur la croissance, l'Indice de Condition (IC) ³⁷ , la | Présence de microbilles de PS dans l'intestin et les tubules digestives des huîtres exposées, sans signe histologique | (Thomas et al. 2020) |

³⁴ MP : Microplastiques

³⁵ NP : Nanoplastiques

³⁶ Taux de larve D = Nombre de larves D normales/nombres de larves D malformées ou dont le développement s'est arrêté au stade embryonnaire*100

³⁷ IC= Masse sèche de la chair d'huître*100/masse sèche de la coquille d'huître

| | | | |
|---------------|--|--|----------------------|
| | stabilité de la membrane lysosomale ³⁸ et la mortalité des huîtres juvéniles exposées à différentes concentrations de microbilles de PS (10 ⁴ , 10 ⁵ , 10 ⁶) durant 80 jours. | d'inflammation cellulaire. Effet néfaste sur la stabilité de la membrane lysosomale observé avec les doses les plus élevées de MP. Absence d'effet sur la croissance (taille coquille et masse de chair) des huîtres juvéniles, mais IC moyen du groupe d'huîtres le plus exposées inférieur à celui des autres groupes indiquant une augmentation de la mortalité des huîtres juvéniles exposées de façon chronique à la dose la plus élevée de MP. | |
| Adulte | Suivi des effets sur le bilan énergétique individuel (ingestion de MP, fréquence respiratoire, rendement d'assimilation de matière organique) et la reproduction de l'huître, suite à une exposition de 2 mois à des microbilles de PS (diamètre 6 et 10 µm à 0,25, 2,5 et 25 µg/l). | Diminution significative du rendement d'assimilation de matière organique des huîtres testées et plus largement de leur bilan énergétique, avec une répercussion négative sur leur reproduction. | (Gardon et al. 2018) |
| Adulte | Recherche de l'accumulation et des effets d'une exposition de 21 jours à différentes concentrations (10 et 1 000 µg/l) de microplastiques de PE et de PET de formes irrégulières et de tailles (PE : 36,72 ± 2,4 µm, PET : 31,11 µm ± 14,36 µm) sur l'activité des enzymes métaboliques, et l'intégrité des tissus biologiques. | MP de PE et de PET détectés dans les branchies et les glandes digestives pour les 2 concentrations testées. Inhibition du métabolisme lipidique et activation des activités enzymatiques du métabolisme énergétique. Altérations histologiques observées. Réponse de biomarqueurs indiquant une augmentation dose dépendante de la toxicité des MP testées et une toxicité des MP PET supérieure à celle des MP PE. | (Teng et al. 2021) |
| Adulte | Recherche des effets toxiques potentiels d'une exposition de 10 jours à différentes concentrations (0,008, 10, 100 µg/l) de MP (< 400 µm) de PP et de PE, de formes irrégulières, suivie d'une dépuration de 10 jours, <i>via</i> l'étude d'un panel de biomarqueurs de l'huître : indice de condition, taux de clairance, histologie, stress oxydatif, réponse immunitaire et génotoxicité. | Aucune accumulation observée dans les tissus, présence de MP détectée dans les dépôts biologiques (fèces), confirmant l'ingestion des MP par les huîtres. Pas de modification significative des biomarqueurs mesurés entre les témoins et les différentes conditions d'expositions testées. Nécessité de poursuivre ces travaux par la recherche d'effets chroniques potentiels. | (Revel et al. 2020) |

Tableau 4 : Exemples d'effets générés par les polymères expérimentalement sur des huîtres

³⁸ Biomarqueur des réponses immunotoxiques

(Huvet et al. 2016) soulignent que les nanoplastiques, comme la majorité des nanomatériaux manufacturés, sont des contaminants émergents dont les concentrations et le comportement (ex : agglomération des particules) dans le milieu naturel sont inconnus. Ils précisent également que les tests réalisés avec des concentrations de contaminants élevées sont utiles pour identifier les risques potentiels ou aider à définir des biomarqueurs, mais qu'il est nécessaire de recréer des conditions expérimentales proches des conditions d'exposition environnementales, pour obtenir des résultats représentatifs du milieu marin (Lenz, Enders, and Nielsen 2016). Ces conditions d'exposition concernent tant la concentration que la composition chimique, la taille et la forme des particules auxquelles les organismes sont exposés : les débris de plastiques marins plus rugueux que les billes fréquemment utilisées expérimentalement, ont potentiellement un impact biologique supérieur sur les organismes (Mazurais et al. 2015) (Huvet et al. 2016).

L'écotoxicité des matériaux polymères sur les huîtres peut être étudiée à partir de tests menés individuellement sur les additifs qui les composent ou à partir d'un lixiviat de matériau (cf. 2.3.3). Cette seconde solution est la plus pertinente (Gunaalan, Fabbri, and Capolupo 2020), (Groh et al. 2019), car elle permet d'étudier les effets du mélange complexe de substances présentes dans les matériaux plastiques (Zimmermann et al. 2019). (Luo et al. 2017) ont par exemple observé qu'une exposition au BPA, à raison de 2 mg/ L pendant 16 jours, entraînait une bioaccumulation de la substance, 160 fois supérieure à celle des témoins, dans les gonades mâles et femelles des huîtres, réduisant le développement des gonades mâles et accélérant celui des gonades femelles. (Gardon et al. 2020) ont, quant-à-eux, étudié les effets d'une exposition à des lixiviats de matériaux plastiques ostréicoles³⁹, neufs et usagés, sur le développement embryon-larvaire d'huîtres perlières *Pinctada margaritifera*. L'analyse de la composition chimique de ces lixiviats a révélé la présence d'additifs : phtalates, en concentrations supérieures dans les lixiviats de plastiques neufs (6,7 et 9,1 µg/ L) par rapport aux usagés (0,4 et 0,5 µg/ L), et dans une moindre mesure, celle de contaminants environnementaux. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'apparition d'effets négatifs non létaux sur le développement embryonnaire des huîtres ainsi qu'une augmentation de leur mortalité. La toxicité des lixiviats de plastiques neufs serait principalement liée aux additifs plastiques, et celle des plastiques usagés aux contaminants environnementaux adsorbés sur les matériaux. Les auteurs de cette étude concluent que les équipements ostréicoles utilisés pour la production perlière libèrent

³⁹ Collecteurs de naissains en PP et cordes synthétiques en PE

d'importantes quantités de substances en mer, dont les effets potentiels sur le développement des huîtres perlières devraient être étudiés *in situ*.

2.6. Exposition et effets potentiels sur les consommateurs d'huîtres

En Europe, le niveau d'exposition aux microplastiques associé à la consommation de produits de la mer est estimé à 11 000 particules de plastique/ personne/ an (Wright and Kelly 2017) (Prata et al. 2020), (Mercogliano et al. 2020) (GESAMP 2015) (cf. Partie 1 : 2.2.3). Par ailleurs, l'ingestion de microplastiques pourrait potentiellement générer des effets négatifs sur la santé humaine, *via* : 1 - la toxicité physique potentielle des particules, 2 - la toxicité chimique potentielle des mélanges complexes de substances qu'elles contiennent (Vethaak and Leslie 2016).

2.6.1. Toxicité physique potentielle

Malgré le peu de connaissances sur les interactions s'opérant entre les microparticules de plastique et les cellules ou tissus humains, des études montrent que les particules les plus fines auraient la capacité de traverser les membranes cellulaires, la barrière hémato-encéphalique et le placenta humain, et de générer des effets négatifs, comme un stress oxydant (Vethaak and Leslie 2016) (GESAMP 2015), (Galloway 2015). Par ailleurs, l'incapacité du système immunitaire à éliminer ces particules synthétiques pourrait générer des inflammations chroniques locales augmentant le risque de néoplasie (Prata et al. 2020). Enfin, d'après (Lehner et al. 2019) les connaissances sur les risques que présentent les nanoplastiques environnementaux sur la santé humaine, devraient être approfondis en étudiant notamment : 1 - leur incidence, leur devenir et leurs effets dans le milieu aquatique, 2 - les niveaux d'exposition liés à la consommation de produits de la mer, puis le devenir et les effets sur la santé humaine des nanoplastiques ingérés.

2.6.2. Toxicité chimique potentielle

Le caractère toxique des composants de nombreux matériaux plastiques de grande consommation a été mis en évidence par des tests *in vitro* (Zimmermann et al. 2019). Cependant, d'après (Smith et al. 2018), l'ingestion de microplastiques *via* la consommation de produits de la mer, contribuerait très faiblement à l'exposition de la population par voie alimentaire aux additifs plastiques contenus dans ces matériaux et aux contaminants environnementaux adsorbés à leur surface.

2.7. Formulation de l'hypothèse 1

Le principal objectif des travaux de recherche présentés, ci-après, est de maîtriser 1 - l'innocuité, 2 - la durabilité et 3 - la recyclabilité des matériaux polymères utilisés dans la fabrication des équipements ostréicoles.

Lors de leur utilisation, les équipements ostréicoles en plastique sont immergés en mer au contact des huîtres en culture, durant la totalité de leur croissance. Comme le démontre l'étude des connaissances scientifiques sur les interactions s'opérant entre le milieu marin et les polymères présents en mer, de nombreux éléments influencent le devenir et les effets potentiels de ces matériaux, *via* des mécanismes complexes et spécifiques à l'environnement marin.

L'étude de ces interactions fournit des informations portant notamment sur : 1 - la nature des éléments interagissant avec les polymères (ex : exposition UV ...), 2 - la nature des modifications subies par les matériaux (ex : fragmentation...) et 3 - la nature des effets affectant potentiellement les huîtres (ex : répercussion négative sur leur reproduction...) et leurs consommateurs. Le traitement de ces informations doit permettre 1 - d'établir des scénarios décrivant le devenir des polymères ostréicoles et de leurs constituants à deux niveaux : à l'intérieur (ex : dégradation, migration...) et à l'extérieur des matériaux (ex : désorption, transfert dans les différents milieux au contact...), 2 - puis d'estimer des niveaux d'exposition 3 - et de décrire les effets potentiels sur les huîtres et leurs consommateurs. Associés à des données toxicologiques et éco-toxicologiques, ces scénarios doivent *in fine* permettre 1 - d'évaluer les risques sanitaires et environnementaux potentiels, ainsi que les pertes potentielles de l'intégrité des matériaux, 2 - d'identifier les causes sur lesquelles il faudrait agir pour maîtriser l'innocuité et la durabilité des plastiques lors de leur utilisation en ostréiculture.

La première information fournie par cette analyse, est que la photo-oxydation des polymères joue un rôle clef dans l'initiation de plusieurs phénomènes présentant une influence sur l'innocuité sanitaire et environnementale et sur la durabilité des matériaux plastiques, au travers des mécanismes suivants : 1 – Fragmentation de surface libérant des micro et nanoplastiques, 2 - Vieillissement de surface entraînant une modification des phénomènes d'adsorption de contaminants environnementaux. 3 - Oxydation et cassure des chaînes polymériques de surface générant une perte d'intégrité physique des matériaux et facilitant l'implantation de biofilms, qui participent potentiellement à leur biodégradation. Sachant que de nombreuses solutions de stabilisation ont été développées pour prévenir et/ou ralentir la photo-oxydation des matériaux

polymères (Richaud and Verdu 2012), l'une des solutions visant à maîtriser l'innocuité et la durabilité des équipements ostréicoles en plastiques pourrait reposer sur le choix du matériau et de sa formulation.

Hypothèse 1 :

L'innocuité et la durabilité des équipements ostréicoles en plastique seront pour partie maîtrisées au travers du choix du matériau et de sa formulation, piloté par l'usage du matériau, c.-à-d. : guidé par l'analyse 1 – des interactions s'opérant entre les polymères et le milieu marin 2 - et de leur influence sur le devenir et les effets potentiels de ces matériaux sur les huîtres et leurs consommateurs.

3. Hypothèse 2

L'analyse réalisée ci-après présente les forces et les faiblesses des principales méthodes et outils d'évaluation et d'aide à la décision dont l'utilisation pourrait permettre d'évaluer et de maîtriser 1- l'innocuité, 2- la recyclabilité 3- la durabilité de matériaux polymères s'inscrivant dans une économie circulaire et utilisés en ostréiculture.

Son objectif est de déterminer dans quelles mesures les outils existants permettent de répondre à la question de recherche et, le cas échéant, quel(s) type(s) d'adaptation et de développement il serait nécessaire de réaliser.

3.1. Définition des besoins méthodologiques

Les besoins méthodologiques visant à répondre aux objectifs des présents travaux sont exposés dans le Tableau 5.

Les principaux outils d'aide à la décision et méthodes identifiés dans la littérature technique et scientifique comme pouvant répondre, même partiellement, à la question de recherche, sont présentés ci-dessous, puis analysés au regard des besoins méthodologiques identifiés (cf. Tableau 5).

| OBJECTIFS | BESOINS | | |
|---|--|---|--|
| | Cadre méthodologique | Outils et méthodes | Domaines spécifiques |
| 1 - Maîtriser l'innocuité sanitaire et environnementale du matériau polymère vis-à-vis des huîtres et de leurs consommateurs | Gestion des risques : sanitaires et environnementaux | Analyse et maîtrise du risque sanitaire et environnemental | Matériaux polymères Milieu marin Ostréiculture Denrées alimentaires Toxicologie humaine Ecotoxicologie marine |
| 2 - Maîtriser la durabilité du matériau polymère utilisé en ostréiculture | Conception et formulation | Mesure et maîtrise du maintien de l'intégrité physique et des performances techniques du matériau lors de son utilisation | Vieillessement et stabilisation des matériaux polymères |
| 3 - Maîtriser la recyclabilité du matériau polymère utilisé en ostréiculture | Économie circulaire | Évaluation de la faisabilité technico-économique | Matériaux polymères Filières de recyclage matière |
| 4 - Éviter les transferts d'impacts entre étapes du cycle de vie | Ecoconception | Analyse et maîtrise des risques sanitaires et environnementaux sur l'ensemble du cycle de vie du produit/matériau étudié | Impacts sanitaires et environnementaux potentiels |

Tableau 5 : Identification des besoins méthodologiques des travaux de recherche

3.2. Maîtrise de l'innocuité sanitaire et environnementale

De nombreuses méthodes et outils d'aides à la décision ont été développés en vue de prévenir les risques sanitaires et environnementaux des produits, y compris les articles contenant du plastique et les denrées alimentaires. Notons qu'ici, la notion de « risque » correspond à celle du « risque chronique » (INERIS n.d.) lié à une situation en fonctionnement normal (Grammont et al. 2013) c.-à-d. à une utilisation des plastiques ostréicoles en conditions normales, en opposition avec la notion de « risque accidentel » qui repose sur la probabilité d'apparition de phénomènes accidentels (INERIS n.d.).

3.2.1. Définitions

Le risque se définit comme la probabilité qu'un danger se produise (GESAMP 2016), le danger étant la capacité que présente un agent (ex : substance chimique) à générer potentiellement un effet néfaste sur les organismes qui y sont exposés (Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals and International Program on Chemical Safety 2004), (Grammont et al. 2013) (cf. Annexe 5, Figure 41). Dans le cadre de ces travaux, le danger peut porter atteinte : 1 – à la santé humaine ; 2 – aux écosystèmes ; 3 – aux équilibres environnementaux.

Dans le premier cas, la toxicité d'un agent (substance ou particule) traduit le danger qu'il présente potentiellement vis-à-vis de la santé des individus qui y sont exposés. Plusieurs modes d'exposition : aiguë, subchronique et chronique⁴⁰, et plusieurs voies : inhalation, ingestion et contact cutané (cf. Annexe 5, Figure 42), sont pris en compte dans la détermination de la toxicité des agents dont la description est présentée en Annexe 5 (cf. Tableau 35). L'écotoxicité d'un agent représente, quant-à-elle, les effets potentiellement néfastes générés sur les organismes des écosystèmes terrestre, aquatique (eau douce) et marin, qui y sont exposés. L'écotoxicité aquatique d'une substance est ainsi généralement évaluée à partir de tests écotoxicologiques réalisés sur *Daphnia magna* (ISO 2000). Enfin, les impacts environnementaux potentiels, tels que le changement climatique, traduisent le danger que présente potentiellement un agent vis-à-vis du compartiment environnemental qui y est exposé.

⁴⁰ Exposition aiguë : de quelques secondes à quelques jours ; Exposition subchronique : de quelques jours à quelques années ; Exposition subchronique de quelques années à la vie entière (INERIS 2003), (Grammont et al. 2013)

3.2.2. Méthode de gestion du risque

La norme internationale NF ISO 31000 :2018 (ISO 2018) définit les lignes directrices du management du risque. Les principes, le cadre organisationnel et le processus de management du risque qu'elle propose, sont présentés en Annexe 5 (cf. Figure 43). L'approche générique de cette norme peut être adaptée à tout organisme et à tout contexte. A ce titre, (Fletcher 2015) a récemment mis à jour une méthode d'évaluation qualitative des risques, utilisée depuis plusieurs décennies pour la gestion des activités de pêches, afin d'assurer sa conformité vis-à-vis de la norme (ISO 2018), et d'étendre son périmètre aux risques écologiques, économiques, sociaux et de gouvernance.

3.2.2.1. Gestion du risque lié aux microplastiques marins sur l'aquaculture

Le (GESAMP 2016) a suivi le processus de gestion du risque décrit par (Fletcher 2015) (cf. Annexe 5, Figure 44) pour 1 - évaluer le niveau du risque résultant de la présence de microparticules de plastiques dans les eaux marines côtières sur l'aquaculture, 2 – en déduire s'il est nécessaire de mettre en place des actions correctives ou préventives, 3 - identifier, le cas échéant, quel type de mesures permettraient d'abaisser le risque à un niveau acceptable.

Pour cela il a analysé le contexte dans lequel s'inscrit le risque, en consultant l'ensemble des parties prenantes concernées, puis a apprécié le risque conformément aux trois étapes de la norme : 1 – identification et description de l'ensemble des dangers potentiels, 2 – analyse : hiérarchisation des dangers en fonction de leur gravité et estimation de la probabilité de leur survenue, 3 - évaluation du niveau de chaque risque identifié, puis fixation de cibles permettant de déterminer si le risque se situe à un niveau acceptable ou non à partir de matrices d'évaluation du risque.

Les dangers liés aux microplastiques marins sont de nature chimique, physique et biologique, et leur impact potentiel sur les écosystèmes varie en fonction des espèces exposées et de paramètres spatio-temporels (GESAMP 2016). L'évaluation réalisée par le (GESAMP 2016) se focalise sur le risque résultant d'une contamination chimique potentielle du biote marin *via* l'ingestion de microparticules de plastique. Elle repose sur les différents niveaux de risque identifiés sur : 1 - Les espèces cibles (effets potentiels), 2 - La sécurité alimentaire, 3 - La sécurité sanitaire des produits de la mer, 4 - Le maintien des écosystèmes et des réseaux trophiques, 5 - Le choix des consommateurs. L'ensemble du processus de gestion du risque appliqué par le (GESAMP 2016) pour gérer le risque résultant de l'ingestion de microplastiques par les bivalves en culture est présenté en Annexe 5 (cf. Figure 45). Le (GESAMP 2016) souligne que le manque d'informations quantitatives concernant les impacts chimiques et

physiques des microplastiques sur les organismes marins, rend difficile la détermination du niveau de risque associé à une charge particulière de microplastiques, et qu'à ce jour, aucune donnée indique que les additifs chimiques contenus dans les microplastiques marins ingérés par les organismes marins, présentent un risque pour la santé des consommateurs de produits de la mer : l'estimation du niveau de contamination qu'ils génèrent potentiellement étant inférieure aux limites acceptables définies par le *Codex Alimentarius* (FAO and OMS 2020). Le risque cependant soulevé est celui que les consommateurs se détournent des produits de la mer.

3.2.3. Réglementation de l'utilisation des substances

La réglementation européenne comprend un ensemble de textes visant à améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement vis-à-vis des substances chimiques (cf. PARTIE 1, 1.3.1.2). L'élaboration de ces textes repose sur la réalisation d'analyses du risque chimique effectuées par les autorités compétentes (cf. Liste positive de substances du Règlement PCDA⁴¹, (JOUE 2011b)), et par les producteurs de substances eux-mêmes, tenus d'évaluer les risques vis-à-vis de la santé humaine et des écosystèmes, inhérents au cycle de vie des substances chimiques qu'ils produisent, dans les usages pour lesquels elles sont destinées (cf. Déclarations du Règlement REACH⁴² (JOUE 2006)). Le dispositif REACH a récemment évolué, conformément à la directive cadre sur les déchets (JOUE 2018), avec la mise en place de la base de donnée SCIP⁴³. Cette dernière recense les articles distribués en Europe, contenant une teneur supérieure ou égale à 0,1 % m/m de SVHC⁴⁴, avec pour objectif d'informer les utilisateurs de ces produits et les acteurs en charge de leur fin de vie (ECHA 2021).

3.2.3.1. Evaluation de l'exposition aux additifs plastiques

Dans ce cadre, l'ECHA⁴⁵ a récemment publié un guide à l'attention des producteurs d'additifs plastiques (ECHA 2020b). Celui-ci détaille la nature des informations permettant d'établir des scénarios d'émissions tout au long du cycle de vie des additifs plastiques (ex : nature et fonction de l'additif, taux d'addition, dégradations et réactions potentielles, ...), et propose des méthodes et outils permettant d'évaluer l'exposition environnementale et humaine, par voies cutanée, orale et respiratoire, liée à ces émissions. Ces outils et méthodes reposent sur la modélisation des trois étapes suivantes : 1 - diffusion des substances au travers des polymères, 2 - transfert

⁴¹ PCDA : Matériaux plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

⁴² REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals.

⁴³ SCIP : Substances of Concern In articles as such or in complex objects (Products) : <https://echa.europa.eu/fr>

⁴⁴ SVHC : Substance extrêmement préoccupante incluse dans la liste des substances candidates : <https://echa.europa.eu/fr>

⁴⁵ ECHA : European CHemicals Agency - <https://echa.europa.eu/fr>

dans le milieu au contact (peau, eau/salive, air), 3 - vitesse de déplacement dans le milieu (ECHA 2019a). L'ECHA précise que les préconisations de ce guide ne couvrent pas l'exposition aux additifs plastiques liées aux microplastiques potentiellement émis lors de l'utilisation des articles contenant du plastique, ni aux expositions professionnelles potentiellement liées aux étapes du cycle de vie des additifs suivantes : 1 – Compoundage des matériaux plastiques et production des articles en plastique, 2 – Installation et maintenance de ces produits, 3 – Procédés de démantèlement et de traitement inhérents à leur fin de vie, où les niveaux d'exposition sont liés à d'autres facteurs qu'aux phénomènes de diffusion et de transfert traités dans le document. Notons que l'OCDE⁴⁶ a développé des facteurs d'émission d'additifs et de charges, correspondant à chaque étape de leur cycle de vie, y compris leurs manipulation et compoundage, et le traitement en fin de vie des polymères qui les contiennent (OECD 2019) (OECD 2009b).

3.2.4. Analyse des dangers et des points critiques pour leur maîtrise - HACCP

Développée pour l'industrie chimique américaine à la fin des années soixante-dix, la méthode d'Analyse des dangers et des points critiques pour leur maîtrise (HACCP⁴⁷) est aujourd'hui inscrite dans le *Codex Alimentarius* (FAO and OMS 2020) et est obligatoire pour les entreprises du secteurs agro-alimentaire (Federighi 2015). Son objectif est de garantir la sécurité sanitaire des denrées alimentaires *via* la mise en œuvre d'une approche systématique et préventive, visant à maîtriser les dangers d'origine biologique, chimique et physique (FAO 2001). Sa mise en œuvre repose sur les 7 principes détaillés dans la Figure 3 :

⁴⁶ OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques

⁴⁷ HACCP : Hazard Analysis Critical Control Points

Etapes de la démarche HACCP

5 étapes préliminaires de collecte des données

7 principes de l'HACCP

1- Analyse des dangers

2- Identification des Points critiques pour la maîtrise (CCP)

3- Fixation de limites critiques

4- Mise en place d'un système de surveillance

5- Identification d'actions correctives

6- Mise en place de procédure de vérification

7- Mise en place d'un système de documentation

Périmètre : Site de production

1 - Identification des dangers significatifs auxquels est potentiellement exposé le produit alimentaire étudié lors de sa fabrication, et évaluation des risques associés en fonction de la gravité des dangers et de leur fréquence d'apparition. **2 – Détermination des causes de chaque danger**, via l'utilisation d'un diagramme cause/effet, se concentrant sur les 5 éléments suivants : a - Matière première entrant dans la fabrication du produit, b – Main d'œuvre. c – Matériel utilisé, d – Méthode de production suivie. e - Milieu environnant. **3 - Identification des mesures de maîtrise des dangers** : actions préventives ou curatives.

Identification des **CCP** : c.-à-d. des **étapes où la mise en œuvre d'actions de maîtrise**, permettra de **prévenir, d'éliminer ou d'amener à un niveau acceptable**, les **dangers sanitaires potentiels** précédemment identifiés. (AFNOR 2008). Mise en œuvre de mesures de maîtrise au niveau des CCP et vérification de leur efficacité.

Détermination de cibles quantifiables permettant de maîtriser les CCP. Ex : fixation d'un couple temps/température, permettant d'éliminer le danger microbiologique lors du CCP : cuisson du produit

Permettant de **vérifier que chaque CCP** est maintenu à un **niveau acceptable** et donc **maîtrisé**

Devant être mises en place lorsqu'un CCP n'est plus maîtrisé

Prouvant l'**efficacité du système** de maîtrise mis en place

Décrivant la procédure à mettre en œuvre ainsi que les **enregistrements** prouvant la maîtrise du système

Figure 3 : Etapes de mise en œuvre de la démarche HACCP. D'après (Federighi 2015) et (AFNOR 2008)

3.2.5. Analyse du Cycle de Vie - ACV

3.2.5.1. Méthode d'évaluation environnementale systémique et multicritère

L'Analyse du Cycle de Vie (ACV) est une méthode normée par le système international de normalisation ISO (ISO 2006a), (ISO 2006b), permettant d'évaluer les impacts environnementaux potentiellement générés par les produits (biens ou services), tout au long de leur cycle de vie, sur la base de leur fonction d'usage. L'ACV est une méthode systémique, car elle prend en compte l'ensemble du cycle de vie des produits depuis l'extraction de leurs matières premières, jusqu'à leur fin de vie ou leur entrée dans un second cycle de vie, (cf. Annexe 5, Figure 46), et multicritère car elle permet d'évaluer simultanément plusieurs catégories d'impacts (Annexe 5, Figure 47). L'ACV est notamment utilisée à des fins d'affichage d'empreinte environnementale produit (JOUE 2013), et comme outil d'aide à la décision permettant d'inclure les performances environnementales dans les critères de choix de conception, lors de l'écoconception de produits.

L'analyse du cycle de vie se déroule en plusieurs étapes (cf. Annexe 5, Figure 48) : 1- Définition des objectifs pour lesquels l'étude est menée ; 2 - Définition du système à analyser et de ses frontières (cf. Annexe 5, Figure 49). 3 - Réalisation de l'Inventaire du Cycle de Vie (ICV), c'est-à-dire du recensement de l'ensemble des substances prélevées et émises dans les différents compartiments de l'environnement par le système étudié, tout au long de son cycle de vie, 4 - Evaluation des impacts environnementaux potentiellement liés à ces flux de substances échangés entre le milieu naturel et la technosphère, 5 - Interprétation des résultats permettant notamment d'identifier les enjeux environnementaux significatifs du système étudié au regard des objectifs de l'étude (Jolliet et al. 2017).

3.2.5.2. Evaluations d'impacts potentiels et modèles de caractérisation

✱ Principe

L'une des étapes clefs de l'ACV est l'analyse de l'inventaire du cycle de vie (AICV). Celle-ci fait appel à l'utilisation de méthodologies d'évaluation d'impacts qui traduisent les extractions et émissions de substances en scores d'impacts environnementaux potentiels, par l'intermédiaire de facteurs de caractérisation (Hauschild and Huijbregts 2015) (Mark A. J. Huijbregts et al. 2017). L'AICV se déroule en deux étapes : 1 - Classification des extractions et émissions de substances contribuant à une même catégorie d'impact (ex : classification des émissions atmosphériques de CO₂, CH₄... contribuant au changement climatique) ; 2 – Caractérisation : Evaluation du score d'impact potentiellement généré par les substances

ainsi classifiées, en multipliant la masse de chacune par un facteur de caractérisation, exprimant le niveau de contribution de chaque substance proportionnellement à celui d'une substance prise comme référence pour la catégorie d'impact étudiée (ex : CO₂ substance de référence pour le changement climatique, score d'impact exprimé en kg de CO₂ équivalent) (Jolliet et al. 2017).

*** Évaluation de l'écotoxicité marine des substances**

Bien que l'ACV soit multicritère, peu de modèles de caractérisation permettent d'évaluer les impacts générés par les activités humaines sur le milieu marin (Woods et al. 2016). La méthodologie d'évaluation d'impacts ReCiPe2016 (M.A.J. Huijbregts et al. 2016) propose néanmoins d'évaluer l'écotoxicité marine potentielle des systèmes étudiés en ACV. Cette évaluation repose sur l'utilisation du modèle USES-LCA 2.0⁴⁸ développé par (van Zelm, Huijbregts, and van de Meent 2009) (cf. Annexe 5, Figure 50), à partir du modèle EUSES⁴⁹. Ce modèle de caractérisation permet d'évaluer l'écotoxicité marine potentiellement liée à l'émission d'une substance, en combinant trois facteurs : 1 - Le facteur de devenir environnemental, qui exprime les modifications de concentrations de la substance dans le milieu marin, suite à son émission dans l'un des dix compartiments environnementaux spécifiés dans le modèle USES-LCA 2.0 (van Zelm, Huijbregts, and van de Meent 2009). Ce facteur est déterminé à partir de scénarios modélisant le devenir environnemental et la distribution (transferts, accumulation...) de la substance dans les différents compartiments environnementaux qu'elle traverse ; 2 – Le facteur d'exposition, qui exprime l'augmentation du niveau d'exposition des organismes marins à la substance, consécutivement à la modification de sa concentration dans le milieu marin ; 3 - Le facteur d'effet, qui exprime, quant-à-lui, l'écotoxicité de la substance vis-à-vis des organismes marins, proportionnellement à celle du 1-4 dichlorobenzène pris comme référence (M.A.J. Huijbregts et al. 2016) (cf. Annexe 5, Figure 53, Équation 6, Tableau 36).

*** Évaluation de l'impact des plastiques en mer**

Les méthodologies d'évaluation actuellement utilisées en analyse du cycle de vie, ne permettent pas d'évaluer les impacts générés par la présence de débris de plastiques en mer sur le milieu marin (Woods et al. 2016). Pour combler cette lacune, la communauté scientifique a été sollicitée lors de la déclaration de Medellin pour notamment développer de nouveaux facteurs de caractérisation permettant d'ajouter cette nouvelle catégorie d'impact aux méthodologies

⁴⁸ USES-LCA 2.0 : Uniform System for the Evaluation of Substances adapted for LCA

⁴⁹ EUSES : European Union System for the Evaluation of Substances. « Outil européen de référence qui permet aux entreprises, aux autorités et aux chercheurs de préparer leurs évaluations de l'exposition environnementale au titre du règlement sur les produits biocides et du règlement REACH ». Source : <https://echa.europa.eu/>

d'évaluation existantes (Sonnemann and Valdivia 2017). (Woods, Rødder, and Verones 2019) ont ainsi développé un facteur d'effets visant à quantifier l'impact lié à l'enchevêtrement des espèces marines dans les macro-déchets de plastique, puis le dommage subi par les écosystèmes marins consécutivement à cet impact (cf. Annexe 5, Figure 54).

(Saling et al. 2020) ont, quant-à-eux, développé un nouveau modèle de caractérisation pour évaluer l'impact sur le milieu marin, des microparticules issues de la fragmentation des déchets d'emballages en plastique. Suite à l'analyse des données scientifiques disponibles sur les différents effets potentiels des microplastiques en mer (cf. Annexe 5, Figure 55), ils ont fait le choix d'évaluer l'écotoxicité potentiellement liée à l'ingestion de microplastiques secondaires par les organismes marins. L'équation du modèle développé comprend les trois aspects environnementaux qu'ils ont identifiés comme étant les plus pertinents pour cette catégorie d'impact. Les deux premiers visent à estimer le niveau d'exposition des organismes marins aux microparticules issues de la fragmentation des déchets plastiques flottants, le troisième vise, quant-à-lui, à quantifier l'écotoxicité de ces microplastiques sur les organismes marins. Ces trois éléments sont respectivement les suivants : 1 - Le taux de fragmentation du matériau, c'est-à-dire le nombre de particules produites par unité de masse de polymère entrant dans le milieu marin au cours d'une période donnée. Pour le déterminer, les auteurs ont fait l'hypothèse que les pertes de masse observées sur les polymères flottants, correspondaient à celle des microplastiques formés par fragmentation. 2 - Le facteur de temps, correspondant au nombre d'années où les particules ainsi formées persistent dans l'environnement, avant d'être dégradées en dioxyde de carbone, en eau ou en biomasse. Peu de données sont disponibles sur le sujet. 3 - Le facteur d'effet, qui représente l'écotoxicité potentielle des microplastiques sur les organismes marins, en fonction de leur forme, et qui a été déterminé à partir des CE50⁵⁰ et CL50⁵¹ mesurées sur des daphnies (*Daphnia magna* et *Ceriodaphnia dubia*) mis au contact de microplastiques par (Ogonowski et al. 2016) et (Ziajahromi et al. 2017) (cf. Annexe 5, Tableau 37). Bien que (Saling et al. 2020) aient testé leur modèle sur deux matériaux, ils soulignent le manque de données relatives aux cinétiques de fragmentation et de dégradation des polymères, et le besoin de mener de nouvelles expérimentations permettant de comprendre et de modéliser ces phénomènes, tels qu'ils se produisent dans le milieu naturel. Ils précisent en effet que leur modélisation actuelle constitue une première approche, ignorant par exemple les effets du biofouling, et ceux du déplacement des microplastiques entre les différents compartiments

⁵⁰ CE50 : Concentration efficace médiane : concentration de microplastiques induisant le niveau de réponse médian des daphnies testées

⁵¹ CL50 : Concentration létale 50 : concentration de microplastiques générant la mort de 50% des daphnies testées

marins : plage, eaux de surfaces, fonds marins..., sur leurs taux de fragmentation et de dégradation. Parallèlement à ces travaux, le projet MarILCA⁵² (2019-2025) (cf. Annexe 5, Figure 57), approuvé par l'initiative Cycle de Vie⁵³ de l'UNEP⁵⁴ et par le FSLCI⁵⁵, développe un cadre et des méthodes harmonisés et consensuels, pour évaluer les impacts potentiels des déchets de plastiques marins en ACV (marilca.org n.d.). Les premiers travaux publiés portent sur la prise en compte des émissions de plastiques dans l'analyse de l'inventaire du cycle de vie (AICV) (Maga et al. 2020).

*** Evaluation de l'empreinte environnementale des plastiques**

L'IUCN⁵⁶ a récemment publié un benchmark des différentes méthodologies disponibles ou en développement, pour évaluer l'empreinte environnementale des plastiques (Boucher et al. 2019). La principale conclusion de cette étude est que les méthodologies permettant de comptabiliser les quantités de macro et de microparticules libérées dans les océans lors du(es) cycle(s) de vie des polymères, puis d'évaluer les impacts potentiellement générés par ces émissions sur la santé humaine et les écosystèmes, font actuellement défaut. L'une des principales raisons identifiées est le manque de données scientifiques permettant de définir des facteurs de caractérisation, et notamment de modéliser le devenir des matériaux dans l'environnement : temps de séjour, biodégradabilité... en fonction de la nature des polymères. Les auteurs soulignent que même si les projets d'approches, reposant sur l'inventaire des fuites de macro et de microplastiques dans l'environnement, devraient prochainement permettre le développement d'une empreinte plastique générique, de nombreuses difficultés devront être surmontées pour qu'elles permettent de guider les choix d'écoconception de façon spécifique. Notons que certaines, dont (Peano et al. 2020), proposent une méthode pour réaliser l'inventaire de fuites environnementales de plastiques, d'autres évaluent les matériaux en fonction de la toxicité des substances qu'ils contiennent (Rossi and Blake 2014) (Boucher et al. 2019)

*** Evaluation de la toxicité humaine des substances**

Développé sur la base d'un consensus scientifique et approuvé par l'UNEP/SETAC⁵⁷ Life Cycle Initiative, USEtox est un modèle de caractérisation permettant d'évaluer la toxicité humaine et l'écotoxicité aquatique des émissions de substances d'un inventaire du cycle de vie (USEtox® 2021). Le modèle de caractérisation UseTox (Fantke et al. 2018) évalue la toxicité

⁵² MarILCA : Marine Impacts in LCA. <https://marilca.org/>

⁵³ Initiative cycle de vie / Life cycle initiative : <https://www.lifecycleinitiative.org/>

⁵⁴ UNEP : United Nations Environment Programme. <https://www.unep.org/fr>

⁵⁵ FSLCI : Forum for Sustainability Life Cycle Innovation. <https://fslci.org/>

⁵⁶ IUCN : International Union for Conservation of Nature and Natural Resources. <https://www.iucn.org/fr>

⁵⁷ SETAC : Society of Environmental Toxicology and Chemistry. <https://www.setac.org/>

humaine d'une substance émise dans l'environnement à partir 1 – de son facteur d'absorption : combinant son facteur de devenir, qui quantifie sa dispersion dans les différents compartiments environnementaux, avec son facteur d'exposition, qui évalue l'augmentation du niveau d'exposition humaine liée à cette émission, en calculant la fraction de substance émise potentiellement absorbée par inhalation ou ingestion ; 2 – et de son facteur d'effet : combinant les effets cancérogènes et non cancérogènes de la substance sur la santé humaine (Annexe 5, Figure 52). Notons que l'ingestion de poisson contaminé, compte parmi les voix d'exposition intégrées dans le modèle (Fantke et al. 2018).

3.2.6. Synthèse

Les méthodes de gestion du risque, ou de maîtrise des dangers, comme la norme ISO 31 000 et la méthode HACCP, propose un cadre méthodologique transposable à l'évaluation et à la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux potentiellement liés à l'utilisation d'équipements ostréicoles en plastique. Par ailleurs, les modèles de caractérisation destinés à évaluer la toxicité humaine et l'écotoxicité marine des substances, peuvent être utilisés ou adaptés avec des modèles d'exposition spécifiques à l'usage étudié, pour établir des scénarios décrivant le cycle de vie des substances présentes dans les polymères (dégradation, migration, transferts, exposition), et quantifier le niveau du risque chimique résultant potentiellement de l'utilisation d'équipements en plastique pour la culture d'huîtres. Les modèles caractérisant l'impact potentiel des débris de plastiques marins sont, quant-à-eux, en cours de développement. Enfin, l'ACV, méthode multicritère s'appliquant à l'ensemble du cycle de vie des produits, peut permettre de vérifier que les solutions proposées pour maîtriser les impacts sanitaires et environnementaux résultant potentiellement de l'utilisation d'équipements ostréicoles en plastique, ne génère pas de transfert de pollution vers une autre étape de leur cycle de vie.

3.3. Maîtrise de la circularité

D'après la définition de la circularité proposée par l'ADEME (cf. PARTIE 1 : 2.1), celle-ci repose sur les 7 piliers suivants : 1 - l'approvisionnement durable des matières premières, 2 - l'écoconception des produits et procédés, 3 - l'écologie industrielle et territoriale, 4 - l'économie de la fonctionnalité⁵⁸, 5 - la consommation responsable : achat et utilisation, 6 - l'allongement de la durée d'usage des produits, pièces et matériaux, 7 - le recyclage matière

⁵⁸ L'économie de la fonctionnalité est l'économie relative à la vente du service rendu par le bien.

et organique (ADEME 2017). Les deux principaux piliers développés dans ces travaux concernent la durabilité des matériaux et leur recyclage matière post-utilisation. Il a précédemment été fait l'hypothèse que le choix des polymères et de leur formulation, piloté par l'usage des matériaux, pourrait contribuer à maîtriser leur durabilité (cf. 2.7.). Les outils visant à maîtriser la recyclabilité des matériaux sont, quant-à-eux, présentés ci-dessous.

3.3.1. Maîtrise de la recyclabilité

3.3.1.1. Design for recycling (DfR) et calcul du taux de recyclage

Le DfR, ou conception en vue du recyclage, a été développé sur le modèle des approches de Design for X décrites par (Sohlenius 1992), (Perry et al. 2012). Son principe consiste à intégrer dans le processus de conception des produits, des spécifications visant à améliorer leur futur recyclage. (Martínez Leal et al. 2020) ont ainsi récemment proposé une méthodologie de DfR intégrant une évaluation de la recyclabilité, et un processus d'identification et de sélection des solutions d'amélioration les plus adaptées (cf. Annexe 5, Figure 58). Cette approche a été développée pour la conception de produits complexes, c.-à-d. comprenant plusieurs matériaux ou composants. Pour développer cette approche (Martínez Leal et al. 2020) ont identifié l'ensemble des leviers d'action permettant aux concepteurs d'améliorer la recyclabilité de leurs produits, en distinguant deux finalités : 1 – l'amélioration du démantèlement des produits post-utilisation, 2 – l'amélioration de la recyclabilité de leurs matériaux. Dans ce dernier cas, les trois leviers d'amélioration proposés sont les suivants : 1 – Privilégier le choix de matériaux chimiquement compatibles en termes de recyclage, cette compatibilité chimique correspondant à leur aptitude à être recyclés ensemble sans que cela entraîne une perte de qualité (ex : propriétés mécaniques) ; 2 – Réduire la diversité des matériaux, 3 – Privilégier l'utilisation de matériaux recyclables. Des indicateurs de performance ont été développés pour chacun de ces trois leviers, afin que les concepteurs puissent évaluer la recyclabilité des composants de leurs produits, en fonction de leur : compatibilité, diversité et recyclabilité (cf. Annexe 5, Équation 7 à Équation 10). Lorsqu'un composant se révèle être « non performant », le concepteur peut se rapporter aux lignes directrices prévues à cet effet (cf. Annexe 5, Tableau 38).

D'une façon générale, l'efficacité du DfR repose sur l'identification d'informations pertinentes et sur la mise en place d'une communication entre les concepteurs, et les acteurs de la chaîne de recyclage des produits, c.-à-d. de la chaîne allant du collecteur de produits post-utilisation à l'utilisateur de matière secondaire (Perry et al. 2012), (Martínez Leal et al. 2020).

(Horta Arduin et al. 2019) illustrent, à partir d'un écran plat post-utilisation, l'influence du choix du périmètre⁵⁹ pris en compte dans le calcul de son taux de recyclage, sur le résultat obtenu. Ils soulignent qu'il peut être intéressant d'adapter ce périmètre en fonction de ce que l'on souhaite évaluer. Ex : intégrer toutes les étapes pour évaluer l'efficacité d'une filière ou se limiter aux étapes d'un acteur pour évaluer l'efficacité de ces procédés. A chaque alternative, ces auteurs proposent une formule pour le calcul du taux de recyclage.

3.3.1.2. Sélection multicritère des matériaux polymères

Le logiciel GRANTA Selector® permet aux concepteurs de sélectionner les matériaux polymères de leurs produits en fonction de critères 1 - Techniques, ex : propriétés mécaniques, 2 - Economiques : coût matière, 3 - Environnementaux : ex : durabilité des matériaux dans certains milieux, consommations d'eau, d'énergie et empreinte carbone liée à leur production, et recyclabilité. Cet outil pourra être utilisé pour sélectionner les matériaux à partir des indicateurs et cibles qui auront été définis dans la méthodologie.

3.3.1.3. Synthèse

Le DfR permet de guider les choix de conception en vue d'améliorer le futur recyclage des produits. Le logiciel Granta permet, quant-à-lui, de sélectionner les matériaux en fonction de nombreux critères technico-économiques et environnementaux, comme leur recyclabilité. En ce sens ils peuvent être utilisés en complément des outils et méthodes de gestion et de prévention des risques, pour guider le choix du matériau et son intégration dans l'équipement ostréicole.

3.4. Synthèse des forces et faiblesses des méthodes et outils existants

Le Tableau 6 synthétise les forces et faiblesses, c.-à-d. la capacité ou non des méthodes et outils étudiés, à répondre aux besoins méthodologiques précédemment identifiés (cf. 3.1 : Tableau 5), pour atteindre les objectifs suivants : 1 - Maîtriser l'innocuité sanitaire et environnementale du matériau polymère vis-à-vis des huîtres, de leurs consommateurs et du milieu marin ; 2 - Maîtriser sa durabilité, 3 - Maîtriser sa recyclabilité, 4 - tout en évitant les transferts d'impacts entre étapes du cycle de vie. Il s'agit principalement de méthodes de gestion des risques et d'outils d'aide à la décision reposant sur l'analyse et l'évaluation des risques sanitaires et environnementaux.

⁵⁹ Choix des étapes allant de la fin de vie d'un produit, jusqu'à l'obtention des matières 2^{aires} issues du recyclage.

| Outils et méthodes | Résumé | Objectif | Périmètre cycle de vie | Domaines spécifiques | Forces par rapport aux objectifs des travaux | Faiblesses par rapport aux objectifs des travaux |
|---|--|----------|----------------------------------|--|---|--|
| Gestion du risque chronique | Méthode normée, pouvant s'appliquer à tout contexte | 1 | Toutes les étapes et acteurs | Aucun | Cadre général permettant de structurer la gestion de tout type de risque chronique | A utiliser, en complément, de données et d'outils spécifiques aux risques devant être maîtrisés |
| Réglementation PCDA⁶⁰ | Liste positive de substances et taux d'addition, autorisés dans la production et la formulation des PCDA, établie sur la base de tests d'évaluation du risque sanitaire | 1 | Synthèse et formulation des PCDA | Polymères destinés à entrer au contact des denrées alimentaires | Dispositions réglementaires visant à maîtriser le risque chimique résultant potentiellement de la consommation d'aliments mis au contact de matériaux polymères | Autorise des substances SVHC ⁶¹ ex : DEHP ⁶² , dont les risques ne sont pas évalués dans les conditions d'utilisation étudiées. Dispositif insuffisant pour maîtriser la migration de NIAS ⁶³ (Nerin et al. 2013) |
| Guide ECHA | Guide méthodologique visant à évaluer l'exposition humaine et environnementale aux additifs contenus dans les plastiques | 1 | Utilisation des polymères | Polymères, additifs plastiques, exposition humaine et environnementale | Proposition de scénarios sur le devenir des additifs plastiques à l'intérieur du matériau, et sur leur transfert vers le milieu au contact | Ne décrit pas le transfert dans un milieu aqueux |
| Méthode HACCP | Méthode permettant de garantir la sécurité sanitaire des produits alimentaires, par la mise en place sur site, d'une démarche systématique et préventive de maîtrise des dangers d'origine chimique, biologique et physique. | 1 | Production | Produits alimentaires Dangers sanitaires | Méthode systématique et structurée : identification des dangers, évaluation du risque, identification des points de maîtrise, mise en place de mesures d'action préventives, et de mesures de contrôle et de vérification. | Méthode décrite pour un site industriel, à adapter au contexte étudié |

⁶⁰ PCDA : Plastique au contact des denrées alimentaires

⁶¹ SVHC : Substance of Very High Concern - <https://echa.europa.eu/fr>

⁶² DEHP : di-(2-ethylhexyl) phtalate

⁶³ NIAS : Non-Intentionally Added Substances

| | | | | | | |
|------------------------------------|--|-----------|------------------------------------|---|--|--|
| Analyse du cycle de vie | Méthode normée, systémique et multicritère permettant d'évaluer les impacts environnementaux potentiellement générés sur l'ensemble du cycle de vie des produits | 1 et 4 | Toutes les étapes et acteurs | Aucun | Approche systémique permettant de détecter d'éventuels transferts d'impacts entre étapes du cycle de vie. | / |
| Facteurs de caractérisation | Outils de calcul, utilisés en ACV pour évaluer les impacts environnementaux potentiels des produits au moyen d'un score. | 1 | Toutes les étapes | Ecotoxicité marine Toxicité humaine Microplastiques marins (en développement) | Outils permettant de calculer les impacts potentiellement générés par l'extraction ou l'émission de substances dans le milieu naturel. | Non finalisés pour évaluer les impacts environnementaux potentiellement générés par les plastiques en mer |
| Empreinte plastique | Méthodologies d'évaluation de l'empreinte environnementale du cycle de vie des plastiques | 1 | Toutes les étapes tous les acteurs | Inventaire fuites plastiques | | Actuellement non opérationnel pour être utilisé comme outil d'aide à la décision lors de l'écoconception d'un produit spécifique |
| Design for recycling | Méthode pour l'intégration dans le processus de conception des produits, de spécifications visant à améliorer leur futur recyclage | 2 | Retour vers conception | Recyclage des matériaux | Indicateurs de performance de la recyclabilité des matériaux | / |
| Taux de recyclage | Méthode pour le calcul d'un taux de recyclage | 3 | Fin de vie | Recyclage des matériaux | Formule de calcul de recyclage effectif | / |
| logiciel GRANTA Selector® | Logiciel permettant de sélectionner des matériaux en fonction de critères technico-économiques, et environnementaux | 1, 2 et 3 | Conception | Polymères | Outil permettant de sélectionner des matériaux en fonction d'objectifs et de cibles prédéfinis | Nécessité d'avoir identifié les objectifs et fixé leurs valeurs cibles |

Tableau 6 : Synthèse des forces et faiblesses des méthodes et outils existants

3.5. Formulation de l'hypothèse 2

L'analyse des forces et des faiblesses des principaux outils et méthodes, identifiés comme pouvant répondre, même partiellement, à la question de recherche, révèle qu'aucun d'entre eux ne permet, en l'état, d'évaluer et de maîtriser 1 - l'innocuité sanitaire et environnementale, 2 - la recyclabilité 3 - la durabilité des matériaux polymères à usage ostréicole, tout en évitant les transferts d'impacts entre les étapes du cycle de vie de ces matériaux (cf. Tableau 6). Elle met cependant en lumière l'existence de méthodes définissant un cadre structuré pour l'identification, l'évaluation et la maîtrise des risques/dangers, et celle d'outils d'aides à la décision reposant sur l'utilisation de données technico-économiques, toxicologiques ou écotoxicologiques.

L'ensemble de ces ressources : 1 – cadre méthodologique d'analyse et de maîtrise des risques, 2 – outils d'aide à la décision, 3 – connaissances scientifiques sur le devenir et les effets des polymères en milieu marin (cf. 2) sont complémentaires, et pourraient être combinées pour développer une méthodologie répondant à la double spécificité de ces travaux : 1 – utilisation d'un matériau polymère en ostréiculture, 2 – maîtrise de ses impacts sanitaires et environnementaux, de sa durabilité et de sa recyclabilité.

Le cadrage méthodologique ainsi proposé est présenté en Figure 4. Il correspond au développement d'une méthode de gestion du risque, pilotée par l'utilisation de connaissances et d'outils spécifiques au contexte des travaux.

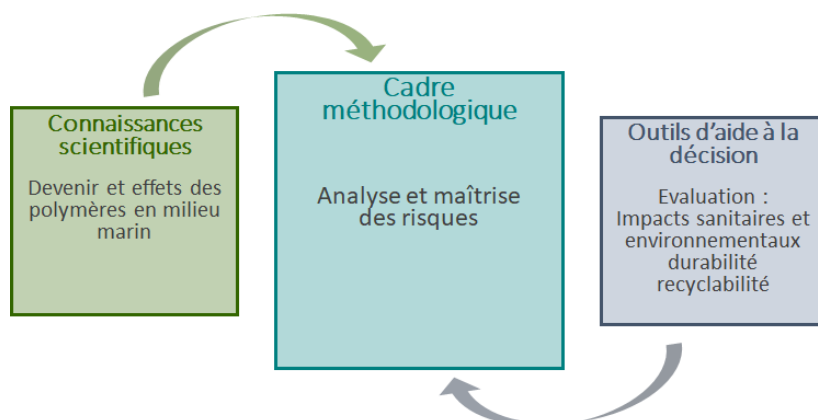


Figure 4 : Cadrage méthodologique proposé : gestion du risque piloté par des connaissances et des outils spécifiques aux contextes des travaux

La méthodologie qui sera développée vise notamment à prévenir le risque chimique résultant potentiellement de la présence d'additifs dans les polymères ostréicoles. Son application devrait donc permettre de prévenir le risque potentiellement lié à la stabilisation chimique, destinée à augmenter la durabilité du matériau en le protégeant contre la photo-oxydation (cf. 2.7 : Hypothèse 1). La seconde hypothèse de travail, en lien avec la première, peut donc être formulée ainsi :

Hypothèse 2 :

Le développement d'une méthodologie d'évaluation et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux résultant potentiellement de l'utilisation de matériaux plastiques en ostréiculture, devrait permettre de maîtriser les risques chimiques potentiellement liés aux substances, qui stabilisent les matériaux pour augmenter leur durabilité en mer.

3.6. Proposition méthodologique

3.6.1. Processus d'élaboration de la méthodologie

La Figure 5 présente le processus d'élaboration de la méthodologie proposée dans le cadre de ces travaux pour identifier, évaluer et maîtriser les dangers d'origine chimique, physique ou biologique, potentiellement générés par l'utilisation de polymères en ostréiculture, tout en garantissant leur intégration dans une économie circulaire.

Le cadre général de gestion des risques proposé, se déroule en 5 étapes, au niveau desquelles les données, méthodes et outils identifiés comme étant les plus pertinents seront appliqués ou adaptés pour identifier la nature et les causes des dangers potentiels, et pour proposer des indicateurs et cibles visant à les prévenir ou à vérifier leur maîtrise.

Notons que cette méthodologie pourra s'inscrire dans le cadre plus général de l'écoconception, qui consiste à concevoir en vue de réduire les impacts environnementaux négatifs des produits (biens et services, systèmes), tout au long de leur cycle de vie (AFNOR 2013). La mise en œuvre d'une démarche d'écoconception selon la norme (AFNOR 2013), s'intègre dans le système de management environnemental des entreprises et fait appel à l'ensemble des acteurs impliqués dans le cycle de vie des produits. L'écoconception propose un cadre général et structuré, dont la mise en œuvre fait appel à un ensemble de méthodes et d'outils d'aide à la décision, visant à atteindre les objectifs fixés (cf. Annexe 5, Figure 59). L'intégration de cette

méthodologie dans le cadre d'une démarche d'écoconception (cf. Figure 5), facilitera son déploiement à l'échelle du cycle de vie des polymères ostréicoles, dimension particulièrement importante pour l'identification et la mise en place des mesures de maîtrise et pour la vérification de l'absence de transferts d'impact entre étapes du cycle de vie (cf. Figure 6). Par ailleurs, le développement d'une méthodologie utilisant un ensemble de données, méthodes et d'outils d'aides à la décision, spécifiquement développés ou adaptés pour évaluer et maîtriser :

- 1 - l'innocuité sanitaire et environnementale ;
- 2 - la durabilité ;
- 3 - la circularité, des plastiques utilisés en ostréiculture, devra permettre d'adapter l'écoconception de ces matériaux aux spécificités de leur usage en ostréiculture.

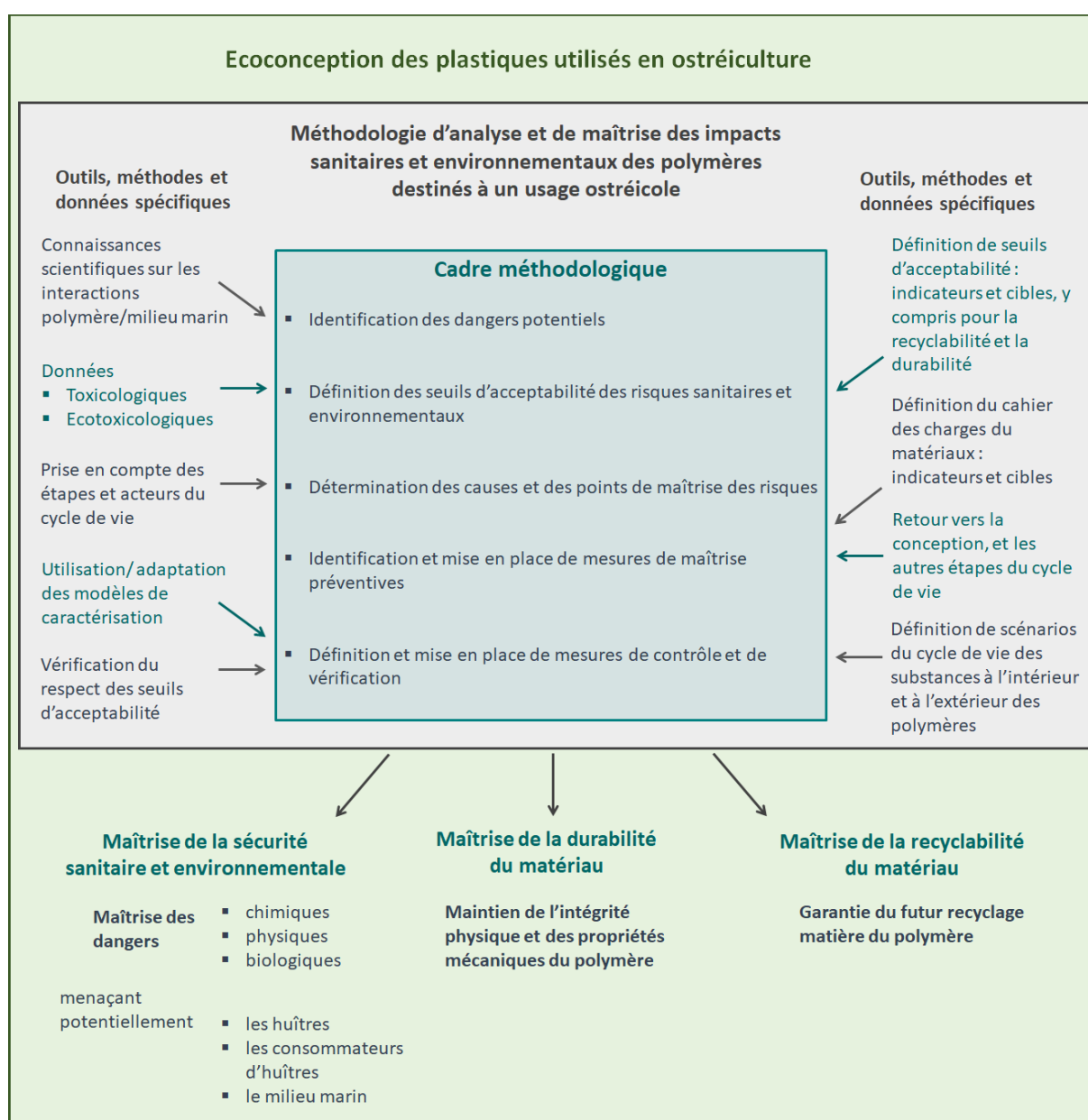


Figure 5 : Elaboration de la méthodologie d'analyse et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage ostréicole

3.6.2. Processus de mise en application de la méthodologie

La Figure 6 illustre la mise en application de cette méthodologie qui devra être déployée au niveau de l'ensemble des acteurs impliqués dans le cycle de vie des équipements ostréicoles.

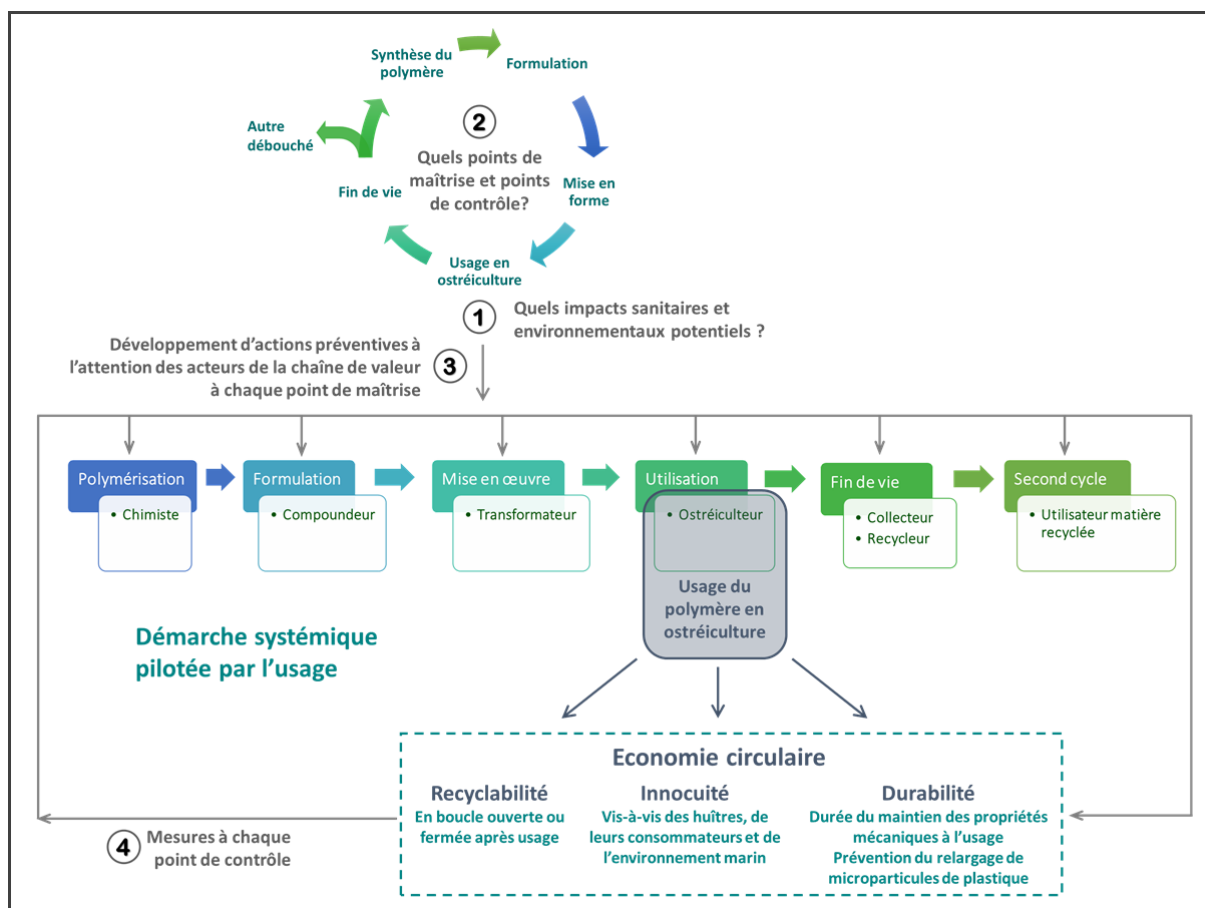


Figure 6 : Mise en application de la méthodologie d'analyse et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage ostréicole

La Partie 3 de ce manuscrit est consacrée au développement du cadre méthodologique, la Partie 4 présente son application au cas d'étude, mise en œuvre dans le cadre d'une expérimentation *in situ*.

Troisième partie

Développement de la méthodologie proposée

Les travaux présentés, ci-après, visent à vérifier que le processus d'élaboration précédemment proposé (cf. Partie 2 : 3.6.1), permet de répondre à la question de recherche posée : « **Quels outils doit-on mettre en œuvre, lors du déploiement de l'économie circulaire des matériaux plastiques utilisés en ostréiculture, pour identifier, prévenir et vérifier la maîtrise des risques affectant potentiellement : 1 - Leur innocuité vis-à-vis des huîtres, des consommateurs et des écosystèmes marins, 2 - leur durabilité, 3 - leur recyclabilité ?** ». Les paragraphes ci-après présentent comment les données, méthodes et outils identifiés comme pertinents, peuvent être combinés et utilisés en association avec le cadre méthodologique général de gestion des risques proposé, pour vérifier les deux hypothèses de travail :

- ✱ L'innocuité et la durabilité des équipements ostréicoles en plastique seront pour partie maîtrisées au travers du choix du matériau et de sa formulation, piloté par l'usage du matériau, c.-à-d., guidé par l'analyse : 1 - des interactions s'opérant entre les polymères et le milieu marin 2 - et de leur influence sur le devenir et les effets potentiels de ces matériaux sur les huîtres et leurs consommateurs.
- ✱ Le développement d'une méthodologie d'évaluation et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux résultant potentiellement de l'utilisation de matériaux plastiques en ostréiculture, devrait permettre de maîtriser les risques chimiques potentiellement liés aux substances, qui stabilisent ces matériaux pour augmenter leur durabilité en mer.

4. Identification des dangers potentiels

Cette première partie porte sur l'identification des dangers d'origine chimique, biologique et physique, affectant potentiellement : 1 – la santé humaine ; 2 – les huîtres en culture ; 3 – les écosystèmes marins, mais aussi la 4 - durabilité et 5 - la recyclabilité du matériau, consécutivement à son utilisation (cf. Figure 7).

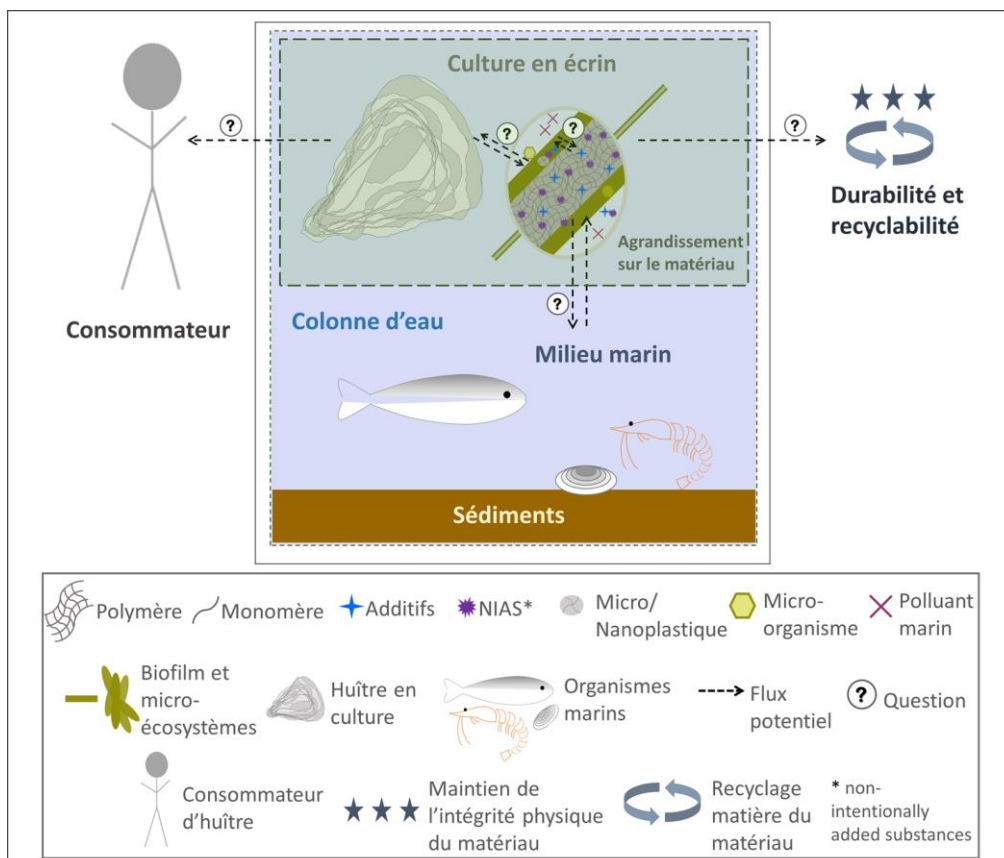


Figure 7 : Transferts potentiels entre le matériau plastique, les huîtres en culture et le milieu marin

La première étape vise à définir les conditions d'utilisation du matériau en mer, afin d'identifier 1 - les éléments interagissant potentiellement avec le matériau, 2 – la nature et les effets potentiels de ces interactions sur le matériau et ses constituants 3 – les dangers, c.-à-d. les conséquences potentiellement négatives sur les huîtres en culture, la santé humaine, les écosystèmes et le milieu marins, ainsi que sur la durabilité et la recyclabilité du matériau. L'identification des dangers potentiels, nécessite l'établissement de scénarios, décrivant le devenir et les effets potentiels du matériau et de ces constituants, lors de son utilisation. Les conditions d'usage du matériau peuvent être définies à l'aide du cahier des charges fonctionnel du matériau ou de la pièce dans laquelle il sera mis en œuvre, et de l'ensemble des données décrivant les caractéristiques physico-chimiques et biologiques du milieu dans lequel il sera utilisé. Le couplage de ces informations avec les données scientifiques relatives à l'influence qu'exercent les différents éléments du milieu marin, sur le devenir et les effets potentiels des matériaux polymères, permettra d'établir des scénarios et d'identifier les dangers potentiels spécifiques à l'usage attendu du matériau.

4.1. Définition de l'usage et des conditions d'utilisation attendus

D'après le cahier des charges fonctionnel de la pièce en développement, le matériau étudié sera utilisé dans la fabrication de nouveaux équipements ostréicoles, appelés « écrins », pour contenir des huîtres cultivées sur corde dans des compartiments individuels, en remplacement de la technique traditionnelle d'huîtres collées sur corde (cf. Figure 8). Il sera immergé 10 mois par an en mer, au contact direct de la coquille des huîtres en culture, du stade naissain au stade T3. Durant cette période, il sera régulièrement exondé au soleil pour optimiser la qualité de la chair des huîtres. Entre deux cycles d'utilisation, il sera stocké à l'air libre, soit dans un bâtiment, soit par exondage, c.-à-d. en extérieur (cf. Figure 9).

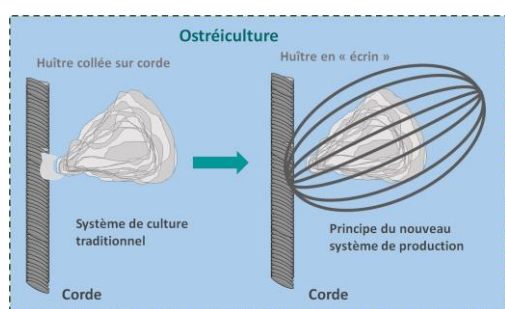


Figure 8 : Application prévue du matériau

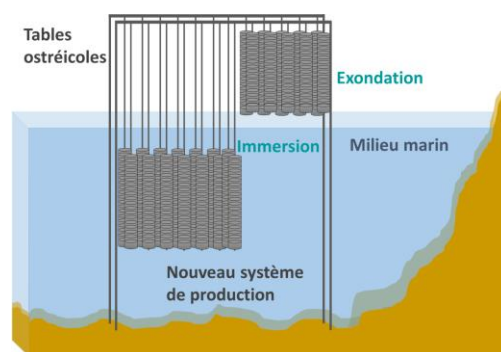


Figure 9 : Conditions d'utilisation prévues du matériau

4.2. Identification des interactions potentielles avec le matériau

Les pièces seront dans un premier temps testées dans la zone de production conchylicole de la lagune de Thau, où les tables ostréicoles sur lesquelles sont suspendues les cordes d'huîtres collées, sont adaptées à l'utilisation de la nouvelle technique de culture en « écrins » (cf. Annexe 4 : Figure 61). La lagune de Thau forme un bassin de 7 500 hectares d'une profondeur moyenne de 4,5 mètres (cf. Annexe 4, Tableau 39), dont les propriétés hydrauliques sont influencées par les éléments du climat méditerranéen : 1 - les épisodes cévenols du printemps et d'automne, qui génèrent d'importants apports d'eau douce et froide en l'espace de quelques heures, 2 - les grandes chaleurs sèches estivales, qui favorisent l'évaporation de l'eau de la lagune et l'assèchement des cours d'eau de son bassin versant, conduisant à une diminution du niveau de la lagune et à une brusque augmentation de sa température (25°C) et de sa salinité, pouvant atteindre localement 40 g/L (cf. Annexe 4 : Figure 62), 3 – la direction et l'intensité des vents, qui dirigent la circulation des masses d'eau (cf. Annexe 4 : Figure 63) (Marzin et al. 2018). Malgré ces phénomènes, la lagune de Thau est qualifiée de milieu « relativement confiné », car d'après les résultats de modélisations hydrodynamiques, elle n'échange

quotidiennement que 1,9 % de son volume avec la mer (A Fiandrino et al. 2012) (Annie Fiandrino et al. 2017), et le temps moyen de séjour des eaux dans son bassin est de 110 jours (Marzin et al. 2018) (cf. Annexe 4 : Figure 64). Dans cet environnement, il est estimé que les substances dissoutes déversées ou émises en un point de la lagune, se dispersent à des concentrations quasi-homogènes dans la totalité de son volume en une dizaine de jours, (Lagarde et al. 2019), (Marzin et al. 2018) (cf. Annexe 4 : Figure 65).

La contamination chimique de la lagune de Thau est surveillée par le dispositif national ROCCH⁶⁴ d'Ifremer, au travers d'analyses réalisées sur des prélèvements de bivalves (moules) et de sédiments superficiels (1 cm de profondeur) (<https://wwz.ifremer.fr/> 2021). Ces mesures portent sur 9 métaux et 4 contaminants organiques, dont les concentrations médianes mesurées dans la chair de moule de la zone Thau 1 sont inférieures aux concentrations médianes nationales, à l'exception du cuivre, du zinc et du DDT ; et dont les concentrations médianes mesurées dans la chair de moule de la zone Thau 4, sont inférieures aux concentrations médianes nationales, à l'exception du cuivre, du zinc, et de l'ensemble des contaminants organiques suivis (cf. Annexe 4 : Figure 66, Tableau 40).

La qualité microbiologique de la lagune de Thau est suivie par plusieurs systèmes de surveillance mis en place par Ifremer : 1 – REMI⁶⁵ : suit la contamination de la chair et des liquides intervalvaires des coquillages par les coliformes fécaux appartenant à l'espèce indicatrice *E. coli*⁶⁶ (<https://wwz.ifremer.fr/> 2020), 2 – REPHY⁶⁷ : identifie et dénombre les espèces phytoplanctoniques présentes dans les zones côtières, dont les formes pathogènes et leurs phycotoxines sont suivies par le dispositif REPHYTOX⁶⁸. D'après les résultats d'une récente étude sanitaire, outre la présence d'*E. coli* mise en évidence dans les coquillages estimés classe B selon les critères de classement de la qualité microbiologique en vigueur (cf. Annexe 4 : Figure 61, Tableau 41), la lagune de Thau présente un risque de contamination par des bactéries pathogènes du genre *Campylobacter* (Dobbin et al. 2005) et *Salmonella* (Palmgren et al. 2006) via l'avifaune locale (Marzin et al. 2018). Enfin, depuis 2008, la lagune de Thau est épisodiquement atteinte par un phénomène de surmortalités des huîtres lié à une co-infection bactérienne, par *Vibrio splendidus* ou *Vibrio aestorianus*, et virale, par le virus de l'herpès OsHV-1 (Petton et al. 2015), (Marzin et al. 2018).

⁶⁴ ROCCH : Réseau d'observation de la contamination chimique

⁶⁵ REMI : Réseau de contrôle microbiologique

⁶⁶ *E. coli* : *Escherichia coli*

⁶⁷ REPHY : Réseau d'observation et de surveillance du phytoplancton et de l'Hydrologie dans les eaux littorales

⁶⁸ REPHYTOX : Réseau de surveillance des phycotoxines dans les organismes marins

En complément des micro-organismes, il est observé des micro-écosystèmes se développant sur la corde et la coquille des huîtres élevées sur corde (cf. Annexe 4 : Figure 67).

Enfin, d'un point de vue ostréicole, la lagune de Thau est un environnement riche en phytoplancton, élément nécessaire à la croissance des huîtres (Marteil 1976). Ce phénomène a contribué au développement de la conchyliculture, dont la production représente aujourd'hui 7 327 tonnes d'huîtres et 2 117 tonnes de moules, réparties sur les zones cultures suivantes : Bouzigues (A), Mèze (B), et Marseillan (C) (cf. Carte en Annexe 4 : Figure 61), qui comprennent respectivement 1 272, 768 et 589 tables conchyliques (Marzin et al. 2018).

4.3. Définition de scénarios de devenir et d'effets potentiels

En été, la lagune de Thau est soumise à un fort ensoleillement et à des températures extérieure (28°C) et lagunaire (25°C) élevées. Lors des étapes d'exondation et d'immersion à faible profondeur (5 mètres maximale), le matériau polymère sera fortement exposé au rayonnement UV et à la chaleur, deux phénomènes responsables de la photo-oxydation et de la thermo-oxydation des polymères, dont les principales conséquences sur l'intégrité des polymères sont : 1 - la formation de NIAS : accumulation de produits de dégradation et de groupements oxydés, 2 - la modification du taux de cristallinité 3 - et l'apparition, de scissions ou de réticulations au niveau des chaînes polymériques conduisant à une diminution de leur masse moléculaire et à une perte de leurs propriétés mécaniques (A. L. Andrady 2011) (cf. Partie 2 : 2.1). Ce dernier aspect peut directement nuire à la durabilité du matériau en le rendant par exemple moins résistant aux chocs et donc plus cassant lors de son utilisation, ainsi qu'à sa recyclabilité en nécessitant un ajout d'additifs en vue de sa remise à niveau ou en produisant une matière secondaire de moindre qualité (cf. MD1, MR1 Figure 10).

Durant les phases d'immersion, les NIAS ainsi formés et les additifs du matériau pourront potentiellement migrer vers le milieu au contact, de différentes façons : 1 - transfert dans le biofilm (Rummel et al. 2017) (cf. Partie 2 : 2.4.4) dont l'implantation pourra avoir été favorisée par les altérations de surface résultant de la photo-oxydation des polymères (Donlan 2002) (cf. Partie 2 : 2.4.2), 2 - adsorption en surface du seston ou diffusion dans ses cellules, comme décrit par (Guéguen et al. 2011) pour l'ensemble des contaminants organiques marins, 3 - solubilisation dans l'eau, potentiellement amplifiée sous l'effet de l'agitation (Suhrhoft and Scholz-Böttcher 2016) (cf. Partie 2 : 2.3.2) générée par la circulation des masses d'eau au sein de la lagune de Thau. Les substances libérées par le matériau pourront ensuite potentiellement contaminer les huîtres directement *via* l'eau, ou par voie alimentaire *via* l'ingestion de seston contaminé ; selon le cas, les substances pourront ensuite être détoxifiées ou bioaccumulées par

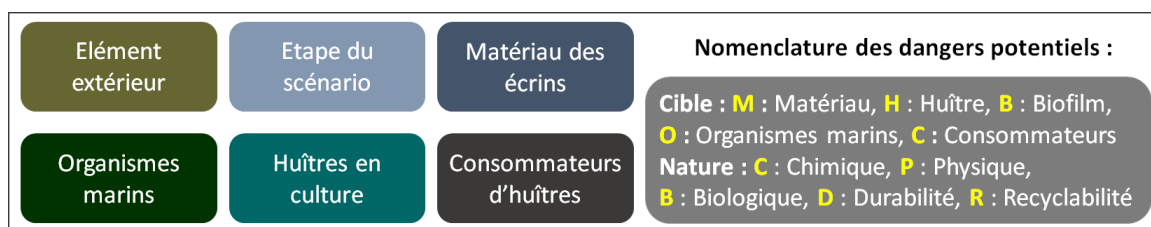
l'huître, à travers différents mécanismes (Guéguen et al. 2011). Les effets potentiels de ces substances sur l'huître et leurs consommateurs dépendront de leur nature et du niveau d'exposition, notamment déterminés par la nature du matériau et de sa formulation (Lithner, Nordensvan, and Dave 2012) (Gunaalan, Fabbri, and Capolupo 2020), et par les altérations qu'il aura subies, (ex : photo-oxydation (Bejgarn et al. 2015)) (cf. Partie 2 : 2.3.3, 2.5.3 et 2.6.2). Ces dangers potentiels d'origine chimique sont respectivement mentionnés : HC3, HC4, HC5 et CC3, CC4, CC5 sur la Figure 11. Les substances potentiellement transférées dans le biofilm, pourront générer des effets chimiques sur les micro-organismes (cf. Partie 2 : 2.4.5) ainsi que sur les micro-écosystèmes locaux observés (cf. Annexe 4 : Figure 67), notés BC1 Figure 11. Les autres organismes marins pourront potentiellement être contaminés, *via* le transfert de ces substances dans la colonne d'eau, après solubilisation, accumulation dans le biofilm ou adsorption au seston (cf. OC2, OC3, OC4, Figure 11).

Par ailleurs, sous l'action combinée de l'abrasion du polymère par les coquilles d'huître en culture, et des cycles d'exposition répétés à l'eau puis au soleil entre deux exondations, le matériau sera soumis à deux éléments supposés favoriser la fragmentation de la couche de surface des polymères oxydés en microparticules de plastique (A. L. Andrady 2017), et en nanoplastiques (Koelmans 2015) (cf. Partie 2 : 2.1). Libérées dans l'eau, les particules comprises entre 2 et 6 μm seront potentiellement ingérées par les huîtres en culture (Huvet et al. 2016), puis pour partie : 1- excrétées dans leurs fèces, 2- accumulés transitoirement dans leur tube digestif 3- transportées dans leur circulation générale *via* l'hémolymphe, puis potentiellement transférées dans les tissus et organes irrigués (Browne et al. 2008), (Wright, Thompson, and Galloway 2013) (cf. Partie 2 : 2.5.1 et 2.5.2). Les substances migrant du matériau : additifs plastiques et NIAS, mais aussi les contaminants environnementaux adsorbés en surface (cf. DDT, PCB), ainsi que les micro-organismes potentiellement pathogènes (cf. *Salmonella spp*, *Campylobacter spp* et *Vibrio spp*) adsorbés ou fixés sous forme de biofilm sur les microplastiques, pourront potentiellement désorber dans le tractus digestif des huîtres. Les huîtres seront également potentiellement exposées aux nanoparticules de plastique issues de la photo-dégradation des polymères, et aux germes pathogènes potentiellement libérés dans l'eau par le biofilm (contamination directe). Les organismes marins pourront également être exposés aux micro-organismes du biofilm, ainsi qu'aux micro et nanoparticules potentiellement émises par le matériau, et notamment aux microplastiques recouverts de biofilms, qui coulent dans la colonne d'eau (Wang et al. 2016), (UNEP 2016) (cf. Partie 2 : 2.4.3). Le biofilm et les micro-écosystèmes se développant sur le matériau, pourront potentiellement être affectés par les effets physiques des micro et nano particules de plastiques (cf. Partie 2 : 2.4.5). Selon le stade de

développement des huîtres, le niveau d'exposition et la nature des contaminants, ceux-ci pourront potentiellement produire des effets négatifs d'origines physique (particules), chimique (contaminants environnementaux et NIAS et additifs) et biologiques (micro-organismes pathogènes) sur les huîtres en culture et les organismes marins (cf. Partie 2 : 2.5.3) voire sur les consommateurs d'huîtres (cf. Partie 2 : 2.6). Ces dangers potentiels sont respectivement mentionnés : HP1, HP2, HC1, HC2, HB1, HB2, OP1, OP2, OC1, OC5, OB1, OB2, CP1, CP2, CC1, CC2, CB1, CB2, BP1 cf. Figure 10 et Figure 11.

Si le matériau se fragmente en surface et perd les additifs destinés à le stabiliser, par lixiviation ou dégradation, son intégrité physique et donc sa durabilité seront potentiellement diminuées (cf. MD1 et MD2 Figure 10 et Figure 11).

Enfin, si les contaminants ambiants (cf. PCB, DDT) s'adsorbent à sa surface, les huîtres en culture seront potentiellement moins exposées à ces substances, et donc potentiellement moins contaminées (cf. HC6, CC6), mais la présence de ces substances pourra potentiellement nuire au recyclage matière du matériau, en diminuant la qualité sanitaire de la matière secondaire obtenue (cf. MR2, Figure 12). Un biofilm et des micro-écosystèmes (cf. Annexe 4, Figure 67), se développeront potentiellement sur le matériau. Leurs effets principaux comme l'enrichissement potentiel de germes pathogènes et l'augmentation de la densité des microplastiques ont été pris en compte dans l'établissement des scénarios. Il doit cependant être noté, que selon leurs modes d'action, les biofilms pourraient générer des effets antagonistes, comme : protéger le matériau de l'exposition aux UV et donc des dégradations liées à la photo-oxydation en agissant comme un écran naturel, tout en favorisant leur altération de surface en biodégradant additifs et chaînes polymériques. L'ensemble de ces effets potentiels sont présentés en Annexe 4 (cf. Figure 70). Les scénarios proposés dans le paragraphe 4.3 sont schématisés Figure 10, Figure 11 et Figure 12, conformément à la légende suivante :



Les conditions d'exposition correspondants aux scénarios sont présentées dans le Tableau 7 :

| Scénarios | Immersion, d'une profondeur maximale de 5 m dans l'eau de mer dont la salinité atteint 40 g/L et la température 26°C en été. | Exposition 3 jours au soleil |
|----------------|--|------------------------------|
| « Immersion » | 11 à 12 mois par cycle de culture | / |
| « Exondation » | 11 à 12 mois par cycle de culture | 4 fois par cycle de culture |

Tableau 7 : Conditions d'exposition des différents scénarios

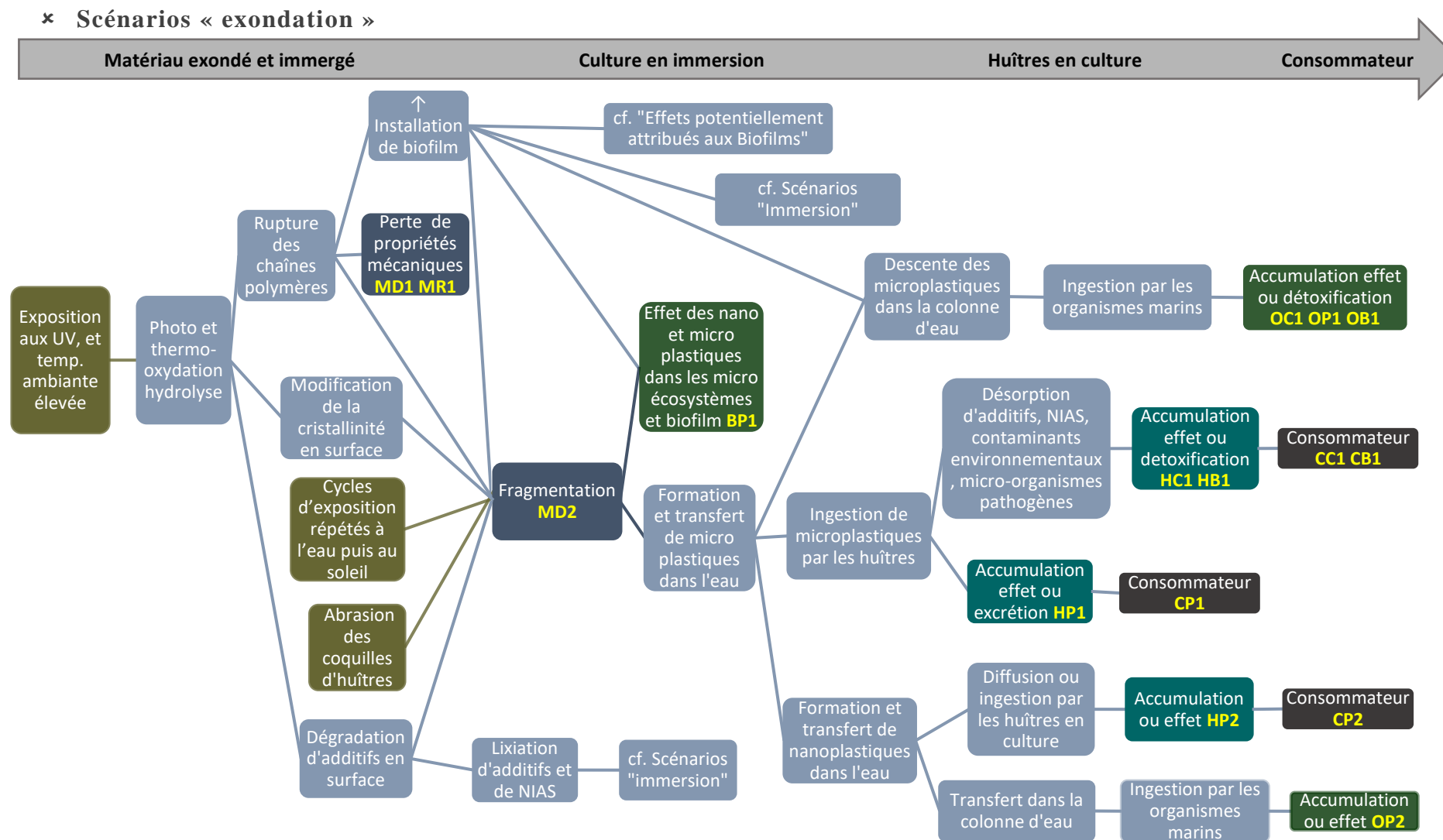


Figure 10 : Scénarios liés à l'exondation et à l'immersion à faible profondeur des écrins

× Scénarios « immersion » (1/2)

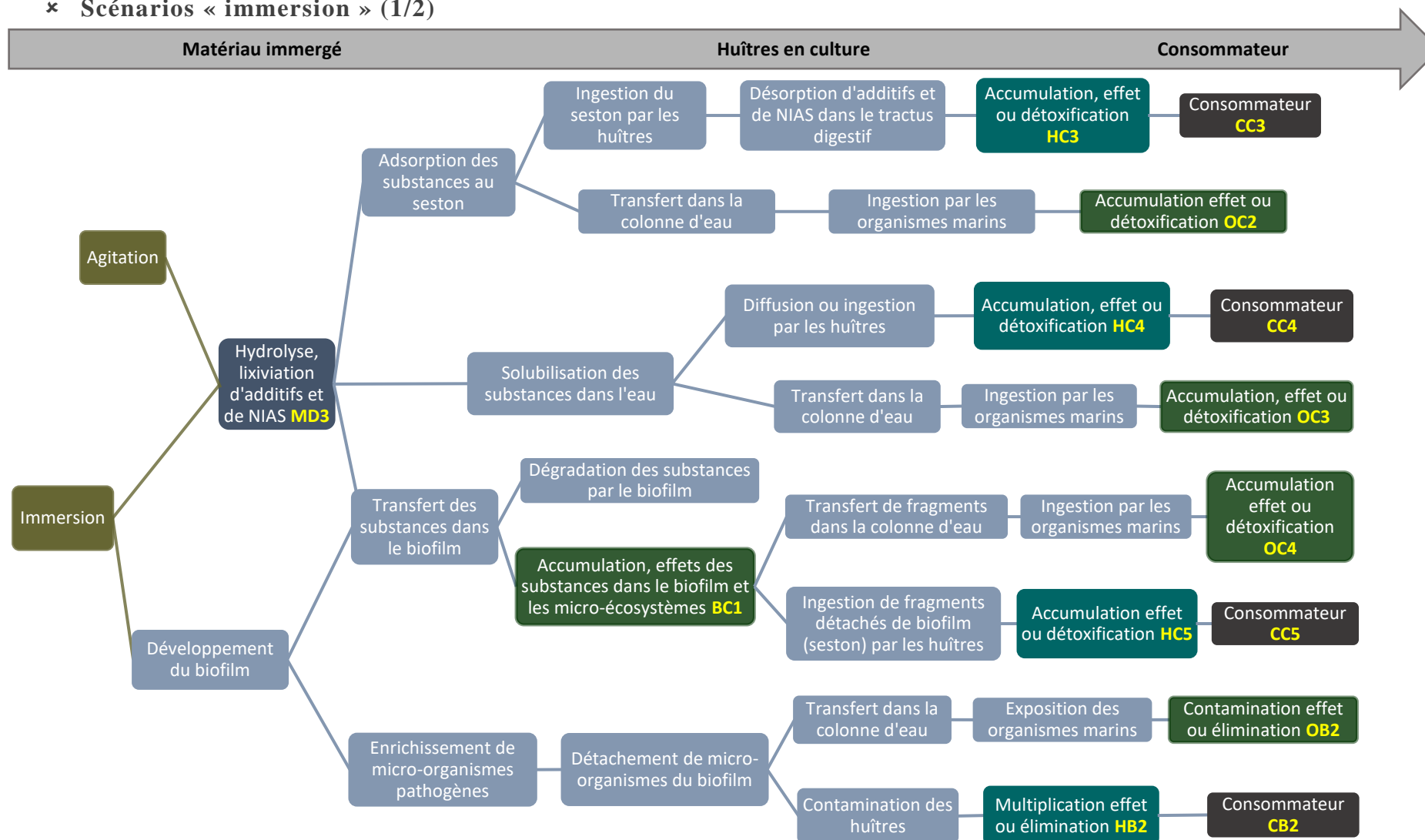


Figure 11 : Scénarios liés à l'immersion des écrans (1/2)

✖ Scénarios « immersion » (2/2)

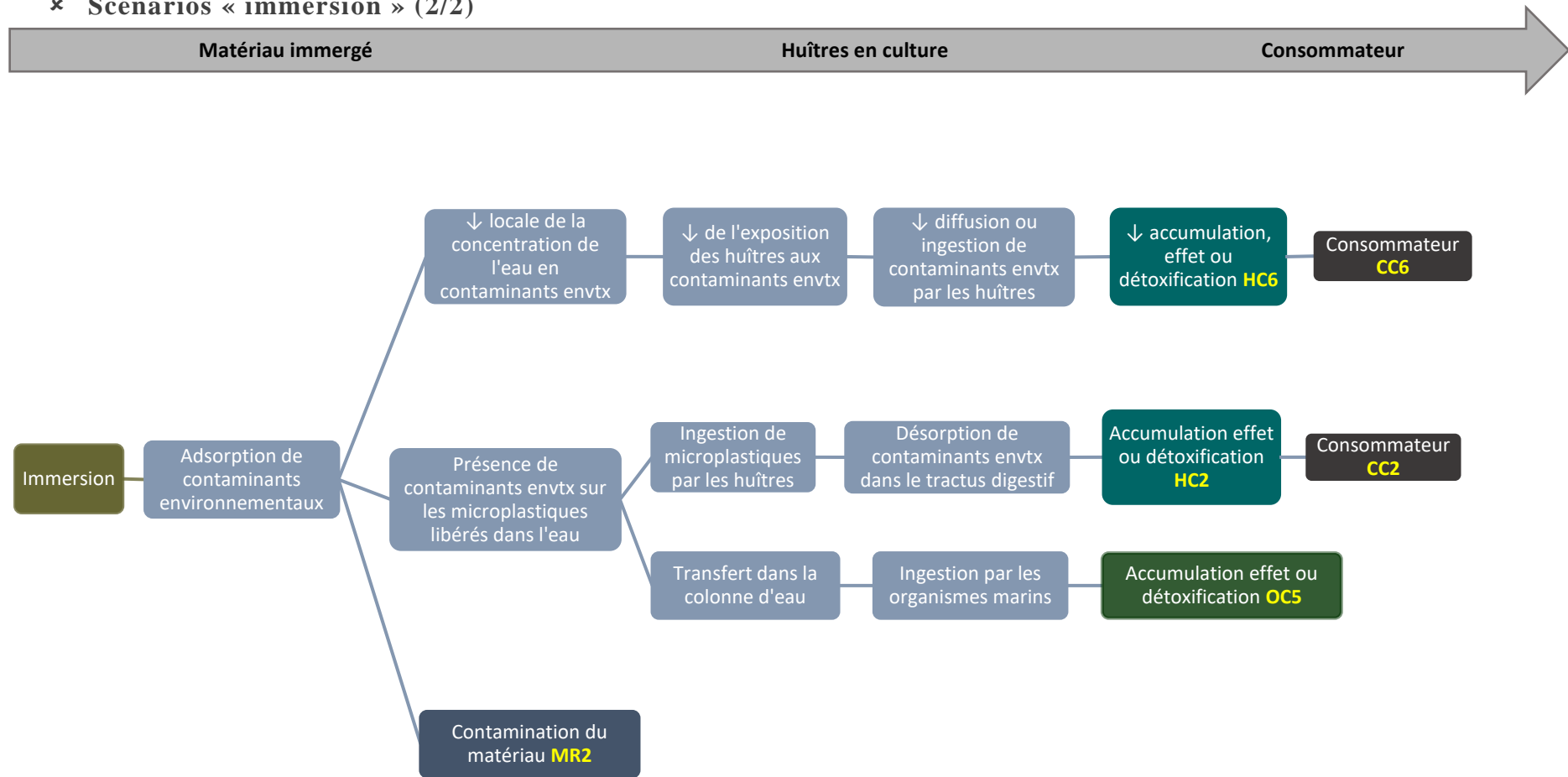


Figure 12 : Scénarios liés à l’immersion des écrans (2/2)

✖ **Récapitulatif des dangers potentiels identifiés**

La synthèse des dangers potentiels identifiés est présentée dans le Tableau 8.

| Conditions d'usage | Eléments entrant potentiellement en interaction avec le polymère | Effet potentiel sur le matériau et ses composants | Danger potentiel | | | |
|------------------------------------|---|--|---------------------------|---------------|--------------------------------|------|
| | | | Cible | Nature | Effet | Ref. |
| Cycles exondation immersion | UV, chaleur, eau, biofilm, coquilles d'huîtres, contaminants ambiants | Photo et thermo-oxydation de surface : dégradation d'additifs, formation de produits oxydés, modification de la cristallinité, rupture des chaînes polymériques. | Matériau | Durabilité | Perte de propriétés mécaniques | MD1 |
| | | | | Recyclabilité | | MR1 |
| | | | | Durabilité | Fragmentation | MD2 |
| | | Migration de microplastiques, ingestion par le biote, accumulation ou élimination | Huîtres | Physique | Ecotoxicité | HP1 |
| | | | Consommateurs | Physique | Toxicité | CP1 |
| | | | Biofilm micro écosystèmes | Physique | Ecotoxicité | BP1 |
| | | | Autres organismes marins | Physique | Ecotoxicité | OP1 |
| | | désorption : de NIAS, additifs contaminants ambiants accumulation ou élimination | Huîtres | Chimique | Ecotoxicité | HC1 |
| | | | Consommateurs | Chimique | Toxicité | CC1 |
| | | | Biofilm micro écosystèmes | Chimique | Ecotoxicité | BC1 |
| | | | Autres organismes marins | Chimique | Ecotoxicité | OC1 |
| | | et de germes pathogènes. | Huîtres | Biologique | Infection/vecteur | HB1 |
| | | | Consommateurs | Biologique | Infection | CB1 |
| | | | Autres organismes marins | Biologique | Infection/vecteur | OB1 |
| | | Migration de nanoplastiques, ingestion ou diffusion, accumulation ou élimination | Huîtres | Physique | Ecotoxicité | HP2 |
| | | | Consommateurs | Physique | Toxicité | CP2 |
| | | | Biofilm micro écosystèmes | Physique | Ecotoxicité | BP1 |
| | | | Autres organismes marins | Physique | Ecotoxicité | OP2 |

| | | | | | | |
|---------------------------|---|---|--------------------------------|---------------|---------------------|-----|
| Immersion | Eau + agitation | ↑ Lixiviation d'additifs et de NIAS | Matériau | Durabilité | ↓ stabilisation | MD3 |
| | | adsorption au seston, ingestion, accumulation ou élimination | Huîtres | Chimique | Ecotoxicité | HC3 |
| | | | Consommateurs | Chimique | Toxicité | CC3 |
| | | | Organismes marins | Chimique | Ecotoxicité | OC2 |
| | | solubilisation dans l'eau, ingestion ou diffusion, accumulation ou élimination | Huîtres | Chimique | Ecotoxicité | HC4 |
| | | | Consommateurs | Chimique | Toxicité | CC4 |
| | | | Organismes marins | Chimique | Ecotoxicité | OC3 |
| | | transférés dans le biofilm, accumulation ou élimination | Biofilm micro écosystèmes | Chimique | Ecotoxicité | BC1 |
| | | | Huîtres | Chimique | Ecotoxicité | HC5 |
| | | | Consommateurs | Chimique | Toxicité | CC5 |
| | | | Organismes marins | Chimique | Ecotoxicité | OC4 |
| Immersion | Micro-organismes | Développement d'un biofilm, enrichissement en micro-organismes pathogènes | Huîtres | Biologique | Infection/vecteur | HB2 |
| | | | Consommateurs | Biologique | Infection | CB2 |
| | | | Organismes marins | Biologique | Infection/vecteur | OB2 |
| Immersion | Contaminants environnementaux | Adsorption sur le matériau | Matériau | Recyclabilité | ↓ qualité sanitaire | MR1 |
| | | Libération de microplastiques adsorbant des contaminants ambiants, ingestion, désorption, accumulation ou élimination | Huîtres | Chimique | Ecotoxicité | HC2 |
| | | | Consommateurs | Chimique | Toxicité | CC2 |
| | | | Organismes marins | Chimique | Ecotoxicité | OC5 |
| Conditions d'usage | Eléments entrant potentiellement en interaction avec le polymère | Effet potentiel sur le matériau et ses composants | Effet positif potentiel | | | |
| | | | Cible | Nature | Effet | |
| Immersion | Contaminants environnementaux | Adsorption sur le matériau | Huîtres | Chimique | ↓ contamination | HC6 |
| | | | Consommateurs | Chimique | ↓ contamination | CC6 |

Tableau 8 : Récapitulatif des dangers potentiels identifiés

5. Définition des seuils d'acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux

Cette seconde étape vise à déterminer les seuils d'acceptabilité du niveau de risque de correspondant à chaque danger précédemment identifié, en fonction d'indicateurs et de valeurs cibles, définis à partir de données réglementaires ou scientifiques. Ces seuils d'acceptabilité permettront, *in fine*, de contrôler la maîtrise des risques sanitaires et environnementaux, des matériaux ostréicoles.

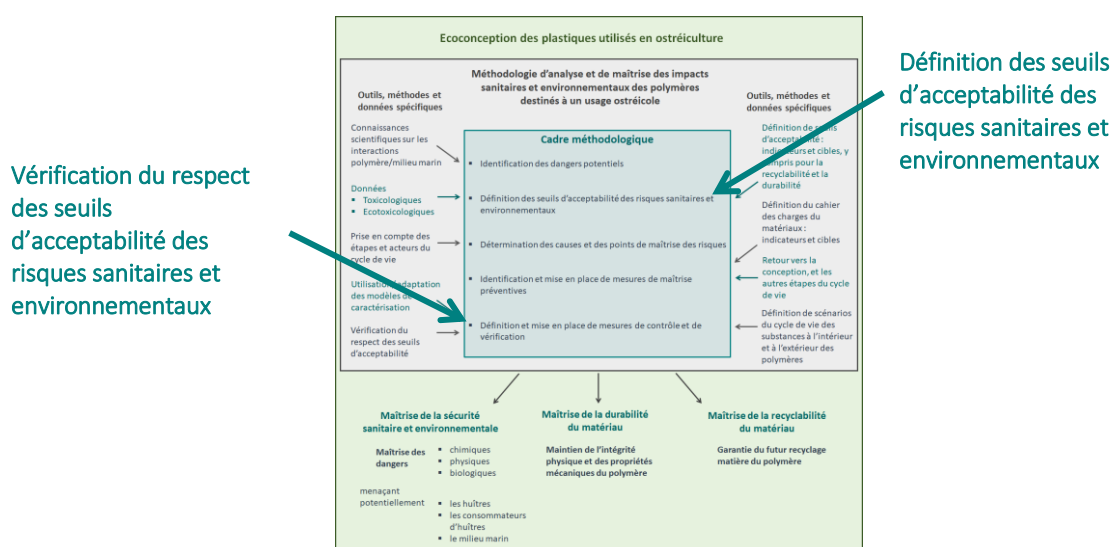


Figure 13 : Définition des seuils d'acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux.

Pour rappel, les dangers précédemment identifiés affectent potentiellement les éléments d'un système dont le périmètre comprend 4 objectifs sociétaux (GESAMP 2016), l'un d'entre eux ayant trait à la RSE⁶⁹ : 1 – La consommation d'huîtres, 2 – L'ostréiculture, 3 – La préservation du milieu marin, 4 – L'économie circulaire des matériaux plastiques utilisés en ostréiculture.

5.1. Consommation d'huîtres

Les risques résultant potentiellement de l'utilisation d'équipements ostréicoles en plastique, sont de nature chimique, physique et biologique (cf. Tableau 8). Ils sont considérés comme étant à un niveau acceptable tant que la consommation d'huîtres cultivées en écrien ne génère pas d'impact négatif sur la santé de leurs consommateurs.

⁶⁹ RSE : Responsabilité environnementale et sociétale

Le risque chimique, est défini pour chaque substance potentiellement émise par le matériau (migration de NIAS et d'additifs, désorption de contaminants ambiants en surface des microplastiques ingérés), à partir de sa toxicité et du niveau d'exposition des consommateurs d'huîtres élevées en écriin (cf. Partie 2 : 3.2.1). A ce jour, les contrôles effectués par les services de l'Etat (cf. Partie 1 : 3.3.1) permettent de vérifier la maîtrise des risques chimiques résultant potentiellement de la désorption de contaminants ambiants *via* l'ingestion de microplastiques par les huîtres. Les indicateurs (métaux et contaminants organiques) et valeurs cibles (teneurs maximales et limites dans l'huître) définissant le seuil d'acceptabilité de ces risques, sont fixés par la réglementation en vigueur (cf. Partie 1 : Tableau 32).

Pour les substances non réglementées dans les huîtres, telles que les NIAS et les additifs plastiques, il est proposé, dans le cadre de ces travaux, d'adapter la méthode de vérification de la maîtrise du risque sanitaire de chaque substance en fonction de son statut réglementaire et de la nature des données toxicologiques disponibles à son sujet. 1 - Concernant les substances ajoutées volontairement, le risque peut être considéré comme étant maîtrisé, lorsque leur concentration mesurée ou évaluée dans la chair d'huître, respecte leur limite spécifique de migration (LMS) (JOUE 2011b). 2 – Pour l'ensemble des substances disposant de cette donnée, il peut être considéré que le risque chimique est maîtrisé, lorsque le niveau d'exposition quotidien des populations fortement consommatrices d'huîtres, est inférieur à leur Dose journalière admissible (DJA)⁷⁰, ou Dose Journalière tolérable (DJT)⁷¹. Une teneur maximale dans la chair des huîtres peut ainsi être calculée pour chaque substance à partir de sa DJA et de la contribution que représente la consommation d'une douzaine d'huîtres ⁷² par rapport à l'ensemble des apports nutritionnels quotidiens⁷³ d'une personne, soit environ 2 % des apports nutritionnels quotidiens d'un individu. 3 – Enfin, pour les substances disposant de données toxicologiques incomplètes, il est ici proposé d'utiliser l'approche du seuil de préoccupation toxicologique (TTC⁷⁴), préconisé par l'(EFSA n.d.) pour l'évaluation sanitaire des plastiques entrant au contact des aliments. Cette approche consiste à définir le niveau de toxicité potentielle de ces substances en fonction de leur structure chimique (cf. 3 classes de la classification de Cramer : Annexe 7, Tableau 43) puis de leur associer un seuil générique d'exposition humaine, ou TTC, scientifiquement préétabli (cf. Annexe 7, Tableau 44) (EFSA

⁷⁰ « La DJA a été définie par l'OMS comme la dose qui peut être ingérée tous les jours pendant toute la vie, sans risque appréciable pour la santé du consommateur ». Source : (ANSES 2012)

⁷¹ La DJT : « est utilisée pour des substances dont la présence dans les denrées n'est pas attendue ou est inévitable ». Source : (ANSES 2012)

⁷² Valeur nutritionnelle de l'huître fraîche : 59 kcal/100 g (USDA 2018)

⁷³ Exemple : Apport énergétiques conseillés pour les hommes de 41 à 60 ans 2 500 kcal/jour (Schlienger 2018)

⁷⁴ TTC : Threshold of Toxicological Concern

n.d.), que les substances ne devront pas dépasser. Lorsque le choix est possible, les seuils d'acceptabilité calculés à partir d'approches se basant sur des données toxicologiques, ex : DJA et DJT, seront préférés aux seuils calculés à partir d'approches théoriques se basant sur la structure chimique des substances, ex : classification de Cramer.

D'après les données disponibles dans la littérature scientifique, les microplastiques pourraient générer des inflammations chroniques locales augmentant le risque de néoplasie (Prata et al. 2020). Les particules plus fines auraient, quant-à-elles, la capacité de traverser différentes barrières physiologiques, et de générer des effets négatifs, comme un stress oxydant (Vethaak and Leslie 2016) (GESAMP 2015), (Galloway 2015) (cf. Partie 2 : 2.6.1). En l'absence de données toxicologiques du type NOAEL⁷⁵, il est proposé, dans le cadre de ces travaux, d'établir que le risque physique résultant potentiellement de la libération de microplastiques est maîtrisé lorsque la teneur en microplastiques des huîtres cultivées en écrin n'est pas significativement supérieure à celle des huîtres environnantes. En l'absence de données toxicologiques et de technologies permettant de quantifier les nanoplastiques (wwz.ifremer.fr 2020), il n'est pas proposé ici de seuil d'acceptabilité, pour les risques inhérents à la libération potentielle de nanoplastiques.

Concernant les risques biologiques, les indicateurs (germes pathogènes et toxines algales) et cibles (teneurs maximales et limites dans l'huître) fixés par la réglementation en vigueur (cf. Partie 1 : Annexe 9), peuvent définir le seuil d'acceptabilité du risque pathogène lié à la consommation d'huîtres cultivées en écrin.

5.2. Ostréiculture

Les risques affectant potentiellement les huîtres en culture sont considérés comme étant maîtrisés, tant que le matériau ne présente pas d'effet négatif sur les huîtres cultivées en écrin. Le principal risque biologique identifié, est celui d'une amplification du phénomène de surmortalité des huîtres, résultant d'un potentiel enrichissement des germes et virus responsables de cette pathologie, au sein du biofilm. Le seuil d'acceptabilité de ce risque est l'absence de différence significative entre la mortalité des huîtres en écrin et celle des huîtres environnantes, en cas d'épizootie.

Différents travaux expérimentaux décrivent les effets d'une exposition à des lixiviats de plastiques et à des micro et nanoplastiques, observés aux niveaux physiologique et cellulaire à différents stades de développement de l'huître (cf. Partie 2 : 2.5.3). En l'absence de valeur cible

⁷⁵ NOAEL : No-Observed-Adverse-Effect Level, dose la plus élevée d'une substance pour laquelle aucun effet toxique n'est observé

du type NOAEL proposée dans la littérature scientifique, il est fait le choix d'appliquer les seuils d'acceptabilité précédemment définis pour vérifier la maîtrise des risques affectant potentiellement les consommateurs d'huîtres. Deux indicateurs physiologiques peuvent être proposés en complément, pour vérifier la maîtrise de ces risques vis-à-vis du développement des huîtres en culture. Il s'agit de l'absence de surmortalité et de diminution significatives de la croissance des huîtres en écrien, comparativement à celles des huîtres environnantes, qui permet de vérifier simultanément la maîtrise du risque économique pour la profession.

5.3. Milieu marin

Les organismes marins sont exposés aux mêmes agents physiques, chimiques et biologiques potentiellement émis par le polymère que les huîtres en culture, avec un niveau d'exposition supposé moindre compte tenu du phénomène de dilution des particules, substances et micro-organismes libérés dans le milieu. Pour cette raison il pourrait être considéré que le respect des seuils d'acceptabilité fixés pour les huîtres en culture permet de vérifier la maîtrise des risques inhérents aux organismes marins.

Cependant, compte-tenu de la complexité du milieu et de ses écosystèmes, il est considéré que la maîtrise des risques affectant potentiellement le milieu marin ne pourra pas être vérifiée dans le cadre de ces travaux, et que des études complémentaires devront être réalisées à l'échelle de l'environnement où seront implantées les exploitations ostréicoles utilisant cette technique. Cela permettra notamment d'identifier les potentiels phénomènes de bioaccumulation⁷⁶ au sein des différents organismes ou de bioamplification⁷⁷ au sein des réseaux trophiques, ainsi que la potentielle influence exercée par les conditions hydrodynamiques du milieu sur l'exposition des espèces aux substances, en comparant par exemple les effets d'une installation dans deux situations : offshore, c.-à-d. en pleine mer *vs* lagune de Thau, considérée comme un milieu confiné (cf. 4.1).

5.4. Economie circulaire des polymères utilisés en ostréiculture

La réglementation européenne prévoit la mise en place d'un régime de responsabilité élargie des producteurs (REP) d'engins de pêche, dont les objectifs de collecte seront définis par chaque Etat membre détenant des eaux maritimes (JOUE 2019a) (cf. Partie 1 : 2.3.1). Par

⁷⁶**Bioaccumulation** : « phénomène par lequel un organisme va concentrer une substance en concentration supérieure à celle du milieu via toutes les voies d'exposition y compris l'alimentation ». Source : (Orias 2015)

⁷⁷ **Bioamplification** : « phénomène par lequel un contaminant se retrouve en concentration plus importante dans un organisme que dans son alimentation. Ainsi, un contaminant qui est bioamplifié se retrouve en concentration toujours plus élevée chez l'organisme du maillon n+1 que chez l'organisme du maillon n. ». Source : (Orias 2015)

ailleurs, la Stratégie européenne des plastiques vise que la moitié des déchets plastiques soit recyclée à l'horizon 2030, la feuille de route de l'économie circulaire prévoit, quant-à-elle, un taux de collecte de 100 % de l'ensemble des déchets recyclables d'ici 2025 (MTES 2019). Parallèlement, l'article L. 541-10-17 du code de l'environnement vise que le taux de recyclage des emballages en plastique à usage unique tende vers 100 % en 2025 (JORF 2021). Pour anticiper l'ensemble de ces réglementations, et plus particulièrement la mise en place du régime de REP, le matériau des équipements ostréicoles en plastique doit être recyclable, et les écrins en fin de vie devront être aptes à être traités dans des filières de recyclages opérationnelles et économiquement viables (cf. Partie 1 : 1.4.2). Pour cela il est ici proposé de sélectionner un matériau dont la recyclabilité théorique est proche de 100 %, puis d'anticiper la mise en œuvre effective des écrins post-utilisation en définissant l'ensemble des éléments clefs de la filière : 1 - systèmes de collecte à proximité des zones ostréicoles, 2 - procédé de nettoyage et de décontamination de la matière le cas échéant, 3 – inclusion de la matière dans les procédés de recyclage de filières existantes ou de l'unité de production des écrins, 4 – Sensibilisation et formation de l'ensemble des acteurs impliqués et plus particulièrement des ostréiculteurs utilisateurs et détenteurs d'écrins post-utilisation. Les gisements d'écrins post-utilisation devant être concentrés au niveaux des zones production ostréicoles, leur taux de collecte devra être suffisamment élevé pour permettre un taux de recyclage matière effectif⁷⁸, élevé. Pour cela, le seuil d'acceptabilité permettant de vérifier la maîtrise des risques affectant potentiellement le recyclage du matériau proposé, dans le cadre de ces travaux, est : un taux de recyclage matière effectif des écrins en fin de vie supérieur ou égal à 75 %.

La durabilité du matériau des écrins, définie comme le maintien de son intégrité physique dans le temps, détermine pour partie la durée d'utilisation des écrins. Conformément à la garantie du concepteur des écrins, le seuil d'acceptabilité correspond à une durée d'utilisation supérieure ou égale à 3 ans en mer, valeur moyenne par rapport à la durée de vie de 1 à 5 ans, attendue des polymères utilisés dans les équipements de sport et loisir généralement utilisés en extérieur (cf. Annexe 7, Tableau 45).

Les seuils d'acceptabilité des risques du cahier des charges sont synthétisés dans le Tableau 9.

⁷⁸ Calculé par rapport à la masse d'écrins post-utilisation

| Objectif sociétal | Éléments étudiés | Objectif de maîtrise du risque | Dangers potentiels | Seuil d'acceptabilité des risques du cahier des charges sanitaire et environnemental |
|---|---|---|--|---|
| Consommation d'huître | Consommateurs d'huîtres | Innocuité vis-à-vis de la santé des consommateurs | CC1(contaminants ambiants) CC2 | 1- Respect des teneurs limites en métaux et contaminants organiques réglementaires (cf. Partie 1, Annexe 9) |
| | | | CC1, CC3, CC4, CC5 | 2- Respect des LMS, DJT ou TTC des substances. |
| | | | CB1, CB2 | 3- Respect des teneurs limites en germes pathogènes et toxines algales réglementaires (cf. Partie 1, Annexe 9) |
| | | | CP1, CP2 | 4- Absence de différence significative avec la teneur en microplastiques des huîtres environnantes |
| | | | | 5- Teneur en nanoplastiques non quantifiable |
| Ostréiculture | Huîtres en culture Biofilm et micro-écosystèmes fixés sur le matériau | Innocuité vis-à-vis des huîtres en culture | HC1(contaminants ambiants) HC2 | 6- Respect des teneurs limites en métaux et contaminants organiques réglementaires (cf. Partie 1, Annexe 9) |
| | | | HC1, HC3, HC4, HC5 | 7- Respect des LMS, DJT ou TTC des substances. |
| | | | HP1, HP2 | 8- Absence de différence significative avec la croissance et la mortalité des huîtres environnantes |
| | | | | 9- Absence de différence significative avec la teneur en microplastiques des huîtres environnantes |
| | | | HB1, HB2 | 10- Absence de différence significative avec la croissance et la mortalité des huîtres environnantes |
| | | | | 11- Absence de différence significative avec la mortalité des huîtres environnantes en cas d'épizootie |
| | | Innocuité vis-à-vis du biofilm | BP1, BC1 | 12- Non défini |
| Milieu marin | Organismes marins, réseaux trophiques | Innocuité vis-à-vis des écosystèmes marins | OC1, OC2, OC3, OC4, OC5, OB1, OB2, OP1, OP2, | 13- Non défini |
| Economie circulaire des plastiques ostréicoles | Matériau en plastique utilisé en ostréiculture | Recyclage matière du matériau des écrans en fin de vie. | MR1, MR2 | 14- Recyclabilité théorique : 100 % |
| | | Durée minimale d'utilisation | MD1, MD2 | 15- Taux de recyclage opérationnel supérieur à 50 % 16- Durée d'utilisation en ostréiculture supérieure ou égale à 3 ans |

Tableau 9 : Seuils d'acceptabilité des risques du cahier des charges sanitaire et environnemental

6. Détermination des causes et des points de maîtrise des risques

L'objectif de cette étape est d'identifier les causes des dangers potentiels sur lesquelles il sera possible d'agir dans le cadre de l'écoconception du matériau, pour maintenir les risques précédemment identifiés à un niveau acceptable. Le périmètre de l'analyse est étendu à l'ensemble des étapes et acteurs du cycle de vie du matériau, comme indiqué sur la Figure 14 (cf. Partie 2 : 3.5).

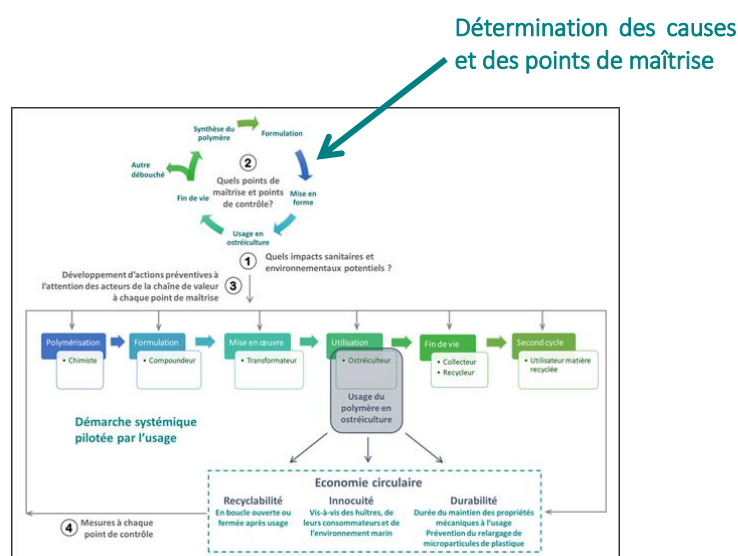


Figure 14 : Détermination des causes et des points de maîtrise des risques

Cette étape s'articule autour de trois axes : 1 – Identification et description des phénomènes mis en jeu dans l'apparition des dangers potentiels à l'échelle du cycle de vie du matériau ; 2 – Identification des causes de ces dangers, au niveau de chaque étape, 3 – Identification des points de maîtrise des dangers, c.-à-d. des causes sur lesquelles les acteurs du cycle de vie du matériau ont la maîtrise opérationnelle. Elle est réalisée en couplant l'utilisation de données bibliographiques avec celle d'outils, comme le diagramme causes-effet d'Ishikawa (cf. Annexe 8 : Figure 71), notamment utilisé dans le cadre de la démarche HACCP⁷⁹ (cf. Partie 2 : 3.2.2).

Les phénomènes mis en jeux dans l'apparition des dangers potentiels ont été identifiés à partir du Tableau 10.

⁷⁹ HACCP : Hazard Analysis Critical Control Points

| Dangers potentiels | Phénomènes mis en jeu |
|--|---|
| MD1, MD2, HP1, HP2, CP1, CP2, BP1, OP1, OP2, MR1 | 1 - Fragmentation en micro/ nanoparticules et perte de propriétés mécaniques liés au vieillissement des polymères |
| MD3, HC3, CC3, HC4, CC4, OC3, BC1, HC5, CC5, OC4 | 2 - Présence de substances toxiques dans les constituants du polymère |
| HC1, CC1, BC1, OC1, MD3 | 3 - Migration de constituants depuis le matériau |
| HC4, CC4, OC3 | 4 - Transfert de constituants dans l'eau |
| HC1, CC1, BC1, OC1, HP2, CP2, OP2, HC3, CC3, OC2, HC4, CC4, OC3, | 5 - Bioaccumulation de constituants du matériau dans le biote |
| HB1, CB1, HB2, OB1, CB2, OB2, BC1, HC5, CC5, OC4 | 6 - Développement de biofilm pathogène sur le matériau |
| HC1, CC1, BC1, OC1, MR2, HC2, CC2, OC5 | 7 - Adsorption/ désorption de contaminants ambiants |
| MR1, MR2 | 8 - Diminution de la recyclabilité des pièces ostréicoles |

Tableau 10 : Identification des phénomènes mis en jeu dans l'apparition des dangers.

6.1. Vieillissement des polymères

6.1.1. Description du phénomène

D'après (Richaud and Verdu 2011a), « Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou plusieurs propriétés du matériau, résultant de modifications de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition ». Ces mêmes auteurs précisent la définition des deux principales catégories de vieillissement affectant les polymères : 1 - le vieillissement physique : comprenant « tous les processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée », et le vieillissement dit chimique : correspondant à « une évolution de la structure chimique du polymère sous influence de l'environnement ».

Comme vu précédemment (cf. Tableau 10), les altérations liées au vieillissement des polymères utilisés en ostréiculture se traduisent potentiellement : 1 - par une perte de leurs propriétés mécaniques progressive dans le temps, conduisant à une diminution de leur durée de vie affectant leur durabilité et leur recyclabilité (perte de qualité), 2 - ainsi que par l'altération de leur surface, conduisant à la formation de micro et de nanoparticules libérés dans le milieu au contact, présentant potentiellement des effets négatifs d'origines chimique et physique, sur les organismes exposés.

6.1.2. Identification des causes et des points de maîtrise

Compte-tenu des éléments interagissant avec les matériaux utilisés en ostréiculture, ceux-ci peuvent faire l'objet d'un vieillissement lié à des processus de dégradation de nature

- 1 - thermique lors de leur transformation par des procédés d'extrusion ou d'injection moulage,
- 2 - thermique, hydrolytique et biochimique lors de leur immersion, en raison de la présence de biofilm dans le dernier cas, 3 - photochimique et thermique lors de leur exondation ou stockage en extérieur (cf. Annexe 8, Tableau 46). A l'exception du développement d'un biofilm marin, et des paramètres climatiques (ensoleillement, température...) l'ensemble de ces causes sont liées à l'action d'acteurs intervenant dans le cycle de vie du matériau : 1 – transformateur qui a la maîtrise opérationnelle des barèmes de température des procédés de transformation des polymères, 2 – ostréiculteurs qui maîtrisent le choix du planning des cycles d'exondation/ immersion et des conditions de stockage des équipements. Par ailleurs, les polymères ne présentant pas la même sensibilité vis-à-vis de ces processus de vieillissement (Richaud and Verdu 2011b), le choix de la nature du matériau et de sa stabilisation, peut permettre dès l'étape de conception, de maîtriser le risque de vieillissement prématuré des polymères utilisés en ostréiculture. Les causes et les points de maîtrise identifiés sont respectivement illustrés sur la Figure 15 et récapitulés dans le Tableau 11.

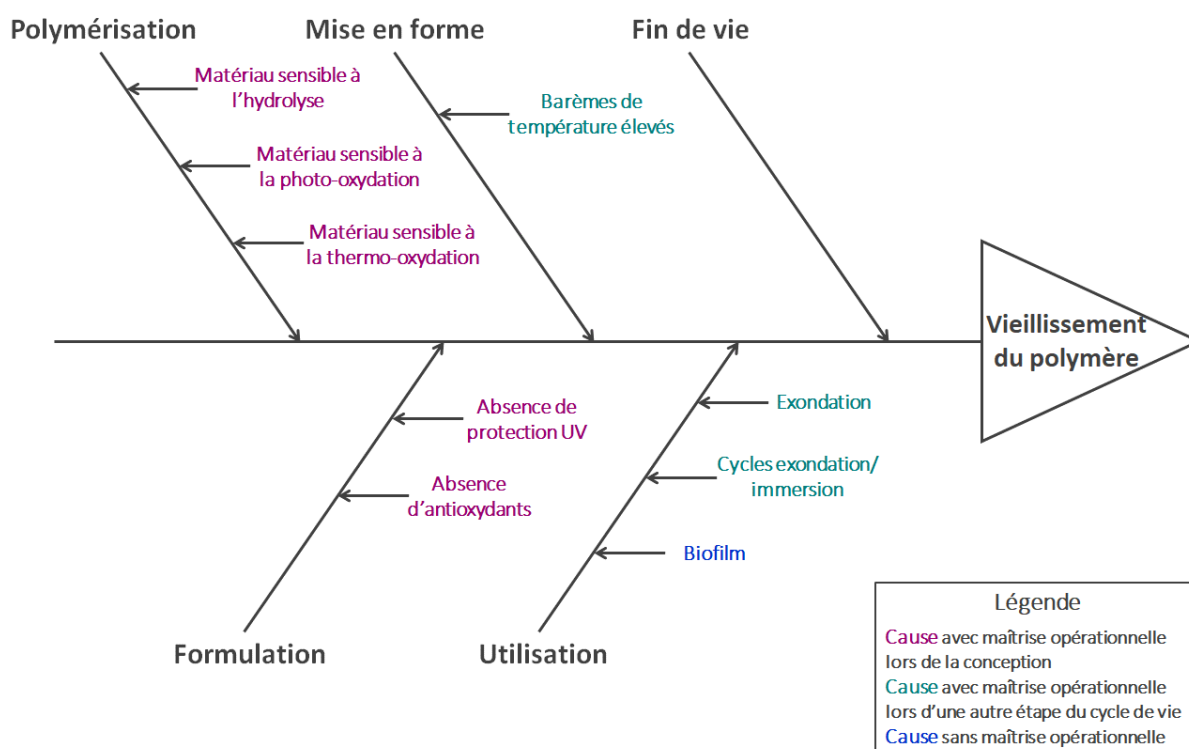


Figure 15 : Identification des causes et des points de maîtrise du vieillissement des polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa.

6.2. Présence de substances toxiques dans les constituants du polymère

6.2.1. Description du phénomène

Une diversité importante de substances sont potentiellement présentes dans les matériaux plastiques (cf. Partie 1 : 1.3.1.1). Il s'agit de substances ajoutées volontairement : 1 - monomères, 2 - charges ; 3 – et additifs, ainsi que de substances qualifiées d'involontairement ajoutées (NIAS⁸⁰). D'après une étude réalisée par le ministère danois de l'environnement 132 substances dangereuses pour la santé humaine sont susceptibles d'être contenues en concentrations significatives, dans les matériaux plastiques (Hansen, Nilsson, and Slot Ravnholt Vium 2014) (cf. Partie 1 : 1.3.1.3.2). Par ailleurs, l'évaluation des effets d'une exposition de *Daphnia magna* à différents lixiviats de polymères, révèle que ces derniers contiennent également des substances présentant une toxicité aigüe vis-à-vis des organismes aquatiques (Lithner, Nordensvan, and Dave 2012).

Pour être en mesure d'anticiper et de prévenir le risque d'apparition de NIAS dans les polymères, (Nerin et al. 2013) ont étudié les différents mécanismes à l'origine de leur formation. Les principales sources de NIAS ainsi identifiées sont : 1 – Les dégradations chimiques se produisant au niveau des polymères et de leurs additifs, qui aboutissent à la formation de molécules plus petites et plus aptes à migrer au travers des matériaux. Ces dégradations principalement liées à l'exposition des matériaux à des énergies d'irradiation et à des températures élevées, notamment lors de leur production et de leur transformation par des procédés thermomécaniques, sont l'une des causes les plus fréquentes de la formation de NIAS. 2 – La dégradation de certains additifs dont les stabilisateurs d'UV et les antioxydants, qui ont aussi la capacité de se dégrader en molécules de plus petite taille, notamment en s'oxydant, pour protéger de l'oxydation les chaînes polymères soumises à des températures élevées. 3 – Les impuretés contenues dans les matières premières utilisées lors de la polymérisation ou de la formulation des polymères. 4 – Les composés néoformés issus de réactions s'opérant entre les molécules du matériau, 5 – Les contaminants ou substances ayant contaminé un matériau lors de sa première utilisation, intégrés dans la matière secondaire issue de son recyclage.

⁸⁰ NIAS : Non-Intentionally Added Substances

6.2.2. Identification des causes et des points de maîtrise

La présence de substances toxiques dans les polymères est donc d'une part liée à la nature des matières premières utilisées et d'autre part aux modifications s'opérant dans le matériau tout au long de son cycle de vie. Elle peut être, pour partie, maîtrisée dès les étapes de polymérisation et de formulation du matériau : 1 - par le choix de monomères et de composés auxiliaires, non toxiques, présentant un taux de pureté élevé, et n'étant pas connus pour produire des composés toxiques en réagissant entre eux ou en se dégradant, 2 – par le choix de barèmes de température non élevés, notamment lors de l'extrusion des granulés, puis lors de leur transformation par des procédés thermomécaniques (extrusion, injection moulage). La formation de produits de dégradation lors de l'utilisation des matériaux en ostréiculture, peut survenir lors de leur exondage, *via* des réactions photo ou thermochimiques, et lors de leur immersion, *via* des réactions biochimiques potentiellement générées par le biofilm. Notons enfin que les contaminants environnementaux marins potentiellement adsorbés lors de l'immersion du matériau pourront être intégrés dans la matière issue de son recyclage. L'ensemble des causes identifiées sont illustrées en Annexe 8 : Figure 72, et leurs points de maîtrise sont récapitulés dans le Tableau 11.

6.3. Migration de constituants dans le matériau

6.3.1. Description du phénomène

Les additifs et les NIAS non liés à la matrice polymère, ont la capacité de migrer dans le milieu marin (Hermabessiere et al. 2017). Les deux grandes étapes de ce phénomène sont : 1 – la diffusion des substances dans le matériau selon leur gradient de concentration, 2 – leur transfert dans le milieu au contact (cf. Partie 2 : 2.3.1).

Comme détaillé ci-dessous, d'après (Hansen, Nilsson, and Lithner 2013), (Suhrhooff and Scholz-Böttcher 2016) et (Hoekstra et al. 2015), la masse nette de substances migrant depuis un polymère, dépend de nombreux paramètres inhérents : 1 – aux propriétés intrinsèques du matériau : les plastiques souples et de faible densité, ont un comportement de diffusion plus élevé que les plastiques composés de chaînes rigides, favorisant la mobilité et donc la diffusion des substances. Par ailleurs, dans le cas des plastiques semi-cristallins, la migration d'additifs se produit plus rapidement dans les régions amorphes où l'espace entre les chaînes polymères est plus grand, que dans les zones cristallines. Enfin, les dégradations de surface, notamment liées au vieillissement des matériaux, permettent la migration de substances considérées non migrantes comme les fibres, les pigments inorganiques ou le noir de carbone. 2 - aux propriétés

des substances : les petites molécules organiques, à faible point d'ébullition et à pression de vapeur élevée, migrent plus rapidement que les substances de masse moléculaire plus élevée, et cela d'autant plus si leur solubilité dans le matériau est faible. 3 - et à des paramètres externes : une faible épaisseur de matériau, ainsi qu'un taux d'addition, une solubilité dans le milieu au contact, une agitation, une température et une durée de contact élevés, favorisent la migration des substances. La salinité du milieu diminue, quant-à-elle la solubilité des substances hydrophobes, alors que les fluides digestifs au contact des microplastiques ingérés par le biote, pourraient augmenter les transferts de masse depuis les matériaux (Nerland et al. 2014). Enfin, d'après (Koelmans et al. 2016), la majorité des composés organiques hydrophobes, y compris les additifs et plastifiants présents dans les polymères, atteignent leur concentration à l'équilibre avec le milieu marin après 2 à 4 ans d'immersion (Fronsdal et al. 2019), suggérant que la migration de substances depuis les polymères immergés en mer peut se prolonger au cours de leurs 2 voire 4 premières années d'utilisation.

6.3.2. Identification des causes et des points de maîtrise

Pour maîtriser le risque de migration de substances depuis les polymères ostréicoles, il est donc nécessaire d'agir dès leur conception en ajoutant dans les critères de choix du matériau et de sa formulation, les propriétés visant à diminuer la diffusion et le transfert de substances dans l'eau et le biofilm. Des préconisations peuvent également être proposées aux ostréiculteurs afin qu'ils évitent les trop fortes expositions des matériaux aux UV dans le choix de leur planning d'exondage ou lors du stockage des pièces entre deux utilisations. L'identification des causes favorisant potentiellement la migration de substances depuis les polymères utilisés en ostréiculture est présenté en Annexe 8, Figure 73, les points de maîtrise sont récapitulés dans le Tableau 11.

6.4. Transfert de constituants dans l'eau

Comme cela a été vu précédemment, pour maîtriser le risque de transfert de constituants du matériau polymère dans l'eau il est nécessaire de maîtriser le risque de migration de substances et plus particulièrement celui de substances hydrophiles, en sélectionnant le matériau et ses additifs dans ce sens. Limiter la production de NIAS, peut également permettre de réduire la formation de molécules plus petites et donc plus aptes à migrer du matériau.

6.5. Bioaccumulation de constituants du matériau dans le biote

« La bioaccumulation d'une substance chimique correspond à l'augmentation de sa concentration dans un organisme vivant par rapport à sa concentration dans le milieu environnant, en intégrant les apports *via* son milieu de vie (eau, sédiments, air, sol) et la nourriture » (Andres et al. 2014). Les constituants s'accumulant dans le biote sont généralement des substances lipophiles. Or pour garantir leur bonne solubilisation dans les polymères et limiter leur migration dans le milieu au contact, les substances ajoutées dans les polymères sont préférentiellement lipophiles. Ce phénomène n'est donc pas maîtrisable dans le cas de l'application choisie.

6.6. Développement de biofilm pathogène sur le matériau

Le développement de biofilm est un phénomène apparaissant naturellement dès que le polymère est immergé, pouvant être limité par l'exondation des équipements. La composition, et donc la pathogénicité d'un biofilm, est multifactorielle (cf. Partie 2 : 2.4.1) et dépend notamment de la nature des micro-organismes présents dans le milieu d'immersion. La pathogénicité du biofilm n'est donc pas maîtrisable dans le cas de l'application choisie.

6.7. Adsorption/ désorption de contaminants ambiants

Les principaux facteurs ayant un effet sur les phénomènes d'adsorption/ désorption de contaminants par les polymères immergés en mer, sont environnementaux (ex : nature et concentration ambiante des contaminants). Ce phénomène n'est donc pas maîtrisable dans le cas de l'application choisie.

6.8. Diminution de la recyclabilité des pièces ostréicoles

La recyclabilité d'un matériau polymère repose principalement 1 – sur l'existence de filières de recyclage matière, économiquement viables, 2 – sur l'absence de facteurs susceptibles de nuire à la mise en œuvre de son recyclage (ex : association de polymères chimiquement non compatibles en terme de recyclage dans une même pièce (Martínez Leal et al. 2020) (cf. Partie 2 : 3.3.1.1), et ajout d'additifs dangereux (Sénat 2020), 3 – et sur l'absence de dégradations (Sénat 2020) susceptibles d'affecter la qualité de la matière issue du recyclage. L'ensemble des causes pouvant affecter la recyclabilité des polymères utilisés en ostréiculture est présentée en Annexe 8 : Figure 74.

6.9. Récapitulatif

Le Tableau 11 synthétise les points de maîtrise précédemment identifiés. Sont qualifiés de niveau 1, les points de maîtrise sur lesquels il est possible d'agir lors de la conception des matériaux et de niveau 2, les points de maîtrises s'intégrant dans les autres étapes du cycle de vie des matériaux.

| Phénomènes mis en jeu | Points de maîtrise niveau 1 | Points de maîtrise niveau 2 |
|--|--|--|
| 1 - Fragmentation en micro/nanoparticules et perte de propriétés mécaniques liés au vieillissement des polymères | Choix de la nature du matériau Choix de sa stabilisation | Choix des barèmes de température pour la transformation des polymères Choix du planning des cycles d'exondation/immersion |
| 2 - Présence de substances toxiques vis-à-vis de la santé humaine et des organismes aquatiques, parmi les constituants du polymère | Choix de la nature et du taux de pureté du matériau Choix de la nature et du taux de pureté de sa formulation | Choix des barèmes de température lors du mélange matrice/produits auxiliaires Choix des barèmes de température pour la transformation des polymères Choix du planning des cycles d'exondation/immersion Choix de matériaux non contaminés lors du recyclage |
| 3 - Migration de constituants dans le matériau | Choix de la nature du matériau Choix de sa formulation Choix des taux d'addition | Choix des épaisseurs de la pièce Choix du planning des cycles d'exondation/immersion |
| 4 - Transfert de constituants dans l'eau | Idem 3 | Idem 3 |
| 5 - Bioaccumulation de constituants du matériau dans le biote | Phénomène non maîtrisable dans le cadre de cette application | Phénomène non maîtrisable dans le cadre de cette application |
| 6 - Développement de biofilm pathogène sur le matériau | Phénomène non maîtrisable dans le cadre de cette application | Phénomène non maîtrisable dans le cadre de cette application |
| 7 - Adsorption/ désorption de contaminants ambiants | Phénomène non maîtrisable dans le cadre de cette application | Phénomène non maîtrisable dans le cadre de cette application |
| 8 – Diminution de la recyclabilité | Choix de la nature du matériau Choix de sa formulation | Choix des matériaux formant la pièce Choix du planning des cycles d'exondation/immersion |

Tableau 11 : Récapitulatif des points de maîtrise

7. Identification et mise en place de mesures de maîtrise préventives

Cette quatrième étape vise à définir les mesures de maîtrise préventives, puis à les mettre en œuvre dans le cadre de la réalisation de matériaux expérimentaux. Elle s'articule autour des axes suivants : 1 – Identification des mesures préventives devant être appliquées au niveau de chaque point de maîtrise précédemment identifié, et traduction de chaque mesure en indicateur et cible, qualitative ou quantitative, 2 – Intégration de ces données en tant que spécifications du cahier des charges sanitaire et environnemental des matériaux plastiques utilisés en ostréiculture, 3 – Sélection de matériaux et de leur formulation, à partir de ces spécifications et de celles de leur cahier des charges technico-économique (cf. Figure 16).

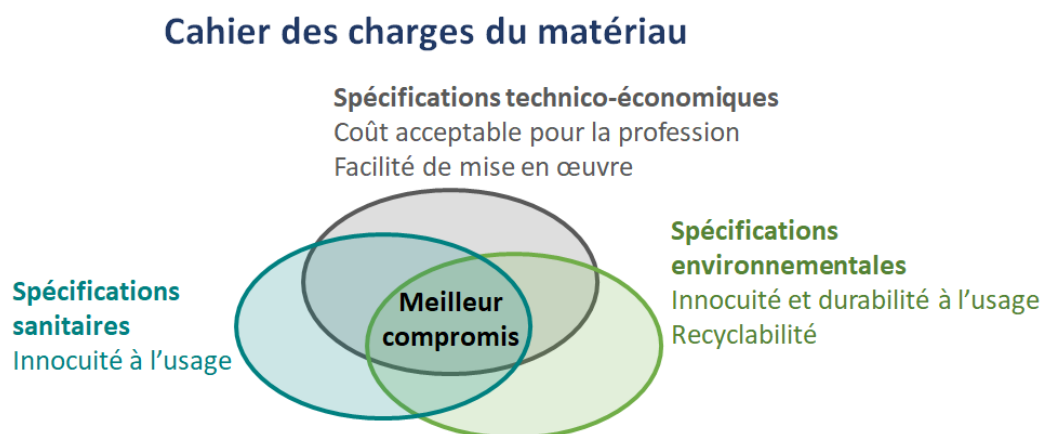


Figure 16 : Intégration d'objectifs sanitaires et environnementaux visant à maîtriser l'innocuité sanitaire et environnementale des équipements ostréicoles en plastique, lors de leur écoconception

Les mesures préventives de maîtrise, et plus particulièrement les indicateurs et valeurs cibles permettant d'évaluer si l'objectif de maîtrise de chaque mesure est atteint, ont été définis au niveau des deux principaux points de maîtrise précédemment identifiés : 1 – le choix du matériau, 2 – le choix de sa formulation (additifs et charges). Ces deux étapes nécessiteront l'utilisation de bases de données sur les propriétés (physico-chimiques, toxicologiques...) intrinsèques des matériaux et des substances. Pour le choix de la formulation, des scénarios de devenir et d'effets des substances seront proposés en adaptant les modèles du type USES-LCA

(cf. Partie 2 : 3.2.3.2) au cas d'une utilisation des polymères en ostréiculture (cf. 4.3) et aux objectifs d'innocuité et de durabilité attendus (cf. Figure 17).

7.1. Cahier des charges du matériau

7.1.1. Spécifications du cahier des charges sanitaire et environnemental

Le vieillissement du matériau, par hydrolyse, photo ou thermo-oxydation, présente le risque 1 - d'altérer ses propriétés mécaniques et donc sa durée d'utilisation ainsi que le niveau de qualité de la matière issue de son recyclage, 2 – de libérer des micro et nanoparticules de plastique affectant potentiellement les biofilms, les huîtres, leurs consommateurs ou les écosystèmes marins (cf. 4.3). Pour prévenir ces risques, il est proposé de choisir un matériau résistant à l'eau salée, ainsi qu'aux thermo et photo-oxydation. Les indicateurs et cibles permettant d'évaluer la performance du matériau au regard de ces trois critères ont été définis à partir de la base de données du logiciel (Granta EduPack 2020) et sont respectivement : 1 – une durabilité dans l'eau salée : excellente⁸¹, 2 – une durabilité à l'oxydation à 500°C⁸² : excellente, 3 – une durabilité aux radiations UV : excellente⁸³.

La migration / désorption de constituants toxiques depuis les polymères, peut également affecter les huîtres, leurs consommateurs, les biofilms ou les écosystèmes marins. La migration de substances en surface des polymères est, pour partie, liée aux propriétés intrinsèques des matériaux (cf. 6.3.1). Il est alors proposé de sélectionner un matériau conforme au contact alimentaire, c.-à-d. suffisamment « inerte » pour ne pas céder de constituants aux denrées alimentaires, en quantité susceptible de nuire à la santé des consommateurs ou à la qualité des aliments (JOUE 2011b) (cf. Partie 1 : 1.3.1.2.4). Le choix du matériau peut ensuite être affiné à partir de la constante A_p ⁸⁴ qui décrit le comportement de diffusion de chaque matrice polymère par rapport aux migrants (cf. Partie 2 : Annexe 4, Equations 3 et 4) : plus la valeur de la constante A_p est basse, plus la migration à travers le polymère sera faible (Hoekstra et al. 2015). La présence de constituants toxiques vis-à-vis de la santé humaine et des organismes

⁸¹ « Excellent » pour 1 et 2 : « Aucune dégradation des performances du matériau attendue après une exposition à long terme » (Granta EduPack 2020)

⁸² En faisant l'hypothèse que le mécanisme de dégradation à 500°C peut être représentatif de la dégradation qui se déroule à basse température

⁸³ « Excellent » pour 3 : « Durabilité d'un ordre de grandeur approximatif de plusieurs dizaines d'années » (Granta EduPack 2020)

⁸⁴ $D_{i,p} = e^{(A_p - 0,1351M_r^{\frac{2}{3}} + 0,003M_r - \frac{10454R}{RT})}$

$D_{i,p}$: Coefficient de diffusion du migrant i dans le polymère p (m².s⁻¹)

A_p : Constante décrivant le comportement de diffusion du polymère, dépendante de la température

aquatiques dans les matrices polymères, résulte principalement de l'utilisation de monomères ou d'additifs toxiques, de la formation de substances toxiques lors de leur polymérisation ou de la présence d'impuretés toxiques (cf. 6.2). Pour prévenir l'absence de substances toxiques dans les polymères, le choix d'un matériau conforme au contact alimentaire ne suffit pas. En effet, certaines substances dangereuses comme des phtalates peuvent être utilisées en tant qu'additifs ou monomères dans ces matériaux (cf. Annexe 9) (JOUE 2011b). Cette situation s'explique par le fait que les restrictions réglementaires relatives à leur composition chimique, sont définies sur la base d'évaluations du risque, associant la dangerosité intrinsèque des substances avec leur niveau d'exposition, estimé en fonction des conditions d'utilisation pour lesquelles les matériaux sont destinés (cf. Partie 1 : 1.3.1.3.1). Lors d'une utilisation prolongée en mer, la migration de substances depuis les polymères pourrait se prolonger au cours des 2 voire 4 premières années d'immersion (Koelmans et al. 2016), (Fronnd et al. 2019), il est donc important de sélectionner un matériau exempt de substances dangereuses volontairement ajoutées. Ce choix peut être facilité par la sélection d'un matériau dont le taux maximum de substances référencées dans la SIN List qu'il est susceptible de contenir, est nul (cf. (Granta EduPack 2020)). La SIN List (<https://sinlist.chemsec.org/> n.d.), pour « Substitute it Now », est une liste non réglementaire développée depuis 2008 par un consortium d'ONG mené par le Secrétariat international de la chimie ChemSec (<https://chemsec.org> n.d.). Elle inclut l'ensemble des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) candidates en vue d'une autorisation (ECHA 2018) recensées par le dispositif REACH, ainsi que des substances répondant aux mêmes critères de sélection mais non inscrites dans le dispositif. Pour rappel, les substances potentiellement candidates répondent aux critères de classification suivants : cancérogènes de catégorie 1 ou 2 ; mutagènes, de catégorie 1 ou 2 ; toxiques pour la reproduction, de catégorie 1 ou 2 ; persistantes, bioaccumulables et toxiques ; très persistantes et très bioaccumulables ; possédant des propriétés perturbant le système endocrinien ou pour lesquelles il est scientifiquement prouvé qu'elles peuvent avoir des effets graves sur la santé humaine ou l'environnement (JOUE 2006). Parallèlement, (Lithner, Larsson, and Dave 2011), ont développé un modèle d'évaluation et de classement des polymères en fonction du niveau de danger que présentent leurs monomères⁸⁵, vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement (cf. Annexe 9, Tableau 48). La consultation du classement issu de ce modèle, permet de comparer la toxicité de 55 polymères, en fonction du score de danger de leurs monomères, calculé à partir des catégories de danger du règlement européen sur la classification

⁸⁵ A l'exception des polymères comme le PVC nécessitant jusqu'à 50 % de plastifiants ce modèle n'intègre pas les additifs.

et l'étiquetage (CLP⁸⁶). Elle peut aussi permettre de sélectionner un polymère exempt de monomères toxiques. Enfin, en complément, et lorsque l'information est disponible, il est recommandé de consulter des données relatives à la formation de NIAS dans le matériau présélectionné, en vue d'anticiper la nature et la quantité de NIAS qui se formeront potentiellement au cours du temps (Bignardi et al. 2017), (Vera, Canellas, and Nerín 2018).

La circularité du matériau, susceptible d'être affectée par le vieillissement du polymère, par les résidus de biofouling et l'adsorption de polluants à sa surface (cf. 6.8), doit dans un premier temps être rendue possible par le choix d'un matériau recyclable et apte à être traité dans des filières de recyclages opérationnelles et économiquement viables. L'indicateur proposé est la recyclabilité du matériau. Lorsque la donnée est disponible, le tonnage annuel de matière régénérée en France peut être pris en compte dans le choix du matériau (SRP).

7.1.2. Spécifications du cahier des charges technico-économique

D'après le cahier des charges fonctionnel des écrins (cf. 4.1), le polymère sera immergé 10 mois par an en mer. Il est donc nécessaire que sa durabilité dans l'eau salée soit excellente (cf. (Granta EduPack 2020)).

Par ailleurs, l'équipement devra couler lors de sa mise à l'eau en mer. Il est donc nécessaire que la densité du matériau soit supérieure à celle de l'eau de mer, c.-à-d. à 1 030 kg/m³.

La principale fonction des écrins sera de contenir verticalement les huîtres tout au long de leur croissance, du stade naissain au stade T3. Le matériau des écrins devra donc avoir la capacité de résister, tout au long d'un cycle de culture et plus particulièrement lors de l'exondage et de la récolte des huîtres, aux contraintes de traction qui seront exercées verticalement sur les écrins sous l'effet du poids des huîtres et des micro-écosystèmes fixés sur leur surface. Pour résister à ces contraintes de traction, le matériau devra posséder une bonne élasticité longitudinale.

La seconde fonction principale de l'équipement sera de protéger les huîtres élevées sur corde contre la prédation des daurades. Le matériau devra donc 1 - être teinté pour ne pas susciter l'attention des daurades attirées par la brillance et la clarté de la nacre des huîtres : il a pour cela été demandé par les futurs utilisateurs d'écrins que le matériau soit sombre et mime la couleur des bancs de maquereaux. 2 - être résistant aux chocs générés par morsure.

L'indicateur choisi pour que les propriétés mécaniques du matériau répondent aux contraintes liées aux deux principales fonctions des écrins est la ténacité, qui exprime simultanément l'élasticité longitudinale du matériau et sa capacité à résister à la propagation des fissures

⁸⁶ Règlement relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage.

lorsqu'il est soumis à une traction (cf. Annexe 9). La valeur cible de la ténacité fixée par le concepteur des écrins est d'être supérieure à 0,7 kJ/ m².

Les écrins feront par ailleurs l'objet de nombreuses manipulations tout au long du cycle de culture des huîtres : enfilage sur corde, clipsage entre eux, introduction des naissains, transport en mer, mise à l'eau, exondage et détachage sur un tapis convoyeur. Il est donc encore attendu du matériau qu'il présente une bonne tenue aux chocs mais aussi qu'il soit ductile. Pour cela il est attendu qu'il présente une bonne élasticité en flexion.

A terme, les écrins, ou le service qu'ils rendent, seront commercialisés aux ostréiculteurs à un coût acceptable par la profession pour ce type d'investissement. Le matériau devra donc pouvoir être produit et transformé en grandes séries à moindre coût, par un procédé rapide et économique comme l'injection-moulage. Il est donc attendu du polymère que son prix massique soit inférieur à 2 euros/ kg et que son aptitude à être injecté moulé soit *a minima* acceptable⁸⁷. Les spécifications du cahier des charges technico-économique, sanitaire et environnemental du matériau, sont présentées dans le (1) en faisant l'hypothèse que le mécanisme de dégradation à 500°C peut être représentatif de la dégradation qui se déroule à basse température

Tableau 12. Une présélection de matériaux sera réalisée à l'aide du logiciel (Granta EduPack 2020). La sélection du matériau final sera réalisée à partir de la grille d'évaluation présentée en Annexe 9 : Tableau 47.

⁸⁷ « Acceptable » : « Le matériau est généralement utilisé mais peut ne pas être un grade optimisé ». (Granta EduPack 2020)

7.1.3. Spécifications du cahier des charges du matériau des écrins

| | Propriétés | Attentes | Indicateurs | Cibles |
|---------------------------|------------------------------|--|---|-----------------------------|
| Critères économiques | Coût matière | Faible coût | Prix au kg | < 2€ |
| Critères techniques | Propriétés mécaniques | Ductilité, résistance à la traction et aux chocs | Ténacité | > 0,7 kJ/m² |
| | Propriétés physico-chimiques | Coulabilité dans l’eau de mer | Densité | > 1 030 kg.m ⁻³ |
| | Procédés de mise œuvre | Injection moulage | Aptitude à être injecté moulé | Acceptable |
| | Couleur | Bio-mimétisme : bleu acier maquereau | Couleur | Pigmentation foncée |
| | | Durabilité | Vis-à-vis de la salinité | Durabilité dans l’eau salée |
| Vis-à-vis des UV | | | Durabilité aux radiations UV | Excellente |
| Vis-à-vis de l’oxydation | | | Oxydation à 500°C (1) | Excellente |
| Critères environnementaux | Recyclabilité | Recyclable | Existence de filières de recyclage | Oui |
| Critères sanitaires | Qualité sanitaire | Inertie | Contact alimentaire | Conforme |
| | | Absence de substances dangereuses | Taux de substances listées dans la SIN List | 0 |

(1) en faisant l'hypothèse que le mécanisme de dégradation à 500°C peut être représentatif de la dégradation qui se déroule à basse température

Tableau 12 : Spécifications du cahier des charges du matériau des écrins

7.2. Cahier des charges de la formulation

7.2.1. Définition d'indicateurs et de cibles

L'objectif est de définir les indicateurs et cibles qui permettront de sélectionner les composés auxiliaires (additifs et charges) en fonction de leur aptitude à ne pas compromettre la sécurité sanitaire et environnementale, la durabilité et la recyclabilité des polymères utilisés dans la fabrication des équipements ostréicoles. La démarche suivie (cf. : Figure 17) repose 1 - sur la définition de scénarios décrivant le devenir et les effets potentiels des substances (cf. modèles de caractérisation : Partie 2 - 3.2.3.2) depuis leur incorporation dans le matériau, 2 – et sur l'identification d'indicateurs et de cibles permettant de maîtriser le niveau d'exposition et la toxicité de ces substances vis-à-vis des huîtres et de leurs consommateurs.

7.2.1.1. Scénario de devenir et d'effets des composés auxiliaires

Parmi les différents scénarios potentiels, il a été fait le choix de retenir celui qui a été estimé comme étant le plus probable, étant donné que l'ensemble de ses étapes sont documentées dans la littérature scientifique, et qu'il ne nécessite pas la formation de microplastiques, phénomène devant être maîtrisé et n'apparaissant qu'après la mise en place de processus de dégradation du matériau. Ce scénario, indiqué en vert Figure 17, est le suivant : 1 – Ajout d'un composé auxiliaire dans la matrice polymère (Girois 2013), 2 – Dégradations ou non du composé (Yang et al. 2016), 3 – Migration (Hoekstra et al. 2015) ; 4 - Transfert dans l'eau (Suhrhoff and Scholz-Böttcher 2016) ; 5 – Transfert dans l'huître depuis l'eau, ou l'ingestion de seston contaminé *via* l'adsorption du composé (Guéguen et al. 2011); 5- Bioaccumulation (Luo et al. 2017) ou métabolisation (Guéguen et al. 2011) , 6 – Effets (Gardon et al. 2020).

Pour rappel, le choix de cette formulation doit permettre de maîtriser les phénomènes suivants : 1 - La fragmentation et les pertes de propriétés mécaniques liées au vieillissement du matériau en mer ; 2 – La présence de substances dangereuses vis-à-vis de la santé humaine et des organismes aquatiques ; 3 – La migration et le transfert de substances du matériau vers l'eau ; 4 – La diminution de la recyclabilité du matériau potentiellement liée à la présence de substances dangereuses ou insuffisamment protectrices vis-à-vis des altérations subies en mer (cf. Tableau 11). Le premier phénomène peut être maîtriser par le choix d'une stabilisation efficace vis-à-vis de la photo et de la thermo-oxydation. Pour maîtriser les phénomènes suivants, cette stabilisation doit répondre au meilleur compromis entre efficacité et le respect des indicateurs et cibles présentés ci-dessous.

Démarche d'identification des indicateurs et cibles pour la sélection des substances

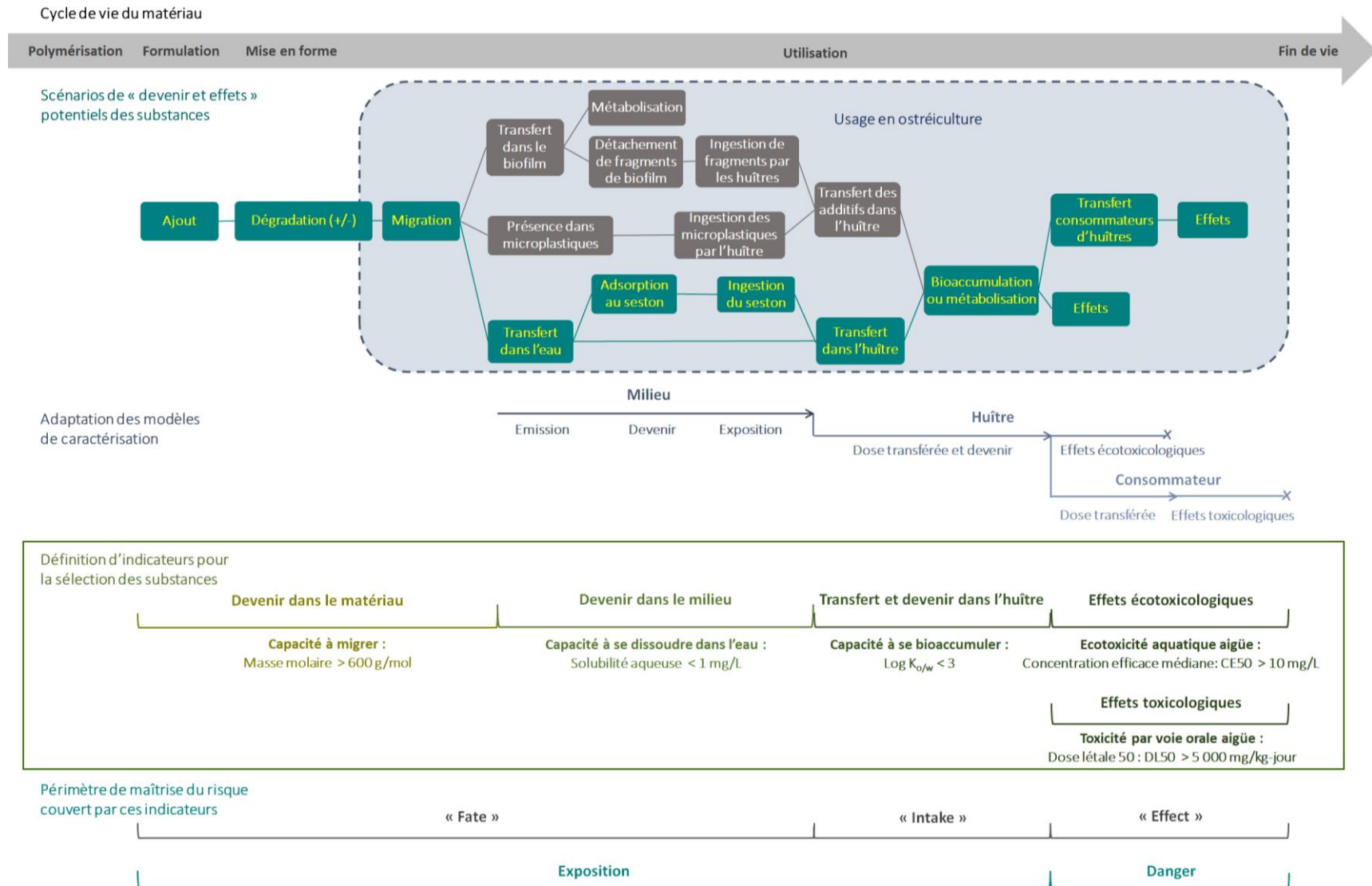


Figure 17 : Démarche d'identification des indicateurs et cibles pour la sélection des substances

7.2.1.2. Indicateurs et cibles de maîtrise du niveau d'exposition

Maîtrise de la dégradation

Sans fixer d'indicateur ni de cible, il est proposé de rechercher des informations sur l'aptitude des composés auxiliaires à se dégrader en substances de plus petite taille ayant potentiellement la capacité de migrer plus rapidement que le composé de départ, au travers du polymère.

Maîtrise de la migration

Indépendamment de la nature du matériau et de ses conditions d'utilisation, la masse nette d'une substance migrant au travers d'un polymère, dépend de sa masse moléculaire. Ainsi, plus la masse moléculaire d'une substance est faible, plus sa vitesse de migration dans un polymère sera élevée (Hansen, Nilsson, and Lithner 2013). D'après ces mêmes auteurs, les substances chimiques dont la masse moléculaire est supérieure à 600 g/ mol auront une faible tendance à migrer. Il est donc proposé de fixer cette cible, dans le processus de sélection des composés auxiliaires du matériau, en vue de maîtriser leur aptitude à migrer dans le polymère.

Maîtrise du transfert dans l'eau

La dissolution d'une substance dans l'eau dépend de sa solubilité aqueuse. Le règlement REACH indique qu'une substance chimique est considérée comme insoluble, si sa solubilité dans l'eau est inférieure à 1 mg/ L (Andres et al. 2014). Il est donc proposé de fixer cette cible, dans le processus de sélection des composés auxiliaires du matériau, en vue de maîtriser leur aptitude à se transférer dans l'eau.

Maîtrise de la bioaccumulation dans l'huître

Comme exposé précédemment (cf.6.5), ce phénomène n'est pas maîtrisable par le choix d'additifs non bioaccumulables, car les substances s'accumulant dans le biote sont généralement lipophiles, comme les additifs ajoutés aux polymères en vue de leur bonne solubilisation dans le matériau. Le risque de bioaccumulation dans l'huître peut cependant être évalué à titre indicatif, 1 - soit à partir du facteur de bioconcentration (BCF) de la substance, données expérimentale à utiliser lorsqu'elle est disponible, 2 - soit à partir de son coefficient de répartition, ou de partage, octane/eau, exprimant le potentiel théorique de bioaccumulation de la substance (Nations Unies and Commission économique pour l'Europe 2011). Le règlement REACH indique qu'une substance n'est pas considérée comme bioaccumulable si son BCF est inférieur à 2 000 ou si son coefficient de partage octanol/eau, exprimé sous sa forme logarithmique ($\text{Log } K_{o/e}$), est inférieur à 3 (Andres et al. 2014). Il est donc proposé d'utiliser ces deux valeurs cibles pour estimer l'aptitude d'une substance à se bioaccumuler dans la chair d'huître et dans les tissus des autres organismes marins.

7.2.1.3. Indicateurs et cibles de la maîtrise de la toxicité et de l'écotoxicité

Maîtrise de la dégradation

Comme abordé précédemment, il est proposé de vérifier que les composés auxiliaires ne sont pas connus pour se dégrader sous la forme de substances toxiques pour la santé humaine ou pour les écosystèmes marins.

Maîtrise de la toxicité

Conformément au cahier des charge du matériau, il est *a minima* proposé d'exiger que les composés auxiliaires ajoutés au polymère, respectent l'annexe 1 du règlement sur les plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (JOUE 2011b). Cependant, comme la migration de substances organiques hydrophobes depuis les polymères en mer se prolonge potentiellement au cours de leurs 2 voire 4 premières années d'immersion en mer (Koelmans et al. 2016), (Frond et al. 2019), il est proposé de renforcer ces exigences comme présenté ci-après. L'exposition potentiellement liée à la consommation d'huîtres décrite dans le scénario (cf. Figure 17), correspond à une exposition par voie orale, ou digestive, de nature chronique (cf. Partie 2 : 3.1.2). La toxicologie étudie les effets généraux, cancérigènes, génotoxiques et reprotoxiques d'une exposition chronique (cf. Partie 2 : Annexe 8, Tableau 16). Pour maîtriser les risques de nature cancérigène, génotoxique et reprotoxique, tout en évitant les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques, il est proposé d'exclure toute substance incluse dans la SIN List (cf. 7.1.1), qui permet notamment d'éviter l'ajout de phtalates autorisés dans les plastiques destinés à entrer au contact des aliments (cf. Annexe 9) et qui, selon les travaux de (Gardon et al. 2020), présenteraient une toxicité vis-à-vis des embryons d'huître, et celui de toute substance susceptible de nuire à la recyclabilité du matériau en fin de vie. L'utilisation de la NAOEL⁸⁸ des substances doit permettre de maîtriser le risque d'apparition d'effets chroniques d'autre nature. Cependant, cette donnée n'étant pas suffisamment disponible, il est proposé d'utiliser l'indicateur de toxicité aiguë des substances par voie orale DL50⁸⁹, et de considérer que le risque toxique est maîtrisé lorsque la substance présente une DL50 de catégorie 5, c.-à-d. $\geq 5\,000$ mg/ kg de masse corporelle (cf. Annexe 9, Tableau 50).

⁸⁸ Estimation de la dose/concentration d'exposition à une substance théoriquement sans effet néfaste pour la santé

⁸⁹ Dose létale médiane, suite à une exposition aiguë par voie orale ou cutanée, exprimée en masse de substance/masse de poids vif d'animal exposé.

Maîtrise de l'écotoxicité aquatique

Le système général harmonisé (SGH) de classification et d'étiquetage des produits chimiques, repris dans le règlement CLP⁹⁰ (JOUE 2008c), classe en différentes catégories les substances chimiques en fonction des dangers qu'elles présentent pour le milieu aquatique. Cette classification propose trois catégories de danger aigu (cf. Annexe 9, Tableau 51), déterminées à partir d'indicateurs d'écotoxicité aquatique aiguë. Elle propose également quatre catégories de danger chronique, à partir d'indicateurs d'écotoxicité aquatique chronique, de bioaccumulation potentielle ou réelle et de dégradation biotique ou abiotique (Nations Unies and Commission économique pour l'Europe 2011). Il est proposé d'exclure les substances appartenant à l'une de ces catégories de danger, ce qui peut également revenir à sélectionner les substances parmi celles dont l'indicateur d'écotoxicité aiguë CE50⁹¹ sur les crustacés (*Daphnia magna*) ou CL50⁹² sur les poissons, est > 100 mg/ L. En effet, bien que l'exposition des huîtres aux substances migrant potentiellement du matériau soit de nature chronique, il est proposé d'utiliser des indicateurs d'écotoxicité aquatique aiguë, en raison du manque de données sur l'écotoxicité chronique des substances (Nations Unies and Commission économique pour l'Europe 2011).

Notons qu'un test normé permet de mesurer l'écotoxicité des substances sur le développement embryon-larvaire de l'huître creuse (*Crassostrea gigas*) (ISO 2015), et donc de guider de façon plus spécifique le choix des composés auxiliaires. Il a cependant été fait le choix de sélectionner les substances en fonction de leur CE50 sur les crustacés (*Daphnia magna*), car cet indicateur est plus fréquemment indiqué dans les bases de données d'écotoxicologie.

L'ensemble des indicateurs et cibles proposés pour le choix de la formulation du matériau sont présentés dans le Tableau 13. Lorsque les produits de dégradation des composés auxiliaires sont identifiés ces critères doivent également leur être appliqués. Un système de notation a également été développé, afin d'identifier les substances répondant au meilleur compromis en cas de difficulté à rassembler tous les critères attendus (cf. Annexe 9).

⁹⁰ CLP : Classification, Labelling, Packaging.

⁹¹ « La Concentration Efficace 50 (CE50) correspond à la concentration provoquant l'effet considéré (mortalité, inhibition de croissance, etc.) pour 50 % de la population considérée pendant un laps de temps donné ». Source : (Andres et al. 2014).

⁹² « Concentration létale (CL) lorsque l'effet considéré est la mortalité ». Source : (Andres et al. 2014).

| | Phénomènes à maîtriser ou évaluer | Maîtrise | Evaluation | Indicateurs | Cibles |
|-------------------|-----------------------------------|----------|------------|--|---------------------|
| Exposition | Dégradation | | X | Formation de substances de plus petite masse moléculaire | Non |
| | Migration | X | | Masse moléculaire | 600 g/mol |
| | Transfert dans l'eau | X | | Solubilité aqueuse | < 1 mg/L |
| | Bioaccumulation | | X | Log (K _{o/e}) | < 3 |
| Dangers | Dégradation | | X | Formation de substances toxiques | Non |
| | Toxicité chronique | X | | SIN List | Absence |
| | Toxicité aigüe | X | | DL50 | > 5 000 mg/ kg*jour |
| | Ecotoxicité aquatique | X | | Cat. SGH | Absence |
| | | X | | CE50 et CL50 | > 100 mg/ L |

Tableau 13 : Indicateurs et cibles pour la sélection des composés auxiliaires

7.3. Préconisations concernant les autres étapes du cycle de vie

Maîtrise des dégradations

La prévention du phénomène de dégradation des substances, et notamment de thermo-dégradation, peut-être apportée en conseillant aux entreprises responsables du mélange des charges et additifs dans les matériaux (compoundage), et de la mise en forme de la pièce, d'adapter la température de leurs procédés d'extrusion et d'injection moulage. Il peut également être préconisé aux ostréiculteurs, de ne pas exposer le matériau durant de longue période au soleil et à la chaleur, notamment lors du stockage des pièces.

Maîtrise de la recyclabilité

La maîtrise de la recyclabilité du matériau se déploie aussi sur l'ensemble de son cycle de vie, notamment *via* : 1 - le choix d'un matériau recyclable entrant dans des filières de recyclage économiquement viables, 2 – le choix de composés auxiliaires non toxiques, et conformes au règlement (JOUE 2011b) dans le cas de d'une matière secondaire attendue conforme au contact alimentaire (JOUE 2008b) ; 3 – une conception de la pièce sans mélange de polymères non compatibles chimiquement et sans assemblage avec d'autres matériaux difficiles à dissocier, 4 – l'élimination, le cas échéant, des impuretés biologiques (résidus de biofouling) ou chimiques (contaminants environnementaux) issues de l'immersion en mer. 5 – la sensibilisation des ostréiculteurs à l'économie circulaire et à la nécessité de recycler les écrans post-utilisation *via* leur dépôt dans les points de collecte dédiés

8. Définition et mise en place de mesures de contrôle et de vérification

Les mesures proposées pour vérifier que les seuils d'acceptabilité des risques du cahier des charges sanitaire et environnemental du matériau sont respectés, sont présentées dans le Tableau 14. Plusieurs d'entre elles seront déployées dans les travaux décrits dans la Partie 4, consacrée à la réalisation et au test de matériaux ostréicoles expérimentaux.

| Seuil d'acceptabilité des risques du cahier des charges sanitaire et environnemental | Mesures de contrôle de vérification |
|--|---|
| 1- Respect des teneurs limites en métaux et contaminants organiques réglementaires (cf. Partie 1, Annexe 9) | Suivi des contrôles effectués par les services de l'Etat |
| 2- Respect de la LMS, DJA, ou du TTC des substances, calculés à partir de la consommation d'une douzaine d'huîtres | Calcul théorique ou mesure de la masse d'additifs et de produits de dégradation transférée à l'huître (cf. Partie 4) |
| 3- Respect des teneurs limites en germes pathogènes et toxines algales réglementaires (cf. Partie 1, Annexe 9) | Suivi des contrôles effectués par les services de l'Etat |
| 4- Absence de différence significative avec la teneur en microplastiques des huîtres environnantes | Comparaison de la teneur en microplastiques de deux échantillons de 50 huîtres : témoins vs matériau. Test pertinent quand le matériau commence à se dégrader (cf. Partie 4). |
| 5- Teneur en nanoplastiques non quantifiable | Aucun |
| 6- Absence de différence significative avec la croissance et la mortalité des huîtres environnantes | Comparaison de la croissance et de la mortalité de deux échantillons de 50 huîtres : témoins vs matériau (cf. Partie 4). Les données RESCO ⁹³ (cf. Annexe 9, Figure 75) peuvent également être utilisées |
| 7- Absence de différence significative avec la mortalité des huîtres environnantes en cas d'épizootie | Comparaison de la mortalité de deux échantillons de 50 huîtres : témoins vs matériau. Les données RESCO (cf. Annexe 9, Figure 75) peuvent aussi être utilisées |
| 8- Recyclabilité théorique : 100 % | Mesures de la teneur en polluants organiques adsorbé sur le matériau post-utilisation |
| 9- Taux de recyclage opérationnel supérieur à 75 % | Comptabilisation de la différence de masse de pièce renouvelée et masse de matière secondaire produite si la donnée est disponible sur les écrins post-utilisation |
| 10- Durée d'utilisation en ostréiculture supérieure ou égale à 3 ans | Comptabilisation du taux de renouvellement annuel des pièces. Cible : total de pièces renouvelées en 2 ans < 20 % |

Tableau 14 : Mesures de contrôles et de vérification du respect des seuils d'acceptabilité risques du cahier des charges sanitaire et environnemental du matériau

⁹³ RESCO : RESeau d'observations Conchyliques https://www.ifremer.fr/observatoire_conchylique/Presentation

9. Conclusion

La méthode développée a permis de définir un ensemble de mesures préventives et de contrôle, s'appliquant tout au long du cycle de vie des polymères, pour maîtriser leur innocuité sanitaire et environnementale et leur durabilité lors de d'une utilisation en mer, puis leur recyclabilité post-utilisation. Cette méthode repose en premier lieu sur l'identification des dangers sanitaires et environnementaux, résultant potentiellement des interactions s'opérant entre le matériau polymère et les éléments du milieu marin. Elle utilise ensuite un ensemble d'outils et de méthodes d'analyse et de gestion des risques, permettant 1 - de fixer des limites d'acceptabilité du risque associé à ces dangers, 2 - d'identifier les phénomènes mis en jeu dans l'apparition de ces dangers 3 - de déterminer leurs causes sur un périmètre étendu à l'ensemble du cycle du vie du matériau, 4 – d'identifier leur source et donc le point et les mesures de maîtrise à mettre en œuvre pour prévenir l'apparition des dangers, 5 – et de définir les mesures de contrôle qui permettront de vérifier que les risques sont maintenus à un niveau acceptable.

L'application de cette méthode au cas d'une utilisation en ostréiculture, a révélé que le principal levier d'action résidait dans le choix de la nature du matériau et de ses composés auxiliaires, ainsi que dans le respect de certaines consignes visant notamment à limiter l'exposition du matériau à la chaleur et aux UV. Outre la maîtrise de l'innocuité sanitaire et environnementale de l'utilisation du matériau, une attention particulière a été apportée à la recherche du maintien de son intégrité physique, ou durabilité, et de l'ensemble des conditions visant à garantir son recyclage en fin de vie. L'application de la méthode a également permis de révéler ses limites, dont les principales sont les suivantes : 1 - Absence d'évaluation des effets résultant potentiellement d'une exposition des huîtres, de leurs consommateurs et des écosystèmes marins, aux micro et nanoparticules de plastiques, en raison du manque de données toxicologiques de type NAOEL, DL50 ou CE50 correspondantes, et de données quantifiées sur leur devenir en milieu marin. 2 - Absence de maîtrise du risque résultant potentiellement de la formation de nanoparticules de plastiques, consécutivement au manque de moyens de mesures et de données scientifiques relative à leur toxicité, niveau d'émission et devenir dans l'environnement marin, 3 – L'absence de maîtrise du risque de développement de germes pathogènes, présents dans le milieu ambiant.

La méthode ainsi développée peut être qualifiée de 1 - Systémique : car son périmètre intègre toutes les étapes du cycle de vie du matériau, 2 – Multicritère : car elle vise simultanément à

maîtriser l'innocuité sanitaire et environnementale, la durabilité et la recyclabilité du matériau, 3 – multi-acteurs : car elle prend en compte les différents acteurs intervenant dans le cycle du matériau, et une partie prenante : les consommateurs d'huîtres, 4 – Pilotée par l'usage : car elle repose sur la prise en compte des spécificités liées à un usage en mer.

La méthode ainsi développée permet de vérifier les hypothèses précédemment posées :

Hypothèse 1 : L'innocuité et la durabilité des équipements ostréicoles en plastique seront pour partie maîtrisées au travers du choix du matériau et de sa formulation, piloté par l'usage du matériau, c.-à-d. : guidé par l'analyse 1 – des interactions s'opérant entre les polymères et le milieu marin 2 - et de leur influence sur le devenir et les effets potentiels de ces matériaux sur les huîtres et leurs consommateurs.

Hypothèse 2 : Le développement d'une méthodologie d'évaluation et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux résultant potentiellement de l'utilisation d'équipements ostréicoles en plastique, devrait permettre de maîtriser les risques chimiques potentiellement liés aux substances, qui composent la stabilisation visant à augmenter la durabilité de ces matériaux en mer.

Quatrième partie

Expérimentation de la méthodologie

La méthodologie proposée et décrite dans la Partie 3 est mise en œuvre pour le développement de polymères utilisés dans la fabrication de nouvelles pièces ostréicoles. Cette expérimentation permet de tester la proposition. Sa mise en application comprend dans un premier temps la réalisation de matériaux expérimentaux dont la matrice et les composés auxiliaires ont été sélectionnés conformément aux indicateurs et cibles définis en Partie 3. Elle propose ensuite une série d'évaluations, théoriques et expérimentales, visant vérifier le niveau de maîtrise des risques associés à leur utilisation (application de la Partie 3 :5), dont certaines ne seront pas testées dans le cadre de ces travaux.

10. Réalisation de matériaux expérimentaux

Les travaux ont été réalisés en quatre étapes (cf. Partie 3) : 1 – Présélection d'une série de polymères répondant aux contraintes du cahier des charges matériau, à partir du logiciel et de la base de données (Granta EduPack 2020), 2 – Identification de la nature des composés auxiliaires devant être ajoutés à ces matériaux pour qu'ils répondent aux autres exigences de leur cahier des charges, à partir du système de notation précédemment adapté de la base de données (Granta EduPack 2020), 3 – Définition de la reformulation : substances et taux d'addition, à partir des indicateurs et cibles, précédemment définis 4 – Réalisation de matériaux expérimentaux.

10.1. Sélection de matériaux

Les spécifications du cahier des charges du matériau ont été scindées en deux groupes : 1 – Les contraintes : correspondant aux caractéristiques intrinsèques du matériau, 2 – Les autres exigences : pouvant être atteintes au moyen d'une formulation adaptée.

10.1.1. Présélection de matériaux répondant aux contraintes du cahier des charges

Une présélection de matériaux a été réalisée à partir du logiciel (Granta EduPack 2020) et de sa base de données « Level 3 Eco Design » qui référence 4 169 matériaux de différentes natures : métaux, céramiques, polymères... Le filtre appliqué a retenu 14 polymères (cf. Figure 18) : le Polypropylène (PP) homopolymère (1 grade), le Polypropylène copolymère chargé ou non de

différents pourcentages de talc ou de carbonate de calcium (11 grades), le Polytéréphtalate de triméthylène (PTT) (1 grade) et le Polytéréphtalate de butylène (PBT) (1 grade) (cf. Annexe 10, Figure 76).

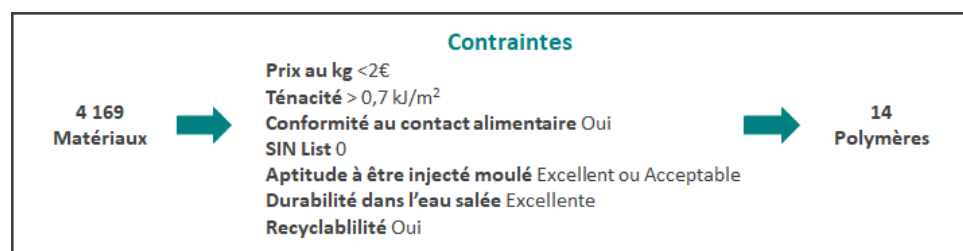


Figure 18 : Résultat du filtre appliqué aux matériaux de la base de données « Level 3 Eco Design » (Granta EduPack 2020)

Cette présélection a été affinée à partir des indicateurs optionnels précédemment décrits (cf. Partie 3 : 4.1.1), pour différencier les matériaux en fonction : 1 - de leur comportement de diffusion, 2 - de la toxicité de leurs NIAS et de leurs monomères, 3 - ainsi que de leur volume de recyclage matière annuel.

La constante A_p ⁹⁴ décrit le comportement de diffusion du polymère par rapport aux migrants. Une valeur surévaluée de A_p a été identifiée dans la littérature scientifique pour le PP mais pas pour les deux autres matrices. De ce fait, A_p n'a pas été utilisée comme facteur différenciant entre les matrices polymères.

D'après (Alberto Lopes et al. 2021), le PBT forme des oligomères cycliques capables de migrer dans l'eau. Bien qu'il existe peu de données toxicologiques les concernant, ces oligomères seraient considérés comme appartenant à la classe III de la classification de Cramer (Cramer, Ford, and Hall 1978), suggérant une toxicité potentielle importante et leur conférant une limite maximale de consommation de 90 µg/personne* jour. De plus, bien qu'il s'agisse de molécules > 1 000 Dalton, les dimer et trimer d'oligomères de PBT pourraient être dégradés et absorbés au niveau de l'intestin (Eckardt, Schneider, and Simat 2019) (Alberto Lopes et al. 2021). La nature et la quantité de substances migrant depuis le PP dépendent des propriétés du milieu au contact, ainsi que du grade et des traitements subis (ex : stérilisation) par le matériau (Carrero-Carralero et al. 2019). (Vera, Canellas, and Nerín 2018) ont ainsi identifié 76 substances ayant migré depuis un échantillon de 26 films en PP conformes au contact alimentaire, dont 76 % sont des NIAS provenant principalement de la dégradation des additifs

⁹⁴ $D_{i,p} = e^{(A_p - 0,1351M_r^{\frac{2}{3}} + 0,003M_r - \frac{10454R}{RT})}$

$D_{i,p}$: Coefficient de diffusion du migrant i dans le polymère p ($m^2.s^{-1}$)

A_p : Constante décrivant le comportement de diffusion du polymère, dépendante de la température

utilisés ou de la présence d'impuretés (ex : N,N-bis(2-hydroxyéthyl) amines, et hydro-céramides) (cf. Annexe 10, Tableau 53), ce qui semble indiquer que leur formation est maîtrisable par le choix de la formulation du PP : nature et taux de pureté des substances. Parmi les NIAS identifiées, certaines appartiennent aux classes II et III de la classification de Cramer. D'après (Lithner 2011), les polyoléfinés, PP et PE, sont produits à partir des monomères les moins dangereux. Dans cette classification le PBT qui contient une teneur $\geq 10\%$ en masse de substance non classée présentant une indication de faible niveau de toxicité selon les rapports du SIDS⁹⁵, est non classé. Enfin, les données validant l'existence de filières de recyclage du matériau en France, ne sont disponibles que pour le PP, et font état d'une quantité de matière régénérée de 101 551 tonnes/ an, permettant de valider l'existence de filières de recyclage fonctionnelles pour ce matériau. Compte-tenu de l'ensemble de ces critères, le PP est choisi parmi les trois matrices présélectionnées. Notons que ce matériau est couramment utilisé dans la production d'équipements ostréicoles, tout comme le PEHD (Polyéthylène à Haute Densité) (cf. Annexe ; Figure 78). Pour cette raison, mais aussi parce que le PEHD possède des propriétés mécaniques proches de celles du PP, est produit à partir des monomères parmi les moins dangereux, est employé dans des grades conformes au contact alimentaire et est un polymère de grande consommation commercialisé à faible coût, apte à l'injection moulage et au recyclage, ce matériau a également été présélectionné pour l'expérimentation.

Les résultats obtenus avec cette nouvelle sélection sont synthétisés dans le Tableau 15

| Critère | Indicateur | PP | PEHD | PBT | PTT | Source |
|------------------------|---|--|-----------------------------|---|-----|--|
| Migration | Constante A_p ⁹⁶ | 13,1 ⁹⁷ | 14,5 | ND | ND | (Hoekstra et al. 2015) |
| Toxicité des NIAS | Données toxicologiques | Produits de dégradation, et impuretés. Classes II et III de Cramer | Classes II et III de Cramer | Oligomères cycliques classe III de Cramer | ND | (Vera, Canellas, and Nerín 2018) (Vera et al. 2019) (Eckardt, Schneider, and Simat 2019) |
| Toxicité des monomères | Score de danger ⁹⁸ | 1 | 11 | Nc | ND | (Lithner 2011) |
| Recyclage | Tonnage annuel de matière régénérée en France | 101 551 t/ an | 43 914 t/ an | ND | ND | (SRP 2020) |

ND : non déterminé, Nc : Non classée

Tableau 15 : Indicateurs optionnels de sélection du matériau, appliqués aux : PP, PEHD, PBT et PTT.

⁹⁵ SIDS : Screening Information Data Set

⁹⁶ Constante A_p : constante décrivant le comportement de diffusion du polymère p (m^2/s)

⁹⁷ Valeur surevaluée pour une surestimation de la migration de substances au travers du polymère

⁹⁸ Sur une échelle de 1 à 10 000, 1 étant le moins dangereux

Les plastiques biosourcés sont généralement commercialisés en tant qu'alternative durable aux plastiques conventionnels (Zimmermann, Dombrowski, et al. 2020). Cependant, ce type de matériaux, et notamment l'acide polylactique (PLA), n'a pas été retenu ici pour des raisons inhérentes à leurs propriétés, au niveau de toxicité potentielle de leurs composés et de leurs microparticules, et à leur recyclabilité : 1 – Aucun polymère biosourcé répondant aux exigences du cahier des charges n'est ressorti de la présélection réalisée à partir du logiciel (Granta EduPack 2020) et de la base de données « Level 3 Eco Design » qui contient des bioplastiques comme l'acétate de cellulose et l'acide polylactique (PLA). 2 – D'après les tests toxicologiques *in vitro* réalisés sur des extraits de polymères par (Zimmermann et al. 2019), les extraits de PLA testés présenteraient une toxicité de base élevée, supérieure à celle des extraits de PET (Polytéréphtalate d'éthylène) et de PEHD identifiés comme ayant les toxicités les plus faibles des extraits de polymères testés. Par ailleurs, d'après (Zimmermann, Göttlich, et al. 2020) les microparticules de PLA présenteraient plus d'effets négatifs sur la survie de *Daphnia magna* que les microparticules de PVC (Polychlorure de vinyle) et de PUR (Polyuréthane). Alors que les effets des microparticules de PVC sont attribués aux substances utilisées dans le matériau, le mode d'action des microparticules de PUR et de PLA serait induit par les particules. 3 – Les bioplastiques ne possèdent pas de filières de recyclage dédiées (JO Sénat 2019), et la stabilité thermique du PLA soulève la question de la recyclabilité de ses déchets de production industrielle et post-utilisation (Farah, Anderson, and Langer 2016).

Notons que de nouveaux polymères pourraient prochainement offrir de nouvelles perspectives de recyclage. Il s'agit des poly(dicétoénamine)s (PDK)s, polymérisés à partir de liaisons covalentes dynamiques de dicétoénamine. D'après (Christensen et al. 2019), ces derniers pourraient être dépolymérisés en conditions acides, puis re-polymérisés dans une nouvelle boucle sans perte de qualité, à partir des monomères récupérés séparément des composés auxiliaires ou autres polymères présents en mélange dans un flux de déchets.

10.1.2. Sélection de matériaux répondant aux exigences du cahier des charges

L'évaluation de la réponse des matériaux présélectionnés aux exigences du cahier des charges (cf. Tableau 16) a été réalisée à partir du système de notation précédemment développé en Partie 3 : 4.1.1. Elle révèle : 1 – que les deux matrices polymères nécessitent l'ajout de charges pour atteindre la densité attendue, 2 - que les polyoléfines chargées ou non, sont sensibles à la photo et à la thermo-oxydation et nécessitent l'ajout d'une stabilisation efficace.

**Evaluation de la réponse des matériaux préselectionnés aux exigences du cahier des charges
à partir des données du logiciel GRANTA**

| Matériau | Densité kg.m ⁻³ Moyenne Note | | | | Durabilité aux radiations UV Note | | Oxydation à 500°C Note | | Couleur foncée Note | |
|-------------------------------------|---|------|-------|----|---|---|------------------------------|---|---------------------------|---|
| PP copolymère | 895 | 909 | 902 | 0 | Mauvaise | 0 | Inacceptable | 0 | Non | 0 |
| PP copolymère 20% CaCO ₃ | 1040 | 1060 | 1050 | 10 | Mauvaise | 0 | Inacceptable | 0 | Non | 0 |
| PP copolymère 30% CaCO ₃ | 1110 | 1150 | 1130 | 10 | Mauvaise | 0 | Inacceptable | 0 | Non | 0 |
| PP copolymère 40% CaCO ₃ | 1220 | 1240 | 1230 | 10 | Mauvaise | 0 | Inacceptable | 0 | Non | 0 |
| PEHD homopolymère | 952 | 965 | 958,5 | 0 | Juste | 5 | Inacceptable | 0 | Non | 0 |

Densité insuffisante des
matrices non chargées

Critères à améliorer par une stabilisation
thermique et photochimique du matériau

Tableau 16 : Evaluation de la réponse des polymères présélectionnés aux exigences du cahier des charges matériau à partir des données du logiciel (Granta EduPack 2020)

10.2. Sélection de composés auxiliaires

Le principal enjeu est d'identifier les composés auxiliaires correspondant au meilleur compromis entre efficacité vis-à-vis de la fonction attendue, et respect des contraintes sanitaires et environnementales. Pour cela il a tout d'abord été réalisé une analyse bibliographique en vue de définir la nature et le taux d'addition des additifs. Les substances ont ensuite été sélectionnées à partir des indicateurs et cibles sanitaires et environnementaux précédemment définis (cf. Partie 3 : 4.2.1).

10.2.1. Stabilisation contre l'oxydation thermique et photochimique

10.2.1.1. Stabilisation thermochimique

D'après l'analyse bibliographique réalisée sur les systèmes de stabilisation des polyoléfines (cf. Annexe 10 : Tableau 55 et Figure 79), il est proposé de protéger le matériau de la thermo-oxydation *via* l'ajout : 1 - d'un antioxydant phénolique, dit primaire (AO I), dont le rôle d'inhibiteur radicalaire permet de prévenir la propagation de la réaction en chaîne d'auto-oxydation des polymères en stabilisant les radicaux libres lors de la transformation et durant l'utilisation des matériaux (Tolinski 2015). 2 – En association avec un antioxydant phosphite, dit secondaire (AO II), dont l'effet est de stabiliser la propagation de l'oxydation auto-accélérée des polymères en décomposant les hydro peroxydes au fur et à mesure de leur apparition (Girois 2013), (Tolinski 2015). Les taux d'addition recommandés de ces deux substances dans les polyoléfines sont respectivement de 0,05 % à 0,1 % d'AO I et de 0,05 % à 0,4 % d'AO II

(Girois 2013). Avec l'obtention d'un effet en synergie optimale lorsque le mélange AO I : AO II est compris entre 20 : 80 et 40 : 60 (Tolinski 2015).

10.2.1.2. Stabilisation photochimique

Pour protéger le matériau de la photo-oxydation, il est proposé de sélectionner une substance autorisée pour la formulation des polymères destinés à entrer au contact des aliments, parmi les quatre grandes familles de stabilisants photochimiques décrites par (Girois 2013) : 1 - les absorbeurs d'UV, ou écrans aux rayonnements solaires ; 2 – les quenchers, ou piègeurs des états excités ; 3 - les décomposeurs d'hydro peroxydes ; 4 – et les inhibiteurs radicalaires.

10.2.1.3. Sélection des stabilisants et détermination de leur taux d'addition

Il a été fait le choix de sélectionner la stabilisation du matériau en appliquant les indicateurs et cibles précédemment définis (cf. Partie 3 : 4.2.1) à une liste d'additifs (Hoekstra et al. 2015) identifiés comme étant fréquemment utilisés dans les polyoléfines destinés à entrer au contact des aliments (cf. Annexe 10 Tableau 54), puis de déterminer leurs taux d'addition à partir de recommandations de (Girois 2013) et de (Hoekstra et al. 2015). Lors de cette évaluation, les propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques des substances ont été collectées dans les bases de données suivantes : (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017). La fiche d'interprétation des résultats de l'évaluation sanitaire et environnementale des additifs est présentée en Annexe 10 Figure 80. Les résultats de l'évaluation des additifs sont présentés en Annexe 10 : Tableau 56, Tableau 57 et Tableau 58. La stabilisation thermo et photochimique proposée pour les matériaux expérimentaux est présentée dans le Tableau 17.

10.2.2. Augmentation de la densité du matériau

La présélection réalisée à partir du logiciel (Granta EduPack 2020) a retenu 11 grades de PP copolymère chargé avec différents taux d'addition de talc ou de carbonate de calcium (cf. 10.1.1). La réglementation des polymères destinés au contact alimentaire, autorise l'utilisation des sels de calcium⁹⁹ (JOUE 2011b). La poudre de carbonate de calcium, principalement obtenue par broyage de roche calcaire, fait généralement l'objet d'un traitement de surface, réalisé le plus souvent avec un acide gras, ce qui aboutit à la formation du sel de

⁹⁹ Sous les conditions suivantes : 1 -Qualité technique et pureté appropriées compte tenu de l'utilisation prévue et prévisible des matériaux, 2 - Composition connue du fabricant de la substance et mise à la disposition des autorités compétentes à leur demande, 3 - Respects des limites de migration spécifique et globale, des restrictions et spécifications d'utilisation relatives à la substance, 4 - Non utilisation de formes nanométriques sauf autorisation.

calcium de l'acide gras et favorise sa dispersion dans le polymère (Cavalier 2007). Par ailleurs, compte tenu du fait que les coquilles d'huître sont composées de carbonate de calcium, il peut être envisagé, à termes, de fabriquer la charge à partir des déchets de coquilles produits par les utilisateurs d'écrins, et collectés au niveau des mêmes points de collecte que les déchets d'équipements ostréicoles usagés. A ce titre, des polymères chargés de broyats de coquilles d'huîtres sont d'ores et déjà commercialisés, comme les biopolymères de la société NaturePlast (cf. Annexe 10, Tableau 61). Pour ces raisons le carbonate de calcium est proposé comme charge visant à augmenter la densité du polymère (cf. Tableau 16), avec un taux d'addition de 30 % permettant d'obtenir une densité suffisamment supérieure à celle de l'eau de mer pour assurer une bonne coulabilité de la pièce.

10.2.3. Coloration du matériau

Il est attendu du matériau une couleur sombre. Celle-ci peut être obtenue par l'ajout de pigments ou par celle de noir de carbone, à condition qu'il réponde aux exigences réglementaires de la conformité au contact alimentaire (JOUE 2011b) en termes de taille particulière, de niveau de pureté et de taux d'addition¹⁰⁰. L'intérêt du noir de carbone est qu'il forme de larges réseaux de noyaux aromatiques dans lesquels les radicaux instables peuvent se stabiliser, assurant ainsi le rôle d'antioxydant et d'absorbeur d'UV couramment utilisé dans les polyoléfinés (Girois 2013).

10.2.4. Proposition de reformulation des matériaux présélectionnés

Antioxydants phénoliques et phosphites

Les substances sélectionnées sont l'AO I (6683-19-8) et l'AO II (31570-04-4), qui présentent d'après l'évaluation sanitaire et environnementale réalisée un risque de « niveau 1 », correspondant à des notes globales respectivement de 5 et de 0. S'agissant de matériaux expérimentaux qui feront l'objet de tests de migration *in situ*, il a été fait le choix de se situer dans la fourchette haute des seuils d'addition proposés par le JRC¹⁰¹, afin de se positionner dans les conditions les plus défavorables en termes de migration potentielle. Il a également été fait le choix d'utiliser les mêmes taux d'addition pour les deux substances et dans chacune des deux matrices testées (PP copolymère et PEHD) pour faciliter les comparaisons entre matériaux, ayant

¹⁰⁰ Particules primaires de 10 — 300 nm agrégées jusqu'à 100 — 1 200 nm et pouvant former des agglomérats de 300 nm à plusieurs mm. Substances extractibles par le toluène: maximum 0,1 %, déterminé par la méthode ISO 6209. Absorption UV à 386 nm de l'extrait dans le cyclohexane: < 0,02 UA pour une cellule de 1 cm, ou < 0,1 UA pour une cellule de 5 cm, déterminé par une méthode d'analyse généralement reconnue. Teneur en benzo(a)pyrène: max 0,25 mg/kg de noir de carbone. Taux maximal autorisé de noir de carbone dans le polymère: 2,5 % m/ m. (JOUE 2011b)

¹⁰¹ JRC : Joint Research Centre. <https://ec.europa.eu/jrc/en>

pour conséquence de dépasser le seuil d'addition de 31570-04-4 fixé à 0,1 % en masse dans le PP par le JRC (Hoekstra et al. 2015).

Notons que depuis ce choix, l'AO II (31570-04-4) est en cours d'évaluation en tant que substance potentiellement persistante, bioaccumulative et toxique dans le cadre du règlement REACH (<https://echa.europa.eu/> n.d.).

Comme indiqué (cf. Annexe 10, Figure 81), l'association de ces deux substances est couramment utilisée dans les polyoléfines du commerce, suggérant une bonne efficacité de ce système de stabilisation.

Stabilisateur photochimique

Les amines à encombrement stériques, ou HALS obtiennent les meilleures notes à l'évaluation sanitaire et environnementale réalisée, avec un score de niveau 1 pour les substances (65447-77-0) et (192268-64-7). Les HALS présentent des masses moléculaires très élevées limitant leur niveau de migration au travers du matériau, et fonctionnent en synergie avec les AOI (Tolinski 2015). Le stabilisateur photochimique proposé est le 65447-77-0 ajouté à hauteur de 0,4 % dans les matrices polymères.

Charge

Il est proposé d'utiliser de la poudre de carbonate de calcium, (471-34-1), autorisée dans la production des plastiques destinés à entrer au contact des aliments. Notons que cette charge obtient une note d'évaluation sanitaire et environnementale de 10 en raison de sa forte solubilité dans l'eau, et non de sa dangerosité.

Pigment

D'après son évaluation, le noir de carbone obtient une note de 10 (niveau 2), selon le système d'évaluation développé. Ce résultat est lié à la masse moléculaire de la substance, qui sera utilisée sous forme de particules primaires de 10 à 300 nm agrégées jusqu'à 100 à 1 200 nm et pouvant former des agglomérats de 300 nm à plusieurs mm (JOUE 2011b). Le taux d'addition de 1 % proposé est inférieur au seuil réglementaire.

Les additifs et charges proposés pour permettre aux matériaux présélectionner de répondre aux exigences du cahier des charges du matériau sont présentés dans le Tableau 17 de synthèse.

| Effet | Famille | Recommandations | Substance sélectionnée | Seuils JRC | % m/m |
|------------------------------------|--|--|---------------------------------------|---|----------------|
| Stabilisation thermique | Antioxydants phénoliques (AO I) | 0,05 à 0,1 % (Girois 2013) | 6683-19-8 | Concentration max PP : 0,2 %, PEHD : 0,25 % (Hoekstra et al. 2015) | 0,2 % |
| | Antioxydants phosphites (AO II) | 0,05 à 0,4 % (Girois 2013) | 31570-04-4 | Concentration max PP : 0,1 % et PEHD : 0,5 % (Hoekstra et al. 2015) | 0,2 % |
| | Mélange AO I + AO II | Synergie optimale de 20 :80 à 40 :60 (Tolinski 2015) | 6683-19-8 31570-04-4 | / | 50 : 50 |
| Stabilisation photochimique | Amines à encombrement stérique (HALS) | 0,5 à 1,0 % (Girois 2013) | 65447-77-0 | Concentration max dans PP et PEHD : 0,5%. (Hoekstra et al. 2015) | 0,4 % |
| Colorants | Pigments bloqueurs et absorbeurs d'UV | / | 1333-86-4 Noir de carbone | Qualité conforme à (JOUE 2011b) Concentration max : 2,5% | 1 % |
| Charges | Sel de calcium | Grade conforme au contact alimentaire | 471-34-1 | | 30 % |

Tableau 17 : Formulation proposée pour la réalisation de matériaux expérimentaux

10.3. Production et mise en forme de matériaux expérimentaux

En l'absence d'information relative à la formulation des matériaux du commerce, il a été fait le choix de réaliser des matériaux expérimentaux en reformulant deux matrices polymères (PEHD et PP copolymère) certifiées conformes au contact alimentaire, avec les charges et additifs spécifiés dans le Tableau 18. Notons que ce choix présente le risque d'utiliser une matrice contenant l'un des additifs ajoutés, et d'obtenir un matériau expérimental, dont la concentration en additifs serait supérieure à celle qui est attendue. Le mélange matrice/composés auxiliaires restitué sous forme de granulés a été réalisé par un prestataire régional. Le stabilisateur d'UV HALS (65447-77-0) a, quant-à-lui, été employé dans la fabrication d'éprouvettes normées utilisées pour comparer l'évolution des altérations liées au vieillissement des différentes formulations proposées lors d'une utilisation en mer (essais non présentés ici).

| Référence | Matrice | | Additifs | | | Charge |
|-------------|---------|-----|------------|-----------|-----------|-------------------|
| | PEHD | PPC | 31570-04-4 | 6683-19-8 | 1333-86-4 | CaCO ₃ |
| PEHD | X | | 0,2% | 0,2% | 1% | |
| PP | | X | 0,2% | 0,2% | 1% | |
| PP30 | | X | 0,2% | 0,2% | 1% | 30% |

Tableau 18 : Formulation des matériaux expérimentaux testés

11. Evaluation de la maîtrise du risque lié à la migration de substances

L'objectif est de vérifier que le risque sanitaire potentiellement lié à l'exposition des consommateurs d'huîtres aux substances présentes dans le matériau, est maintenu à un niveau acceptable. Comme vu précédemment, les polymères sont composés de substances ajoutées volontairement et non volontairement (NIAS) (cf. Partie 3 : 3.2.2), qui dans le cas du PP sont majoritairement des substances issues de la dégradation des additifs du matériau, et des impuretés (Vera, Canellas, and Nerín 2018). La vérification de la maîtrise de ce risque nécessite donc 1 - d'identifier les NIAS potentiellement présentes dans les matériaux expérimentaux, 2 - d'évaluer le niveau de risque inhérent à ces substances. 3 – de définir les seuils d'acceptabilité spécifiques aux additifs ajoutés et NIAS identifiés 4 – de vérifier la maîtrise du risque potentiellement lié à la migration de substances vis-à-vis des huîtres et de leurs consommateurs.

11.1. Identification des NIAS potentiellement issues de la dégradation des additifs

Dégradation de l'antioxydant phosphite (31570-04-4)

D'après (Tolinski 2015) et (Girois 2013), les antioxydants secondaires phosphites réduisent les hydroperoxydes (POOH) en alcools thermiquement stables (POH) et se transforment de façon stœchiométrique en phosphates (cf. Annexe 11, Figure 82). D'après (Yang et al. 2016), le produit de dégradation majoritairement produit après extrusion, stockage dans l'obscurité et exposition à la lumière du soleil d'un film de PP additivé avec l'antioxydant phosphite utilisé (N°CAS ¹⁰²: 31750-04-4), ci-après appelé AO168, est le Tris (2,4 di ter butyl phenyl) phosphate (N°CAS : 95906-11-9), ci-après appelé AOO. Une partie de l'AO168 ajouté au matériau devrait donc potentiellement s'oxyder en AOO lors des procédés de mise en forme du polymère, puis lors du stockage, de l'exposition au soleil (exondation), voire de l'utilisation en mer des écrins. D'après (Girois 2013) « L'inconvénient principal des phosphites est leur sensibilité à l'hydrolyse [...] ». Les transformations successives de l'AO168 pourraient ainsi aboutir à la formation de 2,4-Di-tert-butylphenol (N°CAS : 96-76-4) et de Bis (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate (N°CAS : 69284-93-1), respectivement mentionnés ci-après AOO' et AOO'', par hydrolyse de l'AOO (R. Liu and Mabury 2018) (cf. Annexe 11 : Figure 83). Bien que l'AO168

¹⁰² CAS : Chemical Abstracts Service

soit décrit comme étant particulièrement résistant à l'hydrolyse (BASF 2010), ce phénomène pourrait potentiellement être favorisé par l'utilisation en mer du polymère.

L'ensemble des dégradations potentiellement subies par l'AO168 après son introduction dans le polymère sont illustrées Figure 19.

Dégradation de l'antioxydant phénolique (6683-19-8)

L'antioxydant phénolique (6683-19-8) peut, quant-à-lui, se dégrader en 2,6-Di-t-butyl-p-benzoquinone (779-22-2) (Quirós 2019).

Dégradation du stabilisateur d'UV HALS (65447-77-0)

D'après (Reingruber and Buchberger 2010), qui n'ont pas observé de produits de dégradation issus des HALS dans l'analyse d'extraits de polyoléfines, ces substances seraient régénérées *in situ* et non dégradées lorsqu'elles stabilisent les polymères.

Scénarios potentiels du cycle de vie de l'AO168

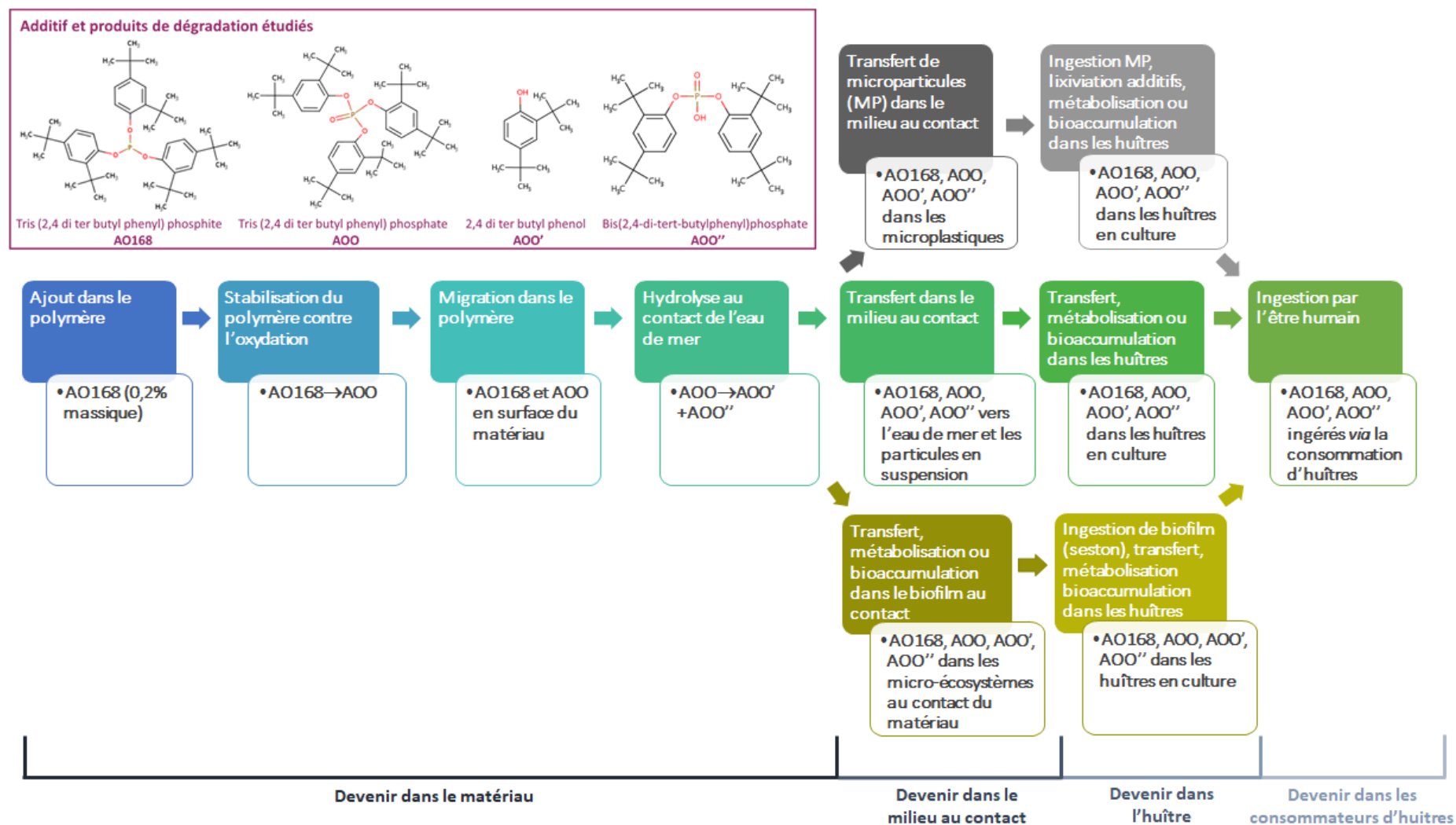


Figure 19 : Scénarios du cycle de vie de l'AO168. Formules chimiques des substances, source : (EPA, n.d.).

11.2. Evaluation du niveau de risque sanitaire et environnementale des NIAS

D'après les résultats obtenus, l'ensemble des NIAS potentiellement issus de la dégradation des additifs ajoutés au polymère, présentent un niveau de risque sanitaire et environnemental supérieur à celui des antioxydants phénolique (6683-19-8) et phosphite (31570-04-4) initialement présents dans le matériau. En effet, d'une façon générale, les molécules formées sont de plus petit poids moléculaire, plus solubles dans l'eau et présentent des niveaux de toxicité humaine aigüe et d'écotoxicité aquatique aigüe, supérieurs à ceux des additifs dont elles sont issues. Ce résultat met en lumière que les niveaux d'exposition et les effets des produits de dégradation sont potentiellement supérieurs à ceux des substances dont l'usage est réglementé.

| | | Exposition | | | | | Danger | | | | | Note globale | Log Ko/e | | |
|------------|--|---------------------------------|------|------------------------------------|------|------------|-------------------------|------|-------------------------|------|--------|-----------------|-----------------|----------|------|
| CAS | Famille | Masse moléculaire (g/mol) | | Solubilité dans l'eau (mg/L) | | Exposition | EC50 à 48h (mg/L) | | DL50 (mg/kg bw/d) | | Danger | | Note globale | Log Ko/e | Note |
| | | | Note | | Note | Total | | Note | | Note | Total | | | | |
| 6683-19-8 | AO I Phénolique | 1178 | 0 | 0,10 | 0 | 0 | 86 | 5 | 5000 | 0 | 5 | 5 | 14,4 | 10 | |
| 31570-04-4 | AO II Phosphite | 647 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 510 | 0 | 6000 | 0 | 0 | 0 | 13,6 | 10 | |
| 65447-77-0 | Stab. UV HALS | 3100 | 0 | 1,00 | 0 | 0 | 25 | 5 | 5000 | 0 | 5 | 5 | 5,2 | 10 | |
| 96-76-4 | Produit de dégradation de 31570-04-4 | 206 | 10 | 33,00 | 10 | 20 | 0,5 | 10 | 2000 | 5 | 15 | 35 | 4,8 | 10 | |
| 95906-11-9 | Produit de dégradation de 31570-04-4 | 663 | 0 | 3,50 | 10 | 10 | ND | 7,5 | ND | 7,5 | 15 | 25 | 10,5 | 10 | |
| 69284-93-1 | Produit de dégradation de 31570-04-4 | 474 | 10 | 853200 | 10 | 20 | ND | 7,5 | ND | 7,5 | 15 | 35 | 7,58 | 10 | |
| 719-22-2 | Produit de dégradation de 6683-19-8 | 220 | 10 | 11,60 | 10 | 20 | ND | 7,5 | 2270 | 5 | 12,5 | 32,5 | 4,42 | 10 | |

Tableau 19 : Evaluation des NIAS. D'après les données de (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017)

Notons que la définition des scénarios du cycle de vie des additifs plastiques réalisée en amont (cf. Figure 19) et le choix des indicateurs utilisés pour l'évaluation du risque sanitaire et environnemental, sont cohérents avec les préconisations que propose l'(EFSA 2016) pour évaluer le risque chimique lié à l'utilisation des PCDA¹⁰³. Celles-ci incluent en effet la nécessité 1 - d'identifier les produits de dégradation potentiellement présents dans les polymères 2 - et de prédire leur aptitude à migrer dans le milieu au contact, à partir de leurs propriétés physico-chimiques (Kato and Conte-Junior 2021).

¹⁰³ PCDA : Plastiques destinés à entrer au contact des denrées alimentaires

11.3. Définition des seuils de maîtrise du risque lié à la migration de substances

Selon les substances, la maîtrise du risque lié à leur migration, peut être évaluée au regard du respect des critères suivants : 1 – LMS : Limites de migration spécifiques 2 – DJA : Dose journalière admissible (ou DJT), 3 – TTC : Seuils de préoccupation toxicologiques (cf. Partie 3 : 2.1). Le paragraphe ci-dessous présente les indicateurs et les valeurs seuils proposées, pour vérifier la maîtrise du risque inhérents à la migration des additifs ajoutés aux matériaux expérimentaux et des produits de dégradation précédemment identifiés.

Antioxydant phosphite (31570-04-4)

L'antioxydant phosphite (31570-04-4), ou AO168, est une substance autorisée à être utilisée dans la stabilisation des polymères destinés au contact alimentaire, sans limite de migration spécifique (LMS) dans le milieu au contact, et appartenant à la liste de substances pour lesquelles l'EFSA¹⁰⁴ a conclu dans un récent avis qu'une LMS ne devrait pas être nécessaire (Silano et al. 2020). Dans sa première version, le (JOUE 2011b) prévoyait qu'« une limite de migration spécifique générique de 60 mg/ kg s'applique aux substances pour lesquelles aucune limite de migration spécifique ou autre restriction n'est prévue ». Cette valeur, plus contraignante que la réglementation en vigueur, peut être choisie comme cible : 60 mg d'AO168/ kg de chair d'huître. Notons que la LMS de certains antioxydants phosphites intègre leurs produits de dégradation oxydés et hydrolysés (cf. Annexe 11, Tableau 63). Sur ce modèle, il pourrait donc être proposé la cible suivante : 60 mg d'AO168+AOO+AOO'+AOO''/ kg de chair d'huître.

La Dose journalière tolérable (DJT) de l'AO168 est de 60 mg/ personne* jour (OECD and SDIS 2004). Considérant que la consommation d'une douzaine d'huîtres¹⁰⁵ apporte 53,1 kcal¹⁰⁶, soit 2,1 % des apports énergétiques journaliers conseillés pour un homme adulte¹⁰⁷, la concentration limite d'AO168 dans la chair d'huître peut être fixée à 14 mg d'AO168/ kg de chair d'huître. A titre de comparaison, cette cible est presque 8 fois supérieure à la concentration d'AO168 estimée dans l'alimentation¹⁰⁸ (FDA 2012b)¹⁰⁹. Par

¹⁰⁴ EFSA : European Food Safety Authority

¹⁰⁵ Calcul réalisé pour une huître de calibre n°3 : D'après (Marteil 1976) 1 g de chair correspond à 9 g de coquille et d'eau intervalvaire. La masse d'une huître n°3 avant ouverture étant comprise entre 65 g et 85 g (CRC Bretagne Sud n.d.), la masse de chair d'une huître n°3 est estimée à 7,5 g.

¹⁰⁶ Valeur énergétique de 100 g d'huître fraîche : 59 kcal

¹⁰⁷ Apport conseillé en énergie de 2 400 à 2 600 calories par jour pour les hommes de 18 à 75 ans (VIDAL n.d.)

¹⁰⁸ 1 820 ppb (particules par milliard), soit 1,820 µg/ g d'aliments

¹⁰⁹ Base de données : Cumulative Estimated Daily Intake (CEDI) – FDA <https://www.accessdata.fda.gov>

ailleurs, chaque huître étant cultivée dans un environnement contenant 29 g de polymère¹¹⁰ additivé avec 58 mg d'AO168, pour respecter le seuil de 14 mg d'AO168/ kg de chair d'huître, chaque huître prête à la consommation (7,5 g) doit contenir une quantité d'AO168 inférieure à 0,105 mg, signifiant que le pourcentage d'AO168 potentiellement bioaccumulé par chaque huître en écrien lors d'un cycle de culture, doit être inférieur à 0,75 % de la quantité d'AO168 initialement ajoutée au matériau.

Notons que bien que l'AO168 soit défini comme une substance de classe III selon le modèle de classification de Cramer (D. Jenke and Carlson 2014), il est fait le choix de suivre sa DJT plutôt que son TTC, cette dernière étant déterminée à partir d'études *in vivo* complètes (Kato and Conte-Junior 2021) et non de modèles de prédiction reposant sur la structure chimique de la substance.

Produit de dégradation AOO

Comme le soulignent (Venier et al. 2018), aucune évaluation toxicologique systématique de l'AOO n'est disponible. Cependant, d'après (Yang et al. 2016) l'AOO est classé substance de classe III sur l'échelle de toxicité de Cramer, ce qui lui confère avec l'approche des seuils de préoccupation toxicologique (TTC), une valeur maximale recommandée de 90 µg/ personne* jour (Venier et al. 2018) (Joyeux and Aguilar 2005).

En supposant que l'exposition humaine à l'AOO provienne exclusivement de l'alimentation, l'apport de la contribution d'une douzaine d'huîtres ne doit pas excéder 1,9 µg d'AOO, correspondant à une concentration dans la chair d'huître de 0,020 mg d'AOO/ kg d'huître.

L'AOO n'étant pas référencé dans la base de données CEDI, il n'est pas possible de comparer ce résultat avec sa concentration moyenne dans l'alimentation, ni d'évaluer la contribution de cet apport potentiel à l'exposition quotidienne de la population à l'AOO *via* l'alimentation. Notons qu'en analysant des prélèvements de poussière collectés dans des habitations canadiennes (Venier et al. 2018) et (R. Liu and Mabury 2019) ont détecté la présence d'AOO dans la totalité des échantillons prélevés, et ont respectivement mesuré des concentrations de 4 900 et de 3 701 ng d'AOO/ g de poussière. Leurs résultats suggèrent qu'indépendamment de l'alimentation, l'air ambiant constitue une source d'exposition humaine à l'AOO, estimée par (Venier et al. 2018) à 536 ng/ kg* jour, soit environ 32 µg/ personne* jour, pour un individu de 60 kg. A titre de d'information, l'AOO a également été détecté dans le milieu aquatique : le niveau de contamination mesuré dans des prélèvements effectués dans l'Indiana Harbor and

¹¹⁰ Pièce ostréicole en PP de 116 g additivée avec 0,2 % m/m d'AO168, composée de 4 compartiments à huîtres

Ship Canal, voie navigable artificielle située à l'est de Chicago dans une zone très industrialisée, est de 3 700 pg d'AOO/ L d'eau (Venier et al. 2018).

Produit de dégradation AOO'

L'AOO' étant classé substance de classe II sur l'échelle de toxicité de Cramer (D. Jenke and Carlson 2014), son seuil générique d'exposition humaine est fixé à 540 µg/ personne* jour, valeur très supérieure à l'exposition alimentaire de la substance estimée à 0,00075 µg/ kg* jour (FDA 2012a), c.-à-d. à 0,045 µg/ personne* jour. Ce TTC correspond à une concentration tissulaire seuil de 0,13 mg d'AOO'/ kg de chair d'huître, valeur également très supérieure à la concentration d'AOO' dans l'alimentation estimée à 15 ppb¹¹¹, soit 0,015 µg/ g d'aliments (FDA 2012a).

Notons que l'AOO' est inclus dans la liste du Plan d'action continu communautaire, en tant que substance suspectée d'être CMR et d'être perturbateur endocrinien (ECHA n.d.). Par ailleurs, bien qu'il soit utilisé en industrie, notamment pour la fabrication de l'AO168, il est également décrit comme un « métabolite secondaire toxique commun », produit par différents groupes d'organismes : bactéries, champignons, diatomées, et certains animaux (Zhao et al. 2020), signifiant qu'il pourrait également avoir une origine endogène dans l'huître.

Produit de dégradation AOO''

Compte-tenu du manque de données toxicologiques sur l'AOO'' et du fait qu'il s'agit d'une substance de classe III sur l'échelle de toxicité de Cramer (Dennis Jenke et al. 2017), il est proposé de fixer le même seuil d'acceptabilité que pour l'AOO, c.-à-d. de 0,020 mg/ d'AOO''/ kg de chair d'huître.

Notons qu'il a été observé que l'AOO'' formé lors de l'irradiation des contenants en polymère utilisés pour la culture cellulaire, a la capacité de migrer puis d'inhiber la croissance de cellules en culture (R. R. Shah et al. 2016).

Antioxydant phénolique (6683-19-8)

L'antioxydant phénolique (6683-19-8) est également autorisé à être utilisé dans la formulation des polymères destinés au contact alimentaire, sans LMS dans le milieu au contact, et est classé par l'EFSA dans le groupe des substances dont la définition d'une LMS est de faible priorité

¹¹¹ ppb : Particule par milliard

(Silano et al. 2020). De ce fait, il est proposé d'appliquer la même valeur cible que pour l'AO168 : 14 mg d'AO (6683-19-8)/ kg de chair d'huître.

L'AO (6683-19-8) est également une substance de classe II selon la classification de Cramer, mais compte tenu des travaux de l'EFSA le concernant (Silano et al. 2020), il est proposé de ne pas définir sa valeur seuil par l'approche du TTC.

Produit de dégradation AO (719-22-2)

Le produit de dégradation AO (719-22-2) étant une substance de classe II sur l'échelle de toxicité de Cramer (Dennis Jenke et al. 2017), il est proposé de fixer le même seuil d'acceptabilité que pour l'AOO', c.-à-d. de 0,13 mg/ d'AO (719-22-2)/ kg de chair d'huître.

Stabilisateur d'UV à encombrement stérique (HALS) (65447-77-0)

L'emploi du stabilisateur d'UV (65447-77-0) est autorisé dans les polymères destinés au contact alimentaire sous réserve du respect de la LMS de 30 mg/ kg (JOUE 2011b). Cependant, s'agissant d'une substance de classe III sur l'échelle de toxicité de Cramer (Dennis Jenke et al. 2017), et en l'absence de données du type DJT, il est proposé d'utiliser la valeur cible de 0,020 mg/ de (HALS) (65447-77-0)/ kg d'huître, valeur inférieure à la LMS d'un facteur 1 000.

Récapitulatif des valeurs seuil d'acceptabilité du risque lié à la migration de substances

La synthèse des valeurs seuil d'acceptabilité du risque lié à la migration de substances depuis les matériaux expérimentaux est présenté dans le Tableau 20.

| Substance | Indicateurs suivis | Concentration tissulaire seuil (mg/ kg de chair d'huître fraîche égouttée) |
|-----------------------------|---------------------------|---|
| AO168 (31570-04-4) | DJT | 14 mg/ kg |
| AOO (95906-11-9) | TTC | 0,020 mg / kg |
| AOO' (96-76-4) | TTC | 0,13 mg/ kg |
| AOO'' (69284-93-1) | TTC | 0,020 mg / kg |
| AO (6683-19-8) | LMS | 60 mg/ kg |
| AO (719-22-2) | TTC | 0,13 mg/ kg |
| HALS UV (65447-77-0) | TTC | 0,020 mg / kg |

Tableau 20 : Valeurs seuil d'acceptabilité du risque lié à la migration de substances.

11.4. Evaluation théorique de la maîtrise du risque lié à la migration de substances

Une première approche serait d'évaluer les quantités d'additifs et de produits de dégradation potentiellement transférées et bioaccumulées dans les huîtres en culture. Cependant, cette évaluation n'a pu être réalisée en raison du manque d'informations concernant les phénomènes suivants : 1 – Bien que certains travaux décrivent les produits de dégradation formés aux cours des différents traitements (extrusion, exposition à la lumière, irradiation...) subis par les polymères (Yang et al. 2016), (Ullsten et al. 2015), ces informations ne permettent pas d'évaluer le pourcentage de chaque composé dans le matériau au cours du temps. 2 – Bien que des modèles mathématiques permettent de prédire les cinétiques de migration des additifs plastiques à partir des propriétés intrinsèques du polymères, des additifs et du milieu au contact, (Cheng et al. 2020), (Hoekstra et al. 2015), ceux-ci reposent sur l'établissement d'un état d'équilibre qui d'après (Fronde et al. 2019) n'est obtenu en mer qu'à partir de 2 voire 4 ans d'immersion, et ne prennent pas en compte l'ensemble des interactions susceptibles de s'opérer entre le matériau et le milieu marin, comme le développement de biofilms qui accélèrent la migration de certains additifs plastiques (Fauvelle et al. 2021). 3°- les données scientifiques actuelles ne permettent pas de prédire les phénomènes d'absorption, de métabolisation ou de bioaccumulation de ces substances par les huîtres en culture.

Pour ces raisons il a été fait le choix de procéder à des travaux expérimentaux décrits ci-après.

11.5. Evaluation expérimentale de la maîtrise du risque lié à la migration de substances

11.5.1. Objectifs

L'objectif de ces travaux est de vérifier expérimentalement la maîtrise du risque chimique résultant potentiellement de la migration de constituants du polymère, vis-à-vis des huîtres et de leurs consommateurs. Ils consistent donc à vérifier le respect des seuils d'acceptabilité suivants : 1 – Absence de différence significative avec la croissance et la mortalité des huîtres environnantes ; 2 – Respect de la LMS, DJA, ou du TTC des substances, calculés à partir de la consommation d'une douzaine d'huîtres (cf. Partie 3 : 5).

Pour rappel, les scénarios de migration de substances du matériau à l'huître envisagés, sont les suivants (cf. Partie 3 : 1.3) : 1 - Transfert d'additifs du matériau à l'eau de mer au contact avec

dissolution des substances ou adsorption en surface du seston¹¹², diffusion des substances dissoutes dans l'huître ou ingestion *via* la filtration d'eau et de particules en suspension, désorption des substances dans le tractus digestif de l'huître et assimilation. 2 - Transfert d'additifs dans le biofilm fixé sur le matériau, métabolisation potentielle des substances par le biofilm, transfert de substances dissoutes ou de fragments de biofilm contaminés dans l'eau, filtration, ingestion et assimilation par l'huître en culture. 3 - Libération de microplastiques par le matériau, ingestion des microplastiques par l'huître, transferts et assimilation des substances contenues dans les microplastiques dans le tube digestif de l'huître.

11.5.2. Principes

Le paragraphe ci-dessous présente tout d'abord la réflexion menée en vue de définir le type d'expérimentation le plus adapté aux spécificités et au contexte des travaux, puis expose ses principes.

Tests de migration d'additifs

Les dispositions réglementaires visant à vérifier la conformité des plastiques destinés à entrer au contact des denrées alimentaires (PCDA), vis-à-vis des limites de migration spécifiques et globales de substances, prévoient la réalisation de tests de migration, dans des conditions reproduisant les conditions d'utilisation des matériaux (JOUE 2011b). Ces tests peuvent être réalisés soit avec les aliments concernés, soit avec des simulants alimentaires¹¹³ (hydrophiles, lipophiles, acides...) mimant l'affinité des aliments vis-à-vis des substances migrant du matériau. Des barèmes de durée et de température d'exposition, sont également proposés en vue de reproduire, ou de majorer, les conditions de ce contact (ex : stockage à température ambiante supérieur à 30 jours). Lors de ces tests, les substances migrent selon leur gradient de concentration, du compartiment où elles sont le plus concentrées (surface du matériau), vers celui où elles le sont le moins (simulant alimentaire). Le volume étant maintenu constant, la concentration mesurée dans le simulant alimentaire augmente au cours du temps, puis se stabilise lorsque l'état à l'équilibre entre les deux milieux est atteint (Reynier et al. 1999) (cf. Annexe 10, Figure 84).

¹¹² Particules en suspension inertes et phytoplancton adsorbant les substances au niveau de leur membrane cellulaire (Guéguen et al. 2011)

¹¹³ Ex : Simulant alimentaire des aliments secs : Polymère adsorbant poreux Tenax ® poly (2,6-diphénylphénylène oxyde). Source : (Houwe et al. 2018)

→ L'avantage de ces tests est de proposer une méthode permettant de doser les additifs migrants du matériau vers le milieu au contact. Cependant, les conditions opératoires proposées ne permettent pas de reproduire l'ensemble des phénomènes mentionnés dans les scénarios décrivant le devenir potentiel des additifs présents dans les polymères utilisés en ostréiculture, et en particulier, les mécanismes biologiques s'opérant au sein des huîtres en culture. Pour ces raisons, il a été fait le choix de ne pas les mettre en œuvre pour cette vérification.

Suivi de la bioaccumulation de contaminants dans les mollusques bivalves

Il est décrit que les bivalves filtreurs, tels que les huîtres, ont la double capacité d'accumuler les contaminants environnementaux organiques et inorganiques, et de se détoxifier (Guéguen et al. 2011). Par ailleurs, les polluants organiques hydrophobes présents dans l'eau de mer sont faiblement concentrés et majoritairement adsorbés à la surface des particules en suspension, dont la concentration fluctue de façon importante au cours du temps. Pour faciliter leur dosage, les systèmes de surveillance et de suivi de la contamination chimique du milieu marin comme le « Mussel watch » du NOAA¹¹⁴ (Kimbrough et al. 2008) ou le dispositif ROCCH¹¹⁵ d'Ifremer (<http://envlit.ifremer.fr/> 2009), ont recours à l'utilisation de mollusques bivalves prélevées au moment de l'année où leur concentration en contaminants est représentative de la contamination du milieu ambiant. Le niveau de contamination chronique du milieu peut ainsi être calculé à partir de la concentration de contaminants tissulaires des mollusques bivalves, et du facteur de bioconcentration de ces substances dans ces animaux (cf. Annexe 11, Tableau 64). Notons qu'il est précisé que la bioaccumulation est un phénomène lent, plusieurs mois pouvant être nécessaires pour que la concentration en contaminants des mollusques soit représentative du niveau de contamination de leur environnement (<https://wwz.ifremer.fr> 2018).

→ Doser les substances migrant potentiellement du matériau des écrins dans la chair des huîtres, doit donc permettre : 1- de quantifier la bioaccumulation potentielle des additifs par les huîtres en culture, 2 – de vérifier que le niveau d'exposition des consommateurs d'huîtres n'entraîne pas de danger pour leur santé, tout en garantissant de mener des dosages correspondants aux conditions réelles d'utilisation des matériaux et d'exposition des huîtres.

→ La bioaccumulation étant un phénomène lent, ces tests doivent donc être menés sur la totalité d'un cycle de culture.

→ L'utilisation des mollusques bivalves en tant que sentinelles des contaminations environnementales, indique que les huîtres doivent pouvoir être le bio-indicateur de

¹¹⁴ NOAA : National Oceanic and Atmospheric Administration

¹¹⁵ ROCCH : Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du littoral

l'exposition *via* l'eau et le seston, des écosystèmes marins aux substances potentiellement émises par le matériau des écrins.

Choix du type d'expérimentation

Compte tenu 1 - de la complexité des interactions s'opérant potentiellement entre les huîtres en culture et le matériau des écrins, 2 - et du temps nécessaire à la bioaccumulation des contaminants organiques ambiants par les huîtres, il a été fait le choix de procéder à une expérimentation *in situ*, menée dans les conditions réelles d'utilisation du matériau, et d'exposition des huîtres, durant la totalité d'un cycle de culture.

Comme énoncé précédemment ce choix doit permettre d'évaluer simultanément : 1 - la bioaccumulation potentielle des additifs plastiques par les huîtres en culture, 2 – l'innocuité de l'exposition aux additifs plastiques des consommateurs d'huîtres élevées en écrins, 3 – l'exposition *via* l'eau et le seston des écosystèmes environnants aux substances potentiellement émises par le matériau ostréicole.

Principes de l'expérimentation

Le principe de cette expérimentation est de cultiver des huîtres dans les conditions réelles d'un cycle de culture en écriin, puis de comparer le niveau de contamination de leur chair, en additifs et produits de dégradation ayant potentiellement migrés du matériau des écrins, 1 - avec celui d'huîtres témoins cultivées en parallèle avec la méthode traditionnelle collées sur corde ; 2 - avec les seuils d'acceptabilité du risque chimiques préétablis.

Le principal intérêt de réaliser cette expérimentation dans les conditions réelles d'utilisation du matériau, est de garantir que les huîtres ont été cultivées dans les conditions réelles d'exposition aux substances potentiellement émises.

11.5.3. Matériel et méthode

11.5.3.1. Culture et prélèvements d'huîtres

*** Pièce et matériaux**

La campagne d'expérimentation a été réalisée en utilisant une version prototype de la pièce ostréicole appelée « écriin-P », produit en 3 versions de matériau (cf. Tableau 18).

Les matériaux expérimentaux ont été produits par un prestataire régional, qui a validé la pertinence de la formulation proposée pour la stabilisation de polyoléfinés utilisés en extérieur. Il a ensuite été réalisé 500 pièces/ matériau par un procédé d'injection moulage.

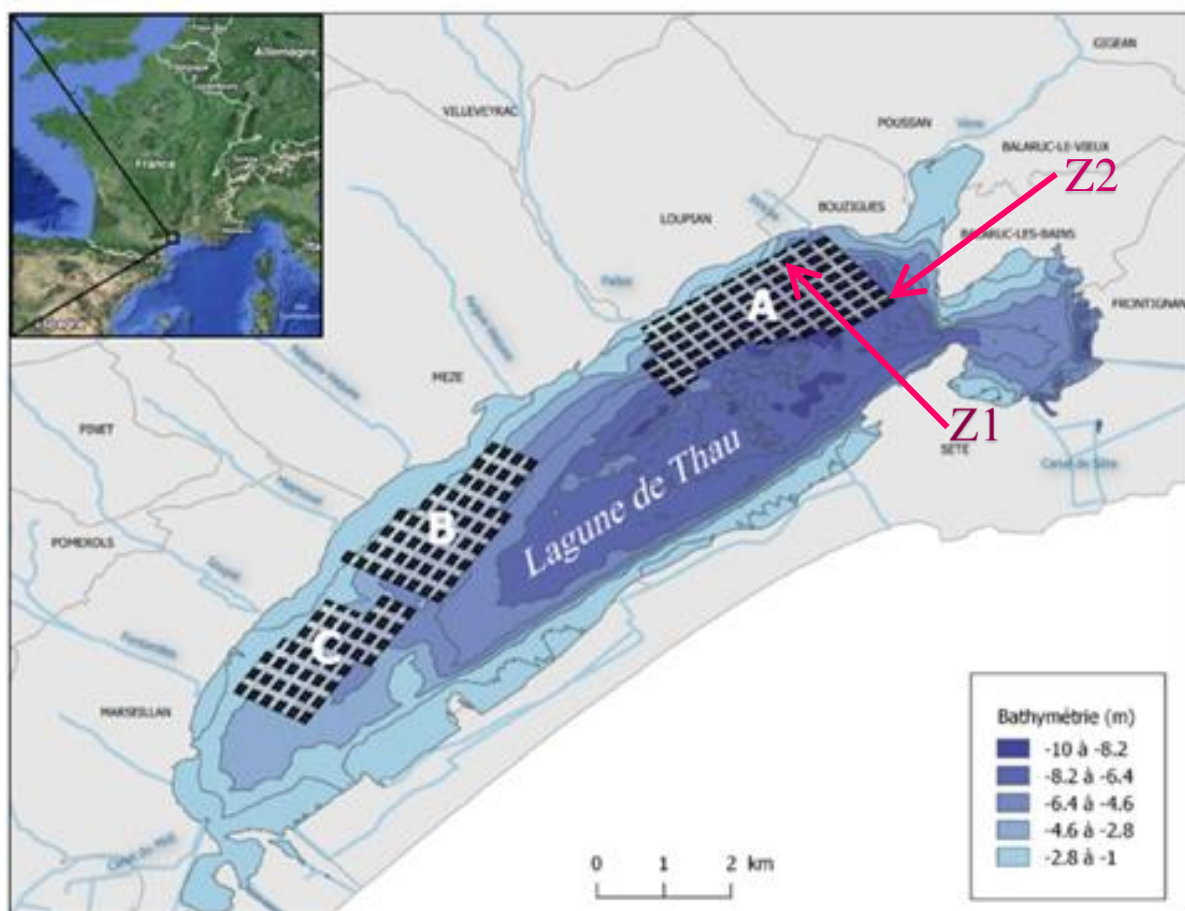
*** Lieu de culture**

La mise en œuvre de cette expérimentation a été réalisée en collaboration avec l'entreprise ostréicole partenaire du projet, qui a impliqué son personnel, mis à disposition ses locaux, ses équipements et deux emplacements sur ses tables ostréicoles, et qui a partagé ses connaissances et son savoir-faire sur la culture des huîtres et leur environnement. L'expérimentation *in situ*, s'est déroulée dans la lagune languedocienne de Thau (cf. Partie 3 : 1.1.2), au niveau de la zone de production conchylicole de Bouzigues.

*** Mise à l'eau des naissains d'huîtres**

Les naissains d'huîtres destinés à l'expérimentation proviennent d'une éclosérie. Il s'agit de naissains diploïdes, permettant d'étudier l'ensemble du cycle biologique de l'huître en culture, contrairement aux naissains triploïdes, dont la croissance est plus rapide, et qui ne produisent pas de gamète (<https://aquaculture.ifremer.fr> 2009). Les naissains ont été pour partie disposés dans les écrins-P : pour chaque matériau 18 cordes de 25 écrins-P comprenant 100 naissains d'huîtres ont été préparées pour la culture d'huîtres en écrins-P. Des cordes d'huîtres témoins collées avec le même espacement que les huîtres en écriin-P ont été préparées en parallèle.

Les huîtres ont été mises en culture au démarrage du printemps (20 mars), dans deux localisations opposées géographiquement. Il s'agit des zones Z1 : proche des échanges d'eau avec le bassin versant et Z2 : proche des échanges d'eau avec la mer, entre lesquelles les ostréiculteurs observent des différences au niveau de la vitesse de croissance des huîtres et au niveau de la quantité de biofilm et de micro-écosystèmes se développant sur leurs coquilles. Neuf cordes de chaque matériau et autant de cordes témoins, ont été suspendues sur les tables des zones Z1 et Z2 (cf. Figure 20).



Carte 1 : Situation géographique de la zone n°34.39. Les concessions conchylicoles sont réparties dans trois secteurs : A, le secteur de Bouzigues ; B, le secteur de Mèze ; C, le secteur de Marseillan.

Figure 20 : Zones de mise à l'eau de la culture expérimentale. Carte : (Marzin et al. 2018)

× Prélèvements d'échantillons d'huîtres

Planning et dates de prélèvements

Les éléments ayant permis de définir le planning de prélèvement d'échantillons d'huîtres (cf. Tableau 21) sont présentés ci-dessous.

L'évaluation du niveau de contamination du naissain utilisé pour l'expérimentation doit être réalisé sur un échantillon prélevé avant le démarrage de l'expérimentation.

D'après les travaux de (Skjevrak et al. 2003), la migration de substances des canalisations en plastiques vers l'eau qu'elles contiennent, s'opère principalement durant les premiers jours de contact avec l'eau. L'évaluation de ce phénomène d'exposition rapide peut être effectué à partir d'un prélèvement d'huîtres réalisé dans le mois suivant la mise à l'eau des naissains.

(Guéguen et al. 2011) rapportent que la concentration tissulaire en contaminants organiques lipophiles de l'huître, fluctue en fonction de son cycle biologique, en augmentant au cours de sa reproduction, lorsqu'elle produit des gamètes riches en lipides (Butler 1973), puis en

diminuant après la libération des gamètes. En dehors de cette période, certains invertébrés, dont les mollusques (Bard 2000), (Pain and Parant 2003) ont également la capacité de se détoxifier en biotransformant les polluants organiques en molécules hydrosolubles, parfois plus toxiques mais plus facilement éliminées (Narbonne et al. 1997), (Guéguen et al. 2011). Les huîtres en culture pourraient ainsi bioaccumuler les additifs migrant potentiellement du matériau des écrins tout au long de leur croissance, en présentant un pic de contamination au moment de leur reproduction. Elles pourraient également métaboliser puis éliminer ces substances, *via* un mécanisme de biotransformation, les rendant plus solubles, voire aussi plus toxiques. Pour tester le potentiel effet lié à la période de reproduction sur la contamination des huîtres en additifs plastiques, il a été fait le choix de programmer un prélèvement en amont et en aval de la libération des gamètes par les huîtres, respectivement en juillet et en octobre.

Les huîtres sont principalement consommées à la période des fêtes de fin d'année, ce qui correspond à la fin de leur cycle de culture. Sachant par ailleurs que la bioaccumulation de polluants organiques lipophiles est un phénomène lent (<https://wwz.ifremer.fr> 2018), un dernier prélèvement d'huître doit être effectué à la fin de cycle de culture.

En suivant ce planning, les prélèvements d'échantillons ont été effectués aux dates suivantes :

| Dates de prélèvements d'échantillons d'huîtres | | |
|--|-------|--------------------------------------|
| T0 | 20/03 | Naissain arrivant de l'écloserie |
| T1 | 10/04 | Naissain après une exposition rapide |
| T2 | 18/07 | Huîtres en période de reproduction |
| T3 | 29/10 | Huîtres post période de reproduction |
| T4 | 25/02 | Huîtres prêtes à la consommation |

Tableau 21 : Dates de prélèvements d'échantillons d'huîtres

Description des échantillons prélevés

Pour une bonne variabilité entre les individus de chaque échantillon, il a été défini de collecter 25 huîtres par échantillon, prélevées aléatoirement dans les écrins-P de 2 cordes binômes, et réparties de façon égales sur les 3 profondeurs suivantes. P1 : profondeur la plus en surface et en contact avec les UVs et les températures les plus élevées (8 écrins-P), P2 : profondeur intermédiaire (9 écrins-P) ; P3 : 8 derniers écrins-P de la corde en position basse (cf. Annexe 11, Figure 87). Une attention toute particulière a été apportée pour éviter le contact des coquilles d'huîtres avec les matériaux plastiques. Après récolte, les échantillons ont été conditionnés dans des bourriches d'huîtres intérieurement recouvertes de papier aluminium, cerclées et

transportées dans un sac isotherme contenant des pains de glaces. L'objectif étant d'évaluer les potentiels effets du système de culture sur le niveau de contamination des huîtres, celles-ci n'ont pas fait l'objet d'une dépuración en bassin post-récolte.



Figure 21 : Prélèvement des échantillons d'huîtres

11.5.3.2. Mesures biométriques

Les mesures biométriques visant à comparer la croissance des huîtres en écrins-P avec celle des témoins ont été réalisées sur tous les échantillons ayant fait l'objet de dosages chimiques. La croissance des coquilles a été évaluée en mesurant avec un pied à coulisse les longueur, largeur et épaisseur de chaque huître avant ouverture. La croissance de la chair a, quant-à-elle, été évaluée en pesant la masse égouttée moyenne de chaque échantillon. Les échantillons ont ensuite été stockés dans des flacons en verre à -18°C en attente des dosages chimiques. Les planning et protocole de prélèvement d'échantillons et de mesures biométriques, ont été définis en collaboration avec le laboratoire LER-LR¹¹⁶ d'Ifremer.



Figure 22 : Mesures biométriques réalisées sur les échantillons d'huîtres

¹¹⁶ LER-LR : Laboratoire Environnement Ressources Languedoc Roussillon

11.5.3.3. Dosages chimiques

* Choix des molécules d'intérêt

Parmi les additifs de la formulation des matériaux expérimentaux, il a été fait le choix de doser 1 - le Tris (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (CAS 31570-04-4), (cf. Annexe 11, Figure 83) nommé ci-après « AO168 », qui joue un rôle important dans la stabilisation des polyoléfines (Fouyer, Lavastre, and Rondeau 2012), et dont les phénomènes de migration (Dopico-García, López-Vilariño, and González-Rodríguez 2007) et de dégradation (Yan et al. 2018) ainsi que les techniques d'analyses (Roy and Binkley 2002) sont décrits dans la littérature scientifique, 2 – et ses produits de dégradation « AOO », « AOO' » et « AOO'' » (cf. 11.1).

* Protocoles d'extraction, de purification et d'analyse

Les analyses ont été réalisées à partir de protocoles développés par le laboratoire EDYTEM¹¹⁷ - USMB¹¹⁸, qui est spécialisé dans le dosage de micropolluants dans les matrices environnementales dont le dosage des PCBs dans la chair de poissons (Masset et al. 2019). Ces protocoles ont été mis en œuvre par séries comprenant chacune 5 échantillons et 1 blanc d'analyse.

Après décongélation, chaque échantillon d'huître a été mixé dans un blender en verre, puis à l'ultra-turrax T25, tous deux ont été nettoyés mécaniquement, rincés à l'eau distillée et égouttés entre chaque passage d'échantillon. Les extractions ont été réalisées à partir de 5 g d'échantillon préalablement pesés et déshydratés avec l'ajout de sulfate de sodium (Na_2SO_4).



Figure 23 : Préparation des échantillons à l'étape d'extraction

¹¹⁷ EDYTEM : Laboratoire des environnements dynamiques des territoires montagnes

¹¹⁸ USMB : Université Savoie Mont Blanc

Deux extractions par ultrasons d'une heure à 40°C, ont été successivement réalisées dans 25 mL de cyclohexane, après ajout de 50 µL d'une solution de Triphenyl phosphate-d15 « EIAO » à 70 µg/mL utilisé comme étalon interne (R. Liu and Mabury 2018). Notons que la solubilité du Tris (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite dans le cyclohexane, est le principal critère ayant permis de le sélectionner comme solvant d'extraction¹¹⁹. Par ailleurs sa pression de vapeur et donc sa volatilité étant supérieure à celle des molécules d'intérêt (cf. Annexe 11, Tableau 66), cela suggère que les substances recherchées ne seront pas volatilisées lors des différentes étapes d'évaporation du solvant sous azote.

Un volume de 5 mL de chaque extrait a été prélevé pour doser la teneur en lipide de chaque échantillon, par pesée différentielle des tubes Vial (8 mL), avant et après évaporation totale des 5 mL d'extrait sous flux d'azote pur.



Figure 24 : Extraction des échantillons

Après évaporation sous azote au Turbo Vap, les extraits précédemment obtenus ont été purifiés dans des colonnes contenant 6 g de gel de silice, éluées avec 40 mL de cyclohexane. Les extraits purifiés ont de nouveau été évaporés à l'azote au Turbo Vap. Une fois concentrés ils ont été filtrés avec un filtre PTFE de diamètre 0,33 µm, puis stockés à -18°C dans un volume de 4 mL avant analyse.



Figure 25 : Purification des échantillons

¹¹⁹ Solubilité du Tris (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite : 16 g/g de cyclohexane à 20°C (BASF 2010),

Après décongélation, les extraits purifiés ont été évaporés sous un flux d'azote pur, puis repris dans un volume de 500 μL complété au cyclohexane, 100 μL ont ensuite été prélevés pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).



Figure 26 : Préparation des échantillons pour l'analyse

En parallèle, les substances dosées ont été obtenues auprès de l'entreprise Sigma-Aldrich du groupe Merck, pour la réalisation des gammes d'étalonnage et la détermination des temps de rétention dans la colonne de chromatographie et des masses de fragments à analyser (cf. Tableau 22), en complément des données bibliographiques étudiées (Wu et al. 2019) (cf. Annexe 11 : Figure 88, Figure 89 et Figure 90).

Les extraits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) en mode impact d'électron en utilisant une colonne (Agilent) : Volume injecté : 1 μL . Programme du four : démarrage à 60°C, augmentation de température de 10°C/ minute puis maintien à 340°C. (Roy and Binkley 2002). Durée totale d'un cycle d'analyse : 48 minutes. Le Réglage des paramètres d'analyse des substances dosées en GC-MS est présenté dans le Tableau 22 :

| Substance | Nom utilisé | CAS | Temps de rétention (min) | m/z |
|---|-------------|--------------|--------------------------|-------|
| Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite | AO168 | 31570-04-4 | 26,2 à 27,2 (26,2) | 441,2 |
| Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphate | AOO | 95906-11-9 | 27,2 à 28,2 (27,2) | 316,4 |
| 2,4-Di-tert-butylphenol | AOO' | 96-76-4 | 10,8 à 11,8 (11,3) | 191,2 |
| Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphate | AOO'' | 69284-93-1 | 22,9 à 23,9 (23,4) | 477,4 |
| Triphenyl phosphate-d15 | EI AO | 1173020-30-8 | 19,5 à 20,5 (20,0) | 341,2 |

Tableau 22 : Réglage des paramètres d'analyse des substances dosées en GC-MS.

*** Extraits réalisés**

Les protocoles ont été mis en œuvre par séries comprenant chacune 5 échantillons et 1 blanc d'analyse, réalisé extemporanément en suivant le même protocole sans ajout d'échantillon d'huîtres. En amont, 6 blancs d'analyse ont été réalisés pour déterminer les limites de détection et de quantification des mesures. Une série de 6 répliques (R1 à R6) a été réalisée à partir d'un même échantillon (T4-Z1-Témoin) pour déterminer la reproductibilité des résultats d'analyses, obtenus à partir de l'ensemble des protocoles d'extraction, de purification et d'analyse. En aval, une série de 6 répliques (R7 à R12) de l'échantillon (T4-Z1-Témoin), dont l'un (R12) a reçu une dose connue de chacune des substances dosées en injectant dans les 5 grammes d'échantillon broyés, les 4 substances recherchées afin que leurs concentrations dans l'extrait repris dans 500 µl correspondent au milieu de leurs gammes d'étalonnage (AO168 : 5,5 µg, AOO : 12,4 µg, AOO' : 0,275 µg, AOO'' : 12,4 µg). Ces derniers répliques ont été réalisés pour déterminer la répétabilité dans le temps des résultats d'analyse et mesurer le rendement d'extraction de chacune des substances dosées à partir de l'analyse du réplique dopé R12.

*** Prévention des contaminations**

Notons que tout au long de ce protocole, un ensemble de mesures ont été mises en œuvre pour éviter toute contamination chimique des échantillons lors de leurs manipulations, et plus particulièrement par des additifs issus de matériaux plastiques. L'utilisation de micropipettes avec cônes en plastique a ainsi été remplacée par l'utilisation de seringues en verre, rincées 6 fois au solvant entre chaque utilisation. Les tubes Vial et inserts d'analyse en verre à usage unique conditionnés dans des sachets et films plastiques, ont été chauffés 2 h à 520 C avant utilisation pour éliminer tout résidu d'une potentielle contamination migrant de leur emballage. De même les réactifs comme le sulfate de sodium et le gel de silice, potentiellement contaminés par l'AO168 et l'AOO migrant de leur conditionnement en polymère (Hermabessiere et al. 2020) ont été chauffés durant 2 h, respectivement à 350°C et 520 C. Enfin, entre chaque série, la verrerie et l'ensemble du matériel ayant été au contact des échantillons, ont été décontaminés en plusieurs étapes : 1 – retrait mécanique des résidus et rinçage à l'eau tiède du réseau, 2 – élimination des résidus de matière et de contaminants organiques par un trempage de 2 h dans une solution contenant un détergent alcalin 3 – élimination des résidus d'origine minérale par un trempage de 2 h dans un bain à l'acide nitrique, 4 – rinçage à l'eau osmosée et séchage à l'air, 5 – chauffage de la verrerie durant 2 h à 520°C.

11.5.4. Résultats des mesures biométriques

✕ Production de chair

A l'issue des 11 mois de culture étudiés, les huîtres témoins des zones Z1 et Z2 ont respectivement multiplié leur masse de chair (exprimée en masse fraîche égouttée) par 14 et par 24. Les huîtres témoins de la zone Z2 ont ainsi produit 1,8 fois plus de chair, que les huîtres témoins de la zone Z1 (cf. Annexe 11 :Figure 91). Ce résultat indique que les conditions de culture sont plus favorables à la production de chair dans la zone la plus proche de la mer (Z2), et confirme les différences de croissance observées entre les deux zones de cultures choisies pour mener l'expérimentation (cf. 11.5.3.1). Dans une étude sur l'organisation spatiale des espèces phytoplanctoniques de la lagune de Thau, (Jarry, Frisoni, and Legendre 1991) ont observé une plus grande concentration de diatomées marines, décrites comme présentant une bonne valeur alimentaire pour les coquillages, dans les eaux profondes proches des canaux d'entrées maritimes de Sète. Ce phénomène pourrait expliquer les écarts de croissance observés entre les deux zones de prélèvement.

Durant cette même période, les huîtres témoins de la zone Z1 ont produit 5,4 fois plus de chair que les huîtres ayant poussé en écriin-P. Les huîtres témoins de la zone Z2 ont, quant-à-elles, produit 3,3 fois plus de chair que les huîtres cultivées en écriin-P dans les matériaux PP et PEHD, et 1,7 fois plus que celles provenant des écrins-P en PP30 (cf. Annexe 11, Figure 92, Figure 93).

Ces résultats montrent que dans les deux zones testées, la culture en écriin-P ralentit la production de chair par les huîtres, et cela d'autant plus dans la zone où leur croissance est la plus lente. D'après (Marteil 1976), « [...] la vie et la croissance des mollusques de nos élevages ne peuvent être assurées que s'ils trouvent dans le milieu où ils sont placés, non seulement des conditions physico-chimiques qui soient compatibles avec leur survie, mais aussi, et en quantité suffisante, des éléments capables d'assurer leur alimentation ». Cela suggère que les huîtres cultivées en écriin-P produisent moins de chair que les huîtres témoins, par manque d'éléments nutritifs. L'hypothèse alors proposée pour expliquer leur retard de croissance, est que la forme de la pièce testée constituerait un obstacle physique, diminuant la circulation d'eau et de nutriments au niveau des huîtres en culture (cf. Annexe 11, Tableau 70). Une seconde hypothèse pourrait être que les matériaux expérimentaux libèrent des substances affectant la croissance des huîtres. Des altérations du développement embryo-larvaire ont ainsi été observées dans le cadre de tests *in vitro*, réalisés sur des embryons d'huîtres *Pinctada margaritifera* exposés à des lixiviats d'équipements ostréicoles, contenant notamment des phtalates (Gardon et al. 2020). A

l'issue de ces travaux les auteurs concluent que les plastiques ostréicoles pourraient affecter les huîtres en culture en libérant des substances chimiques tout au long de leur utilisation, puis suggèrent d'étudier ces effets potentiels dans le cadre de travaux *in situ*.

Le pic mesuré en juillet, illustre la période de reproduction au cours de laquelle l'huître produit et stocke ses gamètes avant de les libérer dans le milieu.

*** Croissance de la coquille**

Entre leur mise à l'eau et le dernier prélèvement d'échantillons, les dimensions des coquilles d'huîtres témoins ont globalement doublé (cf. Annexe 11, Tableau 69), sans présenter de différence significative entre les deux zones de production ostréicole testées. Après 11 mois de culture, la croissance des coquilles d'huîtres cultivées sur corde, n'est pas affectée par le choix de l'une ou l'autre des deux zones de culture. En Z1, les dimensions des coquilles d'huîtres témoins sont significativement supérieures à celles des huîtres élevées en écriin-P (cf. Annexe 11, Tableau 67), mais cette tendance ne se retrouve pas en zone Z2, où seules les largeurs et profondeurs des coquilles d'huîtres témoins, sont significativement supérieures à celles des huîtres cultivées dans les écrins-P en PP et en PEHD (cf. Annexe 11, Tableau 68). Ces résultats renforcent l'hypothèse selon laquelle, la géométrie des écrins-P ralentirait la croissance des huîtres en limitant leurs apports en eau et en nutriments. Dans le cas d'un ralentissement des échanges d'eau entre l'intérieur et l'extérieur des écrins-P, il peut être envisagé que les huîtres aient été cultivées dans un environnement confiné, majorant leur niveau d'exposition aux substances migrant potentiellement des matériaux plastiques, par rapport à la version finale attendue de l'écriin.

*** Mortalité des huîtres**

Lors du dernier prélèvement il a été constaté que la quasi-totalité des compartiments d'écriin-P étaient vides ou contenaient des coquilles d'huîtres vides. Comme à chaque série de culture en écriin-P de 900 huîtres, 100 individus ont été prélevés pour la réalisation des dosages chimiques, le taux de perte observé en fin de culture expérimentale est estimé à environ 80%.

*** Malformation des coquilles**

Notons que la majorité des huîtres ont été particulièrement difficiles à collecter car leur coquille s'est formée autour des écrins-P. Cette fonction n'étant pas attendue des écrins, il peut être considéré que la culture réalisée avec leur premier prototype a été menée dans des conditions majorant le niveau d'exposition des huîtres aux matériaux plastiques. *A contrario*, notons que ce phénomène a certainement eu pour effet de limiter l'altération physique du matériau des écrins-P, potentiellement liée à l'abrasion du matériau par la coquille des huîtres en culture.

*** Conclusions sur la maîtrise du risque chimique vis-à-vis des huîtres**

Les résultats biométriques obtenus montrent que les huîtres cultivées en écri-P, ont subi un retard de croissance et une plus forte mortalité que les huîtres témoins.

Les deux hypothèses proposées pour expliquer ce phénomène sont 1 - une carence nutritionnelle potentiellement liée à une diminution du flux d'eau circulant à proximité des huîtres en culture, 2 – un effet négatif des substances potentiellement émises par le polymère.

Deux observations sont en faveur de la première hypothèse : 1 - L'imbrication des coquilles d'huîtres dans le matériau des écrins-P, suggérant la possibilité d'une obstruction des zones de circulation d'eau. 2 – Le fait que les retards de croissance, induisant une perte de productivité dont les conséquences économiques pourraient porter atteinte à la profession, ne soient pas décrits dans les zones de production horizontale qui utilisent des poches ostréicoles (PEHD noir) (cf. Annexe 10 : Figure 78), chimiquement proches des matériaux expérimentaux.

L'explication proposée est que la géométrie de la pièce a ralenti le renouvellement d'eau et les apports de nutriments au niveau des huîtres en culture, induisant un ralentissement de leur croissance. Notons que cette situation peut avoir pour autre conséquence de créer un environnement confiné, majorant le niveau d'exposition des huîtres aux substances migrant potentiellement des matériaux plastiques, et accentuant les effets potentiels de ces substances sur leur croissance.

A ce stade, et sans connaissance du niveau de transfert à l'huître des substances migrant potentiellement du matériau, la maîtrise du risque chimique à vérifier par l'absence de différence significative avec la croissance et la mortalité des huîtres environnantes (cf. Partie 3 : 5), ne peut être validée.

11.5.5. Résultats des dosages chimiques

*** Gammes d'étalonnage**

Les gammes d'étalonnage, réalisées à chaque série d'analyses de 20 échantillons, sont présentées en Annexe 11 : Tableau 72, Tableau 74, Tableau 76 et Tableau 78. Leurs coefficients de détermination sont compris entre 0,90 et 0,99.

*** Limites de détection et de quantification**

Les limites de détection et de quantification, calculées pour les 4 substances sont présentées en Annexe 11 : Tableau 73, Tableau 75, Tableau 77, Tableau 79.

✖ **Reproductibilité des extractions**

La reproductibilité des résultats d'analyse, déterminée avec le coefficient de variation (CV) des mesures effectuées sur les répliques (R1 à R11), n'a pu être déterminée car les concentrations en substances mesurées dans les répliques sont inférieures à leurs limites de quantification.

✖ **Calcul des rendements d'extraction**

Il a été ajouté dans chaque échantillon avant la première extraction, 50 µl d'une solution d'étalon interne d'EIAO à 70 µg/ml, repris *in fine* dans 500 µl, ce qui correspond à 7 µg/ml attendus à l'analyse, pour un rendement de 100%. Cependant, l'étalon interne ajouté en début d'extraction n'a pas été mesuré lors de l'analyse (cf. Annexe 11 : Tableau 80). Il est donc impossible d'utiliser cet ajout pour évaluer le rendement de chaque extraction. Par ailleurs, l'EIAO et l'AO168 ayant une structure moléculaire proche, ce résultat suggère que le protocole réalisé n'a pas permis d'extraire et de purifier les molécules d'intérêt. Le réplica R12 a reçu une dose connue de chacune des substances dosées en injectant dans les 5 grammes d'échantillon broyés, les 4 substances recherchées afin que leurs concentrations dans l'extrait repris dans 500 µl correspondent au milieu de leurs gammes d'étalonnage¹²⁰. Les concentrations mesurées dans l'extrait R12 sont du même ordre de grandeur que celles des autres répliques, ce résultat confirme que le protocole utilisé n'a pas permis d'extraire puis de purifier les substances recherchées.

✖ **Identification de l'origine de la perte des molécules d'intérêts**

Les molécules d'intérêt ayant une pression de vapeur très inférieure¹²¹ à celle du cyclohexane (cf. Annexe 11 : Tableau 66), il est très peu probable qu'elles migrent en phase gazeuse lors de leur extraction¹²² ou lors des différentes étapes de concentration des échantillons sous azote. L'hypothèse la plus probable est qu'elles se soient adsorbées à la silice lors de la purification des échantillons. Pour vérifier cette hypothèse le rendement de purification des quatre molécules d'intérêt a été déterminé en triplicata. Les quantités de substances utilisées ont été calculées pour permettre d'obtenir des concentrations correspondant au milieu de leurs gammes d'étalonnage, pour un rendement de 100 % et après reprise dans 500 µL. 50 µL d'une solution de Triphenyl phosphate-d15 « EIAO » à 70 µg/mL utilisé comme étalon interne ont également été ajouté au mélange de substances. L'ensemble des résultats de dosage étant inférieurs à la limite de quantification des substances (cf. Annexe 11, Tableau 81), il a été conclu que les

¹²⁰ AO168 : 5,5 µg/ mL, AOO : 12,4 µg/ mL, AOO' : 0,275 µg/ mL, AOO'' : 12,4 µg/ mL

¹²¹ D'un facteur 100 à 10¹⁵

¹²² Par ultrasons à 40°C

molécules d'intérêt et l'étalon interne ont été retenus sur la colonne de silice lors de la purification des extraits.

11.5.6. Estimation du niveau de migration de substances en mer

11.5.6.1. Objectifs

La bioaccumulation potentielle des molécules d'intérêt par l'huître n'ayant pu être quantifiée, il a été fait le choix d'estimer la quantité de substances ayant potentiellement migré des matériaux expérimentaux lors de leur utilisation en mer, en vue d'en déduire le potentiel niveau d'exposition des huîtres en culture.

11.5.6.2. Principes

L'évaluation de la quantité de substances ayant potentiellement migrées en mer, repose sur le dosage comparatif des molécules d'intérêts extraites d'un échantillon de PP30 immergé deux ans en mer, avec celui des molécules extraites d'un échantillon témoin du même matériau, stocké à l'obscurité et à température ambiante durant cette même période. Les dosages ne comptabiliseront donc pas la totalité des substances présentes dans les matériaux mais la fraction extraite lors du procédé d'extraction mis en œuvre. La comparaison des dosages mer vs témoin, apportera une indication sur le niveau potentiel d'exposition aux substances des huîtres maintenues deux ans en écriin.

11.5.6.3. Matériel et méthode

Pour cela il a été prélevé deux pièces en PP30, immergées depuis deux ans dans chacune des deux zones d'expérimentation : Z1-Terre, Z2-Large (cf. Annexe 11, Figure 61). La préparation des matériaux avant extraction a suivi les étapes suivantes : Trempage dans l'eau tiède, retrait manuel des résidus de biofouling, nettoyage dans l'eau tiède avec un détergeant faiblement concentré, rinçage à l'eau claire et séchage à l'air ambiant sur feuille d'aluminium. Les matériaux ont ensuite été râpés finement manuellement avec une lime métallique, pesés (cible 50 mg), et extraits 2 fois dans un volume de 25 mL de cyclohexane aux ultrasons dans un bain-marie maintenu à 40°C. 70 µL d'EIAO à 70 µg/ mL ont été ajoutés à la seconde série d'extrait. L'utilisation de cet étalon interne vise à évaluer les pertes de substances au cours de la manipulation, et non à évaluer le rendement d'extraction des substances, c.-à-d. le pourcentage de substances extraites par rapport à la quantité présente dans le matériau. Les extraits ont été évaporés au Turbo Vap puis filtrés avec un filtre PTFE de 40 µm de diamètre, évaporés sous

azote pur et repris dans 500 μ L. Leur dosage a été réalisé dans les mêmes conditions que les extraits d'huîtres (cf. 11.5.3.3). Ces manipulations ont été réalisées en triplicatas.

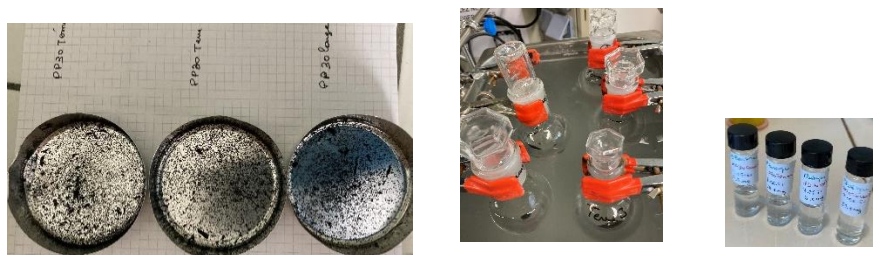


Figure 27 : Extraction des substances

11.5.6.4. Résultats

La première information apportée par ces résultats (cf. Annexe 11 : Tableau 82, Tableau 83, Tableau 84, Tableau 85) est la confirmation de la coexistence, dans les matériaux expérimentaux, de l'additif AO168 et de ses deux produits de dégradation : AOO et AOO'. Notons que l'AOO' non détecté dans les extraits dosés, est décrit comme un produit de dégradation de l'AO168, généré lors de l'irradiation des polymères aux rayons gamma (Jurkiewicz et al. 2014), (Dorival-García and Bones 2017).

D'après les tests statistiques réalisés, les moyennes de concentration des molécules d'intérêts extraites de l'écrin témoin sont statistiquement non différentes au seuil de risque de 5 %, des moyennes de concentrations de ces mêmes substances extraites des écrins immergés dans la zone terre, indiquant qu'on ne peut conclure à une migration de substances dans le milieu marin depuis le matériau des écrins immergés en Z1 (cf. Annexe 11, Tableau 86, Tableau 87). Les moyennes de concentration des molécules d'intérêts dans les extraits obtenus à partir des matériaux prélevés dans la zone large (Z2) présentent, quant-à-elles, un important niveau d'incertitude, en raison d'une potentielle erreur de pesée du lot « Large 3 ». Quelle que soit la valeur, haute ou basse, de pesée de ce lot, les moyennes de concentration d'AO168 et de AOO extraites de l'écrin témoin sont statistiquement non différentes au seuil de risque de 5 %, des moyennes de concentrations de ces mêmes substances extraites des écrins immergés Z2. Cependant, la moyenne des concentrations d'AOO' obtenue avec la valeur de pesée haute du lot « Large 3 », suggère une migration potentielle de l'AOO' depuis le matériau immergé au large. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que l'AOO' qui présente la plus petite masse molaire (206 g/ mol), migre plus rapidement que l'AO168 (647 g/ mol) et que l'AOO (663 g/ mol) (Yang et al. 2016), et que la zone Z2-large est celle où il est observé un important

développement de micro-écosystèmes, et donc où la présence de procaryotes dans les biofilms pourrait accélérer la migration des substances (Fauvelle et al. 2021). Cependant, compte-tenu du faible nombre d'individus dans les échantillons testés (n=3), et de l'important niveau d'incertitude relatif aux résultats du lot « Large 3 », cette expérimentation devra être reproduite à plus grande échelle pour pouvoir conclure quant à la migration potentielle de substances dans le milieu marin.

11.6. Etude d'un potentiel effet protecteur vis-à-vis des contaminants environnementaux

11.6.1. Objectifs

L'objectif des travaux décrits, ci-après, est d'évaluer l'hypothèse selon laquelle la culture en écriin pourrait diminuer le niveau de contamination des huîtres par les polluants organiques environnementaux (cf. PARTIE 3).

11.6.2. Principe

Les polymères marins ont la capacité d'adsorber les contaminants hydrophobes environnementaux (cf. PARTIE 2 : 2.2). (Mato et al. 2001), (Rochman et al. 2013b) ont ainsi observé l'adsorption de PCB par des polyoléfines immergées en mer. Cela suggère que le matériau des écrins pourrait diminuer l'exposition aux PCB des huîtres en culture, en adsorbant ces substances. Cette hypothèse a été testée en comparant la concentration tissulaire de PCB153 d'huîtres élevées en écriin avec celle d'huîtres témoins. Il a été fait le choix de doser le PCB153, car ce congénère est considéré comme représentatif de la contamination par les PCB (Abarnou 2010), et a été choisi comme indicateur de la contamination du milieu marin par les PCB dans le cadre du dispositif de surveillance ROCCH d'Ifremer (cf. Annexe 6, Figure 68).

Les PCB sont des composés aromatiques organochlorés (cf. Annexe 11, Figure 100) obtenus par synthèse puis chloration d'un noyau biphényle. Produits mondialement à hauteur de 26 000 tonnes/ an entre 1929 et la fin des années quatre-vingt, ils ont principalement été utilisés sous forme de mélange, comme isolant électrique (transformateurs électriques) et agent de stabilisation chimique (encres, peintures) (INERIS 2012), (ANSES 2016). Les PCB comprennent 209 congénères qui se différencient chimiquement par le nombre et la position de leurs atomes de chlore (INERIS 2012). Ce sont des composés toxiques, qui ont été classés en deux groupes en fonction de leur mécanisme d'action cellulaire : les PCB dioxine-like (PCB-DL) (ex : cf. Annexe 11, Tableau 89), qui se fixent sur le même récepteur cellulaire que les

dioxines et présentent une toxicité plus élevée que celle des PCB non dioxine-like (PCB-NDL) (INRS 2019). Enfin, les PCB sont des substances persistantes, bioaccumulables, toxiques et mobiles entrant dans la catégorie des polluants organiques persistants (POPs) (Ministère de la transition écologique 2019) (JOUE 2019b). Ainsi, bien que leur utilisation soit interdite en France depuis plus de trente ans (JORF 1987), les PCB sont encore présents dans l'environnement et plus particulièrement dans les sédiments marins et d'eau douce ainsi que dans la chaîne alimentaire (ANSES 2016) (cf. Annexe 11, Figure 102, Tableau 90). Notons que sept congénères représentent 80% des PCB environnementaux. Ils s'agit des PCB118, 138, 153, 180, 28, 52 et 101, considérés comme indicateurs (PCBi) de la contamination du milieu par les PCB (INRS 2019).

11.6.3. Matériel et méthode

Le PCB153 a été analysé dans les extraits d'huîtres préparés pour le dosage des antioxydants (cf. 11.5.3). Ces mesures ont été effectuées avec un appareil de chromatographie en phase gazeuse¹²³ couplé à un détecteur à décharge pulsée en mode photo-ionisation (Vici®) (GC-PDID), utilisant l'hélium comme gaz porteur¹²⁴. Les échantillons ont été injectés en mode split/ splitless à 300°C. Le four a été programmé pour suivre le cycle de températures suivant : 1 - maintien en température d'1 minute à 60°C, 2 - augmentation progressive de 10°C/ min jusqu'à 240°C puis de 5°C/ min jusqu'à 320°C, 3 - maintien en température pendant 5 minutes.

11.6.4. Résultats et interprétation

11.6.4.1. Gammes d'étalonnage

La gamme d'étalonnage comprise entre 5 ng et 50 ng de PCB 153/ mL dont le coefficient de détermination est de 0,996, est présentée Annexe 11, Figure 103.

11.6.4.2. Limite de quantification

Les limites de détection et de quantification déterminées à partir des mesures effectuées sur 6 blancs d'analyse, sont respectivement de 3,60 et de 3,75 ng de PCB153/ mL.

¹²³ Modèle Clarus 580 de Perkin-Elmer, comprenant une colonne capillaire en silice fondue non polaire Optima® HP-5-MS accent 30 m × 0,25 mm de Machery-Nagel®.

¹²⁴ Débit d'hélium : (1 mL/ min).

11.6.4.3. Evaluation de la reproductibilité et incertitude des mesures

Le coefficient de variation (CV)¹²⁵ des concentrations de PCB153 exprimées en n/ g de chair d'huître, et de PCB153 exprimées en n/ g de lipides, calculés à partir des mesures effectuées sur les réplicas R1 à R11, sont respectivement de 27,9 % et de 26,8 %. L'incertitude associée à chaque mesure¹²⁶ est donc respectivement de 13,9 % et de 13,4 % (cf. Annexe 11, Tableau 93, Tableau 96).

11.6.4.4. Dosage du PCB153

L'ensemble des résultats présentés ci-dessous, correspondent à la concentration tissulaire en PCB153 des échantillons d'huîtres prélevés, exprimée en ng de PCB153/ g de masse fraîche égouttée. A l'exception de l'échantillon de naissains à T0, l'ensemble de ces dosages sont supérieurs à la limite de quantification (cf. Annexe 11, Tableau 94).

D'après les résultats obtenus, la concentration de PCB153 mesurée dans les échantillons d'huîtres témoins augmente au cours du temps. Entre T2 et T4, cette valeur augmente respectivement d'un facteur 9,8 et 16,21 dans chacune des deux zones de prélèvement Z1 et Z2 (cf. Annexe 11, Figure 104). Ces résultats sont cohérents avec les données bibliographiques décrivant la bioaccumulation de contaminants organiques par les mollusques bivalves, comme un phénomène lent, pouvant nécessiter plusieurs mois pour que leur concentration tissulaire soit représentative du niveau de contamination ambiant (<https://wwz.ifremer.fr> 2018). Notons qu'il n'est pas observé de pic de contamination au moment de la période de reproduction, comme envisagé lors de la définition du planning de prélèvement (cf. 11.5.3.1).

La comparaison des résultats obtenus sur les huîtres témoins avec ceux des huîtres cultivées en écriin-P, révèlent qu'à partir de T4 pour Z1 et de T3 pour Z2, les huîtres en écriin-P ont un niveau de contamination significativement inférieur aux huîtres témoins. En T4, les concentrations tissulaires mesurées dans la chair d'huîtres en écriin en Z1 et Z2 sont en moyenne deux et quatre fois inférieures à celles des huîtres témoins (cf. Annexe 11, Tableau 94). Ces résultats pourraient permettre de valider l'hypothèse selon laquelle le matériau des écrins diminue l'exposition des huîtres en culture en adsorbant les polluants organiques, dont le PCB153, choisi comme indicateur. Cependant, compte tenu des conclusions de l'analyse des mesures biométriques (cf. 11.5.3.2), la géométrie des écrins-P pourrait minorer le niveau d'exposition des huîtres aux contaminants environnementaux en ralentissant le renouvellement d'eau au niveau des huîtres en culture. De ce fait il n'est pas possible de conclure que le matériau des

¹²⁵ CV (%) = (Ecart type des mesures/ Moyenne des mesures)* 100

¹²⁶ Incertitude=CV/2

écrins diminue l'exposition aux PCB des huîtres en culture, en adsorbant ces substances, sans valider cette hypothèse avec la version définitive de l'écrin.

11.6.4.5. Dosage des lipides

Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir le profil de l'évolution de la teneur en lipides des huîtres au cours de leur croissance. Les teneurs en lipides mesurées dans les huîtres témoins de la zone Z2 sont supérieures à celles des huîtres témoins de la zone Z1, et les huîtres cultivées en écriin-P apparaissent moins riches en lipides que les huîtres témoins. Ces résultats semblent être cohérents avec les mesures biométriques précédemment présentées (cf. 11.5.3.2), révélant un retard de croissance des huîtres cultivées en écriin-P. Notons que les teneurs en lipides mesurées dans les huîtres témoins à T4 dans la zone Z1 et à T3 et T4 dans la zone Z2, respectivement de 15,9, 17,6 et 25,0 mg/ g de masse fraîche égouttée, sont du même ordre de grandeur que les valeurs standard publiées par l'(USDA 2018) : 17,1 mg/ g de masse fraîche d'huître (cf. Annexe 11, Tableau 98). Enfin, les résultats n'indiquent pas d'augmentation du pourcentage massique de lipides dans la chair des huîtres d'aspect « laiteux » prélevées en juillet (cf. Annexe 11, Tableau 97).

12. Perspectives

12.1. Evaluation expérimentale de la maîtrise du risque lié aux microplastiques

12.1.1. Objectifs

L'objectif de ces travaux à venir, est d'évaluer le niveau de maîtrise du risque sanitaire et environnemental résultant potentiellement de la fragmentation de la surface du matériau en microparticules. Le scénario de contamination potentielle des huîtres par des microplastiques issus des écrins (cf. Partie 3 : 1.3) est le suivant : 1 - Dégradation des chaînes polymériques en surface¹²⁷ du matériau des écrins sous l'effet de la photo-oxydation, 2 - Fracture en bloc et dégradation en particules plus petites ou détachement de la couche de surface (A. L. Andrady 2015), 3 - Ingestion des microplastiques par les huîtres et élimination dans les fèces, ou accumulation dans les organes cibles (Browne et al. 2008). Le niveau d'exposition des huîtres

¹²⁷ Sur une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres (A. L. Andrady 2015)

et de leurs consommateurs sera évalué expérimentalement selon deux approches complémentaires (travaux non présentés ici) : 1 – évaluation du risque de la formation de microparticules en surface du matériau ; 2 – évaluation du niveau de contamination des huîtres cultivées en écrins. L’ingestion de microplastiques pourrait potentiellement générer des effets d’origines physique et chimique sur l’huître et la santé humaine, à la fois liés aux microparticules de plastiques et aux substances qui leurs sont associées : additifs et contaminants (SAM 2019), (Mercogliano et al. 2020). La maîtrise du risque chimique sera évaluée en fonction du niveau d’exposition mesuré expérimentalement et de la DJA, de la NAOEL ou du TTC des substances potentiellement présentes dans les microplastiques d’écrins.

12.1.1. Evaluation des dégradations de surface du matériau

Cette évaluation sera réalisée sur des éprouvettes de matériaux mises en mer dans une lanterne suspendue à la table ostréicole située en Z2, dans les conditions d’immersion et d’exondage attendues de la version finale des écrins. Les processus de dégradation s’opérant en surface des polymères génèrent l’apparition de nouveaux groupements chimiques (A. L. Andrady 2011). L’analyse comparative du spectre d’absorption dans l’Infra-Rouge, de la surface des matériaux utilisés un an en mer *vs* matériaux témoins, permettra d’identifier l’apparition de nouveaux groupements (Arrieta 2016) et d’évaluer le niveau d’altération de surface subies par les matériaux immergés puis d’en déduire leur propension à se fragmenter en microplastiques.

12.1.2. Dosage des microplastiques dans les huîtres

12.1.2.1. Choix du type d’expérimentation

Comme dans le cas des dosages chimiques, il a été fait le choix d’une expérimentation *in situ* en vue de mesurer un niveau de contamination correspondant aux conditions réelles de vieillissement des matériaux et d’exposition des huîtres. La formation de microplastiques étant le résultat de processus d’altération s’opérant au cours du temps, il a été fait le choix d’attendre que les écrins atteignent la durée d’utilisation pour laquelle ils sont garantis¹²⁸, avant d’effectuer ces tests. De ce fait, le dosage des microplastiques sera effectué sur un échantillon d’huîtres mises à l’eau dans le cadre de la culture expérimentale précédemment décrite (cf. 11.5.3.1), à l’issue de 3 ans d’immersion en mer.

¹²⁸ Garantie de 3 ans proposée par le concepteur pour la version finale des écrins

12.1.2.2. Choix des protocoles de dosage des microplastiques

L'Anses¹²⁹ a récemment publié une analyse bibliographique, dans laquelle elle identifie les points devant être améliorés ou harmonisés en vue d'optimiser la robustesse et la comparabilité des résultats de dosages de microplastiques dans les produits de la mer (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019). Elle souligne notamment la nécessité de développer : 1 – Une définition plus précise des « microplastiques » en intégrant leurs caractéristiques tridimensionnelles et la nature du polymère, pour une meilleure évaluation du risque toxicologique, 2 – des mesures visant à éviter la contamination des échantillons par l'environnement de travail (air ambiant, matériel, opérateur) lors des manipulations (ex : cf. Annexe 12, Figure 106), 3 – des méthodes d'extraction et d'analyses harmonisées. A ce titre (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019) proposent 1 - de prélever un échantillon d'au moins 50 individus, en collectant un ensemble de métadonnées les caractérisant comme leurs données biométriques et les coordonnées GPS¹³⁰ de leur lieu de prélèvement, 2 - de conserver les tissus prélevés par congélation 3 - puis de digérer la matière organique par immersion dans une solution à 10 % d'hydroxyde de potassium (KOH) à 60°C durant 24 heures (cf. Annexe 12, Figure 107), protocole précédemment identifié comme étant le plus efficace pour éliminer la matière organique des organismes marins sans altérer les polymères à doser (Dehaut et al. 2016). Concernant l'harmonisation des analyses, ces mêmes auteurs préconisent de privilégier la quantification automatique des particules et d'adopter une terminologie de description commune des microplastiques. Ils précisent également qu'après identification des méthodes et techniques d'identification les plus performantes, celle-ci devront être harmonisées. Ils soulignent enfin le besoin de développer des approches bio-informatiques ainsi que des bases de données, pour permettre l'analyse des spectres actuellement non identifiés, dont ceux des polymères altérés par les processus de vieillissement des matériaux.

→ Deux échantillons de 50 huîtres issues de la culture expérimentale : élevées en écrins vs témoins devraient être analysés. Dans la littérature scientifique, ces dosages sont effectués sur des tissus cibles (ex : branchies et hépatopancréas (Corami et al. 2020)), ou sur des huîtres entières (Keisling et al. 2020), ce choix n'a pas été tranché. Tout comme dans les travaux de (Revel et al. 2020), les tissus d'huîtres devraient être digérés dans une solution à 10 % de KOH à 60°C durant 24 heures sous agitation. L'extrait obtenu devrait être filtré sur un filtre de nitrate de cellulose, pour permettre la quantification et l'identification des microplastiques au

¹²⁹ Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail <https://www.anses.fr/fr>

¹³⁰ GPS : Global Positioning System

microscope IR-TF¹³¹. Conformément aux préconisations de l'Anses, un ensemble de mesures visant à éviter la contamination des échantillons, depuis leur prélèvement jusqu'à leur analyse, seront mises en œuvre et évaluées avec la réalisation de blancs de contrôle.

12.2. Evaluation de la durabilité du matériau en mer et de sa recyclabilité

12.2.1. Evaluation de la durabilité des matériaux expérimentaux

La durabilité des matériaux expérimentaux a été évaluée dans le cadre de tests¹³² visant à mesurer les effets d'une utilisation en ostréiculture : immersion en mer assortie de périodes d'exondation durant un an, sur leur ténacité (cf. Partie 3 : Annexe 4). D'après les résultats obtenus, aucune différence significative n'est observée entre T0, avant immersion des matériaux, et les différents points de prélèvement¹³³, suggérant une faible dégradation de la ténacité des matériaux expérimentaux durant une année d'utilisation en ostréiculture.

La maîtrise des risques affectant potentiellement la durabilité des matériaux, pourra être vérifiée en comptabilisant le taux de renouvellement annuel des pièces, dans le cadre d'une utilisation en production réelle, incluant les manipulations liées à la mise à l'eau, à l'exondage et à la récolte des huîtres.

12.2.2. Evaluation de la recyclabilité des matériaux expérimentaux

La maîtrise des risques affectant potentiellement la recyclabilité des matériaux ne pourra être vérifiée que dans le cadre d'une utilisation des pièces en conditions réelles, et de la mise en œuvre opérationnelle d'une filière de recyclage matière des écrans-post-utilisation.

12.3. Bilan des vérifications de maîtrise des risques

Les vérifications de la maîtrise des risques sanitaires et environnementaux résultant potentiellement de l'utilisation des matériaux expérimentaux en ostréiculture, effectuées et à venir, sont synthétisées et évaluées dans le Tableau 23.

¹³¹ Microscope IR-TF : Microscope Infra-Rouge à Transformée de Fourier

¹³² Module de Young ou module d'élasticité longitudinale et résistance aux chocs (cf. Partie 3, Annexe 4)

¹³³ 5 prélèvements réalisés sur une durée de 1 an d'immersion

| Seuil d'acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux | Vérifications de la maîtrise des risques, réalisées lors de l'expérimentation de la méthodologie | Résultats | Efficacité de la vérification |
|--|---|---|---|
| 1- Respect des LMS, de la DJA ou des TTC des substances. | <p>a. Identification des NIAS formés par dégradation des additifs,</p> <p>b. Evaluation sanitaire et environnementale théorique de ces substances.</p> <p>c. Détermination de seuils de migration dans la chair d'huître pour chaque substance.</p> <p>d. Dosages comparatifs des substances dans la chair d'huître au cours d'un cycle de culture d'une durée d'un an : huîtres en écriin vs huîtres témoins.</p> <p>e. Dosage comparatif d'extraits réalisés à partir de matériaux expérimentaux : PP30 ayant séjourné deux ans en mer vs PP30 stocké à l'air ambiant et à l'obscurité durant cette même période.</p> | <p>a. 4 produits de dégradation d'additifs.</p> <p>b. Scores d'évaluation sanitaire et environnementale supérieurs à ceux des additifs ajoutés aux matériaux expérimentaux : niveaux d'exposition et effets des produits de dégradation potentiellement supérieurs.</p> <p>c. Seuils correspondants aux concentrations tissulaires max. déterminés à partir de la consommation d'une douzaine d'huîtres et des DJA et TTC des substances.</p> <p>d. Absence de résultat en raison de la rétention des molécules d'intérêt lors de l'étape de purification des extraits.</p> <p>e. Premiers résultats ne permettant pas de conclure à une migration des substances dans le milieu marin.</p> | <p>a. Identification non exhaustive couvrant cependant la principale source de NIAS pour le PP : produits de dégradation des additifs.</p> <p>b. Mise en lumière du niveau de risque inhérent à ces nouvelles substances.</p> <p>c. Détermination de seuils de contamination sur la base de données scientifiques.</p> <p>d. Etape de purification des extraits à modifier, en vue de réaliser cette vérification avec la version définitive de l'écriin.</p> <p>e. Dosage à reproduire avec un plus grand nombre de mesures par échantillon.</p> |
| 2- Respect des teneurs limites en métaux et contaminants organiques réglementaires (cf. Partie 1, Annexe 9) | <p>Dosages comparatifs des PCB₁₅₃ dans la chair d'huîtres durant un cycle de culture : huîtres en écriin vs témoins</p> | <p>Teneurs tissulaires en PCB₁₅₃ des huîtres en écriin inférieures à celles des huîtres témoins. Impossibilité d'en déterminer la raison : adsorption des contaminants sur le matériaux ou ralentissement du renouvellement d'eau au niveau des huîtres en cultures ?</p> | <p>Protocoles opérationnels mais nécessité de réaliser cette vérification avec la version définitive des écrins pour identifier la cause de phénomène.</p> <p>Par la suite, pris en charge par la méthode : Suivi des contrôles effectués par les services de l'Eta (cf. Partie 3 : 5).t</p> |

| | | | |
|---|---|--|---|
| 3- Respect des teneurs limites en germes pathogènes et toxines algales réglementaires (cf. Partie 1, Annexe 9) | Non traité | Non traité | Pris en charge par la méthode : Suivi des contrôles effectués par les services de l'Etat (cf. Partie 3 : 5). |
| 4- Absence de différence significative avec la teneur en microplastiques des huîtres environnantes | Perspective : Dosages comparatifs des microplastiques dans la chair d'huîtres après plusieurs années d'immersion du matériau : huîtres en écriin vs témoins | A venir | Permettra de vérifier la maîtrise du transfert de microplastiques du matériau vers les huîtres, sans notion de seuil toxicologique, compte tenu de l'absence de données scientifiques à ce sujet. |
| 5- Teneur en nanoplastiques non quantifiable | Non traité | Non traité | Non pris en compte en raison de l'absence de données scientifiques permettant de fixer des seuils de contamination et de solutions techniques permettant d'effectuer ce dosage. |
| 6- Absence de différence significative avec la croissance et la mortalité des huîtres environnantes | Suivi comparatif de la croissance d'huîtres cultivées en écriin vs huîtres témoins | Croissance des huîtres en écriin inférieures à celles des huîtres témoins. Impossibilité d'en déterminer la raison : effet des substances ou particules potentiellement émises par le matériau ou ralentissement du renouvellement d'eau et donc des apports nutritionnels au niveau des huîtres en cultures ? | Protocoles opérationnels mais nécessité de réaliser cette vérification avec la version définitive des écrins pour identifier la cause de phénomène. |
| 7- Absence de différence significative avec la mortalité des huîtres environnantes en cas d'épizootie | Non traité | Non traité | Pris en charge par la méthode : Comparaison <i>in situ</i> de la mortalité de deux échantillons de 50 huîtres : témoins vs matériau durant un épisode d'épizootie (cf. Partie 3 : 5). |
| 8- Recyclabilité théorique : 100 % | Vérifié lors du choix du matériau | Matériaux expérimentaux recyclable. | Mesure préventive respectée lors de l'expérimentation |

| | | | |
|---|--|---|---|
| 9- Taux de recyclage opérationnel supérieur à 75 % | Non traité | Résultat théorique : Tonnage annuel de matière régénérée parmi les plus élevées en France pour les PP et PEHD non chargés, indiquant l'existence de filières de recyclage opérationnelles. | A vérifier lors de la mise en place opérationnelle de cette technique de culture : Comparaison de la masse des pièces renouvelées avec celle de la matière secondaire produite, si la donnée est disponible sur les écrans post-utilisation (cf. Partie 3 : 5). |
| 10- Durée d'utilisation en ostréiculture supérieure ou égale à 3 ans | Suivi comparatif de l'évolution des altérations liées au vieillissement des différentes formulations de matériaux proposées lors d'une utilisation en mer : éprouvettes expérimentales immergées en mer vs stockées à l'obscurité dans local ventilé (non traité dans le cadre de ces travaux) | Absence de différence significative entre les matériaux à T0, et lors des différents points de prélèvement, suggérant une faible dégradation de la ténacité des matériaux expérimentaux durant une année d'utilisation en ostréiculture | Premier résultats à confirmer lors de la mise en place opérationnelle de cette technique de culture : Comptabilisation du taux de renouvellement annuel des pièces. Cible : total de pièces renouvelées en 2 ans < 20 % (cf. Partie 3 : 5). |

Tableau 23 : Mesures de contrôles et de vérification du respect des seuils d'acceptabilité risques du cahier des charges sanitaire et environnemental du matériau

13. Conclusion

Cette quatrième partie a présenté la mise en application de la méthodologie proposée en Partie 3 pour maîtriser les impacts sanitaires et environnementaux des polymères utilisés en ostréiculture.

Cette mise en application a comparé 3 matériaux expérimentaux dont les propriétés et la formulation répondent aux exigences technico-économiques, sanitaires et environnementales listées dans leur cahier des charges.

L'évaluation sanitaire et environnementale de ces matériaux a mis en évidence que leurs antioxydants, et notamment l'antioxydant phosphite (31570-04-4), se dégradent en protégeant les chaînes polymères de l'oxydation ou en s'hydrolysant au contact de l'eau. Les produits de dégradation ainsi formés sont des molécules de plus petit poids moléculaire, sont plus solubles dans l'eau et présentent des niveaux de toxicité humaine aigüe et d'écotoxicité aquatique aigüe, supérieurs à ceux des additifs dont ils sont issus, suggérant que leurs niveaux d'exposition et leurs effets sont potentiellement supérieurs à ceux des stabilisants dont l'usage est réglementé. Bien que la présence de ces substances ait pu être mise en évidence expérimentalement dans les matériaux expérimentaux, une nouvelle campagne devra être menée pour évaluer leurs niveaux potentiels de migration dans le milieu marin et de bioaccumulation dans l'huître, par exemple lors de la campagne test de la version définitive de la pièce.

Notons que les premiers tests relatifs à la durabilité des matériaux lors de leur usage en ostréiculture sont satisfaisants, mais que la maîtrise des risques affectant potentiellement la durabilité et la recyclabilité des matériaux ne pourra également être vérifiée que lorsque les écrans seront utilisés puis recyclés en conditions réelles.

Conclusion et perspectives

Les travaux réalisés ont permis de proposer une méthodologie visant à maîtriser les impacts sanitaires et environnementaux liés à l'utilisation de polymères en ostréiculture. Son évaluation par rapport aux objectifs précités, est présentée dans le Tableau 24, et met en évidence les points suivants : L'identification des dangers étant réalisée de façon systématique (périmètre incluant 3 cibles : huîtres, consommateurs et milieu marin, et 3 origines de dangers : chimiques physiques et biologiques) à partir de données scientifiques, il est considéré qu'elle est appropriée pour détecter les dangers identifiables sur la base des connaissances actuellement disponibles. Des seuils d'acceptabilité, des mesures préventives et des vérifications sont proposées pour maîtriser la majorité des dangers identifiés. Cependant, il est mis en évidence que la méthodologie ne permet pas de maîtriser certains d'entre eux, pour les raisons suivantes : manque de données toxicologiques et de dispositifs techniques d'analyse, absence de moyens d'action sur les phénomènes responsables de leur apparition, ou sous-dimensionnement du périmètre proposé pour la vérification des seuils d'acceptabilité. Ainsi, la méthode proposée ne permet respectivement pas de 1 – de proposer des seuils de contamination de la chair d'huîtres par les micro et nanoplastiques établis sur la base de données toxicologiques de type DJT ou d'exigences réglementaires ; 2 – de vérifier le niveau de contamination des huîtres par les nanoplastiques, 3 – de diminuer le risque de contamination par des agents pathogènes naturellement présents dans le milieu, 4 – de vérifier l'absence de risque pour les organismes marins, ce dernier point devant être effectué au niveau d'une zone de production utilisant la nouvelle pièce ostréicole à l'échelle d'une production réelle, en étudiant notamment le risque de bioamplification des substances dans les réseaux trophiques locaux.

La mise en application de la méthodologie a permis la sélection de 2 matrices polymères et de 2 formulations, mélangés sous la forme de 3 matériaux expérimentaux qui ont été testés *in situ*, dans un cycle ostréicole. Les vérifications effectuées lors de cette expérimentation, synthétisées dans le Tableau 23, mettent en lumière les points suivants : La méthode d'identification des NIAS proposée met en évidence, de façon théorique et expérimentale, la formation de substances issues de la dégradation des additifs ajoutés aux matériaux expérimentaux. L'évaluation sanitaire et environnementale réalisée sur ces substances, révèle qu'il s'agit en majorité de molécules de plus petit poids moléculaire, plus solubles dans l'eau et présentant des niveaux de toxicité humaine aiguë et d'écotoxicité aquatique aiguë, supérieurs à ceux des additifs dont elles sont issues. Ces résultats confirment que la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux nécessite d'identifier l'apparition de ces substances, si une LMS n'est pas

prévue par la réglementation. Notons que bien que cette méthode permette d'identifier la majorité des NIAS formées dans les polyoléfines, la réalisation d'une analyse non ciblée des substances migrant depuis ces matériaux pourrait être nécessaire pour une meilleure complétude. Le respect des seuils d'acceptabilité fixés pour ces substances en fonction de leur DJT ou de leur TTC dans la chair d'huître, n'a pu être vérifié en raison d'une rétention des molécules d'intérêt durant l'une des étapes du protocole. En l'absence de solution à courts termes, des tests complémentaires ont été effectués à partir des matériaux expérimentaux. Les premiers résultats obtenus sur un petit échantillon ne permettent pas de conclure à une migration de substances depuis les matériaux durant leur utilisation en mer. La vérification du respect des seuils de transfert de substances devra être reconduite lors d'un nouveau cycle de culture, en utilisant des protocoles de dosage optimisés. Les huîtres cultivées dans le premier prototype d'écrin présentent un retard de croissance et une mortalité supérieurs aux huîtres témoins. Deux causes pouvant expliquer ce phénomène : effet de la pièce ou du polymère, l'absence d'effet négatif du polymère sur la croissance des huîtres devra être vérifiée lors d'un cycle de culture effectué dans la version définitive et opérationnelle de la pièce. Les huîtres en écrin-P ont également présenté une teneur en PCB153 inférieure à celle des huîtres témoins. Pour les mêmes raisons, la cause de cette observation devra être vérifiée ultérieurement. La recherche de microparticules de plastiques dans la chair d'huîtres en écrin sera, quant-à-elle, effectuée après 3 ans d'utilisation des matériaux en mer. Les premiers résultats concernant la durabilité du matériau sont satisfaisants. Cependant, le respect des seuils de durabilité et de recyclabilité fixés ne pourra être validé qu'à partir de données de terrain, collectées dans le cadre d'une utilisation en conditions réelles des pièces, incluant leur manutention lors des différentes opérations de montage, mise à l'eau, exondage, récolte et stockage.

Les principaux outils, d'analyse et de maîtrise des risques développés et adaptés dans le cadre de ces travaux sont : 1 – un modèle permettant d'établir des scénarios de devenir (à l'intérieur et à l'extérieur du matériau), d'exposition et d'effets, afin d'identifier les dangers liés à l'utilisation des polymères. 2 – des diagrammes d'Ishikawa, permettant d'identifier les causes et points de maîtrise de ces dangers, sur l'ensemble du cycle de vie des matériaux. Les principaux outils développés pour la mise en application de la méthodologie sont, quant-à-eux : 1 – un cahier des charges technico-économique, sanitaire et environnemental pour la sélection ou le développement de nouveaux polymères. 3 – une grille d'évaluation sanitaire et environnementales des substances, visant à guider le choix de la formulation.

Evaluation de la méthodologie par rapport aux objectifs

| Etape | Résultat | Evaluation | Remarque |
|---|--|--|--|
| Identification des dangers potentiels | Identification des dangers d'origine chimique, physique et biologique, résultant potentiellement de l'utilisation de polymères en ostréiculture, à partir de l'élaboration de scénarios de devenir, d'exposition et d'effets potentiels de ces matériaux et de leurs composants sur les huîtres en culture, les consommateurs d'huîtres et le milieu marin, mais aussi sur la durabilité et la recyclabilité des matériaux, à partir des données scientifiques, toxicologies et écotoxicologiques. | Conforme aux attentes | / |
| Définition des seuils d'acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux | Proposition de seuils sous la forme d'indicateurs et cibles, définis à partir de données réglementaires (qualité chimique et microbiologique suivie par les services de l'Etat), et toxicologiques, et vérifiables par la réalisation d'analyses du niveau de contamination de la chair des huîtres (substances, microplastiques, agents pathogènes). | Difficulté à établir des seuils pour les micro et nanoplastiques en raison du manque de données toxicologiques. Impossibilité de garantir la maîtrise des dangers sur les organismes marins à partir de seuils fixés pour la qualité des huîtres, en raison du risque de bioamplification des substances dans les réseaux trophiques. | Seuils de contamination par les micro et nanoplastiques établis comparativement à un témoin, et non à partir de données toxicologiques ou réglementaires. Risques sur le milieu marin non maîtrisables, à évaluer dans le cadre de travaux <i>in situ</i> menés à l'échelle d'un site de production ostréicole. |
| Détermination des causes et des points de maîtrise des risques | Identification des causes des dangers sur l'ensemble du cycle de vie des polymères, à partir de diagrammes d'Ishikawa, de deux niveaux : niveau 1 sur lesquels il est possible d'agir lors de la conception des matériaux, niveau 2, s'intégrant dans les autres étapes du cycle de vie des matériaux. | Conforme aux attentes | / |

| | | | |
|--|---|---|---|
| Identification et mise en place de mesures de maîtrise préventives | Définition du cahier des charges technico-économique, sanitaire et environnemental pour guider les choix du matériau. Réalisation d'une grille d'évaluation sanitaire et environnementale pour guider le choix des substances de la formulation. | Aucune mesure préventive ne permettant de maîtriser les microorganismes pathogènes la composition des biofilms dépendant des microorganismes présents dans le milieu. | Risque lié au développement de microorganismes pathogène non maîtrisable. |
| Définition et mise en place de mesures de contrôle et de vérification | Définition de mesures permettant de vérifier chaque seuil d'acceptabilité. Mise en application d'une partie de ces mesures <i>in situ</i> dans le cadre de l'expérimentation du premier prototype de la pièce en développement produite avec les matériaux expérimentaux. | <p>Nanoplastiques non quantifiables à l'étape de vérification.</p> <p>Vérification des microplastiques programmée après 3 ans en mer</p> <p>Protocole de dosage des molécules d'intérêt à optimiser</p> <p>Protocoles : dosages PCB, mesures de croissance, durabilité et recyclabilité adaptés, mais devant être reconduits dans des condition réelles de production.</p> <p>Recherche de contaminants environnementaux et agent pathogènes : réalisé par les services de l'Etat ;</p> | <p>Risques lié aux nanoplastiques non maîtrisables.</p> <p>Ensemble des vérifications à reconduire suivant les conditions définies par la méthodologie lors d'un cycle de production en conditions réelles.</p> |

Tableau 24 : Evaluation de la méthodologie

Retour sur les hypothèses de travail

Les hypothèses de travail suivies pour la réalisation des travaux sont les suivantes :

Hypothèse 1 : L'innocuité et la durabilité des équipements ostréicoles en plastique seront pour partie maîtrisées au travers du choix du matériau et de sa formulation, piloté par l'usage du matériau, c.-à-d. : guidé par l'analyse 1 - des interactions s'opérant entre les polymères et le milieu marin 2 - et de leur influence sur le devenir et les effets potentiels de ces matériaux sur les huîtres et leurs consommateurs.

→ Compte tenu des éléments présentés ci-dessus, cette hypothèse a été vérifiée.

Hypothèse 2 : Le développement d'une méthodologie d'évaluation et de maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux résultant potentiellement de l'utilisation d'équipements ostréicoles en plastique, devrait permettre de maîtriser les risques chimiques potentiellement liés aux substances, qui composent la stabilisation visant à augmenter la durabilité de ces matériaux en mer.

→ En l'absence de données toxicologiques sur l'ensemble des produits de dégradation identifiés, et de mesures permettant de vérifier l'absence de transfert de substances du matériau à l'huître, cette hypothèse n'a pas été vérifiée dans le cadre de ces travaux. Bien que des premiers résultats ne mettent pas en évidence la migration de substances depuis les matériaux expérimentaux vers le milieu marin, de nouveaux dosages devront être réalisés à partir d'un plus grand échantillon pour vérifier ce résultat. La levée du verrou expérimental permettra de vérifier le niveau de transfert de substances dans les huîtres.

Perspectives

Les écrins sont composés de 4 compartiments contenant chacun une huître tout au long d'un cycle de culture. Il peut donc être considéré que le niveau d'exposition d'une huître en écriin au polymère de la pièce, exprimé en surface de matériau au contact du milieu marin/ huître*durée de culture prédéfinie, est constant et reproductible. Dans des conditions prédéfinies, en termes de durée de culture notamment, la culture en écriin peut être considérée comme un système permettant de reproduire les effets d'une exposition des huîtres à un polymère immergé en mer. Cela suggère que la culture en écriin pourrait être utilisée en association avec la méthodologie développée pour proposer un système « standardisé » permettant de vérifier l'innocuité sanitaire et environnementale de tout type de matériau destiné à une utilisation marine.

D'une façon plus générale, comme illustré en Figure 28, la méthodologie, développée pour un usage ostréicole, repose sur l'élaboration de scénarios de devenir, d'exposition et d'effets spécifiques aux conditions d'utilisation du matériau. Par ailleurs, les données scientifiques qu'elle utilise, et notamment les indicateurs et cibles permettant d'évaluer des niveaux d'exposition potentielle en fonction de la nature du milieu au contact du polymère, peuvent être adaptés à différents types d'utilisation. Il est donc envisageable de pouvoir adapter cette méthodologie à la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux résultant potentiellement d'autres usages des polymères.

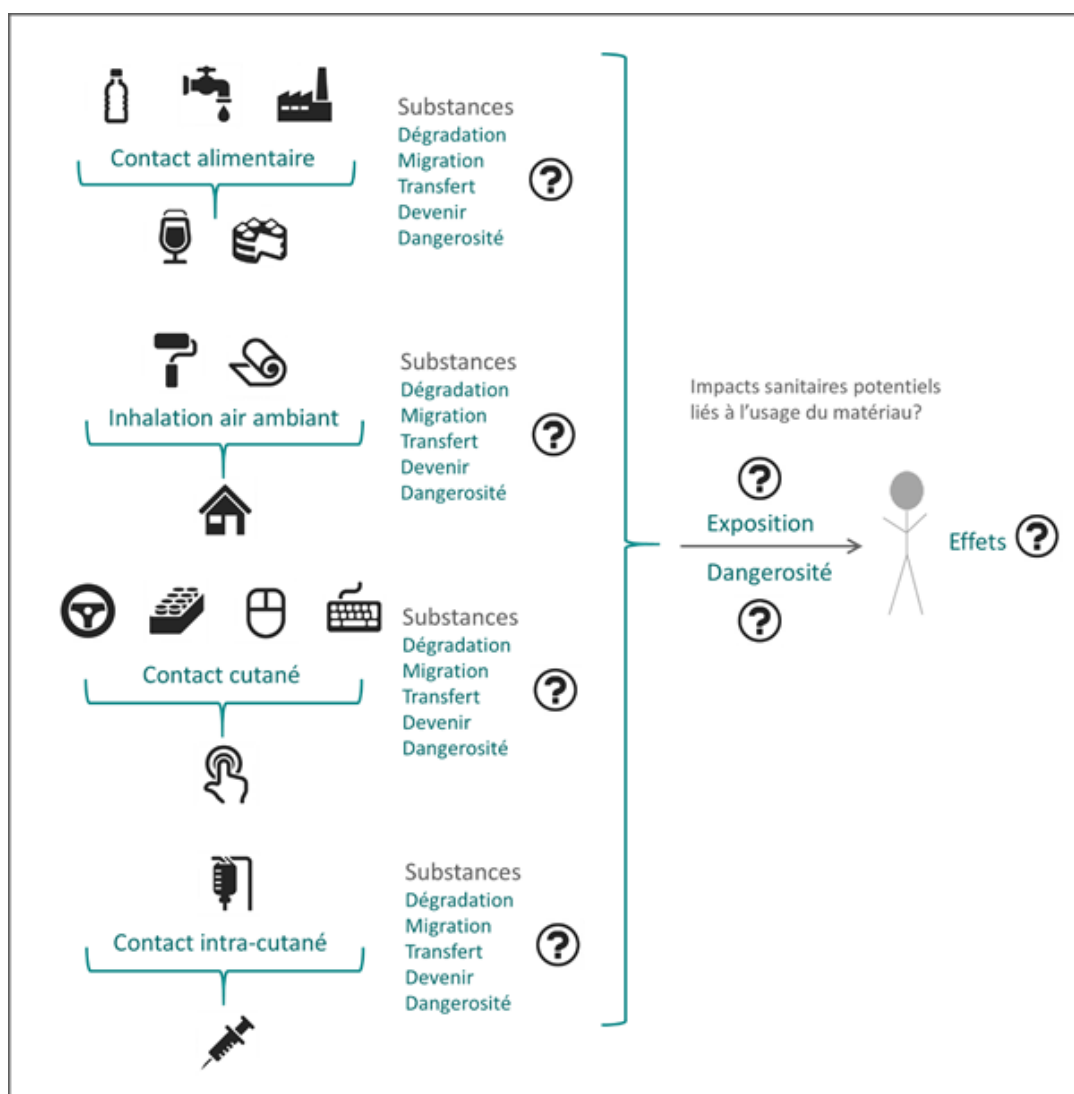


Figure 28 : Exemples d'adaptations de la méthodologie à d'autres usages des polymères. Icônes issues de © IconExperience

Bibliographie

- © IconExperience. n.d. “Flat Icons | IconExperience - Professional Icons » O-Collection.”. company-wide license https://www.iconexperience.com/o_collection/.
- Abarnou, Alain. 2010. “Utilisation d’espèces halieutiques exploitées comme indicateurs de la contamination chimique en zone littorale,” September. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00014/12475/>.
- ADEME. 2010. “Le Recyclage En France Bilan Annuel Données 2010.” Collection Repères. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/recyclage-en-france-7676.pdf>.
- . 2017. Economie Circulaire : un atout pour relever le défi de l’aménagement durable ... <https://www.ademe.fr/economie-circulaire-atout-relever-defi-lamenagement-durable-territoires>.
- . 2018. “Qu’est-ce que l’ACV ?” ADEME. June 18, 2018. <https://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/quest-lacv>.
- AFNOR. 2008. Norme NF V01-006 Hygiène des aliments. Place de l’HACCP et application de ses principes pour la maîtrise de la sécurité des aliments et des aliments pour animaux - AFNOR. <https://www.decitre.fr/livres/norme-nf-v01-006-hygiene-des-aliments-5552120002082.html>.
- . 2013. “NF X30-264 : Management Environnemental - Aide à La Mise En Place d’une Démarche d’éco-Conception.” <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-x30-264/management-environnemental-aide-a-la-mise-en-place-d-une-demarche-d-eco-conception/article/803060/fa166440>.
- . 2018. “XP X30-901 - Octobre 2018.” 2018. https://www.boutique.afnor.org/norme/xp-x30-901/economie-circulaire-systeme-de-management-de-projet-d-economie-circulaire-exigences-et-lignes-directrices/article/919346/fa194960?gclid=EAIaIQobChMIIsK_VpLTl6QIVxu5RCh15agqMEAAYASAAEgInCfD_BwE.
- Alberto Lopes, Joao, Emmanouil D. Tsochatzis, Lubomir Karasek, Eddo J. Hoekstra, and Hendrik Emons. 2021. “Analysis of PBT and PET Cyclic Oligomers in Extracts of Coffee Capsules and Food Simulants by a HPLC-UV/FLD Method.” *Food Chemistry* 345 (May): 128739. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128739>.
- Allen, Steve, Deonie Allen, Vernon R. Phoenix, Gaël Le Roux, Pilar Durántez Jiménez, Anaëlle Simonneau, Stéphane Binet, and Didier Galop. 2019. “Atmospheric Transport and Deposition of Microplastics in a Remote Mountain Catchment.” *Nature Geoscience* 12 (5): 339–44. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>.
- Allizé-Plasturgie. 2019. “Loop, Symptôme Du Plastic Bashing.” April 11, 2019. <https://www.allize-plasturgie.org/fr/economie/loop-symptome-du-plastic-bashing>.
- Ambrières, Woldemar d’. 2019. “Plastics Recycling Worldwide: Current Overview and Desirable Changes.” *Field Actions Science Reports. The Journal of Field Actions*, no. Special Issue 19 (March): 12–21.
- American Chemistry Council. 2018. “North American Resin Production and Sales See Small Uptick in 2017.” 2018. <https://plastics.americanchemistry.com/Jobs/EconomicStatistics/Plastics-Statistics/>.
- Anderson, Julie C., Bradley J. Park, and Vince P. Palace. 2016. “Microplastics in Aquatic Environments: Implications for Canadian Ecosystems.” *Environmental Pollution* 218 (November): 269–80. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.074>.

- Andrady, Anthony, Matthew Cole, François Galgani, Mikaël Kedzierski, Maria-Luiza Pedrotti, Alexandra Ter Halle, Kim Van Arkel, and Erik Zettler. 2018. "What We Know and What We Think We Know about Plastic Pollution in the Ocean." Scientific summary. Plastic and Ocean Platform -Thecamp.
- Andrady, Anthony L. 2011. "Microplastics in the Marine Environment." *Marine Pollution Bulletin* 62 (8): 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- . 2015. "Persistence of Plastic Litter in the Oceans." In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 57–72. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_3.
- . 2017. "The Plastic in Microplastics: A Review." *Marine Pollution Bulletin* 119 (1): 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>.
- Andrady, Anthony L., and Mike A. Neal. 2009. "Applications and Societal Benefits of Plastics." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 364 (1526): 1977–84. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.
- Andres, S., M. Bisson, N. Houeix, V. Migne-Fouillen, N. Pucheux, and A. Troise. 2014. "Fiche de Données Toxicologiques et Environnementales Des Substances Chimiques." INERIS.
- ANSES. 2012. "Valeurs Sanitaires de Référence (VR) - Guide Des Pratiques d'analyse et de Choix - Saisine N°2011-SA-0355." <https://www.anses.fr/fr/system/files/CHIM2011sa0355Ra.pdf>.
- . 2016. "PCB, Carte d'identité | Anses - Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et Du Travail." 2016. <https://www.anses.fr/fr/content/pcb-carte-d%E2%80%99identit%C3%A9>.
- Arrieta, Carlos. 2016. *Étude sur le vieillissement, la dégradation et la durée de vie des équipements de protection contre les chutes - cordes d'assurance*. Place of publication not identified: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail. <http://deslibris.ca/ID/10063042>.
- ASM International. 2003. "Overview of Biomaterials and Their Use in Medical Devices - CHAPTER 1 Overview of Biomaterials and Their Use in Medical Devices." In . http://edge.rit.edu/content/P10022/public/team_docs/technical_literature/Overview%20of%20Biomaterials%20and%20Their%20Use%20in%20Medical%20Devices.pdf.
- Auta, H. S., C. U Emenike, and S. H Fauziah. 2017. "Distribution and Importance of Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Sources, Fate, Effects, and Potential Solutions." *Environment International* 102 (May): 165–76. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>.
- Avio, Carlo Giacomo, Stefania Gorbi, Massimo Milan, Maura Benedetti, Daniele Fattorini, Giuseppe d'Errico, Marianna Pauletto, Luca Bargelloni, and Francesco Regoli. 2015. "Pollutants Bioavailability and Toxicological Risk from Microplastics to Marine Mussels." *Environmental Pollution* 198 (March): 211–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.021>.
- Avio, Carlo Giacomo, Stefania Gorbi, and Francesco Regoli. 2017. "Plastics and Microplastics in the Oceans: From Emerging Pollutants to Emerged Threat." *Marine Environmental Research, Blue Growth and Marine Environmental Safety*, 128 (July): 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>.
- Baltz, Donald M, and G Victor Morejohn. 1976. "Evidence from Seabirds of Plastic Particle Pollution off Central California." *Western Birds* 7 (3): 2.
- Bard, Shannon Mala. 2000. "Multixenobiotic Resistance as a Cellular Defense Mechanism in Aquatic Organisms." *Aquatic Toxicology* 48 (4): 357–89. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(00\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(00)00088-6).

- BASF. 2010. "Technical Information - Plastic Additives - Irgafos® 168, Hydrolytically Stable Phosphite Processing Stabilizer."
- Basheer, Chanbasha, Hian Kee Lee, and Koh Siang Tan. 2004. "Endocrine Disrupting Alkylphenols and Bisphenol-A in Coastal Waters and Supermarket Seafood from Singapore." *Marine Pollution Bulletin* 48 (11): 1161–67. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.04.009>.
- Bauer, Anna, Florencia Jesús, María José Gómez Ramos, Ana Lozano, and Amadeo Rodríguez Fernández-Alba. 2019. "Identification of Unexpected Chemical Contaminants in Baby Food Coming from Plastic Packaging Migration by High Resolution Accurate Mass Spectrometry." *Food Chemistry* 295 (October): 274–88. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.105>.
- Bayen, Stéphane, Hian Kee Lee, and Jeffrey Philip Obbard. 2007. "Exposure and Response of Aquacultured Oysters, *Crassostrea Gigas*, to Marine Contaminants." *Environmental Research* 103 (3): 375–82. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.06.012>.
- Bejgarn, Sofia, Matthew MacLeod, Christian Bogdal, and Magnus Breitholtz. 2015. "Toxicity of Leachate from Weathering Plastics: An Exploratory Screening Study with *Nitocra Spinipes*." *Chemosphere* 132 (August): 114–19. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.010>.
- Berland, Lucile. 2014. "Ostréiculteurs : les déchets qui dérangent." Ouest-France.fr. July 25, 2014. <https://www.ouest-france.fr/pays-de-la-loire/ostreiculteurs-les-dechets-qui-derangent-2727790>.
- Bhunja, Kanishka, Shyam S. Sablani, Juming Tang, and Barbara Rasco. 2013. "Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage." *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 12 (5): 523–45. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12028>.
- Bignardi, Chiara, Antonella Cavazza, Carmen Laganà, Paola Salvadeo, and Claudio Corradini. 2017. "Release of Non-Intentionally Added Substances (NIAS) from Food Contact Polycarbonate: Effect of Ageing." *Food Control* 71 (January): 329–35. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.07.013>.
- Blettler, Martín C. M., Elie Abrial, Farhan R. Khan, Nuket Sivri, and Luis A. Espinola. 2018. "Freshwater Plastic Pollution: Recognizing Research Biases and Identifying Knowledge Gaps." *Water Research* 143 (October): 416–24. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.015>.
- Bonanno, Giuseppe, and Martina Orlando-Bonaca. 2018. "Ten Inconvenient Questions about Plastics in the Sea." *Environmental Science & Policy* 85 (July): 146–54. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.04.005>.
- Bonvallot, Nathalie, and Frédéric Dor. 2002. *INVS | Valeurs Toxicologiques de Référence : Méthodes d'élaboration*. Institut de Veille Sanitaire. http://invs.santepubliquefrance.fr/publications/2002/val_toxico_ref/index.html.
- Bordbar, L., K. Kapiris, S. Kalogirou, and A. Anastasopoulou. 2018. "First Evidence of Ingested Plastics by a High Commercial Shrimp Species (*Plesionika Narval*) in the Eastern Mediterranean." *Marine Pollution Bulletin* 136 (November): 472–76. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.030>.
- Botta, Robert, Frank Asche, J. Scott Borsum, and Edward V. Camp. 2020. "A Review of Global Oyster Aquaculture Production and Consumption." *Marine Policy* 117 (July): 103952. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103952>.
- Boucher, Julien, Carole Dubois, Anna Kounina, and Philippe Puydarrieux. 2019. *Review of Plastic Footprint Methodologies: Laying the Foundation for the Development of a Standardised Plastic Footprint Measurement Tool*. IUCN, International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2019.10.en>.

- Boucher, Julien, and Damien Friot. 2017. *Primary Microplastics in the Oceans*. <https://portals.iucn.org/library/node/46622>.
- Bradford, Mark A. 2016. "Re-Visioning Soil Food Webs." *Soil Biology and Biochemistry*, Special issue: Food web interactions in the root zone: influences on community and ecosystem dynamics, 102 (November): 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.08.010>.
- Bringer, Arno, Jérôme Cachot, Grégoire Prunier, Emmanuel Dubillot, Christelle Clérandeau, and Hélène Thomas. 2020. "Experimental Ingestion of Fluorescent Microplastics by Pacific Oysters, *Crassostrea Gigas*, and Their Effects on the Behaviour and Development at Early Stages." *Chemosphere* 254 (September): 126793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126793>.
- Bringer, Arno, Hélène Thomas, Grégoire Prunier, Emmanuel Dubillot, Noémie Bossut, Carine Churlaud, Christelle Clérandeau, Florane Le Bihanic, and Jérôme Cachot. 2020. "High Density Polyethylene (HDPE) Microplastics Impair Development and Swimming Activity of Pacific Oyster D-Larvae, *Crassostrea Gigas*, Depending on Particle Size." *Environmental Pollution* 260 (May): 113978. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113978>.
- Browne, Mark A., Awantha Dissanayake, Tamara S. Galloway, David M. Lowe, and Richard C. Thompson. 2008. "Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus Edulis* (L.)." *Environmental Science & Technology* 42 (13): 5026–31. <https://doi.org/10.1021/es800249a>.
- Buestel, D., M. Ropert, J. Prou, and P. Goulletquer. 2009. "History, Status, and Future of Oyster Culture in France." *Journal of Shellfish Research* 28 (4): 813–20. <https://doi.org/10.2983/035.028.0410>.
- Butler, P. A. 1973. "Residues in Fish, Wildlife, and Estuaries; Organochlorine Residues in Estuarine Mollusks, 1965-72--National Pesticide Monitoring Program." *Pesticides Monitoring Journal* 6 (4): 238–362.
- Carpenter, Edward J., Susan J. Anderson, George R. Harvey, Helen P. Miklas, and Bradford B. Peck. 1972. "Polystyrene Spherules in Coastal Waters." *Science* 178 (4062): 749–50. <https://doi.org/10.1126/science.178.4062.749>.
- Carrega, M., and coll. 2007. *Matériaux polymères - 2ème édition*. Dunod.
- Carrero-Carralero, C., J. Escobar-Arnanz, M. Ros, S. Jiménez-Falcao, M. L. Sanz, and L. Ramos. 2019. "An Untargeted Evaluation of the Volatile and Semi-Volatile Compounds Migrating into Food Simulants from Polypropylene Food Containers by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry." *Talanta* 195 (April): 800–806. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.011>.
- Castro-Jiménez, J., G. Deviller, M. Ghiani, R. Loos, G. Mariani, H. Skejo, G. Umlauf, et al. 2008. "PCDD/F and PCB Multi-Media Ambient Concentrations, Congener Patterns and Occurrence in a Mediterranean Coastal Lagoon (Etang de Thau, France)." *Environmental Pollution* 156 (1): 123–35. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.019>.
- Chae, Yooeun, and Youn-Joo An. 2018. "Current Research Trends on Plastic Pollution and Ecological Impacts on the Soil Ecosystem: A Review." *Environmental Pollution* 240 (September): 387–95. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.008>.
- Charbuillet, Carole. 2015. "Pourquoi Ne Recycle-t-on Que 22 % Des Plastiques?" The Conversation. 2015. <http://theconversation.com/pourquoi-ne-recycle-t-on-que-22-des-plastiques-49626>.
- Chen, Chung-Ling, Po-Hsiu Kuo, Tuey-Chih Lee, and Chien-Ho Liu. 2018. "Snow Lines on Shorelines: Solving Styrofoam Buoy Marine Debris from Oyster Culture in Taiwan."

- Ocean & Coastal Management* 165 (November): 346–55.
<https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2018.09.005>.
- Cheng, Hefa, Hang Luo, Yuanan Hu, and Shu Tao. 2020. “Release Kinetics as a Key Linkage between the Occurrence of Flame Retardants in Microplastics and Their Risk to the Environment and Ecosystem: A Critical Review.” *Water Research* 185 (October): 116253. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116253>.
- Cho, Youna, Won Joon Shim, Mi Jang, Gi Myung Han, and Sang Hee Hong. 2019. “Abundance and Characteristics of Microplastics in Market Bivalves from South Korea.” *Environmental Pollution* 245 (February): 1107–16.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.091>.
- Chomon, Pierre. 2008. “Emballages plastiques - Polymères utilisés,” 26.
- Christensen, Peter R., Angelique M. Scheuermann, Kathryn E. Loeffler, and Brett A. Helms. 2019. “Closed-Loop Recycling of Plastics Enabled by Dynamic Covalent Diketoenamine Bonds.” *Nature Chemistry* 11 (5): 442–48.
<https://doi.org/10.1038/s41557-019-0249-2>.
- CNC. 2018. “Les statistiques – Comité National de la Conchyliculture.” 2018.
<http://coquillages.com/les-statistiques/>.
- Cole, Matthew, Pennie Lindeque, Claudia Halsband, and Tamara S. Galloway. 2011. “Microplastics as Contaminants in the Marine Environment: A Review.” *Marine Pollution Bulletin* 62 (12): 2588–97. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>.
- Coleman, Felicia, and D H S Wehle. 1984. “Plastic Pollution: A Worldwide Oceanic Problem” 9 (1): 10.
- Collard, France, Johnny Gasperi, Geir W. Gabrielsen, and Bruno Tassin. 2019. “Plastic Particle Ingestion by Wild Freshwater Fish: A Critical Review.” *Environmental Science & Technology* 53 (22): 12974–88. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03083>.
- Commission européenne. 2018a. *Annexe de La COMMUNICATION DE LA COMMISSION AU PARLEMENT EUROPÉEN, AU CONSEIL, AU COMITÉ ÉCONOMIQUE ET SOCIAL EUROPÉEN ET AU COMITÉ DES RÉGIONS Une Stratégie Européenne Sur Les Matières Plastiques Dans Une Économie Circulaire.Pdf*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?qid=1516265440535&uri=COM%3A2018%3A28%3AFIN>.
- . 2018b. *COMMUNICATION DE LA COMMISSION AU PARLEMENT EUROPÉEN, AU CONSEIL, AU COMITÉ ÉCONOMIQUE ET SOCIAL EUROPÉEN ET AU COMITÉ DES RÉGIONS Une Stratégie Européenne Sur Les Matières Plastiques Dans Une Économie Circulaire*. Vol. COM(2018) 28 final. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2df5d1d2-fac7-11e7-b8f5-01aa75ed71a1.0003.02/DOC_3&format=PDF.
- . 2020a. *COMMUNICATION DE LA COMMISSION AU PARLEMENT EUROPÉEN, AU CONSEIL, AU COMITÉ ÉCONOMIQUE ET SOCIAL EUROPÉEN ET AU COMITÉ DES RÉGIONS Un Nouveau Plan d'action Pour Une Économie Circulaire Pour Une Europe plus Propre et plus Compétitive*. COM(2020) 98 Final. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0013.02/DOC_1&format=PDF.
- . 2020b. “Rapport sur la mise en œuvre de la directive-cadre «stratégie pour le milieu marin».” COM(2020) 259 final.
- Corami, F., B. Rosso, M. Roman, M. Picone, A. Gambaro, and C. Barbante. 2020. “Evidence of Small Microplastics (<100 Mm) Ingestion by Pacific Oysters (*Crassostrea Gigas*): A Novel Method of Extraction, Purification, and Analysis Using Micro-FTIR.” *Marine Pollution Bulletin* 160 (November): 111606.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111606>.

- Corcoran, Patricia L., Mark C. Biesinger, and Meriem Grifi. 2009. "Plastics and Beaches: A Degrading Relationship." *Marine Pollution Bulletin* 58 (1): 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.08.022>.
- Cox, Kieran D., Garth A. Covernton, Hailey L. Davies, John F. Dower, Francis Juanes, and Sarah E. Dudas. 2019. "Human Consumption of Microplastics." *Environmental Science & Technology* 53 (12): 7068–74. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517>.
- Cózar, Andrés, Fidel Echevarría, J. Ignacio González-Gordillo, Xabier Irigoien, Bárbara Úbeda, Santiago Hernández-León, Álvaro T. Palma, et al. 2014. "Plastic Debris in the Open Ocean." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (28): 10239–44. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>.
- Cramer, G. M., R. A. Ford, and R. L. Hall. 1978. "Estimation of Toxic Hazard—A Decision Tree Approach." *Food and Cosmetics Toxicology*, Pergamon Press, 16 (3): 255–76. [https://doi.org/10.1016/S0015-6264\(76\)80522-6](https://doi.org/10.1016/S0015-6264(76)80522-6).
- CRC Bretagne Sud. n.d. "Ostréiculture." Accessed August 26, 2021. <http://www.huitres-de-bretagne.com/ostreiculture>.
- Crippa, M., B. De Wilde, R. Koopmans, J. Leyssens, J. Muncke, A.-C. Ritschkoff, K. Van Doorselaer, C. Velis, and M. Wagner. 2019. "A Circular Economy for Plastics – Insights from Research and Innovation to Inform Policy and Funding Decisions." (M. De Smet & M. Linder, Eds.). European Commission. Brussels, Belgium. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/33251cf9-3b0b-11e9-8d04-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF>.
- Cros, Stéphane. 2007. "Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage." Text. Ref: TIP100WEB - "Plastiques et composites." July 10, 2007. <https://www-techniques-ingenieur-fr.rpl.ensam.eu/base-documentaire/materiaux-th11/applications-des-plastiques-42141210/proprietes-barrieres-des-polymeres-utilises-en-emballage-am3160/>.
- Davidson, Timothy M. 2012. "Boring Crustaceans Damage Polystyrene Floats under Docks Polluting Marine Waters with Microplastic." *Marine Pollution Bulletin* 64 (9): 1821–28. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.06.005>.
- Dear, John P., and Nick S. Mason. 2001. "Lifetime of Polymer Pipes in Water Distribution Systems." In *Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials*, edited by Leslie G. Mallinson, 553–61. Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1215-8_62.
- Dehaut, Alexandre, Anne-Laure Cassone, Laura Frère, Ludovic Hermabessiere, Charlotte Himber, Emmanuel Rinnert, Gilles Rivière, et al. 2016. "Microplastics in Seafood: Benchmark Protocol for Their Extraction and Characterization." *Environmental Pollution* 215 (August): 223–33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>.
- Dehaut, Alexandre, Ludovic Hermabessiere, and Guillaume Duflos. 2019. "Current Frontiers and Recommendations for the Study of Microplastics in Seafood." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 116 (July): 346–59. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.011>.
- Deloitte & Touche. 2015. "Analyse de la chaîne de valeur du recyclage des plastiques en France." ADEME. 2015. <https://www.ademe.fr/analyse-chaine-valeur-recyclage-plastiques-france>.
- Deslons-Paoli, Jean-Marc. 1996. "ATELIER: Lagunes Méditerranéennes." In , 29.
- Dobbin, Greg, Harry Hariharan, Pierre-Yves Daoust, Shebel Hariharan, Susan Heaney, Mada Coles, Lawrence Price, and C. Anne Muckle. 2005. "Bacterial Flora of Free-Living Double-Crested Cormorant (*Phalacrocorax Auritus*) Chicks on Prince Edward Island, Canada, with Reference to Enteric Bacteria and Antibiotic Resistance." *Comparative Immunology, Microbiology and Infectious Diseases* 28 (1): 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.cimid.2004.08.001>.

- Donlan, Rodney M. 2002. "Biofilms: Microbial Life on Surfaces." *Emerging Infectious Diseases* 8 (9): 881–90. <https://doi.org/10.3201/eid0809.020063>.
- Dopico-García, M. S., J. M. López-Vilariño, and M. V. González-Rodríguez. 2007. "Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (8): 3225–31. <https://doi.org/10.1021/jf070102+>.
- Dorival-García, N., and J. Bones. 2017. "Monitoring Leachables from Single-Use Bioreactor Bags for Mammalian Cell Culture by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by Ultra High Performance Liquid Chromatography Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1512 (August): 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.06.077>.
- Dris, Rachid, Johnny Gasperi, Mohamed Saad, Cécile Mirande, and Bruno Tassin. 2016. "Synthetic Fibers in Atmospheric Fallout: A Source of Microplastics in the Environment?" *Marine Pollution Bulletin* 104 (1): 290–93. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>.
- ECHA. 2018. "Data on Candidate List Substances in Articles." ECHA. <https://echa.europa.eu/>.
- . 2019a. "Plastic Additives Initiative Supplementary Information on Scope and Methods." https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/plastic_additives_supplementary_en.pdf/79bea2d6-8e45-f38c-a318-7d7e812890a1.
- . 2020a. "Microplastiques - <https://echa.europa.eu/fr>." 2020. <https://echa.europa.eu/fr/hot-topics/microplastics>.
- . 2020b. *Describing Uses of Additives in Plastic Material for Articles and Estimating Related Exposure - Practical Guide for Industry*. ECHA-20-H-07-EN. 10.2823/10870. https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/expo_plastic_additives_guide_en.pdf/ef63b255-6ea2-5645-a553-9408057eb4fd.
- . 2021. "SCIP - ECHA." 2021. <https://echa.europa.eu/fr/scip>.
- . n.d. "Accueil - ECHA." Accessed June 3, 2019a. <https://echa.europa.eu/fr>.
- ECHA, <http://echa.europa.eu/>. 2019b. "Screening Definition - Document Methodology for Identifying (Groups of) Potential Substances of Concern for (Further) Regulatory Action - Round 6 of Common Screening."
- . 2020c. "2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol - Brief Profile - ECHA." May 6, 2020. <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.043.062>.
- . n.d. "2,4-di-tert-butylphenol - Brief Profile - ECHA." Accessed April 7, 2021b. <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.002.303>.
- . n.d. "Motifs de l'inclusion Dans La Liste Des Substances Extrêmement Préoccupantes Candidates En Vue d'une Autorisation." Accessed May 14, 2020c. https://echa.europa.eu/documents/10162/13639/reason_for_inclusion_fr.pdf/afcc199d-8908-fd3a-0463-2f3fc74383a4.
- . n.d. "Pictogrammes CLP - ECHA." Accessed May 14, 2020d. <https://echa.europa.eu/fr/regulations/clp/clp-pictograms>.
- Eckardt, Martin, Jasmin Schneider, and Thomas J. Simat. 2019. "In Vitro Intestinal Digestibility of Cyclic Aromatic Polyester Oligomers from Polyethylene Terephthalate (PET) and Polybutylene Terephthalate (PBT)." *Food Additives & Contaminants: Part A* 36 (12): 1882–94. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1658903>.
- EFSA. 2005. "Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) Related to a 10th List of Substances for Food Contact Materials." *EFSA Journal* 3 (10): 273a. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.273a>.

- . 2016. “Review of the Threshold of Toxicological Concern (TTC) Approach and Development of New TTC Decision Tree.” *EFSA Supporting Publications* 13 (3): 1006E. <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2016.EN-1006>.
- . n.d. “Seuil de préoccupation toxicologique.” European Food Safety Authority. Accessed September 10, 2019. <https://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/threshold-toxicological-concern>.
- Ehrich, Melinda K., and Lora A. Harris. 2015. “A Review of Existing Eastern Oyster Filtration Rate Models.” *Ecological Modelling* 297 (February): 201–12. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2014.11.023>.
- Ellen MacArthur Foundation. 2013. “Towards the Circular Economy - Opportunities for the Consumer Goods Sector.”
- Ellen Macarthur Foundation. 2020. “Économie Circulaire - Ellen Macarthur Foundation.” 2020. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/fr/economie-circulaire/concept>.
- Engler, Richard E. 2012. “The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean.” *Environmental Science & Technology* 46 (22): 12302–15. <https://doi.org/10.1021/es3027105>.
- EPA. n.d. “CompTox Chemicals Dashboard.” U.S. Environmental Protection Agency’s (EPA). <https://comptox.epa.gov/dashboard>.
- Eriksen, Marcus, Laurent C. M. Lebreton, Henry S. Carson, Martin Thiel, Charles J. Moore, Jose C. Borerro, Francois Galgani, Peter G. Ryan, and Julia Reisser. 2014. “Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea.” *PLOS ONE* 9 (12): e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.
- Ermgassen, Philine S. E. zu, Mark D. Spalding, Raymond E. Grizzle, and Robert D. Brumbaugh. 2013. “Quantifying the Loss of a Marine Ecosystem Service: Filtration by the Eastern Oyster in US Estuaries.” *Estuaries and Coasts* 36 (1): 36–43. <https://doi.org/10.1007/s12237-012-9559-y>.
- European Commission. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability. 2010. *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook: General Guide for Life Cycle Assessment: Detailed Guidance*. LU: Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2788/38479>.
- eurostat. 2019. “Statistiques Sur Les Énergies Renouvelables - Statistics Explained.” 2019. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics/fr#L.E2.80.99.C3.A9nergie_.C3.A9olienne_devient_la_source_d.E2.80.99.C3.A9lectricit.C3.A9_renouvelable_la_plus_importante.
- Expédition 7e Continent. 2020. “Expédition 7e Continent – La création d’un septième continent.” 2020. <http://www.septiemecontinent.com/>.
- Expédition MED. 2020. “Expédition MED: stop plastic in the sea!” 2020. <http://www.expeditionmed.eu/fr/>.
- Fantke, Peter, Marian Bijster, Cécile Guignard, Michael Hauschild, Mark Huijbregts, Olivier Jolliet, Anna Kounina, et al. 2018. *USEtox 2.0 Documentation (Version 1.1)*. USEtox International Center. USEtox International Center. <http://usetox.org>.
- FAO. 2001. “Système de Qualité et de Sécurité Sanitaire Des Aliments - Manuel de Formation Sur l’hygiène Alimentaire et Le Système d’analyse Des Risques - Points Critiques Pour Leur Maîtrise (HACCP).” 2001. <http://www.fao.org/3/w8088f/w8088f23.htm#TopOfPage>.
- . 2018. “FAO Fisheries & Aquaculture - Online Query Panels.” 2018. <http://www.fao.org/fishery/topic/16140/en>.

- FAO, and OMS. 2020. “Codex Alimentarius - Principes Généraux d’hygiène Alimentaire - CXC 1-1969 - Adoptés En 1969. Amendés En 1999. Révisés En 1997, 2003, 2020.” http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/fr/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXC%2B1-1969%252FCXC_001f.pdf.
- Farah, Shady, Daniel G. Anderson, and Robert Langer. 2016. “Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review.” *Advanced Drug Delivery Reviews*, PLA biodegradable polymers, 107 (December): 367–92. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- Farhi, R, C Morel, and J Chéron. 2006. *Matières Plastiques et Adjuvants - Brochure - INRS*. 3ème édition. INRS ED 638. <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20638>.
- Fauvelle, Vincent, Marc Garel, Christian Tamburini, David Nerini, Javier Castro-Jiménez, Natascha Schmidt, Andrea Paluselli, et al. 2021. “Organic Additive Release from Plastic to Seawater Is Lower under Deep-Sea Conditions.” *Nature Communications* 12 (1): 4426. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24738-w>.
- FDA. 2012a. “Cumulative Estimated Daily Intake - 2,4-DI-TERT-BUTYLPHENOL.” 2012. <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/sda/sdNavigation.cfm?filter=96764&sortColumn=&sd=edisrev&page=1>.
- . 2012b. “Cumulative Estimated Daily Intake - TRIS(2,4-DI-TERT-BUTYLPHENYL) PHOSPHITE.” January 27, 2012. <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/sda/sdNavigation.cfm?sd=edisrev>.
- Federighi, Michel. 2015. “Méthode HACCP – Approche pragmatique.” *Ref: TIP620WEB - “Qualité et sécurité au laboratoire,”* November. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/securite-au-laboratoire-42378210/methode-haccp-approche-pragmatique-sl6210/>.
- Feldman, D. 2002. “Polymer Weathering: Photo-Oxidation.” *Journal of Polymers and the Environment* 10 (4): 163–73. <https://doi.org/10.1023/A:1021148205366>.
- Ferrara, Giuseppe, Monica Bertoldo, Marco Scoponi, and Francesco Ciardelli. 2001. “Diffusion Coefficient and Activation Energy of Irganox 1010 in Poly(Propylene-Co-Ethylene) Copolymers.” *Polymer Degradation and Stability* 73 (3): 411–16. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00121-5).
- Fiandrino, A, A Giraud, S Robin, and C Pinatel. 2012. “Validation d’une méthode d’estimation des volumes d’eau échangés entre la mer et les lagunes.”
- Fiandrino, Annie, Vincent Ouisse, Franck Dumas, Franck Lagarde, Romain Pete, Nathalie Malet, Sandrine Le Noc, and Rutger de Wit. 2017. “Spatial Patterns in Coastal Lagoons Related to the Hydrodynamics of Seawater Intrusion.” *Marine Pollution Bulletin* 119 (1): 132–44. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.006>.
- Flemming, Hans-Cur. 1995. “Sorption Sites in Biofilms.” *Water Science and Technology* 32 (8): 27–33. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00004-2](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00004-2).
- Fletcher, Warrick (Rick) J. 2015. “Review and Refinement of an Existing Qualitative Risk Assessment Method for Application within an Ecosystem-Based Management Framework.” *ICES Journal of Marine Science* 72 (3): 1043–56. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsu142>.
- Fouyer, Kevin, Olivier Lavastre, and David Rondeau. 2012. “Direct Monitoring of the Role Played by a Stabilizer in a Solid Sample of Polymer Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry: The Case of Irgafos 168 in Polyethylene.” *Analytical Chemistry* 84 (20): 8642–49. <https://doi.org/10.1021/ac301759q>.
- France naissain. 2013. “Les nurseries d’huîtres.” 2013. <https://www.francenaisain.com/nos-outils-de-production/les-nurseries/>.

- Fronnd, Hannah L. De, Erik van Sebille, J. Mark Parnis, Miriam L. Diamond, Nicholas Mallos, Tony Kingsbury, and Chelsea M. Rochman. 2019. "Estimating the Mass of Chemicals Associated with Ocean Plastic Pollution to Inform Mitigation Efforts." *Integrated Environmental Assessment and Management* 15 (4): 596–606. <https://doi.org/10.1002/ieam.4147>.
- Fujieda, Shigeru, and Kazuya Sasaki. 2005. "Stranded Debris of Foamed Plastic on the Coast of Eta Island and Kurahashi Island in Hiroshima Bay." *Nippon Suisan Gakkaishi* 71 (5): 755–61. <https://doi.org/10.2331/suisan.71.755>.
- Fuller, Stephen, and Anil Gautam. 2016. "A Procedure for Measuring Microplastics Using Pressurized Fluid Extraction." *Environmental Science & Technology* 50 (11): 5774–80. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00816>.
- Galgani, François, Georg Hanke, and Thomas Maes. 2015. "Global Distribution, Composition and Abundance of Marine Litter." In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 29–56. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_2.
- Galloway, Tamara S. 2015. "Micro- and Nano-Plastics and Human Health." In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 343–66. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_13.
- García Ibarra, Verónica, Raquel Sendón, Juana Bustos, Perfecto Paseiro Losada, and Ana Rodríguez Bernaldo de Quirós. 2019. "Estimates of Dietary Exposure of Spanish Population to Packaging Contaminants from Cereal Based Foods Contained in Plastic Materials." *Food and Chemical Toxicology* 128 (June): 180–92. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.04.003>.
- Gardon, Tony, Arnaud Huvet, Ika Paul-Pont, Anne-Laure Cassone, Manaarii Sham Koua, Claude Soye, Ronan Jezequel, Justine Receveur, and Gilles Le Moullac. 2020. "Toxic Effects of Leachates from Plastic Pearl-Farming Gear on Embryo-Larval Development in the Pearl Oyster Pinctada Margaritifera." *Water Research* 179 (July): 115890. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115890>.
- Gardon, Tony, Céline Reisser, Claude Soye, Virgile Quillien, and Gilles Le Moullac. 2018. "Microplastics Affect Energy Balance and Gametogenesis in the Pearl Oyster Pinctada Margaritifera." *Environmental Science & Technology* 52 (9): 5277–86. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00168>.
- Geldron, Alain. 2014. "ECONOMIE CIRCULAIRE : NOTIONS," 10.
- . 2017. "L'épuisement des métaux et minéraux : faut-il s'inquiéter?" *ADEME*, 23.
- GESAMP. 2015. "Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment." 90. Kershaw P. J., Ed. (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP. https://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/GESAMP_microplastics%20full%20study.pdf.
- . 2016. "Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: Part Two of a Global Assessment (Kershaw, P.J., and Rochman, C.M., Eds). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/ UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 93, 220 p." <http://www.gesamp.org/publications/microplastics-in-the-marine-environment-part-2>.
- Geyer, Roland, Jenna R. Jambeck, and Kara Lavender Law. 2017. "Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made." *Science Advances* 3 (7): e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.

- Ghosal, Debajyoti, Shreya Ghosh, Tapan K. Dutta, and Youngho Ahn. 2016. "Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review." *Frontiers in Microbiology* 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01369>.
- Gigault, Julien, Boris Pedrono, Benoît Maxit, and Alexandra Ter Halle. 2016. "Marine Plastic Litter: The Unanalyzed Nano-Fraction." *Environmental Science: Nano* 3 (2): 346–50. <https://doi.org/10.1039/C6EN00008H>.
- Girois, Stéphane. 2013. "Stabilisation des plastiques - Principes généraux." In *Ref: TIP100WEB - "Plastiques et composites."*
- Graedel, T. E., Julian Allwood, Jean-Pierre Birat, Matthias Buchert, Christian Hagelüken, Barbara K Reck, Scott F Sibley, Guido Sonnemann, United Nations Environment Programme, and Working Group on the Global Metal Flows. 2011. *Recycling Rates of Metals: A Status Report*. http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/24102/PDFs/Metals_Recycling_Rates_110412-1.pdf.
- Grammont, Vincent, Céline Boudet, Martine Ramel, and Philippe Hubert. 2013. *Évaluation de l'état Des Milieux et Des Risques Sanitaires - Démarche Intégrée Pour La Gestion Des Émissions de Substances Chimiques Par Les Installations Classées - Impact Des Activités Humaines Sur Les Milieux et La Santé - DRC-12-125929-13162B*. INERIS, Première édition. <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Ineris-DRC-12-12592-13162B-Evaluation-de-l-Etat-des-milieux-et-des-risques-sanitaires.pdf>.
- Granta EduPack. 2020. "Ansys (CES) Granta EduPack | Software for Materials Education." 2020. <https://www.ansys.com/fr-fr/products/materials/granta-edupack>.
- Grastilleur, Charlotte. 2014. "La surveillance sanitaire officielle des coquillages en France." *Bulletin de l'Académie vétérinaire de France*, no. 1–3: 221. <https://doi.org/10.4267/2042/54193>.
- Green, Dannielle Senga. 2016. "Effects of Microplastics on European Flat Oysters, *Ostrea Edulis* and Their Associated Benthic Communities." *Environmental Pollution* 216 (September): 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.043>.
- Groh, Ksenia J., Thomas Backhaus, Bethanie Carney-Almroth, Birgit Geueke, Pedro A. Inostroza, Anna Lennquist, Heather A. Leslie, et al. 2019. "Overview of Known Plastic Packaging-Associated Chemicals and Their Hazards." *Science of The Total Environment* 651 (February): 3253–68. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.015>.
- GUA. 2005. "The Contribution of Plastic Products to Resource Efficiency -Estimation of the Savings of Energy and Greenhouse Gas Emissions Achieved by the Total Market of Plastic Products in Western Europe by Means of a Projection Based on a Sufficient Number of Examples." Gesellschaft für umfassende Analysen.
- Guéguen, Marielle, Jean-Claude Amiard, Nathalie Arnich, Pierre-Marie Badot, Didier Claisse, Thierry Guérin, and Jean -Paul Vernoux. 2011. "Shellfish and Residual Chemical Contaminants: Hazards, Monitoring, and Health Risk Assessment Along French Coasts." In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 213*, edited by David M. Whitacre, 213:55–111. New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9860-6_3.
- Gueguen, Marielle, Jean-Claude Amiard, Nathalie Arnich, Pierre-Marie Badot, Didier Claisse, Thierry Guerin, and Jean-Paul Vernoux. 2011. "Shellfish and Residual Chemical Contaminants: Hazards, Monitoring, and Health Risk Assessment Along French Coasts." *Reviews Of Environmental Contamination And Toxicology, Vol 213* 213 (January): 55–111. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9860-6_3.

- Gunaalan, Kuddithamby, Elena Fabbri, and Marco Capolupo. 2020. "The Hidden Threat of Plastic Leachates: A Critical Review on Their Impacts on Aquatic Organisms." *Water Research* 184 (October): 116170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116170>.
- Guo, Jing-Jie, Xian-Pei Huang, Lei Xiang, Yi-Ze Wang, Yan-Wen Li, Hui Li, Quan-Ying Cai, Ce-Hui Mo, and Ming-Hung Wong. 2020. "Source, Migration and Toxicology of Microplastics in Soil." *Environment International* 137 (April): 105263. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105263>.
- Guzzetti, Eleonora, Antoni Sureda, Silvia Tejada, and Caterina Faggio. 2018. "Microplastic in Marine Organism: Environmental and Toxicological Effects." *Environmental Toxicology and Pharmacology* 64 (December): 164–71. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.10.009>.
- Hahladakis, John N., Costas A. Velis, Roland Weber, Eleni Iacovidou, and Phil Purnell. 2018. "An Overview of Chemical Additives Present in Plastics: Migration, Release, Fate and Environmental Impact during Their Use, Disposal and Recycling." *Journal of Hazardous Materials* 344 (February): 179–99. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>.
- Halle, Alexandra ter, Lucie Ladirat, Xavier Gendre, Dominique Goudouneche, Claire Pusineri, Corinne Routaboul, Christophe Tenailleau, Benjamin Duployer, and Emile Perez. 2016. "Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris." *Environmental Science & Technology* 50 (11): 5668–75. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00594>.
- Hamaide, Thierry, Rémi Deterre, Jean-François Feller, Luc Avérous, Sylvain Caillol, Guy César, Claude Duval, et al. 2014. *Impact environnemental des matières plastiques*. Lavoisier.
- Hansen, Erik, Nils H. Nilsson, and Delilah Lithner. 2013. "Hazardous Substances in Plastic Materials." http://www.miljodirektoratet.no/no/Publikasjoner/Publikasjoner/2013/Februar/Hazardous_substances_in_plastic_materials/.
- Hansen, Erik, Nils Nilsson, and Kristine Slot Ravnholt Vium. 2014. *Hazardous Substances in Plastics*. The Danish Environmental Protection Agency. <https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/dec/hazardous-substances-in-plastics/>.
- Harrabin, Roger. 2017. "Ocean Plastic a 'planetary Crisis' - UN." *BBC News*, December 5, 2017, sec. Science & Environment. <https://www.bbc.com/news/science-environment-42225915>.
- Hauschild, Michael Z., and Mark A. J. Huijbregts, eds. 2015. *Life Cycle Impact Assessment*. LCA Compendium – The Complete World of Life Cycle Assessment. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9744-3>.
- Hermabessiere, Ludovic, Alexandre Dehaut, Ika Paul-Pont, Camille Lacroix, Ronan Jezequel, Philippe Soudant, and Guillaume Duflos. 2017. "Occurrence and Effects of Plastic Additives on Marine Environments and Organisms: A Review." *Chemosphere* 182 (September): 781–93. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>.
- Hermabessiere, Ludovic, Justine Receveur, Charlotte Himber, David Mazurais, Arnaud Huvet, Fabienne Lagarde, Christophe Lambert, et al. 2020. "An Irgafos® 168 Story: When the Ubiquity of an Additive Prevents Studying Its Leaching from Plastics." *Science of The Total Environment* 749 (December): 141651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141651>.
- Hidalgo-Ruz, Valeria, and Martin Thiel. 2015. "The Contribution of Citizen Scientists to the Monitoring of Marine Litter." In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 429–47. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_16.

- Hoekstra, Eddo J., Rainer Brandsch, Claude Dequatre, Peter Mercea, Maria-Rosaria Milana, Angela Störmer, Xenia Trier, Olivier Vitrac, Annette Schäfer, and Catherine Simoneau. 2015. "Practical Guidelines on the Application of Migration Modelling for the Estimation of Specific Migration - EU Science Hub - European Commission." <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/practical-guidelines-application-migration-modelling-estimation-specific-migration>.
- Horta Arduin, Rachel, Guilhem Grimaud, Jorge Martínez Leal, Stéphane Pompidou, Carole Charbuillet, Bertrand Laratte, Thecle Alix, and Nicolas Perry. 2019. "Influence of Scope Definition in Recycling Rate Calculation for European E-Waste Extended Producer Responsibility." *Waste Management* 84 (February): 256–68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.002>.
- Horton, Alice A., Alexander Walton, David J. Spurgeon, Elma Lahive, and Claus Svendsen. 2017. "Microplastics in Freshwater and Terrestrial Environments: Evaluating the Current Understanding to Identify the Knowledge Gaps and Future Research Priorities." *Science of The Total Environment* 586 (May): 127–41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>.
- Houwe, K. Van Den, J. Van Looc, F. Lynen, and E. Van Hoeck. 2018. "The Use of Tenax® as a Simulant for the Migration of Contaminants in Dry Foodstuffs: A Review." *Packaging Technology and Science* 31 (12): 781–90. <https://doi.org/10.1002/pts.2320>.
- <http://envlit.ifremer.fr/>. 2009. "Contaminants Chimiques / Surveillance / Envlit / Ifremer - Envlit." November 3, 2009. http://envlit.ifremer.fr/surveillance/contaminants_chimiques.
- . n.d. "Les Contaminants Chimiques Dans Les Huîtres et Les Moules Du Littoral Français - ParamMaps – Environnement Littoral – Ifremer." Accessed April 29, 2021. <http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/parammaps/contaminants-chimiques/>.
- <http://natureplast.eu/>. n.d. "Bioplastique à base de coquillages et d'algues - Gamme NPW SEA." *NaturePlast* (blog). Accessed July 19, 2021. <http://natureplast.eu/matiere/gamme-npw-sea/>.
- <https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml>. n.d. "ACToR." Accessed July 18, 2021. <https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml>.
- <https://aquaculture.ifremer.fr>. 2009. "Les huîtres triploïdes." *Aquaculture*. 2009. <https://aquaculture.ifremer.fr/Fiches-d-information/Filiere-Mollusques/Les-huitres-triploides>.
- <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/>. n.d. "ChemIDplus Advanced - Chemical Information with Searchable Synonyms, Structures, and Formulas." Accessed July 18, 2021. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/>.
- <https://chemsec.org>. n.d. "About Us – ChemSec." Accessed June 23, 2021. <https://chemsec.org/about-us/>.
- <https://echa.europa.eu/>. n.d. "Substance Information - ECHA - Tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphite." Accessed September 27, 2021. <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.046.084>.
- <https://echa.europa.eu/fr>. n.d. "Accueil - ECHA." Accessed July 18, 2021. <https://echa.europa.eu/fr>.
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. n.d. "PubChem." Accessed July 18, 2021. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- <https://sinlist.chemsec.org/>. n.d. "SIN List." Accessed June 23, 2021. <https://sinlist.chemsec.org/>.
- <https://sites.google.com/>. n.d. "Table de Student - Cours de Statistiques." Accessed September 1, 2021. <https://sites.google.com/site/coursdestatistiques/table-de-student>.

- <https://www.sigmaaldrich.com>. n.d. “PCB No 153 - Analytical Standard.” Accessed May 12, 2021. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/35602>.
- <https://www.sigmaaldrich.com/>. n.d. “Triphenyl Phosphate-D15 - 615218.” Aldrich. Accessed April 27, 2021. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/615218>.
- <https://wwz.ifremer.fr>. 2018. “ROCCH.” Environnement et Ressources des Pertuis Charentais. November 15, 2018. <https://wwz.ifremer.fr/lerpc/Activites-et-Missions/Surveillance/ROCCH>.
- <https://wwz.ifremer.fr/>. 2020. “REMI : REseau de contrôle Microbiologique.” Unité Littoral. 2020. <https://wwz.ifremer.fr/littoral/Reseaux-de-surveillance/Environnement/REMI-REseau-de-contrôle-Microbiologique>.
- . 2021. “ROCCH.” Biogéochimie & Ecotoxicologie. January 18, 2021. <https://wwz.ifremer.fr/pollution/Laboratoires-et-cellules-d-expertise/ROCCH>.
- <https://wwz.ifremer.fr>. n.d. “Les contaminants chimiques dans les huîtres et les moules du littoral français.” Envlit. Accessed March 10, 2021. <https://wwz.ifremer.fr/envlit/Outils-de-synthese/Les-contaminants-chimiques-dans-les-huitres-et-les-moules-du-littoral-francais>.
- Huijbregts, M.A.J., Z.J.N. Steinmann, P.M.F. Elshout, G. Stam, F. Verones, M.D.M. Vieira, A. Hollander, M. Zijp, and R. van Zelm. 2016. “ReCiPe 2016 - A Harmonized Life Cycle Impact Assessment Method at Midpoint and Endpoint Level - Report I: Characterization.” RIVM Report 2016-0104. National Institute for Public Health and the Environment. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0104.pdf>.
- Huijbregts, Mark A. J., Zoran J. N. Steinmann, Pieter M. F. Elshout, Gea Stam, Francesca Verones, Marisa Vieira, Michiel Zijp, Anne Hollander, and Rosalie van Zelm. 2017. “ReCiPe2016: A Harmonised Life Cycle Impact Assessment Method at Midpoint and Endpoint Level.” *The International Journal of Life Cycle Assessment* 22 (2): 138–47. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1246-y>.
- Humbert, Sebastien, Vincent Rossi, Manuele Margni, Olivier Joliet, and Yves Loerincik. 2009. “Life Cycle Assessment of Two Baby Food Packaging Alternatives: Glass Jars vs. Plastic Pots.” *The International Journal of Life Cycle Assessment* 14 (2): 95–106. <https://doi.org/10.1007/s11367-008-0052-6>.
- Hurley, Rachel R., Jamie C. Woodward, and James J. Rothwell. 2017. “Ingestion of Microplastics by Freshwater Tubifex Worms.” *Environmental Science & Technology* 51 (21): 12844–51. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03567>.
- Huvet, Arnaud, Ika Paul-Pont, Caroline Fabioux, Christophe Lambert, Marc Suquet, Yoann Thomas, Johan Robbens, Philippe Soudant, and Rossana Sussarellu. 2016. “Reply to Lenz et al.: Quantifying the Smallest Microplastics Is the Challenge for a Comprehensive View of Their Environmental Impacts.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (29): E4123–24. <https://doi.org/10.1073/pnas.1607221113>.
- Ifremer. 2019. “Mortalité par site et par classe d’âge.” ECOSCOA. 2019. https://wwz.ifremer.fr/observatoire_conchylicole/Resultats-par-annee/Resultats-nationaux-2019/Mortalite-par-site-et-par-classe-d-age.
- Ignatyev, Igor A., Wim Thielemans, and Bob Vander Beke. 2014. “Recycling of Polymers: A Review.” *ChemSusChem* 7 (6): 1579–93. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
- INERIS. 2003. “Évaluation Des Risques Sanitaires Dans Les Études d’impact Des ICPE.”
- . 2012. “Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), DRC-11-118962-11081A, 89 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).”
- . 2018. “Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Microplastiques, DRC-18-158744-01541A, p.32 (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>),” 34.

- INERIS, www.ineris.fr. n.d. “Définitions Des Concepts de Base Du Risque Accidentel | Ineris.” Accessed February 10, 2021a. <https://www.ineris.fr/fr/risques/comment-evaluer- risque/composantes- risque/definitions-concepts-base- risque-accidentel>.
- . n.d. “Les Composantes Du Risque | Ineris.” Accessed February 10, 2021b. <https://www.ineris.fr/fr/risques/comment-evaluer- risque/composantes- risque>.
- INRS. 2007. “Biphényles Chlorés - Fiche Toxicologique N°194.” www.inrs.fr/fichetox.
- . 2019. “Risques et Mesures Générales de Prévention - Base de Données - Plastiques, Risques et Analyse Thermique.”
- Intermas. 2018. “Catalogue - Aquaculture - Intermas Group.” 2018. <http://www.intermasgroup.com/fr/aquaculture/documents.html>.
- . 2020. “Poches Ostréicoles Pour Ostréiculture - Aquaculture - Intermas.” 2020. <https://www.intermas.com/fr/nos-activites/aquaculture/ostreiculture.html>.
- Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, and International Program on Chemical Safety, eds. 2004. *IPCS Risk Assessment Terminology*. Harmonization Project Document, no. 1. Geneva: OMS.
- IRP, E. T. Ayuk, A. M. Pedro, P. Ekins, J. Gatune, B. Milligan, B. Oberle, et al. 2020. “Mineral Resource Governance in the 21st Century: Gearing Extractive Industries towards Sustainable Development.” A Report by the International Resource Panel. United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya.
- ISO. 2000. “ISO 10706:2000 - Qualité de l’eau - Détermination de La Toxicité à Long Terme de Substances Vis-à-Vis de Daphnia Magna Straus (Cladocera, Crustacea).” <https://www.boutique.afnor.org/norme/iso-107062000/qualite-de-l-eau-determination-de-la-toxicite-a-long-terme-de-substances-vis-a-vis-de-daphnia-magna-straus-cladocera-crustacea/article/695684/xs106156>.
- . 2006a. “ISO 14040:2006, Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre.” <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/03/74/37456.html>.
- . 2006b. “ISO 14044:2006, Management environnemental — Analyse du cycle de vie — Exigences et lignes directrices.” <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/03/84/38498.html>.
- . 2009. “ISO 1452-1:2009 Systèmes de canalisations en plastique pour l’alimentation en eau, pour branchements et collecteurs d’assainissement enterrés et aériens avec pression — Poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U) — Partie 1: Généralités.” ISO - Organisation internationale de normalisation. 2009. <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/05/03/50361.html>.
- . 2015. “ISO 17244:2015(Fr), Qualité de l’eau — Détermination de La Toxicité d’échantillons Aqueux Sur Le Développement Embryo-Larvaire de l’huître Creuse (Crassostrea Gigas) et de La Moule (Mytilus Edulis Ou Mytilus Galloprovincialis).” 2015. <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:17244:ed-1:v1:fr:ref:26>.
- . 2018. “NF ISO 31000:2018 - Management Du Risque - Lignes Directrices.” *International Organization for Standardization X 50-254* (ICS : 03.100.01).
- Jambeck, Jenna R., Roland Geyer, Chris Wilcox, Theodore R. Siegler, Miriam Perryman, Anthony Andrady, Ramani Narayan, and Kara Lavender Law. 2015. “Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean.” *Science* 347 (6223): 768–71. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>.

- Jarry, Vincent, Guy-François Frisoni, and Pierre Legendre. 1991. "Organisation Spatiale et Modélisation Écologique d'un Peuplement Phytoplanctonique de Lagune (Étang de Thau, France)." *Oceanologica Acta* 14 (5): 473–88.
- Jenke, D., and T. Carlson. 2014. "A Compilation of Safety Impact Information for Extractables Associated with Materials Used in Pharmaceutical Packaging, Delivery, Administration, and Manufacturing Systems." *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology* 68 (5): 407–55. <https://doi.org/10.5731/pdajpst.2014.00995>.
- Jenke, Dennis, Thomas Egert, Alan Hendricker, James Castner, Tom Feinberg, Christopher Houston, Desmond G. Hunt, et al. 2017. "Simulated Leaching (Migration) Study for a Model Container-Closure System Applicable to Parenteral and Ophthalmic Drug Products." *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology* 71 (2): 68–87. <https://doi.org/10.5731/pdajpst.2016.007229>.
- JO Sénat. 2019. *Recyclage Des Bioplastiques - 15e Législature - Question Écrite N° 10137 de M. Daniel Laurent*. <https://www.senat.fr/questions/base/2019/qSEQ190410137.html>.
- Jolliet, Olivier, Myriam Saadé-Sbeih, Pierre Crettaz, Nicole Jolliet-Gavin, and Shanna Shaked. 2017. *Analyse Du Cycle de Vie - Comprendre et Réaliser Un Écobilan - (EAN13 : 9782889151356)*. <https://www.epflpress.org/produit/430/9782889151356/analyse-du-cycle-de-vie>.
- Jones, Paul R., Matthew T. Cottrell, David L. Kirchman, and Stephen C. Dexter. 2007. "Bacterial Community Structure of Biofilms on Artificial Surfaces in an Estuary." *Microbial Ecology* 53 (1): 153–62. <https://doi.org/10.1007/s00248-006-9154-5>.
- JORF. 1987. *Décret N°87-59 Du 2 Février 1987 Relatif à La Mise Sur Le Marché, à l'utilisation et à l'élimination Des Polychlorobiphényles et Polychloroterphényles*. 87-59. <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000705522/>.
- . 2015. *LOI N° 2015-992 Du 17 Août 2015 Relative à La Transition Énergétique Pour La Croissance Verte*. 2015-992.
- . 2017a. *Arrêté Du 13 Avril 2017 Fixant Les Niveaux de Concentration En Di-(2-Éthylhexyl) Phtalate Au-Dessus Desquels l'utilisation de Tubulures Qui En Comportent Est Interdite En Application de l'article L. 5214-1 Du Code de La Santé Publique*.
- . 2020. *LOI N° 2020-105 Du 10 Février 2020 Relative à La Lutte Contre Le Gaspillage et à l'économie Circulaire*. 2020-105.
- . 2021. *Décret No 2021-517 Du 29 Avril 2021 Relatif Aux Objectifs de Réduction, de Réutilisation et de Réemploi, et de Recyclage Des Emballages En Plastique à Usage Unique Pour La Période 2021-2025*. https://www.legifrance.gouv.fr/download/file/4x_4vtEQTdyi35pZNPtZB9_gRqcUA3qn9Cpuf_2cwJA=/JOE_TEXTE.
- JORF, Journal Offic. 2017b. *Décret No 2017-291 Du 6 Mars 2017 Relatif Aux Conditions de Mise En Oeuvre de l'interdiction de Mise Sur Le Marché Des Produits Cosmétiques Rincés à Usage d'exfoliation Ou de Nettoyage Comportant Des Particules Plastiques Solides et Des Bâtonnets Ouâtés à Usage Domestique Dont La Tige Est En Plastique*.
- JOUE. 2008a. *Directive 2008/56/CE du Parlement Européen et du Conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre stratégie pour le milieu marin) (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*. 164. <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/56/oj/fra>.
- . 2011a. *Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE*. 174. <http://data.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj/fra>.

- . 2019a. *Directive (UE) 2019/904 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019 relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement*. Vol. L 155/1-19.
- JOUE, L 7/45-46. 2004a. *Directive Européenne N°2004-1 Du 6 Janvier 2004 DE LA COMMISSION Portant Modification de La Directive 2002/72/CE En Ce Qui Concerne La Suspension de l'usage de l'azodicarbonamide Comme Agent Gonflant (Texte Présentant de l'intérêt Pour l'EEE)*.
- JOUE, L 12/1-89. 2011b. *Règlement (UE) n o 10/2011 de La Commission Du 14 Janvier 2011 Concernant Les Matériaux et Objets En Matière Plastique Destinés à Entrer En Contact Avec Des Denrées Alimentaires (Texte Présentant de l'intérêt Pour l'EEE)*.
- JOUE, L 86/9-18. 2008b. *Règlement (CE) n° 282/2008 de la Commission du 27 mars 2008 relatif aux matériaux et aux objets en matière plastique recyclée destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et modifiant le règlement (CE) n° 2023/2006 (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*. OJ L. Vol. 086. <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/282/oj/fra>.
- JOUE, L 117/1-175. 2017. *Règlement (UE) 2017/745 du Parlement européen et du Conseil du 5 avril 2017 relatif aux dispositifs médicaux, modifiant la directive 2001/83/CE, le règlement (CE) n° 178/2002 et le règlement (CE) n° 1223/2009 et abrogeant les directives du Conseil 90/385/CEE et 93/42/CEE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*. OJ L. Vol. 117. <http://data.europa.eu/eli/reg/2017/745/oj/fra>.
- JOUE, L 124/1 - 208. 2013. *RECOMMANDATION DE LA COMMISSION Du 9 Avril 2013 Relative à l'utilisation de Méthodes Communes Pour Mesurer et Indiquer La Performance Environnementale Des Produits et Des Organisations Sur l'ensemble Du Cycle de Vie (Texte Présentant de l'intérêt Pour l'EEE) (2013/179/UE)*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex%3A32013H0179>.
- JOUE, L 150/109-140. 2018. "Directive (UE) 2018/ du Parlement européen et du Conseil du 30 mai 2018 modifiant la directive 2008/98/CE relative aux déchets," June, 32.
- JOUE, L 169/45 77. 2019b. "RÈGLEMENT (UE) 2019/ 1021 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL - du 20 juin 2019 - concernant les polluants organiques persistants," June, 33.
- JOUE, L 170/1-37. 2009. *Directive 2009/48/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2009 relative à la sécurité des jouets* Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE.
- JOUE, L 338/4-17. 2004b. *RÈGLEMENT (CE) No 1935/2004 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A02004R1935-20090807>.
- JOUE, L 353/1-1355. 2008c. *Règlement (CE) n o 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n o 1907/2006 (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*. OJ L. Vol. 353. <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj/fra>.
- JOUE, L 396/1 à 849. 2006. *RÈGLEMENT (CE) N° 1907/2006 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et*

- 2000/21/CE de la Commission. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX%3A32006R1907>.
- Jouenne, Thierry. 2019. "Biofilms bactériens," 21.
- Joyeux, Michel, and Fernando Aguilar. 2005. "Seuil de préoccupation toxicologique pour l'analyse de risque sanitaire des substances chimiques dans les aliments."
- Julienne, Fanon, Nicolas Delorme, and Fabienne Lagarde. 2019. "From Macroplastics to Microplastics: Role of Water in the Fragmentation of Polyethylene." *Chemosphere* 236 (December): 124409. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124409>.
- Jurkiewicz, Elke, Ute Husemann, Gerhard Greller, Magali Barbaroux, and Christel Fenge. 2014. "Verification of a New Biocompatible Single-Use Film Formulation with Optimized Additive Content for Multiple Bioprocess Applications." *Biotechnology Progress* 30 (5): 1171–76. <https://doi.org/10.1002/btpr.1934>.
- Kato, Lilian Seiko, and Carlos A. Conte-Junior. 2021. "Safety of Plastic Food Packaging: The Challenges about Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Discovery, Identification and Risk Assessment." *Polymers* 13 (13): 2077. <https://doi.org/10.3390/polym13132077>.
- Katz, Cheryl. 2019. "Why Does the Arctic Have More Plastic than Most Places on Earth?" *National Geographic - Science*. October 30, 2019. <https://www.nationalgeographic.com/science/2019/10/remote-arctic-contains-more-plastic-than-most-places-on-earth/>.
- Kawecki, Delphine, and Bernd Nowack. 2019. "Polymer-Specific Modeling of the Environmental Emissions of Seven Commodity Plastics As Macro- and Microplastics." *Environmental Science & Technology* 53 (16): 9664–76. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02900>.
- Keisling, Clarissa, R. Daniel Harris, Julie Blaze, John Coffin, and James E. Byers. 2020. "Low Concentrations and Low Spatial Variability of Marine Microplastics in Oysters (*Crassostrea Virginica*) in a Rural Georgia Estuary." *Marine Pollution Bulletin* 150 (January): 110672. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110672>.
- Kentin, Esther, and Heidi Kaarto. 2018. "An EU Ban on Microplastics in Cosmetic Products and the Right to Regulate." *Review of European, Comparative & International Environmental Law* 27 (3): 254–66. <https://doi.org/10.1111/reel.12269>.
- Kimbrough, K. L., W. E. Johnson, G. G. Lauenstein, J. D. Christensen, and D. A. Apeti. 2008. "An Assessment of Two Decades of Contaminant Monitoring in the Nation's Coastal Zone." Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 74. <http://aquaticcommons.org>.
- Kirstein, Inga V., Sidika Kirmizi, Antje Wichels, Alexa Garin-Fernandez, Rene Erler, Martin Löder, and Gunnar Gerds. 2016. "Dangerous Hitchhikers? Evidence for Potentially Pathogenic *Vibrio* Spp. on Microplastic Particles." *Marine Environmental Research* 120 (September): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.07.004>.
- Kjerfve, Björn. 1994. "Chapter 1 Coastal Lagoons." In *Elsevier Oceanography Series*, edited by Björn Kjerfve, 60:1–8. Coastal Lagoon Processes. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70006-0](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70006-0).
- Koelmans, Albert A. 2015. "Modeling the Role of Microplastics in Bioaccumulation of Organic Chemicals to Marine Aquatic Organisms. A Critical Review." In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 309–24. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_11.
- Koelmans, Albert A., Adil Bakir, G. Allen Burton, and Colin R. Janssen. 2016. "Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies." *Environmental Science & Technology* 50 (7): 3315–26. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>.

- Koelmans, Albert A., Ellen Besseling, and Won J. Shim. 2015. "Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review." In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 325–40. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_12.
- Koster, S, MH Bani-Estivals, M Bonuomo, E Bradley, MC Chagnon, ML Garcia, F Godts, et al. 2016. "Guidance on Best Practices on the Risk Assessment of Non Intentionally Added Substances (NIAS) in Food Contact Materials and Articles | ILSI." ILSI Europe Report Series. <https://ilsi.eu/publication/guidance-on-best-practices-on-the-risk-assessment-of-non-intentionally-added-substances-nias-in-food-contact-materials-and-articles/>.
- Krawczak, Patricia. 2011. "Recyclage des composites." *Techniques de l'Ingénieur*, no. AM 5 895: 25.
- Kuang, Q. J., W. Y. Zhao, and S. P. Cheng. 2003. "Toxicity of Dibutyl Phthalate to Algae." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 71 (3): 0602–8. <https://doi.org/10.1007/s00128-003-8559-9>.
- Lagarde, Franck, Annie Fiandrino, Martin Ubertini, Emmanuelle Roque d'Orbcastel, Serge Mortreux, Claude Chiantella, Béatrice Bec, et al. 2019. "Duality of Trophic Supply and Hydrodynamic Connectivity Drives Spatial Patterns of Pacific Oyster Recruitment." *Marine Ecology Progress Series* 632 (December): 81–100. <https://doi.org/10.3354/meps13151>.
- Lapointe, Gilles, Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, Direction des communications, Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, and Service du répertoire toxicologique. 2004. *Notions de toxicologie*. Montréal: Commission de la santé et de la sécurité du travail.
- Larousse, Éditions. n.d. "Définitions : polyoléfine - Dictionnaire de français Larousse." Accessed September 21, 2021a. <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/polyol%C3%A9fine/62369>.
- . n.d. "Dictionnaire de français Larousse." Accessed September 8, 2021b. <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/innocuit%C3%A9/43189>.
- Larronde-Larretche, Marion. 2020. "Poches ostréicoles : le recyclage bientôt obligatoire." *Cultures marines - Le marin*, March 2020. <https://lemarin.ouest-france.fr/secteurs-activites/peche/36087-poches-ostreicoles-le-recyclage-bientot-obligatoire>.
- Lebreton, L. C. -M., S. D. Greer, and J. C. Borrero. 2012. "Numerical Modelling of Floating Debris in the World's Oceans." *Marine Pollution Bulletin* 64 (3): 653–61. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.027>.
- Lebreton, Laurent, and Anthony Andrady. 2019. "Future Scenarios of Global Plastic Waste Generation and Disposal." *Palgrave Communications* 5 (1): 6. <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>.
- Lebreton, Laurent C. M., Joost van der Zwet, Jan-Willem Damsteeg, Boyan Slat, Anthony Andrady, and Julia Reisser. 2017. "River Plastic Emissions to the World's Oceans." *Nature Communications* 8 (1): 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>.
- Lefèvre, T, L Bélard, L Hégron Macé, S. Moal, B. Thomas, and A. Raingué. 2017. "Sous-produits et déchets plastiques des filières pêche, conchyliculture et algues en Normandie : Potentiels de valorisation en plasturgie. Pour que les déchets des uns deviennent les matières premières des autres," 238.
- Lehner, Roman, Christoph Weder, Alke Petri-Fink, and Barbara Rothen-Rutishauser. 2019. "Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health." *Environmental Science & Technology* 53 (4): 1748–65. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05512>.

- Lenz, Robin, Kristina Enders, and Torkel Gissel Nielsen. 2016. "Microplastic Exposure Studies Should Be Environmentally Realistic." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (29): E4121–E4122.
- Li, Rui, Gui-Zhu Chen, Nora Fung Yee Tam, Tian-Gang Luan, Paul K. S. Shin, S. G. Cheung, and Yu Liu. 2009. "Toxicity of Bisphenol A and Its Bioaccumulation and Removal by a Marine Microalga *Stephanodiscus Hantzschii*." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72 (2): 321–28. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.05.012>.
- Lithner, Delilah. 2011. *Environmental and Health Hazards of Chemicals in Plastic Polymers and Products*. <https://gupea.ub.gu.se/handle/2077/24978>.
- Lithner, Delilah, Åke Larsson, and Göran Dave. 2011. "Environmental and Health Hazard Ranking and Assessment of Plastic Polymers Based on Chemical Composition." *Science of The Total Environment* 409 (18): 3309–24. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>.
- Lithner, Delilah, Ildikó Nordensvan, and Göran Dave. 2012. "Comparative Acute Toxicity of Leachates from Plastic Products Made of Polypropylene, Polyethylene, PVC, Acrylonitrile–Butadiene–Styrene, and Epoxy to *Daphnia Magna*." *Environmental Science and Pollution Research* 19 (5): 1763–72. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0663-5>.
- Liu, Guangzhou, Zhilin Zhu, Yuxin Yang, Yiran Sun, Fei Yu, and Jie Ma. 2019. "Sorption Behavior and Mechanism of Hydrophilic Organic Chemicals to Virgin and Aged Microplastics in Freshwater and Seawater." *Environmental Pollution* 246 (March): 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.100>.
- Liu, Peng, Li Qian, Hanyu Wang, Xin Zhan, Kun Lu, Cheng Gu, and Shixiang Gao. 2019. "New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes." *Environmental Science & Technology* 53 (7): 3579–88. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00493>.
- Liu, Peng, Xin Zhan, Xiaowei Wu, Jinli Li, Hanyu Wang, and Shixiang Gao. 2020. "Effect of Weathering on Environmental Behavior of Microplastics: Properties, Sorption and Potential Risks." *Chemosphere* 242 (March): 125193. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125193>.
- Liu, Runzeng, and Scott A. Mabury. 2018. "Unexpectedly High Concentrations of a Newly Identified Organophosphate Ester, Tris(2,4-Di-Tert-Butylphenyl) Phosphate, in Indoor Dust from Canada." *Environmental Science & Technology* 52 (17): 9677–83. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03061>.
- . 2019. "Organophosphite Antioxidants in Indoor Dust Represent an Indirect Source of Organophosphate Esters." *Environmental Science & Technology* 53 (4): 1805–11. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05545>.
- Loeb, George I., and Rex A. Neihof. 1975. "Marine Conditioning Films." In *Applied Chemistry at Protein Interfaces*, 145:319–35. *Advances in Chemistry* 145. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <https://doi.org/10.1021/ba-1975-0145.ch016>.
- Long, Marc, Brivaëla Moriceau, Morgane Gallinari, Christophe Lambert, Arnaud Huvet, Jean Raffray, and Philippe Soudant. 2015. "Interactions between Microplastics and Phytoplankton Aggregates: Impact on Their Respective Fates." *Marine Chemistry*, Particles in aquatic environments: from invisible exopolymers to sinking aggregates, 175 (October): 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.04.003>.
- Lorite, Gabriela S., Carolina M. Rodrigues, Alessandra A. de Souza, Christine Kranz, Boris Mizaikoff, and Mônica A. Cotta. 2011. "The Role of Conditioning Film Formation and Surface Chemical Changes on *Xylella Fastidiosa* Adhesion and Biofilm Evolution." *Journal of Colloid and Interface Science* 359 (1): 289–95. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.066>.

- Luo, Lianzhong, Qinghong Zhang, Xue Kong, Heqing Huang, and Caihuan Ke. 2017. "Differential Effects of Bisphenol A Toxicity on Oyster (*Crassostrea Angulata*) Gonads as Revealed by Label-Free Quantitative Proteomics." *Chemosphere* 176 (June): 305–14. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.146>.
- Lusher, Amy, Peter Hollman, and Jeremy Mendoza-Hill. 2017. "Microplastics in Fisheries and Aquaculture." Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.openchannels.org/literature/18652>.
- Mackintosh, Cheryl E., Javier Maldonado, Jing Hongwu, Natasha Hoover, Audrey Chong, Michael G. Ikonomou, and Frank A. P. C. Gobas. 2004. "Distribution of Phthalate Esters in a Marine Aquatic Food Web: Comparison to Polychlorinated Biphenyls." *Environmental Science & Technology* 38 (7): 2011–20. <https://doi.org/10.1021/es034745r>.
- Maga, Daniel, Nils Thonemann, Philip Strothmann, and Guido Sonnemann. 2020. "How to Account for Plastic Emissions in Life Cycle Inventory Analysis?" *Resources, Conservation and Recycling*, December, 105331. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105331>.
- marilca.org. n.d. "MarILCA - Marine Impacts in Life Cycle Assessment - Integrating Potential Environmental Impacts of Marine Litter into LCA." Accessed February 8, 2021. <https://marilca.org/>.
- Marteil, Louis. 1976. "La conchyliculture française - 2° Partie - Biologie de l'huître et de la moule." *Revues des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes* Volume 40 (2): 194.
- Martínez Leal, Jorge, Stéphane Pompidou, Carole Charbuillet, and Nicolas Perry. 2020. "Design for and from Recycling: A Circular Ecodesign Approach to Improve the Circular Economy." *Sustainability* 12 (23): 9861. <https://doi.org/10.3390/su12239861>.
- Marzin, Anahita, Jean-Côme Piquet, Eric Abadie, Anaïs Crottier, Emmanuelle Roque d'Orbecastel, and Annie Fiandrino. 2018. "Etude sanitaire de la zone n°34.39 « lotissements conchylicoles de la lagune de Thau »- Groupe III ODE/UL/LER/LR/18.11."
- MassBank of North America. n.d. "Spectrum JP009546 for 2,4-DI-TERT-BUTYLPHENOL." Accessed March 26, 2021. <https://mona.fiehnlab.ucdavis.edu/spectra/display/JP009546>.
- Masset, T., V. Frossard, M. E. Perga, N. Cottin, C. Piot, S. Cachera, and E. Naffrechoux. 2019. "Trophic Position and Individual Feeding Habits as Drivers of Differential PCB Bioaccumulation in Fish Populations." *Science of The Total Environment* 674 (July): 472–81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.196>.
- Mato, Yukie, Tomohiko Isobe, Hideshige Takada, Haruyuki Kanehiro, Chiyoko Ohtake, and Tsuguchika Kaminuma. 2001. "Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment." *Environmental Science & Technology* 35 (2): 318–24. <https://doi.org/10.1021/es0010498>.
- Mazurais, D., B. Ernande, P. Quazuguel, A. Severe, C. Huelvan, L. Madec, O. Mouchel, et al. 2015. "Evaluation of the Impact of Polyethylene Microbeads Ingestion in European Sea Bass (*Dicentrarchus Labrax*) Larvae." *Marine Environmental Research* 112 (December): 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.09.009>.
- Meadows, Donella H., Dennis L. Meadows, Jorgen Randers, and William W. Behrens III. 1972. *The Limits to Growth*. Universe Books New York. <http://www.donellameadows.org/wp-content/userfiles/Limits-to-Growth-digital-scan-version.pdf>.
- Mercogliano, Raffaelina, Carlo Giacomo Avio, Francesco Regoli, Aniello Anastasio, Giampaolo Colavita, and Serena Santonicola. 2020. "Occurrence of Microplastics in Commercial Seafood under the Perspective of the Human Food Chain. A Review."

- Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68 (19): 5296–5301. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c01209>.
- Michaud, Jean-Charles, Laura Farrant, and Birgitte Kj. 2010. “WRAP’s Vision Is a World without Waste, Where Resources Are Used Sustainably.” 255.
- Ministère de la transition écologique. 2019. “Les polluants organiques persistants (POP).” Ministère de la Transition écologique. February 11, 2019. <https://www.ecologie.gouv.fr/polluants-organiques-persistants-pop>.
- Miossec, Laurence, Rose-Marie Le Deuff, and Philippe Goulletquer. 2009. “Alien Species Alert : Crassostrea Gigas (Pacific Oyster).” *ICES Cooperative Research Report Rapport Des Recherches Collectives*, no. 299 (November): 46.
- Moore, C. J., S. L. Moore, M. K. Leecaster, and S. B. Weisberg. 2001. “A Comparison of Plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre.” *Marine Pollution Bulletin* 42 (12): 1297–1300.
- Moore, H. J. 1971. “The Structure of the Latero-Frontal Cirri on the Gills of Certain Lamellibranch Molluscs and Their Role in Suspension Feeding.” *Mar. Biol.* 11 (1): 5.
- More, Simon J., Vasileios Bampidis, Diane Benford, Claude Bragard, Thorhallur I. Halldorsson, Antonio F. Hernández-Jerez, Susanne Hougaard Bennekou, et al. 2019. “Guidance on the Use of the Threshold of Toxicological Concern Approach in Food Safety Assessment.” *EFSA Journal* 17 (6): e05708. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5708>.
- MTES. 2019. “Feuille de route de l’Economie Circulaire.” Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire. <https://www.ademe.fr/feuille-route-leconomie-circulaire>.
- . 2020. “La loi anti-gaspillage pour une économie circulaire : les mesures phares.” Ministère de la Transition écologique et solidaire. March 2020. <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/loi-anti-gaspillage>.
- Muncke Jane, Backhaus Thomas, Geueke Birgit, Maffini Maricel V., Martin Olwenn Viviane, Myers John Peterson, Soto Ana M., Trasande Leonardo, Trier Xenia, and Scheringer Martin. 2017. “Scientific Challenges in the Risk Assessment of Food Contact Materials.” *Environmental Health Perspectives* 125 (9): 095001. <https://doi.org/10.1289/EHP644>.
- Narbonne, JF, X Michel, L Lagadic, T Caquet, JC Amiard, and F Ramade. 1997. *Biomarqueurs en écotoxicologie - Chapitre : Systèmes de biotransformation chez les mollusques aquatiques*. Elsevier-Masson.
- Nations Unies, and Commission économique pour l’Europe. 2011. *Système général harmonisé de classification et d’étiquetage des produits chimiques (SGH)*.
- Nerin, C., P. Alfaro, M. Aznar, and C. Domeño. 2013. “The Challenge of Identifying Non-Intentionally Added Substances from Food Packaging Materials: A Review.” *Analytica Chimica Acta* 775 (May): 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.02.028>.
- Nerland, Inger Lise, Claudia Halsband, Ian Allan, and Kevin V. Thomas. 2014. *Microplastics in Marine Environments: Occurrence, Distribution and Effects*. Norsk institutt for vannforskning. <https://brage.bibsys.no/xmlui/handle/11250/283879>.
- Newell, Roger I E. 1988. “Ecological Changes in Chesapeake Bay: Are They the Result of Overharvesting the American Oyster, Crassostrea Virginica? Understanding the Estuary: Advances in Chesapeake Bay Research.” *Chesapeake Research Consortium Publication* 129: 536–546.
- North, Emily J., and Rolf U. Halden. 2013. “Plastics and Environmental Health: The Road Ahead.” *Reviews on Environmental Health* 28 (1): 1–8. <https://doi.org/10.1515/reveh-2012-0030>.

- OCDE. 2018a. “« Executive Summary », Dans Improving Markets for Recycled Plastics : Trends, Prospects and Policy Responses, Éditions OCDE, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264301016-4-En>.”
- . 2018b. “« Barriers and Interventions », Dans Improving Markets for Recycled Plastics : Trends, Prospects and Policy Responses, Éditions OCDE, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264301016-10-En>,” May, 93–111. <https://doi.org/10.1787/9789264301016-10-en>.
- . 2019. “Global Material Resources Outlook to 2060 : Economic Drivers and Environmental Consequences, Éditions OCDE, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264307452-En>.” <https://www.oecd.org/environment/global-material-resources-outlook-to-2060-9789264307452-en.htm>.
- OECD. 2009a. “SIDS INITIAL ASSESSMENT PROFILE,” 3.
- . 2009b. “Series on Emission Scenario Documents No. 3: Emission Scenario Document on Plastic Additives.” [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/monoc\(2004\)8/rev1&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/monoc(2004)8/rev1&doclanguage=en).
- . 2018. “Improving Plastics Management: Trends, Policy Responses, and the Role of International Co-Operation and Trade.” OECD Environment Policy Papers 12. <https://doi.org/10.1787/c5f7c448-en>.
- . 2019. *Complementing Document to the Emission Scenario Document on Plastic Additives: Plastic Additives during the Use of End Products*. Series on Emission Scenario Documents. OECD. <https://doi.org/10.1787/1f74e9e4-en>.
- OECD, and SDIS. 2004. “SDIS Initial Assessment Report for SIAM 18 - Paris, France , 20-23 April 2004.”
- Ogonowski, Martin, Christoph Schür, Åsa Jarsén, and Elena Gorokhova. 2016. “The Effects of Natural and Anthropogenic Microparticles on Individual Fitness in *Daphnia Magna*.” *PLOS ONE* 11 (5): e0155063. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0155063>.
- Orias, Frédéric. 2015. “Contribution à l’évaluation Des Risques Écotoxicologiques Des Effluents Hospitaliers: Bioconcentration, Bioaccumulation et Bioamplification Des Résidus Pharmaceutiques.” <http://www.graie.org/Sipibel/publications/these-F.Orias-bioaccumulation-medicaments-sipibel2015.pdf>.
- Pain, Sandrine, and Marc Parant. 2003. “Multixenobiotic defense mechanism (MDMX) in bivalves.” *Comptes Rendus Biologies* 326 (7): 659–72. [https://doi.org/10.1016/s1631-0691\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/s1631-0691(03)00156-2).
- Palmer, Jon, Steve Flint, and John Brooks. 2007. “Bacterial Cell Attachment, the Beginning of a Biofilm.” *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 34 (9): 577–88. <https://doi.org/10.1007/s10295-007-0234-4>.
- Palmgren, H., A. Aspán, T. Broman, K. Bengtsson, L. Blomquist, S. Bergström, M. Sellin, R. Wollin, and B. Olsen. 2006. “Salmonella in Black-Headed Gulls (*Larus Ridibundus*); Prevalence, Genotypes and Influence on Salmonella Epidemiology.” *Epidemiology and Infection* 134 (3): 635–44. <https://doi.org/10.1017/S0950268805005261>.
- Parlement européen. 2021. *Les Effets Des Déchets Marins Sur La Pêche - Résolution Du Parlement Européen Du 25 Mars 2021 Sur Les Effets Des Déchets Marins Sur La Pêche (2019/2160(INI))*. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2021-0096_FR.pdf.
- Peano, Laura, Anna Kounina, Violaine Magaud, Sophie Chalumeau, Melissa Zgola, and Julien Boucher. 2020. “Plastic Leak Project. Methodological Guidelines. Quantis & EA.” *Quantis* (blog). 2020. <https://quantis-intl.com/strategy/collaborative-initiatives/plastic-leak-project/>.

- Pedersen, Karsten. 1990. "Biofilm Development on Stainless Steel and Pvc Surfaces in Drinking Water." *Water Research* 24 (2): 239–43. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90109-J](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90109-J).
- Pedrotti, Maria Luiza, Stéphanie Petit, Amanda Elineau, Stéphane Bruzard, Jean-Claude Crebassa, Bruno Dumontet, Elisa Martí, Gabriel Gorsky, and Andrés Cózar. 2016. "Changes in the Floating Plastic Pollution of the Mediterranean Sea in Relation to the Distance to Land." *PLOS ONE* 11 (8): e0161581. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0161581>.
- Pernet, Fabrice, Coralie Lupo, Cédric Bacher, and Richard J. Whittington. 2016. "Infectious Diseases in Oyster Aquaculture Require a New Integrated Approach." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 371 (1689): 20150213. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0213>.
- Perry, N., A. Bernard, F. Laroche, and S. Pompidou. 2012. "Improving Design for Recycling – Application to Composites." *CIRP Annals* 61 (1): 151–54. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2012.03.081>.
- Petton, Bruno, Maxime Bruto, Adèle James, Yannick Labreuche, Marianne Alunno-Bruscia, and Frédérique Le Roux. 2015. "Crassostrea Gigas Mortality in France: The Usual Suspect, a Herpes Virus, May Not Be the Killer in This Polymicrobial Opportunistic Disease." *Frontiers in Microbiology* 6. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00686>.
- Phuong, Nam Ngoc, Laurence Poirier, Quoc Tuan Pham, Fabienne Lagarde, and Aurore Zalouk-Vergnoux. 2018. "Factors Influencing the Microplastic Contamination of Bivalves from the French Atlantic Coast: Location, Season and/or Mode of Life?" *Marine Pollution Bulletin* 129 (2): 664–74. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.054>.
- Pilz, Harald, and Zsolt Mátra. 2006. "The Potential of Plastic Insulation to Realise Energy Savings and De-Coupling in Europe - GUA."
- Pinto, Maria, Teresa M. Langer, Thorsten Hüffer, Thilo Hofmann, and Gerhard J. Herndl. 2019. "The Composition of Bacterial Communities Associated with Plastic Biofilms Differs between Different Polymers and Stages of Biofilm Succession." *PLOS ONE* 14 (6): e0217165. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217165>.
- PlasticsEurope. 2008. "The Compelling Facts About Plastics-Analysis of Plastics Production, Demand and Recovery for 2006 in Europe." https://www.plasticseurope.org/application/files/2815/1689/9283/2006compelling_fact_PubJan2008.pdf.
- . 2016. "Plastics – the Facts 2016 - An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data." <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/3-plastics-facts-2016>.
- . 2017. "Plastics - the Facts 2017 - An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data." <https://www.plasticseurope.org/fr/resources/publications/plastics-facts-2017>.
- . 2018. "Plastics – the Facts 2018 - An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data." <https://www.plasticseurope.org/fr/resources/publications/plastics-facts-2017>.
- . 2019. "Plastics – the Facts 2019 - An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data." file:///C:/Users/omont/Downloads/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf.
- Prata, Joana Correia, João P. da Costa, Isabel Lopes, Armando C. Duarte, and Teresa Rocha-Santos. 2020. "Environmental Exposure to Microplastics: An Overview on Possible

- Human Health Effects.” *Science of The Total Environment* 702 (February): 134455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>.
- Prieto-Sandoval, Vanessa, Carmen Jaca, and Marta Ormazabal. 2018. “Towards a Consensus on the Circular Economy.” *Journal of Cleaner Production* 179 (April): 605–15. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.224>.
- “Project Framework and Projects | MariLCA.” n.d. Accessed February 8, 2021. <http://marine%20litter,%20lca,%20framework,%20ocean,%20pollution,%20plastic%20pollution,%20environment,%20sustainability>.
- Prunier, Jonathan, Laurence Maurice, Emile Perez, Julien Gigault, Anne-Catherine Pierson Wickmann, Mélanie Davranche, and Alexandra ter Halle. 2019. “Trace Metals in Polyethylene Debris from the North Atlantic Subtropical Gyre.” *Environmental Pollution* 245 (February): 371–79. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.043>.
- PubChem. 2014a. “Tris(2,4-Di-Tert-Butylphenyl) Phosphite.” 2014. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/91601>.
- . 2014b. “Tris(2,4-Ditert-Butylphenyl)Phosphate.” 2014. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14572930>.
- Qi, Ruimin, Davey L. Jones, Zhen Li, Qin Liu, and Changrong Yan. 2020. “Behavior of Microplastics and Plastic Film Residues in the Soil Environment: A Critical Review.” *Science of The Total Environment* 703 (February): 134722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722>.
- Quirós, Ana Rodríguez Bernaldo de. 2019. *Food Contamination by Packaging: Migration of Chemicals from Food Contact Materials*. Berlin Germany ; Boston, MA: De Gruyter.
- Rani, Manviri, Won Joon Shim, Gi Myung Han, Mi Jang, Najat Ahmed Al-Odaini, Young Kyong Song, and Sang Hee Hong. 2015. “Qualitative Analysis of Additives in Plastic Marine Debris and Its New Products.” *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 69 (3): 352–66. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0224-x>.
- Rani, Manviri, Won Joon Shim, Gi Myung Han, Mi Jang, Young Kyoung Song, and Sang Hee Hong. 2017. “Benzotriazole-Type Ultraviolet Stabilizers and Antioxidants in Plastic Marine Debris and Their New Products.” *Science of The Total Environment* 579 (February): 745–54. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.033>.
- Rapin, Marc, and Philippe Leconte. 2017. “Éoliennes - Évolution, principes de base et potentiel de conversion,” 33.
- Reingruber, Eva, and Wolfgang Buchberger. 2010. “Analysis of Polyolefin Stabilizers and Their Degradation Products.” *Journal of Separation Science* 33 (22): 3463–75. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000493>.
- Reisser, Julia, Maira Proietti, Jeremy Shaw, and Charitha Pattiaratchi. 2014. “Ingestion of Plastics at Sea: Does Debris Size Really Matter?” *Frontiers in Marine Science* 1. <https://doi.org/10.3389/fmars.2014.00070>.
- Revel, Messika, Amélie Châtel, Hanane Perrein-Ettajani, Mélanie Bruneau, Farida Akcha, Rossana Sussarellu, Julien Rouxel, et al. 2020. “Realistic Environmental Exposure to Microplastics Does Not Induce Biological Effects in the Pacific Oyster *Crassostrea Gigas*.” *Marine Pollution Bulletin* 150 (January): 110627. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110627>.
- Reynier, A., P. Dole, A. Feigenbaum, and A. Feigenbaum. 1999. “Prediction of Worst Case Migration: Presentation of a Rigorous Methodology.” *Food Additives & Contaminants* 16 (4): 137–52. <https://doi.org/10.1080/026520399284091>.
- Richaud, Emmanuel, and Jacques Verdu. 2011a. “Vieillesse chimique des polymères - Mécanismes de dégradation.” Text. Ref: TIP570WEB - “Corrosion Vieillesse.” January 10, 2011. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux->

- th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillissement-42373210/vieillissement-chimique-des-polymeres-am3151/.
- . 2011b. “Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation.” Text. Ref: TIP100WEB - “Plastiques et composites.” July 10, 2011. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/vieillissement-chimique-des-polymeres-am3152/>.
- . 2012. “Vieillissement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation.” Text. Ref: TIP100WEB - “Plastiques et composites.” October 10, 2012. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/vieillissement-chimique-des-polymeres-am3153/>.
- Rillig, Matthias C. 2012. “Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil?” *Environmental Science & Technology* 46 (12): 6453–54. <https://doi.org/10.1021/es302011r>.
- Rillig, Matthias C., Rosolino Ingrassia, and Anderson A. de Souza Machado. 2017. “Microplastic Incorporation into Soil in Agroecosystems.” *Frontiers in Plant Science* 8. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01805>.
- Riquet, Anne-Marie. 2013. “Les substances préoccupantes provenant des matériaux au contact des aliments,” 9.
- Rochman, Chelsea M., Brian T. Hentschel, and Swee J. Teh. 2014. “Long-Term Sorption of Metals Is Similar among Plastic Types: Implications for Plastic Debris in Aquatic Environments.” *PLOS ONE* 9 (1): e85433. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0085433>.
- Rochman, Chelsea M., Eunha Hoh, Brian T. Hentschel, and Shawn Kaye. 2013a. “Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris.” *Environmental Science & Technology* 47 (3): 1646–54. <https://doi.org/10.1021/es303700s>.
- . 2013b. “Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris.” *Environmental Science & Technology* 47 (3): 1646–54. <https://doi.org/10.1021/es303700s>.
- Rochman, Chelsea M., Akbar Tahir, Susan L. Williams, Dolores V. Baxa, Rosalyn Lam, Jeffrey T. Miller, Foo-Ching Teh, Shinta Werorilangi, and Swee J. Teh. 2015. “Anthropogenic Debris in Seafood: Plastic Debris and Fibers from Textiles in Fish and Bivalves Sold for Human Consumption.” *Scientific Reports* 5 (1): 14340. <https://doi.org/10.1038/srep14340>.
- Rogers, Julie, A. B. Dowsett, P. J. Dennis, J. V. Lee, and C. W. Keevil. 1994. “Influence of Plumbing Materials on Biofilm Formation and Growth of *Legionella Pneumophila* in Potable Water Systems.” *Applied and Environmental Microbiology* 60 (6): 1842–51.
- Rossi, Mark S., and Ann Blake. 2014. “The Plastics Scorecard - Evaluating the Chemical Footprint of Plastics - Version 1.0.” July 1, 2014. https://www.bizngo.org/images/ee_images/uploads/plastics/plastics_scorecard_2015_2_25e.pdf.
- Roy, John, and Joe Binkley. 2002. “Identification of Polymer Additives Using a Combination of GC–MS and LC–MS,” 1.
- Rummel, Christoph D., Annika Jahnke, Elena Gorokhova, Dana Kühnel, and Mechthild Schmitt-Jansen. 2017. “Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment.” *Environmental Science & Technology Letters* 4 (7): 258–67. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00164>.
- Ryan, Peter G. 2013. “A Simple Technique for Counting Marine Debris at Sea Reveals Steep Litter Gradients between the Straits of Malacca and the Bay of Bengal.” *Marine Pollution Bulletin* 69 (1): 128–36. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.016>.

- . 2015. “A Brief History of Marine Litter Research.” In *Marine Anthropogenic Litter*, edited by Melanie Bergmann, Lars Gutow, and Michael Klages, 1–25. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_1.
- Ryan, Peter G., Charles J. Moore, Jan A. van Franeker, and Coleen L. Moloney. 2009. “Monitoring the Abundance of Plastic Debris in the Marine Environment.” *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 1999–2012. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0207>.
- Ryberg, Morten W., Michael Z. Hauschild, Feng Wang, Sandra Averous-Monnery, and Alexis Laurent. 2019. “Global Environmental Losses of Plastics across Their Value Chains.” *Resources, Conservation and Recycling* 151 (December): 104459. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104459>.
- Sá, Luís Carlos de, Miguel Oliveira, Francisca Ribeiro, Thiago Lopes Rocha, and Martyn Norman Futter. 2018. “Studies of the Effects of Microplastics on Aquatic Organisms: What Do We Know and Where Should We Focus Our Efforts in the Future?” *Science of The Total Environment* 645 (December): 1029–39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.207>.
- Saling, Peter, Lora Gyuzeleva, Klaus Wittstock, Victoria Wessolowski, and Rainer Griesshammer. 2020. “Life Cycle Impact Assessment of Microplastics as One Component of Marine Plastic Debris.” *The International Journal of Life Cycle Assessment* 25 (10): 2008–26. <https://doi.org/10.1007/s11367-020-01802-z>.
- SAM, European Commission’s Scientific Advice Mechanism. 2019. “Environmental and Health Impacts of Microplastic Pollution – from Scientific Evidence to Policy Advice Workshop Report An Expert Workshop of the Group of Chief Scientific Advisors of the European Commission’s Scientific Advice Mechanism (SAM) Organised by the SAM Unit.” 2019. https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/microplastic-sam_workshop-012019.pdf.
- Scanes, Elliot, Heather Wood, and Pauline Ross. 2019. “Microplastics Detected in Haemolymph of the Sydney Rock Oyster *Saccostrea Glomerata*.” *Marine Pollution Bulletin* 149 (December): 110537. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110537>.
- Scheurer, Michael, and Moritz Bigalke. 2018. “Microplastics in Swiss Floodplain Soils.” *Environmental Science & Technology* 52 (6): 3591–98. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06003>.
- Schiavoni, S., F. D’Alessandro, F. Bianchi, and F. Asdrubali. 2016. “Insulation Materials for the Building Sector: A Review and Comparative Analysis.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62 (September): 988–1011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.045>.
- Schlienger, Jean-Louis. 2018. *Nutrition clinique pratique - Chez l’adulte, l’enfant et la personne âgée - 3 edition*. Elsevier Masson. <https://www.elsevier.com/fr-fr/connect/medecine/besoins-nutritionnels-et-apports-conseilles.-lequilibre-alimentaire>.
- Schmidt, Christian, Tobias Krauth, and Stephan Wagner. 2017. “Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea.” *Environmental Science & Technology* 51 (21): 12246–53. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>.
- Seabird. n.d. “Bioplastiques Recherche Développement Production.” Accessed June 16, 2020. <https://www.seabird.fr/scripts/files/5d42be4c05f043.59236063/seabird-sea156---coupelles-ostreicoles.pdf>.
- Seville, Erik van, Matthew H. England, and Gary Froyland. 2012. “Origin, Dynamics and Evolution of Ocean Garbage Patches from Observed Surface Drifters.” *Environmental Research Letters* 7 (4): 044040. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/7/4/044040>.
- Seville, Erik van, Chris Wilcox, Laurent Lebreton, Nikolai Maximenko, Britta Denise Hardesty, Jan A. van Franeker, Marcus Eriksen, David Siegel, Francois Galgani, and

- Kara Lavender Law. 2015. "A Global Inventory of Small Floating Plastic Debris." *Environmental Research Letters* 10 (12): 124006. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>.
- Sénat. 2020. "Rapport Au Nom de l'Office Parlementaire d'évaluation Des Choix Scientifiques et Technologiques - Pollution Plastique: Une Bombe à Retardement?" <https://www.senat.fr/rap/r20-217/r20-2171.pdf>.
- Shah, Aamer Ali, Fariha Hasan, Abdul Hameed, and Safia Ahmed. 2008. "Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review." *Biotechnology Advances* 26 (3): 246–65. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>.
- Shah, Rhythm R., Taylor W. Linville, Andrew D. Whynot, and Christopher S. Brazel. 2016. "Evaluating the Toxicity of BDtBPP on CHO-K1 Cells for Testing of Single-Use Bioprocessing Systems Considering Media Selection, Cell Culture Volume, Mixing, and Exposure Duration." *Biotechnology Progress* 32 (5): 1318–23. <https://doi.org/10.1002/btpr.2322>.
- Sheavly, Seba B. 2005. "Marine Debris -an Overview of a Critical Issue for Our Oceans." In . United Nations.
- Sherry, Jesse, and Jennifer Koester. 2020. "Life Cycle Assessment of Aquaculture Stewardship Council Certified Atlantic Salmon (*Salmo Salar*)." *Sustainability* 12 (15): 6079. <https://doi.org/10.3390/su12156079>.
- Shim, W.J, Y.K. Song, S.H. Hong, M. Jang, and G.M. Han. 2014. "Producing Fragmented Microand Nano-Sized Expanded Polystyrene Particles with an Accelerated Mechanical Abrasion Experiment." In *SETAC Annual Meeting, Basel, Switzerland*.
- Silano, Vittorio, José Manuel Barat Baviera, Claudia Bolognesi, Andrew Chesson, Pier Sandro Cocconcelli, Riccardo Crebelli, David Michael Gott, et al. 2019. "Update of the Risk Assessment of Di-Butylphthalate (DBP), Butyl-Benzyl-Phthalate (BBP), Bis(2-Ethylhexyl)Phthalate (DEHP), Di-Isononylphthalate (DINP) and Di-Isodecylphthalate (DIDP) for Use in Food Contact Materials." *EFSA Journal* 17 (12): e05838. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5838>.
- Silano, Vittorio, Josè Manuel Barat Baviera, Claudia Bolognesi, Andrew Chesson, Pier Sandro Cocconcelli, Riccardo Crebelli, David Michael Gott, et al. 2020. "Review and Priority Setting for Substances That Are Listed without a Specific Migration Limit in Table 1 of Annex 1 of Regulation 10/2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food." *EFSA Journal* 18 (6): e06124. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6124>.
- Skjevra, Ingun, Anne Due, Karl Olav Gjerstad, and Hallgeir Herikstad. 2003. "Volatile Organic Components Migrating from Plastic Pipes (HDPE, PEX and PVC) into Drinking Water." *Water Research* 37 (8): 1912–20. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00576-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00576-6).
- Smith, Madeleine, David C. Love, Chelsea M. Rochman, and Roni A. Neff. 2018. "Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health." *Current Environmental Health Reports* 5 (3): 375–86. <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>.
- Sohlenius, G. 1992. "Concurrent Engineering." In *CIRP Annals*, 41/2:645–55.
- soixanteseize. 2020. "Fondation Tara Océan." Fondation Tara Océan. 2020. <https://oceans.taraexpeditions.org/>.
- Soletchnik, Patrick, Jean Prou, Maurice Heral, and Laurent Barille. 1991. "Influence de la charge particulaire sur la filtration d'une population d'huître *Crassostrea gigas* dans le bassin estuarien de Marennes-Oléron (France) : analyse de deux cycles de marée." In , 6.

- Soletchnik, Patrick, Daniel Razet, Philippe Geairon, Nicole Faury, and Philippe Goulletquer. 1997. "Écophysiologie de la maturation sexuelle et de la ponte de l'huître creuse *Crassostrea gigas*: réponses métaboliques (respiration) et alimentaires (filtration, absorption) en fonction des différents stades de maturation." *Aquatic Living Resources* 10 (3): 177–85. <https://doi.org/10.1051/alr:1997019>.
- Sonnemann, Guido, and Sonia Valdivia. 2017. "Medellin Declaration on Marine Litter in Life Cycle Assessment and Management." *The International Journal of Life Cycle Assessment* 22 (10): 1637–39. <https://doi.org/10.1007/s11367-017-1382-z>.
- Souza Machado, Anderson Abel de, Werner Kloas, Christiane Zarfl, Stefan Hempel, and Matthias C. Rillig. 2018. "Microplastics as an Emerging Threat to Terrestrial Ecosystems." *Global Change Biology* 24 (4): 1405–16. <https://doi.org/10.1111/gcb.14020>.
- SRP. 2020. "Données Statistiques Année 2020 - Tableau N°2 Production « Tonnage Régénérés En France » - Syndicat National Des Régénérateurs de Matières Plastiques." <http://www.srp-recyclage-plastiques.org/images/2021/statistiques-srp-2020-tableau-2-production-mpr.pdf>.
- Steinglass, R., D. Boyd, M. Grabowsky, A. G. Laghari, M. A. Khan, A. Qavi, and P. Evans. 1995. "Safety, Effectiveness and Ease of Use of a Non-Reusable Syringe in a Developing Country Immunization Programme." *Bulletin of the World Health Organization* 73 (1): 57–63.
- Stenmarck, Åsa, Elin L. Belleza, Anna Fråne, Niels Busch, Åge Larsen, and Margareta Wahlström. 2017. *Hazardous Substances in Plastics*. 2017:505. TemaNord. Copenhagen: Nordic Council of Ministers. <https://doi.org/10.6027/TN2017-505>.
- Suhrhoff, Tim Jesper, and Barbara M. Scholz-Böttcher. 2016. "Qualitative Impact of Salinity, UV Radiation and Turbulence on Leaching of Organic Plastic Additives from Four Common Plastics — A Lab Experiment." *Marine Pollution Bulletin* 102 (1): 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.054>.
- Sun, Xuemei, Bijuan Chen, Bin Xia, Qiufen Li, Lin Zhu, Xinguo Zhao, Yaping Gao, and Keming Qu. 2020. "Impact of Mariculture-Derived Microplastics on Bacterial Biofilm Formation and Their Potential Threat to Mariculture: A Case in Situ Study on the Sungo Bay, China." *Environmental Pollution* 262 (July): 114336. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114336>.
- Taltec, Kevin. 2020. "Impacts des nanoplastiques et microplastiques sur les premiers stades de vie (gamètes, embryons, larves) de l'huître creuse *Crassostrea gigas*."
- Taltec, Kevin, Arnaud Huvet, Carole Di Poi, Carmen González-Fernández, Christophe Lambert, Bruno Petton, Nelly Le Goïc, Mathieu Berchel, Philippe Soudant, and Ika Paul-Pont. 2018. "Nanoplastics Impaired Oyster Free Living Stages, Gametes and Embryos." *Environmental Pollution* 242 (November): 1226–35. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.020>.
- Tan, J., and J. P. Obbard. 2011. "Singapore: Exposure to Persistent Organic Pollutants and Human Health Risks." In *Encyclopedia of Environmental Health*, edited by J. O. Nriagu, 74–82. Burlington: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00631-0>.
- Tanasa, Fulga, and Madalina Zanoaga. 2013. "FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITES AS STRUCTURAL MATERIALS FOR AERONAUTICS," 10.
- Taylor, G. T., D. Zheng, M. Lee, P. J. Troy, G. Gyananath, and S. K. Sharma. 1997. "Influence of Surface Properties on Accumulation of Conditioning Films and Marine Bacteria on Substrata Exposed to Oligotrophic Waters." *Biofouling* 11 (1): 31–57. <https://doi.org/10.1080/08927019709378319>.

- Teng, Jia, Jianmin Zhao, Xiaopeng Zhu, Encui Shan, Chen Zhang, Wenjing Zhang, and Qing Wang. 2021. "Toxic Effects of Exposure to Microplastics with Environmentally Relevant Shapes and Concentrations: Accumulation, Energy Metabolism and Tissue Damage in Oyster *Crassostrea Gigas*." *Environmental Pollution* 269 (January): 116169. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116169>.
- Teuten, Emma L., Steve J. Rowland, Tamara S. Galloway, and Richard C. Thomson. 2007. "Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants | Environmental Science & Technology." *Environmental Science & Technology* 41 (22): 7759–64.
- Teuten, Emma L., Jovita M. Saquing, Detlef R. U. Knappe, Morton A. Barlaz, Susanne Jonsson, Annika Björn, Steven J. Rowland, et al. 2009. "Transport and Release of Chemicals from Plastics to the Environment and to Wildlife." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 2027–45. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>.
- The SeaCleaners. 2020. "Accueil." The SeaCleaners. 2020. <https://www.theseacleaners.org/>.
- Thomas, Maes, Barry Jon, Stenton Craig, Roberts Edward, Hicks Ruth, Bignell John, Vethaak A. Dick, Leslie A. Heather, and Sanders Matthew. 2020. "The World Is Your Oyster: Low-Dose, Long-Term Microplastic Exposure of Juvenile Oysters." *Heliyon* 6 (1): e03103. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03103>.
- Thuresson, Kaj, Åke Bergman, Klaus Rothenbacher, Thomas Herrmann, Sverker Sjölin, Lars Hagmar, Olaf Pöpke, and Kristina Jakobsson. 2006. "Polybrominated Diphenyl Ether Exposure to Electronics Recycling Workers – a Follow up Study." *Chemosphere* 64 (11): 1855–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.055>.
- Tolinski, Michael. 2015. *Additives for Polyolefins*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02507-5>.
- Tremblay, Yannick D.N., Skander Hathroubi, and Mario Jacques. 2014. "Les Biofilms Bactériens : Leur Importance En Santé Animale et En Santé Publique." *Canadian Journal of Veterinary Research* 78 (2): 110–16.
- Ullsten, Sara, Eva Lindskog, Eva Blanck, Shujian Yi, Pokon Ganguli, Jeffrey Carter, and Hernan Parma. 2015. "Implementation of Raw Material Control Strategies in the Manufacture of Single-Use Bioprocessing Containers." *BioPharm International* 28 (1): 22–29.
- UNEP. 2016. "Marine Plastic Debris and Microplastics – Global Lessons and Research to Inspire Action and Guide Policy Change. United Nations Environment Programme, Nairobi." http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/7720/-Marine_plastic_debris_and_microplastics_Global_lessons_and_research_to_inspire_action_and_guide_policy_change-2016Marine_Plastic_Debris_and_Micropla.pdf?sequence=3&isAllowed=y.
- USDA. 2018. "FoodData Central - U.S. Department of Agriculture." December 31, 2018. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/1099132/nutrients>.
- USEtox®. 2021. "Welcome to USEtox® | USEtox®." 2021. <https://usetox.org/>.
- Van Cauwenberghe, Lisbeth, Lisa Devriese, François Galgani, Johan Robbens, and Colin R. Janssen. 2015. "Microplastics in Sediments: A Review of Techniques, Occurrence and Effects." *Marine Environmental Research*, Particles in the Oceans: Implication for a safe marine environment, 111 (October): 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.007>.
- Van Cauwenberghe, Lisbeth, and Colin R. Janssen. 2014. "Microplastics in Bivalves Cultured for Human Consumption." *Environmental Pollution* 193 (October): 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.010>.
- Venier, Marta, William A. Stubbings, Jiehong Guo, Kevin Romanak, Linh V Nguyen, Liisa Jantunen, Lisa Melymuk, Victoria Arrandale, Miriam L. Diamond, and Ronald A. Hites.

2018. "Tri(2,4-Di-*t*-butylphenyl) Phosphate: A Previously Unrecognized, Abundant, Ubiquitous Pollutant in the Built and Natural Environment." *Environmental Science & Technology* 52 (22): 12997–3. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02939>.
- Vera, Paula, Elena Canellas, Gitte Barknowitz, Jeff Goshawk, and Cristina Nerín. 2019. "Ion-Mobility Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry: A Novel Technique Applied to Migration of Nonintentionally Added Substances from Polyethylene Films Intended for Use as Food Packaging." *Analytical Chemistry* 91 (20): 12741–51. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02238>.
- Vera, Paula, Elena Canellas, and Cristina Nerín. 2018. "Identification of Non Volatile Migrant Compounds and NIAS in Polypropylene Films Used as Food Packaging Characterized by UPLC-MS/QTOF." *Talanta* 188 (October): 750–62. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.022>.
- Verma, Rinku, K. S. Vinoda, M. Papireddy, and A. N. S. Gowda. 2016. "Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review." *Procedia Environmental Sciences, Waste Management for Resource Utilisation*, 35 (January): 701–8. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.069>.
- Vermeire, T., M. Rikken, L. Attias, P. Boccardi, G. Boeije, D. Brooke, J. de Bruijn, et al. 2005. "European Union System for the Evaluation of Substances: The Second Version." *Chemosphere* 59 (4): 473–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.062>.
- Vethaak, A. Dick, and Heather A. Leslie. 2016. "Plastic Debris Is a Human Health Issue." *Environmental Science & Technology* 50 (13): 6825–26. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02569>.
- VIDAL. n.d. "Les recommandations nutritionnelles de 18 à 75 ans." VIDAL. Accessed August 23, 2021. <https://www.vidal.fr/sante/nutrition/equilibre-alimentaire-adulte/recommandations-nutritionnelles-adulte.html>.
- Vroom, Renske J. E., Albert A. Koelmans, Ellen Besseling, and Claudia Halsband. 2017. "Aging of Microplastics Promotes Their Ingestion by Marine Zooplankton." *Environmental Pollution* 231 (December): 987–96. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.088>.
- Waite, Heidi R., Melinda J. Donnelly, and Linda J. Walters. 2018. "Quantity and Types of Microplastics in the Organic Tissues of the Eastern Oyster *Crassostrea Virginica* and Atlantic Mud Crab *Panopeus Herbstii* from a Florida Estuary." *Marine Pollution Bulletin* 129 (1): 179–85. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.026>.
- Wang, Jundong, Zhi Tan, Jinping Peng, Qiongquan Qiu, and Meimin Li. 2016. "The Behaviors of Microplastics in the Marine Environment." *Marine Environmental Research* 113 (February): 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014>.
- Ward, J. Evan, Shiye Zhao, Bridget Holohan, Kayla M. Mladinich, Tyler W. Griffin, Jennifer Wozniak, and Sandra E. Shumway. 2019. "Selective Ingestion and Egestion of Plastic Particles by the Blue Mussel (*Mytilus Edulis*) and Eastern Oyster (*Crassostrea Virginica*): Implications for Using Bivalves as Bioindicators of Microplastic Pollution." *Environmental Science & Technology*, July. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02073>.
- Wen, Gang, Stefan Kötzsch, Marius Vital, Thomas Egli, and Jun Ma. 2015. "BioMig—A Method to Evaluate the Potential Release of Compounds from and the Formation of Biofilms on Polymeric Materials in Contact with Drinking Water." *Environmental Science & Technology* 49 (19): 11659–69. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02539>.
- Williams, Antony J., Christopher M. Grulke, Jeff Edwards, Andrew D. McEachran, Kamel Mansouri, Nancy C. Baker, Grace Patlewicz, et al. 2017. "The CompTox Chemistry Dashboard: A Community Data Resource for Environmental Chemistry." *Journal of Cheminformatics* 9 (1): 61. <https://doi.org/10.1186/s13321-017-0247-6>.
- Wong, Chee. 2010. "A Study of Plastic Recycling Supply Chain," 68.

- Wong, Johnny Kee Hong, Kek Kin Lee, Kuok Ho Daniel Tang, and Pow-Seng Yap. 2020. "Microplastics in the Freshwater and Terrestrial Environments: Prevalence, Fates, Impacts and Sustainable Solutions." *Science of The Total Environment* 719 (June): 137512. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137512>.
- Woods, John S., Gorm Rødder, and Francesca Verones. 2019. "An Effect Factor Approach for Quantifying the Entanglement Impact on Marine Species of Macroplastic Debris within Life Cycle Impact Assessment." *Ecological Indicators* 99 (April): 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.12.018>.
- Woods, John S., Karin Veltman, Mark A. J. Huijbregts, Francesca Verones, and Edgar G. Hertwich. 2016. "Towards a Meaningful Assessment of Marine Ecological Impacts in Life Cycle Assessment (LCA)." *Environment International* 89–90 (April): 48–61. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.033>.
- World Economic Forum and Ellen MacArthur Foundation. 2017. "The New Plastics Economy – Catalysing Action." 2017. <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>.
- World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, and McKinsey & Company. 2016. "The New Plastics Economy - Rethinking the Future of Plastics." 2016. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>.
- Wright, Stephanie L., and Frank J. Kelly. 2017. "Plastic and Human Health: A Micro Issue?" *Environmental Science & Technology* 51 (12): 6634–47. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00423>.
- Wright, Stephanie L., Darren Rowe, Richard C. Thompson, and Tamara S. Galloway. 2013. "Microplastic Ingestion Decreases Energy Reserves in Marine Worms." *Current Biology* 23 (23): R1031–33. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.10.068>.
- Wright, Stephanie L., Richard C. Thompson, and Tamara S. Galloway. 2013. "The Physical Impacts of Microplastics on Marine Organisms: A Review." *Environmental Pollution* 178 (July): 483–92. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>.
- Wu, Yan, Gillian Z. Miller, Jeff Gearhart, Kevin Romanak, Viorica Lopez-Avila, and Marta Venier. 2019. "Children's Car Seats Contain Legacy and Novel Flame Retardants." *Environmental Science & Technology Letters* 6 (1): 14–20. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00568>.
- WWF, and Dalberg Advisors. 2019. *Pollution Plastique : À Qui La Faute ?* WWF-Fonds mondial pour la nature.
- wwz.ifremer.fr. 2020. "Des chercheurs démontrent l'impact des nanoplastiques sur la reproduction des huîtres creuses." Ifremer. August 28, 2020. <https://wwz.ifremer.fr/Actualites-et-Agenda/Toutes-les-actualites/Des-chercheurs-demonstrent-l-impact-des-nanoplastiques-sur-la-reproduction-des-huitres-creuses>.
- Yan, Yan, Chang-Ying Hu, Zhi-Wei Wang, and Zi-Wei Jiang. 2018. "Degradation of Irgafos 168 and Migration of Its Degradation Products from PP-R Composite Films." *Packaging Technology and Science* 31 (10): 679–88. <https://doi.org/10.1002/pts.2405>.
- Yang, Yueping, Changying Hu, Huaining Zhong, Xi Chen, Rujia Chen, and Kit L. Yam. 2016. "Effects of Ultraviolet (UV) on Degradation of Irgafos 168 and Migration of Its Degradation Products from Polypropylene Films." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64 (41): 7866–73. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03018>.
- Ye, Song, and Anthony L Andrady. 1991. "Fouling of Floating Plastic Debris under Biscayne Bay Exposure Conditions." *Marine Pollution Bulletin* 22 (12): 608–13. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(91\)90249-R](https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90249-R).
- Zelm, Rosalie van, Mark A. J. Huijbregts, and Dik van de Meent. 2009. "USES-LCA 2.0—a Global Nested Multi-Media Fate, Exposure, and Effects Model." *The International*

- Journal of Life Cycle Assessment* 14 (3): 282–84. <https://doi.org/10.1007/s11367-009-0066-8>.
- Zettler, Erik R., Tracy J. Mincer, and Linda A. Amaral-Zettler. 2013. “Life in the ‘Plastisphere’: Microbial Communities on Plastic Marine Debris.” *Environmental Science & Technology* 47 (13): 7137–46. <https://doi.org/10.1021/es401288x>.
- Zhang, Yulan, Shichang Kang, Steve Allen, Deonie Allen, Tanguang Gao, and Mika Sillanpää. 2020. “Atmospheric Microplastics: A Review on Current Status and Perspectives.” *Earth-Science Reviews* 203 (April): 103118. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118>.
- Zhao, Fuqiang, Ping Wang, Rima D. Lucardi, Zushang Su, and Shiyong Li. 2020. “Natural Sources and Bioactivities of 2,4-Di-Tert-Butylphenol and Its Analogs.” *Toxins* 12 (1). <https://doi.org/10.3390/toxins12010035>.
- Ziajahromi, Shima, Anupama Kumar, Peta A. Neale, and Frederic D. L. Leusch. 2017. “Impact of Microplastic Beads and Fibers on Waterflea (*Ceriodaphnia Dubia*) Survival, Growth, and Reproduction: Implications of Single and Mixture Exposures.” *Environmental Science & Technology* 51 (22): 13397–406. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03574>.
- Zimmermann, Lisa, Georg Dierkes, Thomas A. Ternes, Carolin Völker, and Martin Wagner. 2019. “Benchmarking the in Vitro Toxicity and Chemical Composition of Plastic Consumer Products.” *Environmental Science & Technology*, September. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02293>.
- Zimmermann, Lisa, Andrea Dombrowski, Carolin Völker, and Martin Wagner. 2020. “Are Bioplastics and Plant-Based Materials Safer than Conventional Plastics? In Vitro Toxicity and Chemical Composition.” *Environment International* 145 (December): 106066. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106066>.
- Zimmermann, Lisa, Sarah Göttlich, Jörg Oehlmann, Martin Wagner, and Carolin Völker. 2020. “What Are the Drivers of Microplastic Toxicity? Comparing the Toxicity of Plastic Chemicals and Particles to *Daphnia Magna*.” *Environmental Pollution* 267 (December): 115392. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115392>.

Annexes

Annexe 1 : Enjeux environnementaux et sanitaires des polymères

* Principaux matériaux polymères et composés auxiliaires

| | | |
|--------------------------------------|--|--|
| Polymères de grande diffusion | <ul style="list-style-type: none"> * Polyoléfines : Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP) * Polychlorure de vinyle (PVC) * Polymères styréniques : Polystyrène (PS), Copolymères polystyrène, butadiène, acrylonitrile (ABS) | <ul style="list-style-type: none"> * Poly(méthacrylate de méthyle) et copolymères de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) * Polyuréthanes (PUR) * Résines thermodurcissables : Polyesters insaturés, Phénoplastes (PF), aminoplastes, Polyépoxydes (époxy) |
| | <ul style="list-style-type: none"> * Polyamides (PA) * Polyacétals (POM) * Polycarbonates (PC) * Polyesters thermoplastiques : Polyéthylène téréphtalate (PET), Polybutylène téréphtalate (PBT) * Polyphénylène oxyde modifié (mPPE) * Polysulfones (PS) | <ul style="list-style-type: none"> * Polysulfones de phénylène (PPS) * Polythercétones (PEEK, PEK...) * Polyéthérimides (PEI) * Polyimides (PI) * Polymideimides (PAI) * Polybismaléide (PBMI) * Polymères fluorés (PTFE) * Alliages de polymères * Polymères et fibrilles : composites |
| Autres matériaux polymères | <ul style="list-style-type: none"> * Colles et adhésifs * Caoutchouc naturel et élastomères * Polymères alvéolaires | |

Tableau 25 : Principaux matériaux polymères, d'après (Carrega and coll. 2007)

| | Fonction | % massique | Exemples |
|------------------------------|---|--------------|---|
| Plastifiants | Modification des propriétés plastiques et élastiques des polymères. | 10-70 | Plastifiants primaires : phtalates, adipates et sebaçates, huiles époxydées, plastifiants polyesters, phosphates, glycols et dérivés. Plastifiants secondaires : esters d'acides gras, dérivés organiques chlorés, dérivés de l'acide toluène sulfonique |
| Charges et renforts | Modification des propriétés mécaniques, électriques, thermiques et physiques, voire diminution du coût de la matière. | 15-50 | Substances organiques ou minérales : carbonate de calcium, talc, fibres de verre, de carbone ou d'origine végétale, ... |
| Colorants et pigments | Coloration translucide (colorants) ou opaque (pigments) du matériau dans la masse | 0,1-5 | Colorants solubles: mono ou diazoïques portant des groupements OH ou NH ₂ , Pigments insolubles : minéraux (oxydes de sels métalliques) et organiques. |
| Durcisseurs | Transformation des poudres et résines en polymères thermo rigides par réticulation. | 0,1-2 | Anhydrides d'acides et amines |
| Adjuvants | | | |
| - Ignifugeants | Inhibition des réactions en chaîne de la combustion | 0,7-3 (25 ?) | Molécules chlorées ou bromées lourdes |
| - Stabilisants thermiques | Protection contre les dégradations thermiques lors de la mise en œuvre des matériaux | 0,25-3 | Sels métalliques d'acides gras et d'autres acides organiques Composés organométalliques Dérivés époxydés |
| - Antioxydants | Protection contre l'oxydation des polymères | 0,05-3 | Amines aromatiques, phénols, phosphites organiques |
| - Absorbent d'UV | Protection contre la photo-oxydation des polymères | 0,05-3 | Benzophénone, benzotriazoles substitués, noir de carbone, dioxyde de titane, oxyde de zinc, complexes du nickel |
| - Lubrifiants | Réduction de l'adhésion du matériau au métal lors de sa mise en œuvre | 0,1-3 | Stéarates métalliques, stéaramides, esters d'acides gras, cires d'hydrocarbures |
| - Antistatiques | Diminution de l'accumulation de charges électriques par les matériaux | 0,1-1 | Amines, sels d'ammonium quaternaire, phosphates organiques. |
| - Biocides | Prévention du développement de micro-organismes | 0,001-1 | Composés du cuivre ou du mercure, , triclosan |

Tableau 26 : Composants auxiliaires communément ajoutés aux matrices polymères, d'après (Hahladakis et al. 2018), (Farhi, Morel, and Chéron 2006), (Carrega and coll. 2007)

Table 1
List of the most commonly produced polymers and their associated plastic additives. Adapted from Hansen et al. (2013).

| Polymer | Consumption in the EU27 (in million tons) in 2015 ^a | Additive types | Amount in polymers (% w/w) | Hazardous substances ^b |
|---------|--|---|----------------------------|---|
| PP | 9 | Antioxidant Flame retardant (cable insulation and electronic applications) | 0.05–3 12–18 | Bisphenol A; Octylphenol; Nonylphenol Brominated flame retardant; Boric acid; Tris(2-chloroethyl)phosphate |
| HDPE | 8 | Antioxidant Flame retardant (cable insulation application) | 0.05–3 12–18 | Bisphenol A; Octylphenol; Nonylphenol Brominated flame retardant; Boric acid; Tris(2-chloroethyl)phosphate |
| LDPE | 6 | Antioxidant Flame retardant (cable insulation application) | 0.05–3 12–18 | Bisphenol A; Octylphenol; Nonylphenol Brominated flame retardant; Boric acid; Tris(2-chloroethyl)phosphate |
| PVC | 5 | Plasticizer Stabilizer | 10–70 0.5–3 | Phthalate Bisphenol A; Nonylphenol |
| PUR | 3.5 | Flame retardant | 12–18 | Brominated flame retardant; Boric acid; Tris(2-chloroethyl)phosphate |

^a According to PlasticsEurope (2016); PP: Polypropylene; HDPE: High Density Polyethylene; LDPE: Low Density Polyethylene; PVC: Polyvinyl Chloride; PUR: Polyurethane.

^b Hazardous substances refer to chemicals that pose a risk to the environment and to human health as defined by the REACH regulation in the European Union according to the European Chemical Agency (2017).

Tableau 27 : Liste des principaux polymères associés à leurs additifs. Source : (Hermabessiere et al. 2017)

✕ Motifs de l'inclusion dans la liste des SVHC

Motifs de l'inclusion

| English | French |
|--|--|
| Carcinogenic (Article 57a) | Substances cancérogènes [article 57, point a)] |
| Mutagenic (Article 57b) | Substances mutagènes [article 57, point b)] |
| Toxic for reproduction (Article 57c) | Substances toxiques pour la reproduction [article 57, point c)] |
| PBT (Article 57d) | Substances persistantes, bioaccumulables et toxiques [article 57, point d)] |
| vPvB (Article 57e) | Substances très persistantes et très bioaccumulables [article 57, point e)] |
| Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - environment) | Propriétés perturbant le système endocrinien [article 57, point f) - environnement] |
| Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - human health) | Propriétés perturbant le système endocrinien [article 57, point f) - santé humaine] |
| Respiratory sensitising properties (Article 57(f) - human health) | Propriétés de sensibilisation respiratoire [article 57, point f) - santé humaine] |
| Specific target organ toxicity after repeated exposure (Article 57(f) - human health) | Spécifiquement toxique pour un organe cible à doses répétées [article 57, point f) - santé humaine] |
| Equivalent level of concern having probable serious effects to human health (and/or) the environment (Article 57f) | Niveau de préoccupation équivalent quant aux effets graves probables sur la santé humaine (et/ou) l'environnement [article 57, point f)] |

Tableau 28 : Motifs de l'inclusion dans la liste des substances extrêmement préoccupantes candidates en vue d'une autorisation,(ECHA n.d.)

✕ Freins et pistes d'amélioration au développement du recyclage des déchets plastiques

Table 6.1. Mapping of barriers and potential interventions for recycled plastics

| No. | Barrier | Intervention | | | | |
|--------------------|--|---|---|--|---|--|
| | | Regulatory | Economic instrument | Technology | Data and information | Voluntary |
| Economic barriers | | | | | | |
| 1 | Costs of collecting, sorting and processing waste plastics. | <ul style="list-style-type: none">Drive supply of recycled material to increase economies of scale and reduce costs by:<ul style="list-style-type: none">Setting targets for recycling.Banning plastics from landfill.Implementing extended producer responsibility regulation.Standardising waste collection systems. | <ul style="list-style-type: none">Invest in collection infrastructure to reduce operating costs (e.g. collection vehicles, shredders and balers to reduce recycling transport costs).Charge waste producers for collection and disposal of non-recyclable waste. | <ul style="list-style-type: none">Support development of more cost-effective technologies for sorting waste plastics.Develop alternative technologies that enable recyclers to process poor quality material (e.g. low value and contaminated materials). | <ul style="list-style-type: none">Raise public awareness to create demand for plastics recycling, reduce contamination, and to reduce littering and dumping.Share best practice on all aspects of the collection, sorting and reprocessing supply chain. | <ul style="list-style-type: none">Create voluntary standards for collection, sorting and reprocessing. |
| 2 | Limited resilience of the sector to market shocks. | <ul style="list-style-type: none">Drive supply to increase economies of scale and resilience by:<ul style="list-style-type: none">Setting targets for recyclingBanning plastics from landfillImplementing extended producer responsibility regulationStandardising waste collection systems. | <ul style="list-style-type: none">Use financial market mechanisms to increase the resilience of the market to fluctuations in prices (e.g. futures markets or centrally managed risk funds). | | <ul style="list-style-type: none">Improve access to data on quality, price and quantity of materials available to reduce uncertainty for investors and potential market entrants. | |
| 3 | Global markets concentrated in a small number of countries | <ul style="list-style-type: none">Implement quality standards in order to re-open trade. | <ul style="list-style-type: none">Support development of domestic reprocessing capacity to reduce reliance on global markets. | | <ul style="list-style-type: none">Develop and share market information to allow actors to expand into new markets. A more globalised market will reduce reliance on a single actor. | |
| 4 | Lack of differentiated demand for recycled plastics. | <ul style="list-style-type: none">Mandate requirement for recycled content to create demandUse public procurement policies to create demand for recycled content.Obligate monomer manufacturers to buy back recycled plastics. | <ul style="list-style-type: none">Use taxes or trading mechanisms to internalise the externalities associated with primary plastics. This will support the price of recycled plastics.Introduce tax incentives to encourage use of recycled plastics. | | <ul style="list-style-type: none">Provide information and training to designers and manufacturers to encourage use of recycled content.Provide information to consumers to encourage purchase of products using recycled content and drive demand. | <ul style="list-style-type: none">Work with supply chain to encourage use of recycled content. |
| 5 | Poor data on the plastics recycling industry. | <ul style="list-style-type: none">Introduce mandatory data reporting mechanisms for plastics recycling. | | | <ul style="list-style-type: none">Develop and share appropriate data sources to stimulate the market and encourage new entrants, including standardising terminology and developing market-enabling tools and services. | |
| Technical barriers | | | | | | |
| 1 | Collection systems for wastes not available for a substantial proportion of the global population. | | <ul style="list-style-type: none">Mobilise investment for developing collection systems in low income contexts and incorporate plastics. Note: in these contexts, working with the informal sector will be essential. | <ul style="list-style-type: none">Development of appropriate low-tech plastics reprocessing technology that is suitable for use in low-income economies. | <ul style="list-style-type: none">Share best practice on all aspects of waste collection, sorting and recycling.Raise consumer awareness to create demand for plastics recycling, reduce contamination, and to reduce littering and dumping. | |

| | | | | | |
|-------------------------------|--|--|--|---|--|
| 2 | Plastics contaminated and mixed with other materials | <ul style="list-style-type: none"> Standardise recycling collection schemes to create economies of scale and improve recycle quality. | <ul style="list-style-type: none"> Support technology innovation for sorting plastics and removing contamination or handling contaminated plastics. Support the development and demonstration of alternative technologies for mixed and/or low value plastics. | <ul style="list-style-type: none"> Share best practice on recycling collection schemes, sorting processes and recycling technologies. Raise consumer awareness to create demand for plastics recycling, reduce contamination, and to reduce littering and dumping. | <ul style="list-style-type: none"> Industry-led initiative to standardise polymers and additives. |
| 3 | Problematic additives. | <ul style="list-style-type: none"> Ban or reduce these additives in primary plastics. | <ul style="list-style-type: none"> Tax additives that cause detrimental effects on recycled plastics. Tax degradability enhancers to disincentives their use. | <ul style="list-style-type: none"> Develop alternatives to problematic additives. Develop technologies that can identify these additives so that they can be eliminated from recycled plastics. Develop purifying and stabilising technologies that can overcome the physical effects of these additives in recycled plastics. | <ul style="list-style-type: none"> Enhance supply chain awareness of problematic additives so that the impact on markets for recycled plastics is understood. Standardise the use of additives and improve the information provided. |
| 4 | Biodegradable plastics mixing with other plastics. | <ul style="list-style-type: none"> Mandate labelling for biodegradable plastics and improve associated standards | <ul style="list-style-type: none"> Develop technologies for identifying biodegradable plastics. Develop purifying and stabilising technologies that can overcome the physical effects of biodegradable plastics in waste plastics streams. | <ul style="list-style-type: none"> Provide clear labelling and information for biodegradable plastics to encourage appropriate management by consumers. | |
| 5 | Limited collection schemes and treatment technologies for thermosets. | <ul style="list-style-type: none"> Set targets (including using EPR) for recycling thermosets to drive supply. | <ul style="list-style-type: none"> Develop and demonstrate effective collection and recycling systems for thermosets. | <ul style="list-style-type: none"> Raise consumer awareness to create demand for recycling schemes for thermosets. | |
| Environmental barriers | | | | | |
| 1 | Hazardous additives. | <ul style="list-style-type: none"> Ban or reduce hazardous additives from primary plastics. | <ul style="list-style-type: none"> Develop alternatives to hazardous additives. Develop technologies for identifying or tracking hazardous additives so that they can be eliminated from recycled plastics. | <ul style="list-style-type: none"> Reduce uncertainty over the health effects of hazardous additives. | <ul style="list-style-type: none"> Industry-led phase out of hazardous additives from primary plastics. |
| 2 | Competition between recycling and energy from waste. | <ul style="list-style-type: none"> Ban plastics from energy from waste. | <ul style="list-style-type: none"> Incentivise recycling over energy from waste by introducing a tax to reflect the relative environmental burden/benefit of energy from waste and recycling (and landfill). | | |

| | | | | |
|----------------------------|---|--|--|--|
| 3 | Concerns over environmental standards for recycling in emerging markets. | <ul style="list-style-type: none"> • Regulation and enforcement to ensure consistent environmental standards. • Mandate sellers to establish and audit end-destinations for environmental standards. | <ul style="list-style-type: none"> • Encourage openness about standards and provide information on end-destinations. | <ul style="list-style-type: none"> • Industry-led initiative to ensure consistent environmental standards in global markets. |
| Regulatory barriers | | | | |
| 1 | Regulatory burden of materials classified as waste. | <ul style="list-style-type: none"> • Ensure regulation is proportionate and clarify end-of-waste standards. | | <ul style="list-style-type: none"> • Develop effective voluntary standards for recycling sector to limit need for regulation. |
| 2 | Uncontrolled dumping and burning of municipal wastes. | <ul style="list-style-type: none"> • Enforcement action to reduce illegal dumping, particularly in low and middle income countries where uncontrolled dumping is still widespread. | <ul style="list-style-type: none"> • Raise public awareness to create demand for plastics recycling, reduce contamination, and to reduce littering and dumping. | |
| 3 | Illegal trafficking in waste plastics. | <ul style="list-style-type: none"> • Enforcement action. | | <ul style="list-style-type: none"> • Industry-led initiatives to crack down on waste crime. |

Tableau 29 : Freins et pistes d'amélioration au développement du recyclage des déchets plastique, (OCDE 2018b)

✕ **Résultats de la modélisation de la dispersion dans l'environnement des sept principaux polymères utilisés en Suisse.**

| Etape du cycle de vie | Taille du polymère | Compartiment d'émission | Emission annuelle en Suisse (tonne/an) | Contribution (%) | Valeur max arrondie |
|--|---------------------------|--------------------------------|---|--------------------------|----------------------------|
| Traitements pré-consommation | Micro | Sol | 73 (+/-11) | 1,8 % | 2 % |
| Usage de films agricoles | Macro et Micro | Sol | 280 (+/-190) | 6,9 % | 8 % |
| Usage des vêtements | | | | | |
| Port | Micro | Sol | 33 (+/-40) | 0,8 % | |
| Lavage | Micro | Eau | 0,057 (+/-0,056) | 0,0 % | |
| Mauvaise gestion des emballages post-consommation | | | | | 69 % |
| Films | Macro | Sol | 460 (+/-160) | 11,4 % | |
| Sacs | Macro | Sol | 630 (+/-270) | 15,6 % | |
| Bouteilles | Macro | Sol Eau | 1130 (+/-740) | 28,0 % | |
| Autres | Macro | Sol | 580 (+/-210) | 14,4 % | |
| Traitements post-consommation | Macro Micro | Sol | 850 (+/-320) | 21,1 % | 21 % |
| Total des émissions toutes étapes confondues | | | | 4 036 tonnes/an | 100 % |

Tableau 30 : Exemples d'émissions de macro et de micro plastiques générées lors de leur cycle de vie. Données modélisées estimant la situation du territoire helvétique en 2014, d'après (Kawecki and Nowack 2019)

Annexe 2 : Economie circulaire : la réponse aux enjeux des polymères ?

✖ Boucles de circularité définies par la fondation Elle MacArthur

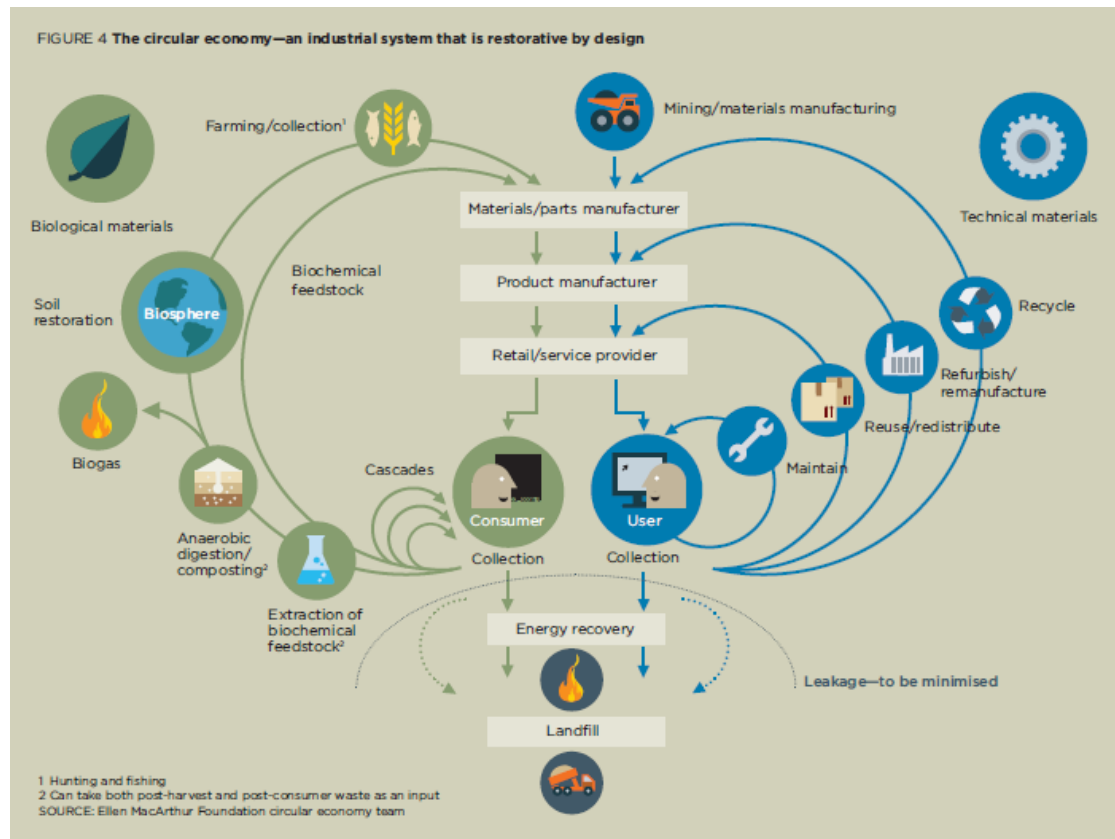


Figure 29 : Boucles de circularité. Source : (Ellen MacArthur Foundation 2013)

✖ Cadre de l'économie circulaire défini par l'ADEME

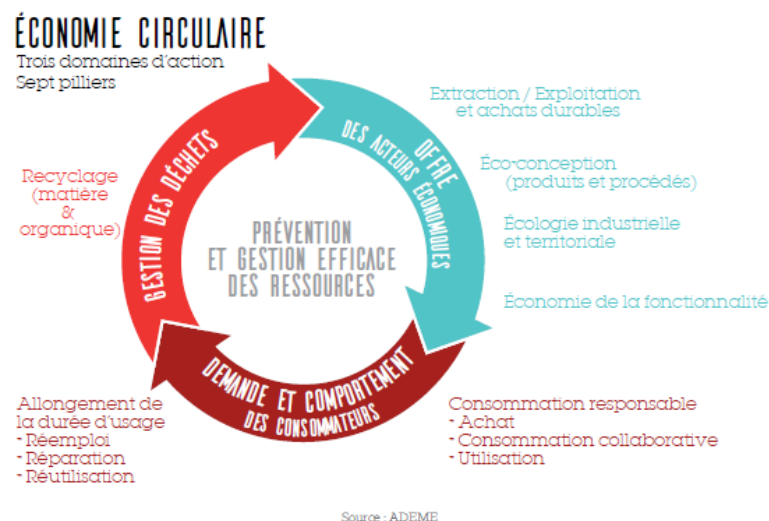


Figure 30 : Domaines d'action et piliers de l'économie circulaire. Source : (ADEME 2017)

✕ Niveaux de contamination des différents compartiments du milieu marin par les polymères

Table 1. Model results for the total particle count and weight of plastic floating in the world's oceans.

| | Size class | NP | NA | SP | SA | IO | MED | Total |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Count | 0.33–1.00 mm | 68.8 | 32.4 | 17.6 | 10.6 | 45.5 | 8.5 | 183.0 |
| | 1.01–4.75 mm | 116.0 | 53.2 | 26.9 | 16.7 | 74.9 | 14.6 | 302.0 |
| | 4.76–200 mm | 13.2 | 7.3 | 4.4 | 2.4 | 9.2 | 1.6 | 38.1 |
| | >200 mm | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 0.2 | 0.04 | 0.9 |
| | Total | 199.0 | 93.0 | 49.1 | 29.7 | 130.0 | 24.7 | 525.0 |
| Weight | 0.33–1.00 mm | 21.0 | 10.4 | 6.5 | 3.7 | 14.6 | 14.1 | 70.4 |
| | 1.01–4.75 mm | 100.0 | 42.1 | 16.9 | 11.7 | 60.1 | 53.8 | 285.0 |
| | 4.76–200 mm | 109.0 | 45.2 | 17.8 | 12.4 | 64.6 | 57.6 | 306.0 |
| | >200 mm | 734.0 | 467.0 | 169.0 | 100.0 | 452.0 | 106.0 | 2028.0 |
| | Total | 964.0 | 564.7 | 210.2 | 127.8 | 591.3 | 231.5 | 2689.4 |

Estimated total count ($n \times 10^{10}$ pieces) and weight ($g \times 10^8$ g; or $g \times 10^2$ tons) of plastic in the North Pacific (NP), North Atlantic (NA), South Pacific (SP), South Atlantic (SA), Indian Ocean (IO), Mediterranean Sea (MED), and the global ocean (Total). Estimates were calculated after correcting for vertical distribution of microplastics [27].

doi:10.1371/journal.pone.0111913.t001

Tableau 31 : Quantité et masses de microplastiques dans les océans. Source : (Eriksen et al. 2014)

✕ Mesures de la loi anti-gaspillage concernant les plastiques

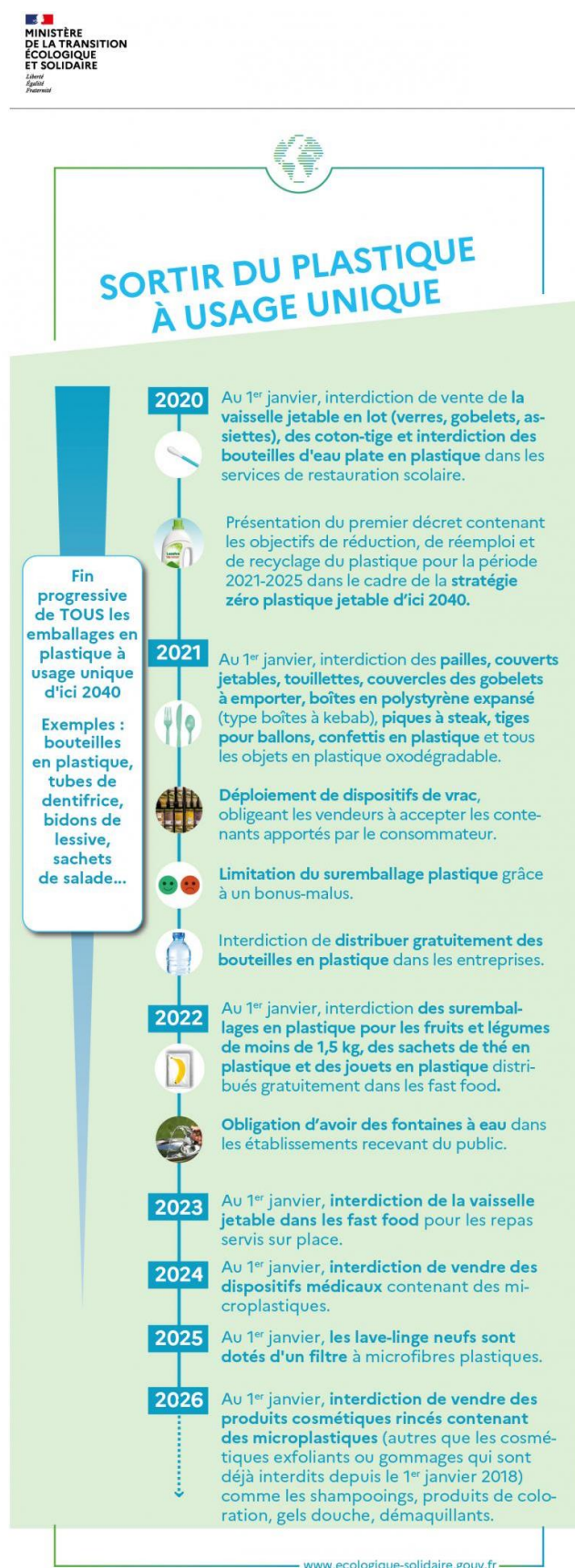


Figure 31 : Mesures de la loi anti-gaspillage concernant les plastiques. Source : (MTES 2020)

Annexe 3 : Contexte socio-économique

✖ Liste des principaux dangers réglementés

| | Catégorie d'aliment visée | Teneur maximale ou limite réglementaire | Texte de référence |
|--|---|---|-------------------------------------|
| Dangers biologiques, y compris les toxines algales | | | |
| <i>Escherichia coli</i> | Coquillages* (*au sens du règlement (CE) n° 853/ 2004, soit mollusques bivalves, tuniciers, échinodermes et gastéropodes) | Dénombrement >230 E. coli/ 100 grammes de liquide et chair intervalvaire | Règlement (CE) n° 2073/2005 modifié |
| <i>Salmonella enterica</i> | Coquillages* | Absence dans 25 grammes de coquillages | |
| Toxine PSP (toxine paralysante des coquillages) | Coquillages* | 800 µg/kg de saxitoxines | Règlement (CE) n° 853/2004 modifié |
| Toxine ASP (toxine amnésiante des coquillages) | Coquillages* | 20 mg/kg d'acide domoïque | |
| Toxines lipophiles: acide okadaïque+ dinophysistoxines+ pectenotoxines | Coquillages* | 160 µg/kg d'équivalent acide okadaïque | |
| Yessotoxines | Coquillages * | 3,75 mg/kg d'équivalent-yessotoxines | |
| Azaspiracides | Coquillages* | 160 mg/kg d'équivalent- azaspiracides | |
| Dangers chimiques | | | |
| Cadmium | Mollusques bivalves | 1,0 mg/kg poids total état frais | Règlement (CE) n° 1881/2006 modifié |
| Plomb | Mollusques bivalves | 1,5 mg/kg poids total état frais | |
| Mercur | Mollusques bivalves | 0,5 mg/kg poids total état frais | |
| PCDD-F + PCB de type dioxines | Tout invertébré aquatique | -3,5 pg TEQ/g poids total état frais PCDD+PCDF | |
| | | -6,5 pg TEQ/g poids total état frais PCDD+PCDF+PCB-DL | |
| | | -75 ng/g poids total état frais PCB non dioxine | |
| Hydrocarbures aromatiques polycycliques | Mollusques bivalves fumés (pour mémoire) | - 6,0 ppb pour le benzo(a)pyrène | |
| | | - 35 ppb pour la somme des 4 HAP marqueurs, benzo(a)pyrène, benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène et chrysène | |

Tableau 1 : Récapitulatif des principaux dangers réglementés des coquillages

Tableau 32 : Principaux dangers réglementés pour l'ostréiculture. Source : (Grastilleur 2014)

✖ Réglementation relative aux équipements ostréicoles

Définition d'engin de pêche (JOUE 2019a)

Tout élément ou toute pièce d'équipement qui est utilisé(e) dans le cadre de la pêche ou de l'**aquaculture** pour cibler, capturer ou **élever des ressources biologiques de la mer**, ou qui flotte à la surface de la mer, et est déployé(e) dans le but d'attirer et de capturer ou d'élever de telles ressources biologiques de la mer.

Définition de déchets d'engin de pêche (JOUE 2019a)

Tout engin de pêche couvert par la définition de « déchets » qui figure à l'article 3, point 1), de la directive 2008/98/CE, y compris **tous les composants, les substances ou les matériaux séparés** qui faisaient partie de l'engin de pêche ou qui y étaient attachés lors de son rejet, y compris lorsqu'il a été abandonné ou perdu.

Définition de producteur (JOUE 2019a)

Toute personne physique ou morale établie dans un État membre qui, à titre professionnel, **fabrique, remplit, vend ou importe**, quelle que soit la technique de vente utilisée, y compris par le biais de contrats à distance tels que définis à l'article 2, point 7), de la directive 2011/83/UE du Parlement européen et du Conseil (21), et place sur le marché dudit État membre des produits en plastique à usage unique, des produits en plastique à usage unique remplis ou **des engins de pêche contenant du plastique, à l'exception des personnes qui exercent des activités de pêche au sens de l'article 4, point 28)**, du règlement (UE) n o 1380/2013 du Parlement européen et du Conseil (22); ou

Toute personne physique ou morale établie dans un État membre ou dans un pays tiers qui, à titre professionnel, vend dans un autre État membre directement à des ménages privés ou à des utilisateurs autres que des ménages privés, par le biais de contrats à distance tels que définis à l'article 2, point 7), de la directive 2011/83/UE, des produits en plastique à usage unique, des produits en plastique à usage unique remplis ou des engins de pêche contenant du plastique, à l'exception des personnes qui exercent des activités de pêche au sens de l'article 4, point 28), du règlement (UE) n o 1380/2013;

✖ Exemples d'équipements ostréicoles



Figure 32 : Exemples d'équipements ostréicoles contenant du plastique. Source : (Intermas 2020)

Annexe 4 : Hypothèse 1

* Cycle de vie des polymères et de leurs composants

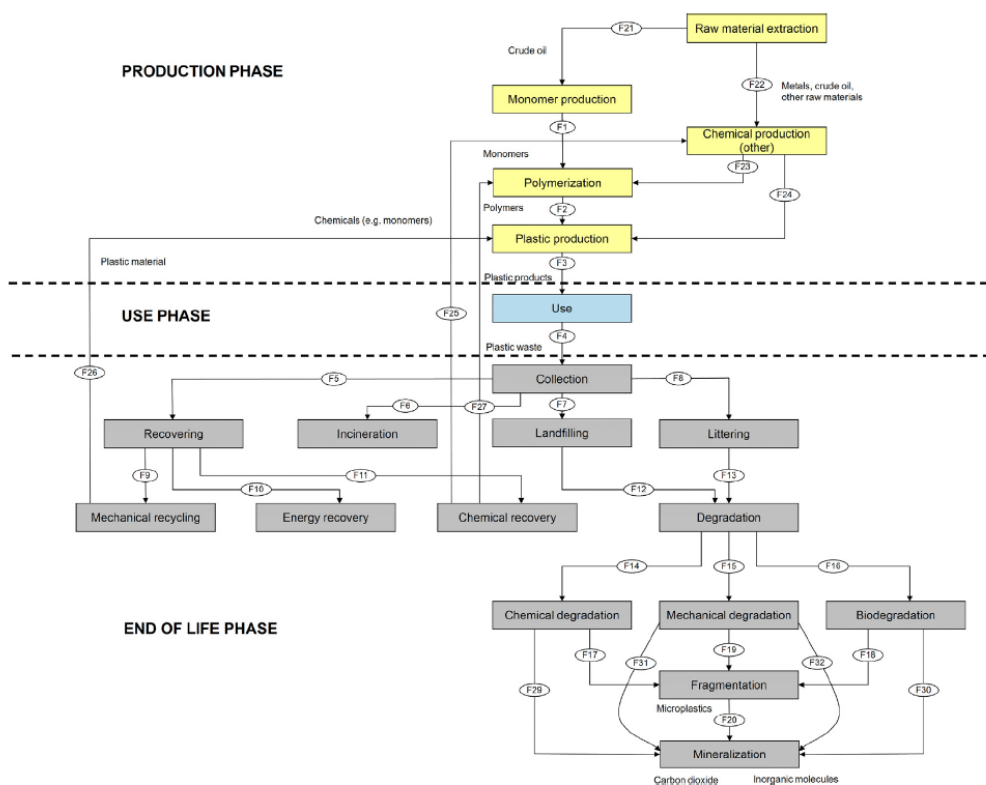


Fig. 1. The life cycle of plastic products (excluding energy input and emissions) created in STAN (subSTANCE flow ANALysis) Software (redrawn from Source: [8]. "F" stands for Flow and the number shown next to corresponds to the particular flow series (an automatic procedure incorporated in STAN)).

Figure 33 : Cycle de vie des polymères avec différents scénario de fin de vie. Source : (Hahladakis et al. 2018).

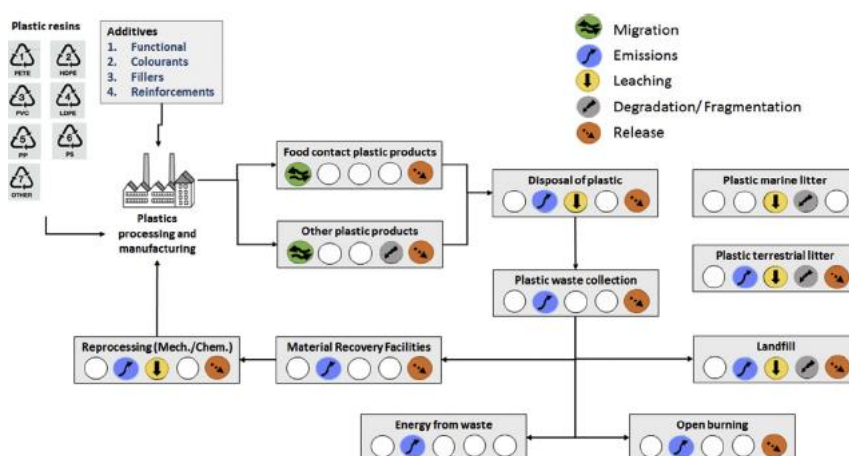


Figure 34 : Devenir des polymères et de leurs composants tout au long de leur cycle de vie. Source : (Hahladakis et al. 2018)

✕ Fragmentation des polymères

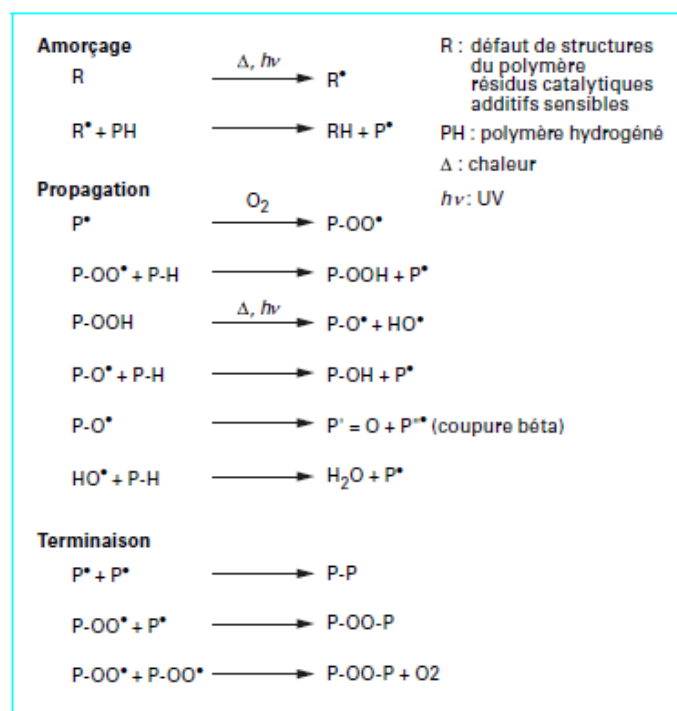


Figure 1 – Mécanisme général d'oxydation des polymères

P : chaîne macromoléculaire hydrocarbonée principale du polymère

R : chaîne carbonée appartenant à un additif ou à une autre espèce extérieure.

Figure 35 : Mécanisme général d'oxydation des polymères. Source : (Girois 2013)

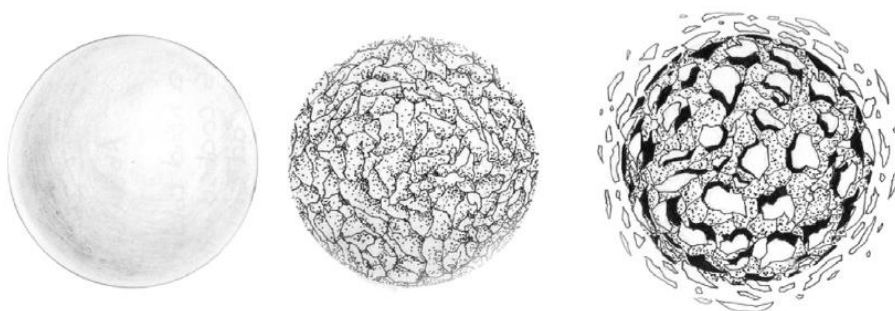


Fig. 8. Artists rendition of surface ablation fragmentation process in a spherical MP. Left: As-produced spherical bead. Middle: Weathered bead with extensive surface cracking. Right: Bead with partially fragmented surface layer.

Figure 36 : Processus de fragmentation en surface d'une microsphère de plastique sous l'effet des conditions extérieures. Source : (A. L. Andradý 2017)

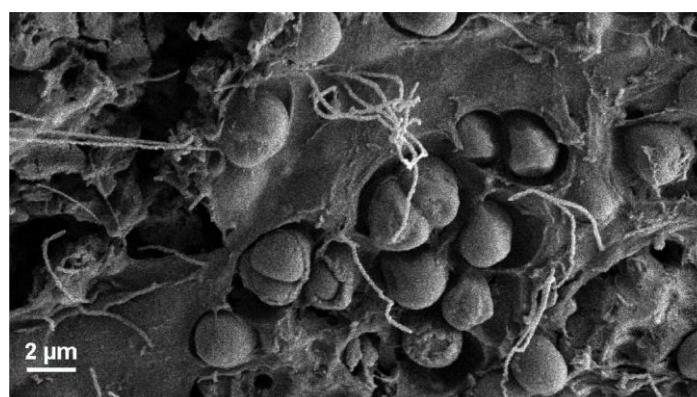


Figure 37 : Cavités formées à la surface d'un débris marin colonisé par des micro-organismes.

Source : (Zettler, Mincer, and Amaral-Zettler 2013)

✕ Interactions mises en jeu lors de l'adsorption de polluants environnementaux par les microplastiques

Table 2

Molecular interactions and key parameters in sorption process of pristine and weathered MPs for environmental pollutants.

| Pollutant | Microplastic | a | b | c | A | B | C | D | E | Reference |
|--|---------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---------------------------|
| <i>HOCs</i> | | | | | | | | | | |
| Pyrene | PE, PS, PVC | * | * | | | | | | | Wang and Wang. (2018) |
| Phenanthrene (Phe) | PE, PS, PVC | * | * | | * | | | | | Wang and Wang. (2018) |
| n-Hexane, cyclohexane, benzene, toluene, chlorobenzeneethyl, benzoate, naphthalene | PA, PE, PVC, PS | * | | | * | * | | | | Hüfner and Hofmann (2016) |
| Phe | PE, nylon fibers | * | * | | | | | | | Wang et al. (2018b) |
| Hexaconazole, myclobutanil, triadimenol | PS | * | * | | * | | | | | Fang et al. (2019) |
| Perfluoroalkyl | PS, PS-COOH, PE | * | * | | | | | | | Llorca et al. (2018) |
| 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl | PP | * | | | | | | | | Zhan et al. (2016) |
| Polychlorinated biphenyls | PE, PS | * | | | * | | | | | Velzeboer et al. (2014) |
| Polycyclic aromatic hydrocarbons, hexachlorocyclohexanes, chlorinated benzenes | PE, PP, PS | | | | * | | | | | Lee et al. (2014) |
| Perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanesulfonamide | PE, PS, PVC | | | | * | | | | | Wang et al. (2015) |
| Bisphenol analogues | PVC | | | | * | | * | * | | Wu et al. (2019) |
| Triclosan | PVC | | | | * | | * | * | | Ma et al. (2019) |
| Lubrication oil | PS, PE | | | | | | | | * | Hu et al. (2017) |
| Aromatics organics | Pristine and aged PS | * | * | * | | | | * | | Hüfner et al. (2018) |
| Fuel aromatics, ethers | Pristine and aged PP, PS | * | * | * | | | | | | Müller et al. (2018) |
| <i>Antibiotics</i> | | | | | | | | | | |
| Tylosin | PE, PP, PS, PVC | | | | * | * | * | * | * | Guo et al. (2018) |
| Sulfadiazine, amoxicillin, tetracycline, ciprofloxacin, trimethoprim | PE, PS, PP, PA PVC | | | | * | * | * | * | * | Li et al. (2018a) |
| Sulfamethoxazole | PE | | | | | * | * | * | * | Xu et al. (2018b) |
| Tetracycline | PE, PP, PS | | | | * | * | * | * | * | Xu et al. (2018a) |
| Tetracycline | Pristine and aged PE | * | * | | | * | * | * | * | Shen et al. (2018) |
| Oxytetracycline | Pristine and aged PS | * | * | | * | * | * | * | * | Zhang et al. (2018) |
| Ciprofloxacin | Pristine and aged PS, PVC | * | * | | * | * | * | * | * | Liu et al. (2019a) |
| Atorvastatin, amlodipine | Pristine and aged PS | | | | * | * | * | * | * | Liu et al. (2020) |
| <i>Metal ions</i> | | | | | | | | | | |
| As(III) | Pristine PS | * | * | | * | * | * | * | * | Dong et al. (2020) |
| Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Pb | Pristine and aged PE | | * | | | * | * | * | * | Holmes et al. (2012) |
| Cd | High-density PE | | | | | * | * | * | * | Wang et al. (2019a) |
| Cu, Zn | Pristine PS, aged PVC | * | * | | | * | * | * | * | Brennecke et al. (2016) |
| Cu, Zn | Pristine and aged PET | * | * | | | * | * | * | * | Wang et al. (2020) |

Note: a: glass transition temperature, b: specific surface area, c: oxygen-containing groups.

A: hydrophobic interaction, B: π - π interaction, C: electrostatic interaction, D: hydrogen bonding, E: ion exchange and complexation.

** indicates the main interactions.

Tableau 33: Interactions moléculaires et paramètres clefs, impliqués dans l'adsorption de polluants environnementaux par les microplastiques. Source : (P. Liu et al. 2020)

✱ **Modélisation des transferts de masses de substances migrants des polymères vers les aliments à leur contact**

Réalisé à partir de : (Bhunia et al. 2013) et (Hoekstra et al. 2015)

Evaluation de la densité de flux de matière migrant au travers d'un polymère

Dans les polymères tels que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), dont la température de transition est faible, il est considéré que le processus de diffusion de masse obéit à la loi de Fick, (Bhunia et al. 2013) présentée ci-dessous :

$$J_{(x)} = -D_{i,p} \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} \Big|_{(x)}$$

Équation 1 : Première équation de la loi de Fick

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D_{i,p} \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2}$$

Équation 2 : Seconde équation de la loi de Fick

$J_{(x)}$: Densité de flux de matière (mol.m⁻².s⁻¹)

$D_{i,p}$: Coefficient de diffusion moléculaire du migrant i dans le polymère p (m².s⁻¹)

$C_{(x,t)}$: Concentration en migrant à l'abscisse x dans le matériau et au temps t

$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x}$: Gradient de concentration au temps t et à l'abscisse x dans le matériau

La première loi de Fick indique que la densité de flux de matière $J_{(x)}$ est proportionnelle au gradient de concentration en migrant et s'établit en direction de la concentration la plus faible. Deux paramètres sont alors nécessaires pour modéliser la migration des substances dans les polymères et déterminer le niveau de migration dans l'aliment :

- ✱ Le coefficient de diffusion du migrant dans le polymère : ($D_{i,p}$ en surface par unité de temps)
- ✱ Le coefficient de partage du migrant entre le plastique et l'aliment, ou le milieu en contact : (k_{p0})

Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion du migrant i dans le polymère p , dépend de différents paramètres dont la température, la pression et la taille des molécules. Il peut être estimé à partir de l'équation de type Arrhenius suivante :

$$D_{i,p} = e^{(A_p - 0,1351M_r^{\frac{2}{3}} + 0,003M_r - \frac{10454R}{RT})}$$

Équation 3 : Coefficient du diffusion moléculaire

$$A_p = A'_p - \frac{\tau}{T}$$

Équation 4 : Constante décrivant le comportement de diffusion du polymère

$D_{i,p}$: Coefficient de diffusion du migrant i dans le polymère p ($m^2.s^{-1}$)
 M_r : Masse moléculaire relative du migrant
 A_p : Constante décrivant le comportement de diffusion du polymère dépendante de la température
 T : Température absolue (K)
 R : Constante des gaz parfaits ($8,3145 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
 $10454R$: Energie d'activation de référence ($J.mol^{-1}$)
 τ : Température d'activation spécifique du polymère (K)

Coefficient de partage

Lorsque le flux de substances i migrant depuis le polymère P vers l'aliment ou le milieu au contact F est égale au flux de i migrant depuis F vers P , le système a atteint l'équilibre thermodynamique. Le coefficient de partage K du migrant i entre le polymère P et l'aliment F , est défini par les concentrations volumiques C de i dans F et P à l'équilibre :

$$K_{i,F/P} = \frac{C_{i,F}^{eq}}{C_{i,P}^{eq}}$$

Équation 5 : Coefficient de partage du migrant à l'équilibre thermodynamique

$K_{i,F/P}$: Coefficient de partage du migrant i entre le polymère P et l'aliment F
 $C_{i,F}^{eq}$: Concentration volumique à l'équilibre du migrant i dans l'aliment F
 $C_{i,P}^{eq}$: Concentration volumique à l'équilibre du migrant i dans le polymère P

× Toxicité et écotoxicité marine et aquatique de lixiviats de polymères

Table S1. Impacts of plastic leachates on marine/freshwater organisms and mammals.

| Biological level | Type of leached plastic | Species | Impacts | Reference |
|------------------|---|---|---|--------------------------------------|
| MARINE ORGANISMS | | | | |
| Whole organism | <i>photosynthetic microorganisms^a and coastal plants^b</i> | | | |
| | PET, PS, PP, PVC, CTR | <i>Skeletonema costatum^a</i> | growth inhibition; genome-wide transcriptional changes | Capolupo <i>et al.</i> , 2020 |
| | PVC, HDPE | <i>Prochlorococcus spp.^a</i> | growth inhibition; | Tetu <i>et al.</i> , 2019 |
| | HDPE | <i>Thiopyrum junceum^b</i> ; <i>Glaucium flavum^b</i> | growth alterations; impaired photosynthetic activity; transcriptional changes | Menicagli <i>et al.</i> , 2019 |
| | EPS | <i>Dumaliella salina</i> ; <i>Scenedesmus rubescens</i> ; <i>Chlorella saccharophila</i> ; <i>Stichococcus bacillaris</i> | enhanced photosynthetic efficiency | Chae <i>et al.</i> , 2020 |
| | <i>invertebrates^c and fish^d</i> | | | |
| | Beached pellets and virgin PP microplastic | <i>Perna perna^c</i> | embryonic-development abnormalities | Gandara e Silva <i>et al.</i> , 2016 |
| | beached pellets and virgin PE granules | <i>Lytechinus variegatus^c</i> | embryo-larval development delays and morphological abnormalities | Nobre <i>et al.</i> , 2015 |
| | PS, PET, PP, PVC, CTR | <i>Mytilus galloprovincialis^c</i> | inhibition of gamete fertilization; embryonic-development abnormalities; decreased D-veliger motility and survival; hemocyte lysosomal membrane destabilization | Capolupo <i>et al.</i> , 2020 |
| | HDPE, LDPE, PC, PET, PS, PVC, PP | <i>Amphibalanus amphitrite^c</i> | inhibition of cyprid settlement; increased nauplii mortality | Li <i>et al.</i> , 2016 |
| | PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PET, PLA, Nylon, bio-PET, corn starch/aliphatic esters (bio) | <i>Nitocra spinipes^c</i> | increased mortality induced by leachates from 8 / 21 tested products | Bejgam <i>et al.</i> , 2015 |
| | | <i>Meretrix meretrix^c</i> | embryo-larval development delays and morphological abnormalities; decreased larvae survival | Ke <i>et al.</i> , 2019 |
| | PVC, HDPE | <i>Paracentrotus lividus^c</i> | inhibition and alteration of the embryonic larval development | Oliviero <i>et al.</i> , 2019 |
| | PE | <i>Pseudochromis fridmani^d</i> | short- and long-term mortality due to nonylphenol leaching | Hamlin <i>et al.</i> , 2015 |

| | | | | |
|------------------------|---|---|--|------------------------------------|
| | PP and beached pellets | <i>Littorina littorea</i> ^e | vigilance and antipredator behaviours disturbance; reduced response to predator chemosensory cue | Seuront, 2018 |
| | PVC | <i>Arenicola marina</i> ^e | reduction in burrowing ability | Browne <i>et al.</i> , 2015 |
| Cellular / subcellular | PS, PET, PP, PVC, CTR | <i>Mytilus galloprovincialis</i> ^e | reduction of the lysosomal membrane stability in adult hemocytes | Capolupo <i>et al.</i> , 2020 |
| | PVC, HDPE | <i>Prochlorococcus spp.</i> ^a | reduction of photosystem II (PSII) efficiency and oxygen production rates | Tetu <i>et al.</i> , 2019 |
| FRESHWATER ORGANISMS | | | | |
| Whole organism | microalgae ^g and plants ^f | | | |
| | PU sponge material | <i>Chlorella vulgaris</i> ^e | growth inhibition | Luo <i>et al.</i> , 2019 |
| | PET, PS, PP, PVC, CTR | <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ^e | | Capolupo <i>et al.</i> , 2020 |
| | PE, PP, PS, PE _a , PP _a , PS _a | <i>Sorghum saccharatum</i> ^f , <i>Lepidium sativum</i> ^f , <i>Sinapis alba</i> ^f , <i>Vicia faba</i> ^f | Alteration of germination and root elongation | Schiavo <i>et al.</i> , 2018; 2020 |
| | invertebrates | | | |
| | PC, PVC, PU, PE, PS LDPE, HDPE, PET, PMMA, PTFE, ABS, PP, MDPE | <i>Daphnia magna</i> | 24-h and 48-h immobilization | Lithner <i>et al.</i> , 2009 |
| | PP, HDPE, PVC, ABS, epoxy | | | Lithner <i>et al.</i> , 2012 |
| | PE, PP, PS, PE _a , PP _a , PS _a | | 24-h and 48-h immobilization; 21-day reproduction impairments | Schiavo <i>et al.</i> , 2018; 2020 |
| | EPS | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | increased mortality | Thaysen <i>et al.</i> , 2018 |
| | bacteria | | | |
| | PE, PP, PS, PE _a , PP _a , PS _a | <i>Vibrio fischeri</i> | Bioluminescence inhibition | Schiavo <i>et al.</i> , 2018; 2020 |
| MAMMALS | | | | |
| Cellular / subcellular | PE, PET, PP, PS | Guinea pig, rat and human cell lines | cytotoxicity, reduced activation of the AhR, PPAR γ signalling pathway activation; oxidative stress | Rummel <i>et al.</i> , 2019 |

PET, polyethylene terephthalate; PS, polystyrene; PP, polypropylene; PVC, polyvinyl chloride; CTR, car tire rubber; PE, polyethylene; PE_a, oxodegraded polyethylene; PP_a, oxodegraded polypropylene; PS_a, oxodegraded polystyrene; HDPE, high-density polyethylene; LDPE, low density polyethylene; PLA, polylactic acid; ABS, acrylonitrile-butadiene-styrene; MDPE, medium density polyethylene; PMMA, polymethyl methacrylate; AhR, aryl hydrocarbon receptor; PPAR γ , Peroxisome proliferator-activated receptor gamma.

Tableau 34 : Toxicité et écotoxicité marine et aquatique de lixiviats de polymères. Source : (Gunaalan, Fabbri, and Capolupo 2020)

× Répartition des habitats marins et flux de microplastiques

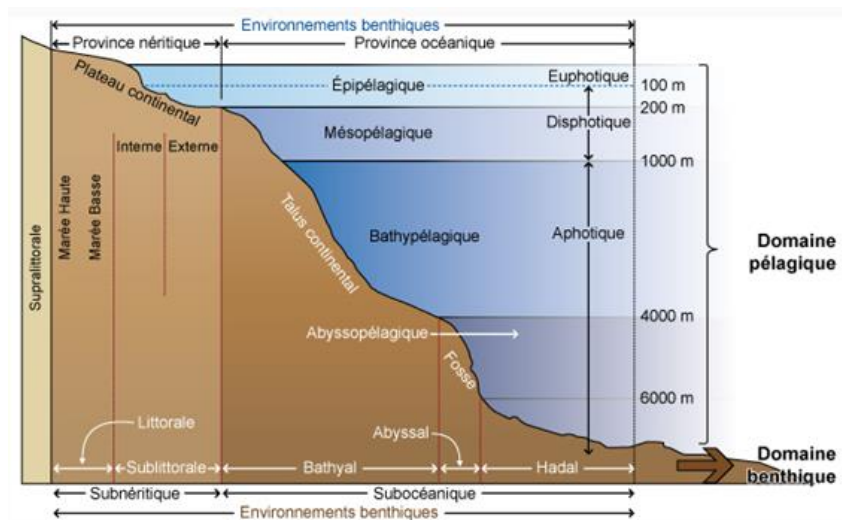


Figure 38: Répartition des habitats marins. Source : (UVED n.d.)

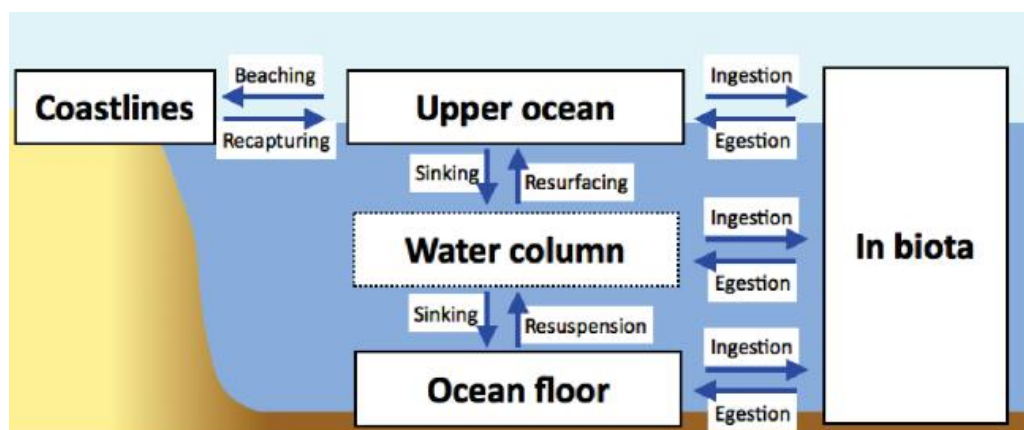


Figure 6.3 Overview of compartments and fluxes of marine plastics (figure based on a version by Erik van Sebille, taken from GESAMP 2016).

Figure 39: Flux de microplastiques au travers des éléments du milieu marin. Source : (UNEP 2016)

✕ Anatomie de l'huître

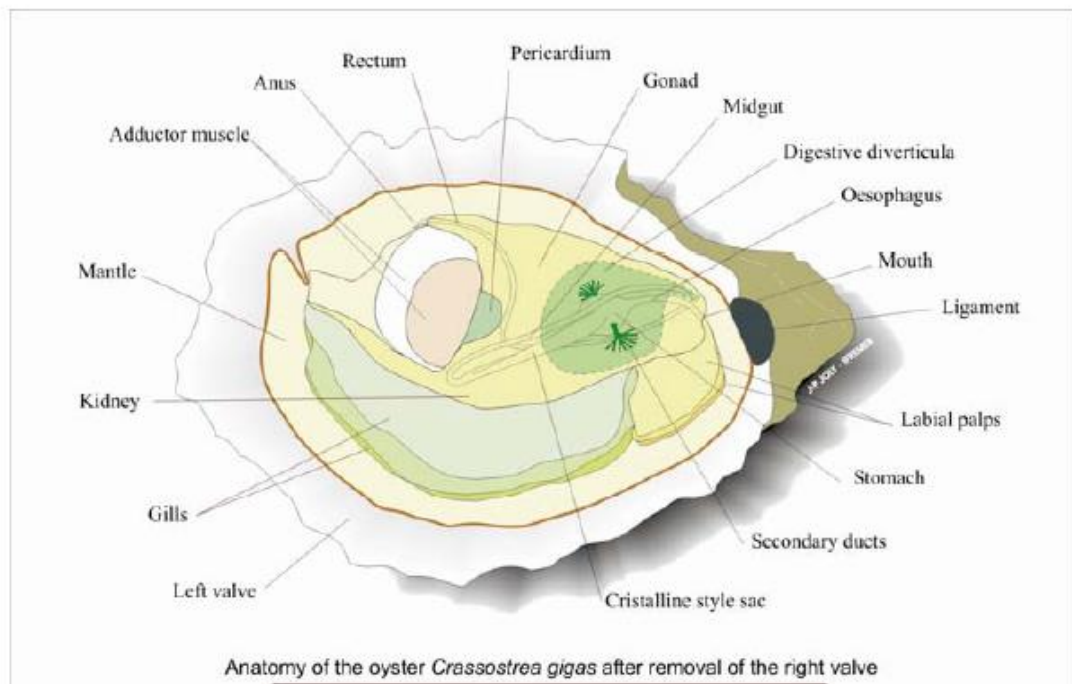


Figure 40 : Anatomie de l'huître du Pacifique *Crassostrea gigas*, illustration fournie par J-P Joly Ifremer. Source : (Miossec, Deuff, and Goulletquer 2009)

Annexe 5 : Hypothèse 2

* Illustration du risque chronique



Figure 41 : Illustration du risque chronique. Source : (INERIS n.d.)

* Différentes voies d'exposition à un agent dangereux

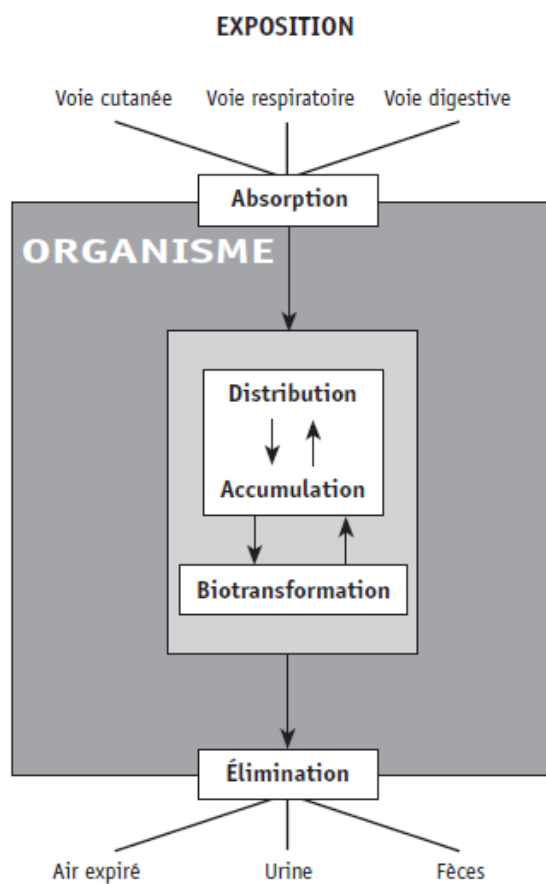


Figure 4. Cheminement d'un produit dans l'organisme

Figure 42 : Différentes voies d'exposition à un agent dangereux. Source : (Lapointe et al. 2004)

× Données toxicologiques sur les substances

| Nature de la toxicité | Définition | Méthode d'évaluation | Indicateur | Unité | Organismes ou agence spécialisé(e) |
|-----------------------|---|---|--|---|------------------------------------|
| 1- Toxicité aiguë | Ensemble des effets lésionnels et fonctionnels produits sur un organisme par l'exposition ponctuelle d'une forte dose d'agent toxique (substance) | Expérimentations <i>In vivo</i> | DL ₅₀ : Dose létale médiane, suite à une exposition aiguë par voie orale ou cutanée, exprimée en masse de substance/ masse de poids vif d'animal exposé. | mg.kg ⁻¹ p.c | |
| | | | CL ₅₀ : Concentration létale médiane, déduite statistiquement, exprimée en masse de substance rapportée à un volume d'air standard | mg.L ⁻¹ | |
| 2- Toxicité chronique | Effets délétères générés par l'exposition réitérée à long terme de faibles doses d'un agent toxique | Expérimentations, études épidémiologiques | Valeurs Toxicologiques de Référence définies pour une durée, une voie d'exposition et un effet donné. | | |
| | | | VTR : Estimation de la dose/concentration d'exposition à une substance théoriquement sans effet néfaste pour la santé. | mg.kg ⁻¹ p.c.j ⁻¹ mg.m ⁻³ | ANSES |
| | | | DN(M)EL : Derived No- or Minimal Effect Level, niveau d'exposition au-dessus duquel un humain ne doit pas être exposé à la substance | mg;kg ⁻¹ p.c.j ⁻¹ | ECHA |
| | | | MLR : Minimum Risk Level : estimation de la concentration d'exposition quotidienne à une substance probablement sans risque d'effet néfaste non cancérigène sur la santé pour une durée spécifique d'exposition. | mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ | ATSDR |
| | | | RfD : Dose de Référence : estimation de l'exposition quotidienne d'une population humaine ne présentant vraisemblablement pas de risque appréciable d'effets néfastes durant une vie entière | mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ | US EPA |

| | | | | | |
|----------------------------|---|---|---|---|------------------|
| | | | RfC : Concentration de référence : estimation de l'exposition par l'inhalation continue d'une population sans risque appréciable sur la durée d'une vie. | mg.m ⁻³ | US EPA |
| | | | DJT-DHT : Dose Journalière-Hebdomadaire Tolérable : estimation de la dose pouvant être absorbée durant toute une vie sans risque appréciable pour la santé. | mg.kg ⁻¹ | OMS |
| | | | DJA : Dose Journalière Admissible : dose qu'une personne pourrait ingérer durant sa vie sans effet néfaste. | mg.kg ⁻¹ p.c.j ⁻¹ | Santé Canada |
| | | | CA : Concentration Admissible : concentration dans l'air qu'une personne pourrait inspirer durant sa vie sans effet néfaste. | mg.m ⁻³ | Santé Canada |
| | | | TWA : moyenne pondérée dans le temps de la concentration à laquelle un individu peut être exposé sur son lieu de travail, durant plus de 10 heures par jour sur une semaine de 40 heures ; ST : Limite d'exposition qu'un individu n doit pas dépasser sur son lieu de travail consécutivement durant 15 min. | mg.m ⁻³ | NIOSH |
| <i>Effets généraux</i> | Effets délétères non cancérigènes et non reprotoxiques | Expérimentations, études épidémiologiques | NOEL : No-Observed-Effect Level, dose la plus élevée d'une substance qui ne provoque pas de modifications distinctes de celles observées chez les témoins. | mg.kg ⁻¹ | OMS |
| | | | NOAEL : No-Observed-Adverse-Effect Level, dose la plus élevée d'une substance pour laquelle aucun effet toxique n'est observé | mg.kg ⁻¹ | OMS |
| <i>Effets cancérigènes</i> | Effets aboutissant potentiellement à l'apparition d'un cancer | Expérimentations, études épidémiologiques | Première à Troisième catégorie : classement des substances selon leur niveau de cancérogénicité sur l'homme | / | Union européenne |
| | | | Catégorie 1A à 2 : classement des substances selon leur niveau de cancérogénicité sur l'homme | / | CLP |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|------------------|
| | | | Groupe 1 à 4 : classement des substances selon leur niveau de cancérogénicité sur l'homme | / | CIRC IARC OMS |
| | | | Classe A à E : classement des substances selon leur niveau de cancérogénicité sur l'homme | / | US EPA |
| | | | OSF- IUR : estimation de l'augmentation du risque de cancer lié à une exposition par voie orale-respiratoire d'1 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ de la substance. Multiplier l'OSF à l'exposition à cette substance durant une vie, permet d'estimer le risque de cancer d'un individu lié à cette substance. | | US EPA |
| Caractère génotoxique | Effets aboutissant potentiellement à l'altération du génome | Expérimentations, études épidémiologiques | Première à Troisième catégorie : classement des substances selon leur niveau de mutagénicité sur l'homme et notamment ses cellules germinales | / | Union européenne |
| | | | Catégorie 1A à 2 : classement des substances selon leur niveau de mutagénicité sur l'homme et notamment ses cellules germinales | | CLP |
| Effets sur la reproduction et le développement | Effets sur la fertilité, la tératogénèse et effets périnataux et postnataux | Expérimentations, études épidémiologiques | Première à Troisième catégorie : classement des substances selon le niveau de leurs effets sur la fertilité et le développement sur l'homme | / | Union européenne |
| | | | Catégorie 1A à 2 : classement des substances selon le niveau de leurs effets sur la fertilité et le développement sur l'homme | | CLP |

Tableau 35 : Données toxicologiques sur les substances, d'après (Andres et al. 2014) et (Bonvallot and Dor 2002)

✕ **Principes, cadre organisationnel et processus du management du risque**

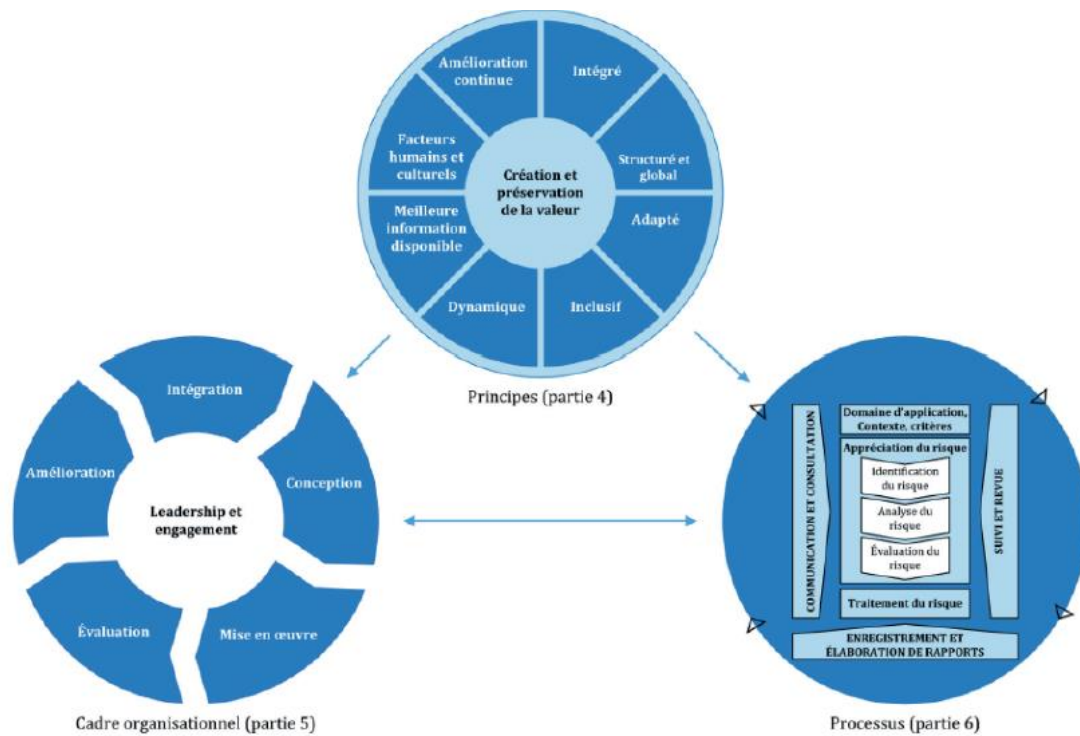


Figure 1 — Principes, cadre organisationnel et processus

Figure 43 : Principes, cadre organisationnel et processus du management du risque, d'après la norme NF ISO 31000/2018. Source : (ISO 2018)

✕ **Processus de gestion du risque suivi par le GESAMP**

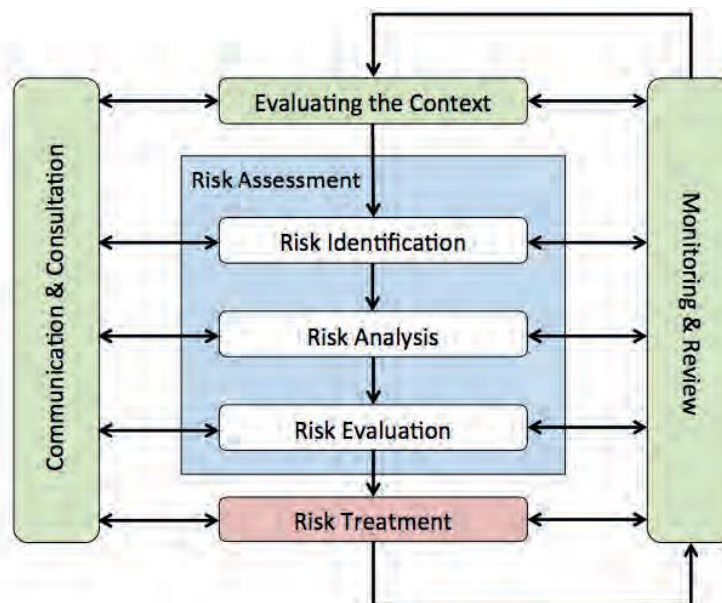


Figure 8.4 Risk Assessment Framework proposed by Fletcher (2015). Risk treatment is also referred to as risk management (taken from UNEP 2016)

Figure 44 : Processus de gestion du risque suivi par le GESAMP. Source : (GESAMP 2016)

× **Processus de gestion du risque résultant de l'ingestion de microplastiques par les bivalves en culture**

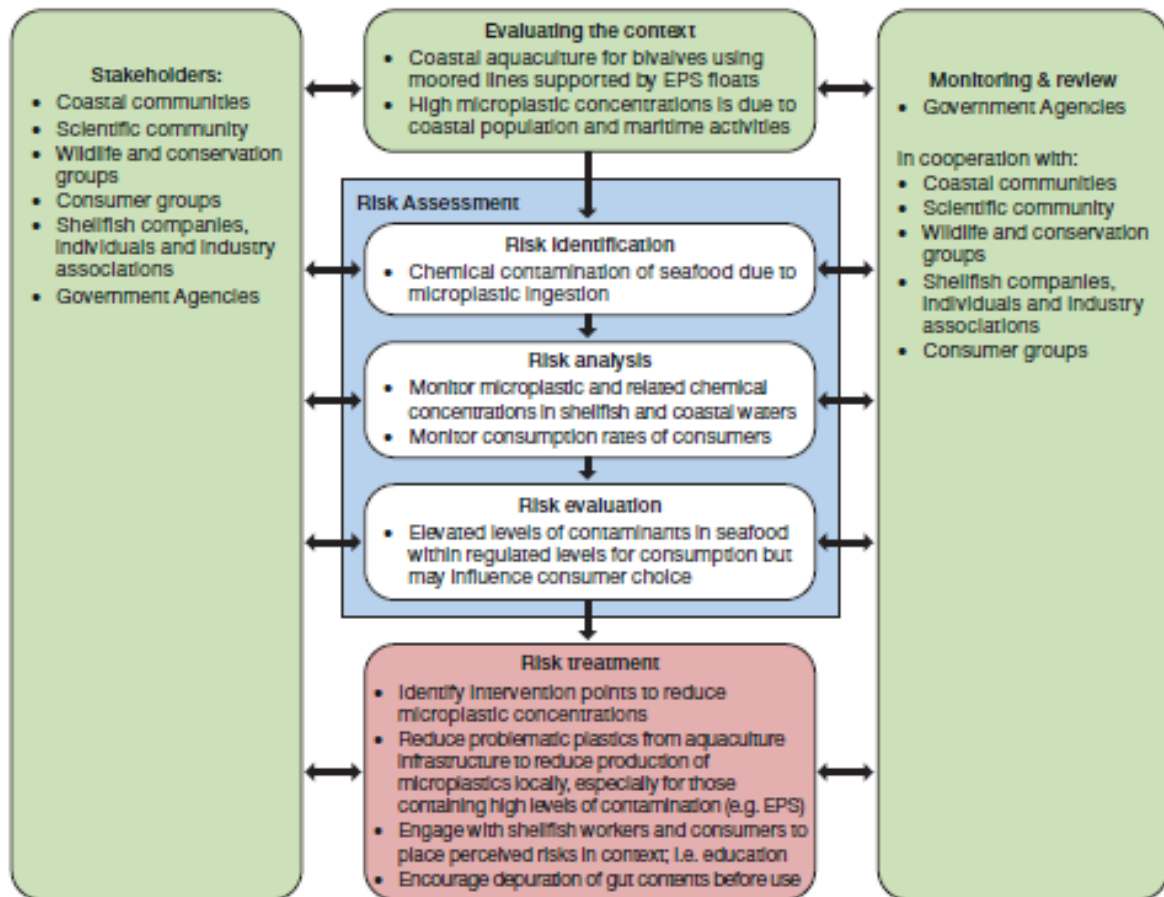


Figure 8.6 Application of the Risk Assessment Framework to a hypothetical example of the impact of microplastics ingestion by bivalves in aquaculture (UNEP 2016)

Figure 45 : Processus de gestion du risque résultant de l'ingestion de microplastiques par les bivalves en culture. Source : (GESAMP 2016)

✖ **Analyse du cycle de Vie (ACV) méthode systémique**

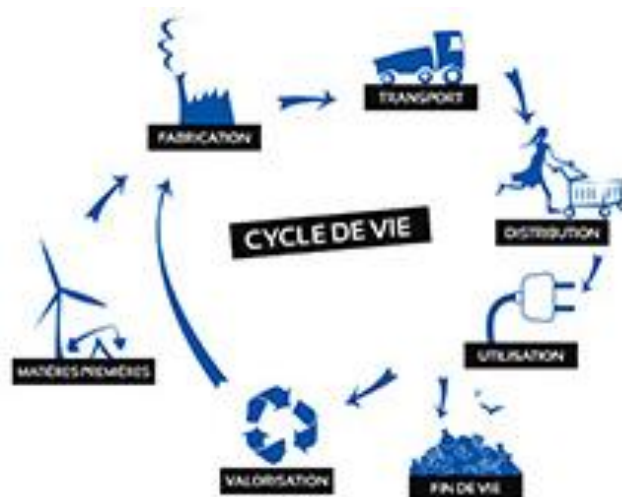


Figure 46 : Illustration de l'analyse du Cycle de Vie. Source : (ADEME 2018)

✖ **ACV méthode multicritère**

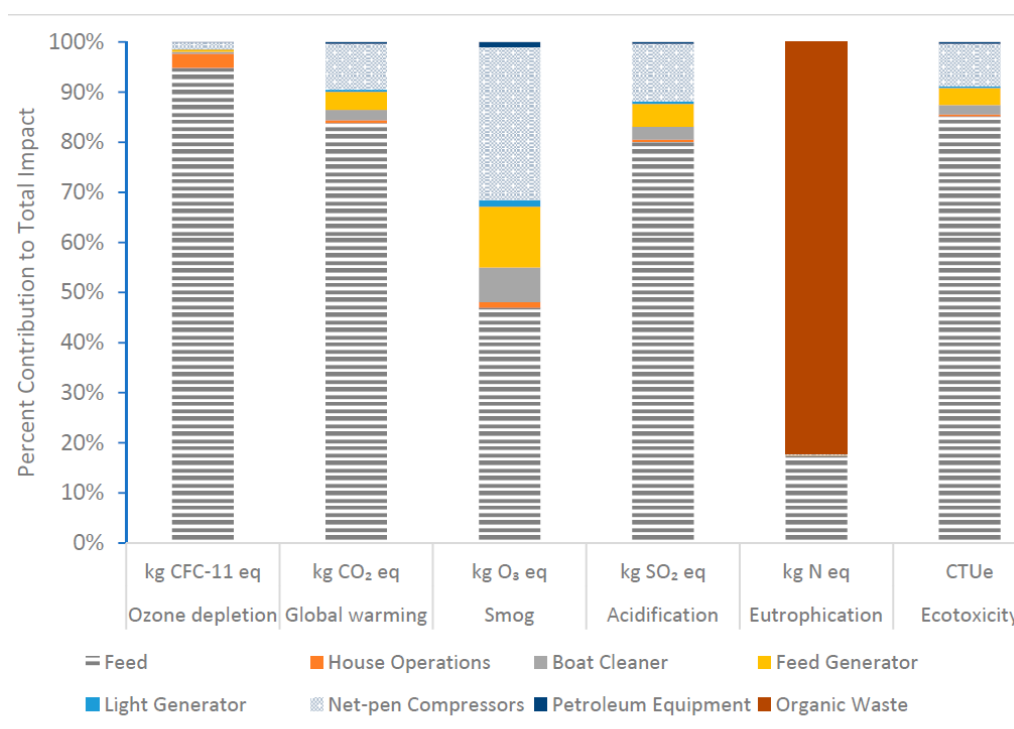


Figure 2. Percent contribution of all site operations (TRACI).

Figure 47 : Exemple de résultats multicritères obtenus en réalisant l'Analyse du Cycle de Vie de la production d'1 kg de saumon d'élevage kilogramme de saumon prêt à être pêché. Source : (Sherry and Koester 2020)

✕ Cadre de l'Analyse du Cycle de Vie

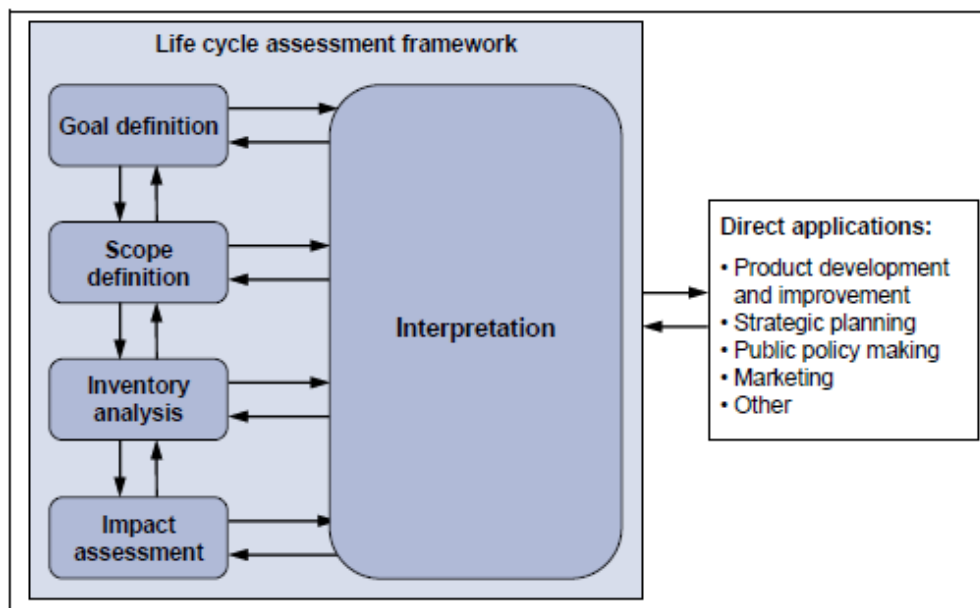


Figure 1 Framework for life cycle assessment (from ISO 14040:2006; modified)

Figure 48 : Cadre de l'Analyse du Cycle de Vie. Source : (European Commission. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability. 2010)

✕ Frontières du système étudié en ACV, ex : kg de saumon d'élevage prêt à être pêché

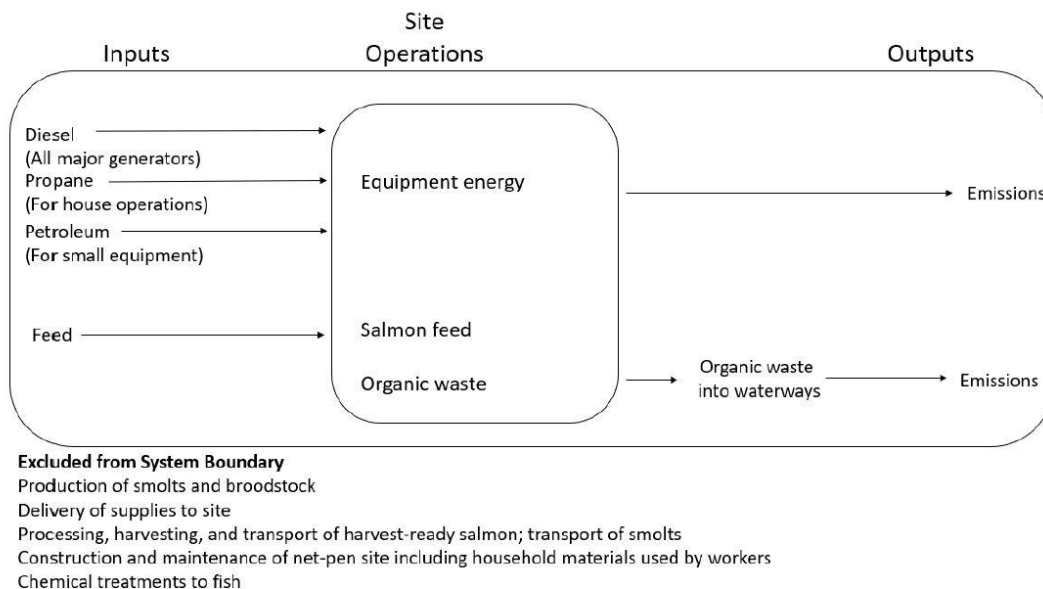


Figure 1. System boundary diagram.

Figure 49 : Frontières du système étudié, exemple de l'Analyse du Cycle de Vie de la production d'1 kg de saumon d'élevage prêt à être pêché. Source : (Sherry and Koester 2020)

✕ Illustration du modèle USES-LCA 2.0

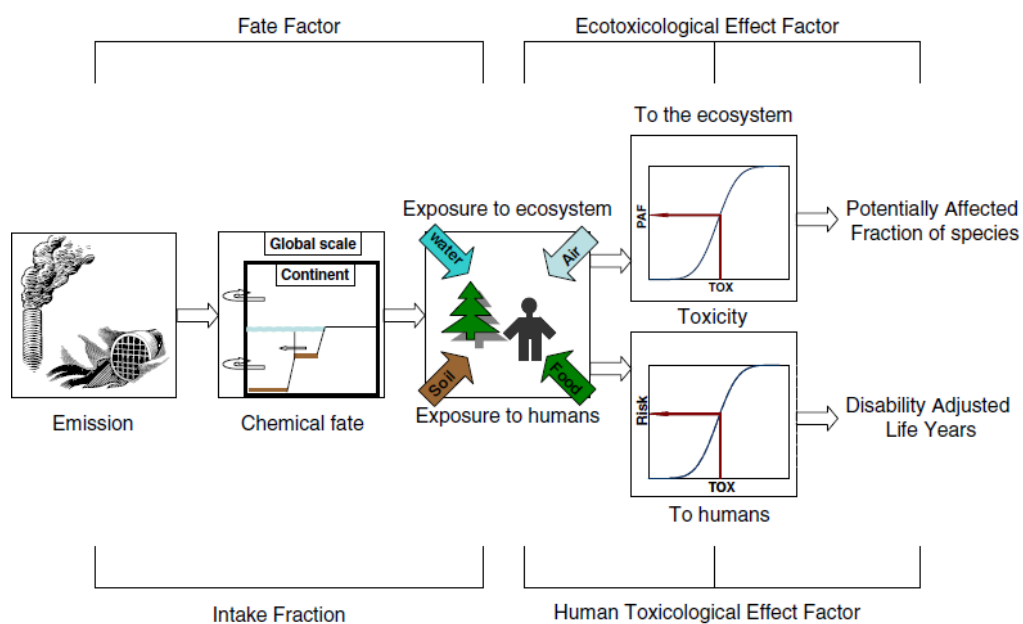


Figure 50 : Illustration du modèle USES-LCA 2.0. Source : (van Zelm, Huijbregts, and van de Meent 2009)

× **Eléments de la chaîne de causes à effets modélisés dans l'évaluation de l'écotoxicité marine des substances**

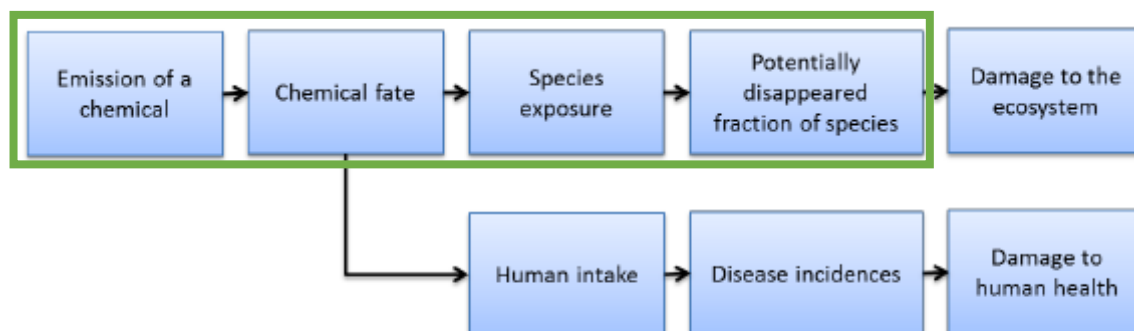


Figure 9.1. Cause-and-effect chain, from emissions to damage to the ecosystem and damage to human health.

Figure 51 : Eléments de la chaîne de causes à effets modélisés dans le modèle (van Zelm, Huijbregts, and van de Meent 2009) pour évaluer l'impact d'une émission sur le milieu marin, matérialisés en vert. Source : (M.A.J. Huijbregts et al. 2016)

× **Schématisation du modèle d'évaluation de la toxicité humaine des substances par le modèle UseTox 2.0**

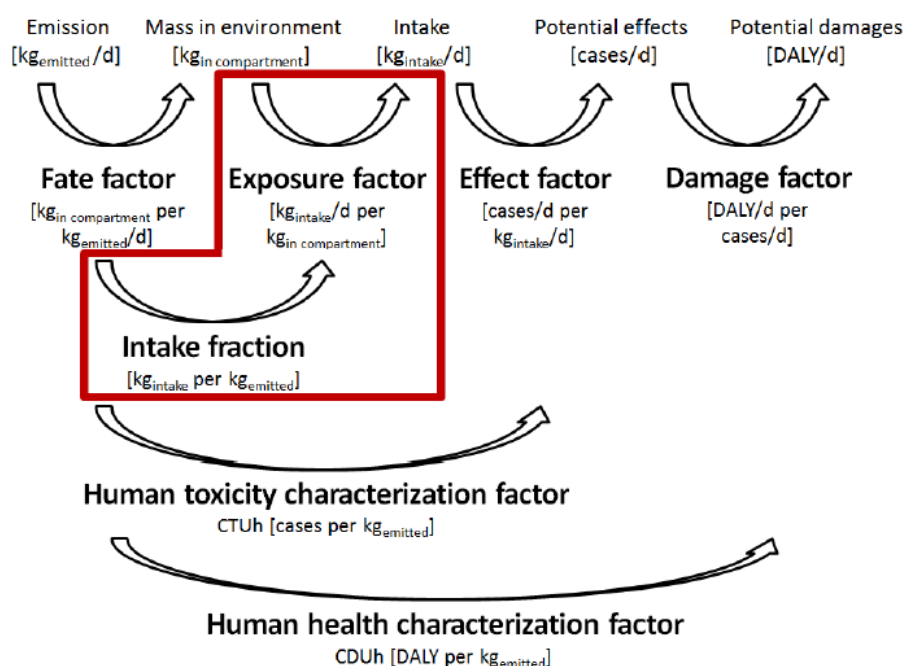


Figure 8: Symbolic description of the emission-to-damage framework for human toxicological impacts characterized with USEtox 2.0x.

Figure 52 : Schématisation du modèle d'évaluation de la toxicité humaine des substances par le modèle UseTox 2. Source : (Fantke et al. 2018)

✕ **Compartiments du milieu marin pris en compte dans l'évaluation de l'écotoxicité marine**

Table 9.1. Value choices made in the three perspectives, adapted from De Schryver et al. (2011).

| Choice category | Individualist | Hierarchist | Egalitarian |
|---|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Time horizon | 20 years | 100 years | Infinite |
| Exposure routes for human toxicity | Organics: all exposure routes. Metals: drinking water and air only | All exposure routes for all chemicals | All exposure routes for all chemicals |
| Environmental compartments for marine ecotoxicity | Sea + ocean for organics and non-essential metals. For essential metals, sea compartment included only, excluding oceanic compartments | Sea + ocean for all chemicals | Sea + ocean for all chemicals |
| Carcinogenicity | Only chemicals with TD50 classified as 1, 2A, 2B by IARC | All chemicals with reported TD50 | All chemicals with reported TD50 |
| Minimum number of tested species for ecotoxicity | 4 | 1 | 1 |

Tableau 36 : Compartiments du milieu marin pris en compte dans l'évaluation de l'écotoxicité marine des substances par le modèle USES LCA 2.0. Source :(M.A.J. Huijbregts et al. 2016)

✧ **Schématisation des éléments pris en compte dans l'évaluation du devenir des substances émises dans l'environnement par le modèle EUSES 2.0**

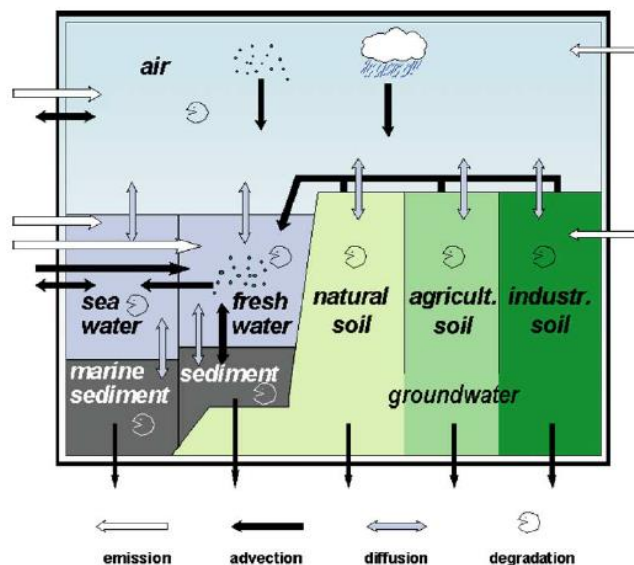


Fig. 1. Schematic representation of the regional model in EUSES 2.0.

Figure 53: Schématisation des éléments pris en compte dans l'évaluation du devenir des substances émises dans l'environnement par le modèle EUSES 2.0. Source : (Vermeire et al. 2005)

✧ **Facteur de caractérisation « écotoxicité marine »**

$$ETP_{x,i,j,c} = \sum_g \frac{FF_{x,i,j,g,c} \times EF_{x,j,c}}{FF_{DCB,ref,j,g,c} \times EF_{DCB,j,c}}$$

- $ETP_{j,i,x,c}$ is the ecological toxicity potential for receiving compartment j (fresh water, marine or terrestrial) of chemical x emitted to compartment i , transported to receiving compartment j , related to cultural perspective c (kg 1,4DCB-eq to fresh water for freshwater ecotoxicity, to sea (and ocean) water for marine ecotoxicity and to industrial soil for terrestrial ecotoxicity /kg).
- $FF_{x,i,j,g,c}$ is the fate factor, defined as the marginal change in the steady state mass of substance x in an environmental compartment j at scale g due to a marginal emission in compartment i for cultural perspective c (years).
- $EF_{x,j,c}$ is the effect factor (m^3/kg for marine and freshwater ecotoxicity, m^2/kg for terrestrial ecotoxicity), representing the change in Potentially Disappeared Fraction of species due to a change in the environmental concentration of substance x in receiving compartment j for cultural perspective c .

Équation 6 : Facteur de caractérisation « écotoxicité marine ». Source : (M.A.J. Huijbregts et al. 2016)

✕ Exemples de modèle d'évaluation d'impact

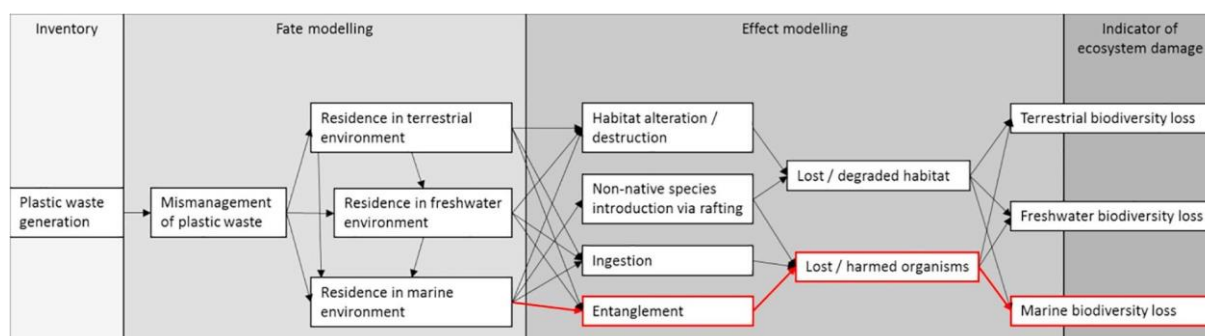


Fig. 1. Impact pathways to ecosystem damage arising from plastic waste generation (including plastic mismanaged on land and transported to the oceans, as well as discarded plastic in the marine environment), in the context of life cycle impact assessment. The preliminary modelling approach of entanglement effects on marine biodiversity (focus of this paper) is highlighted in red. Grey background shading links stages of the plastic waste to biodiversity loss impact pathway to the stages of life cycle impact assessment modelling, linking inventory data to an indicator of ecosystem damage.

Figure 54 : Illustration des étapes de la construction d'un facteur de caractérisation destiné à évaluer l'impact des macro-débris de plastiques sur la biodiversité marine. Source : (Woods, Rødder, and Verones 2019)

× **Différents types d'effets négatifs potentiellement générés sur les organismes marins par la présence de débris de plastique en mer**

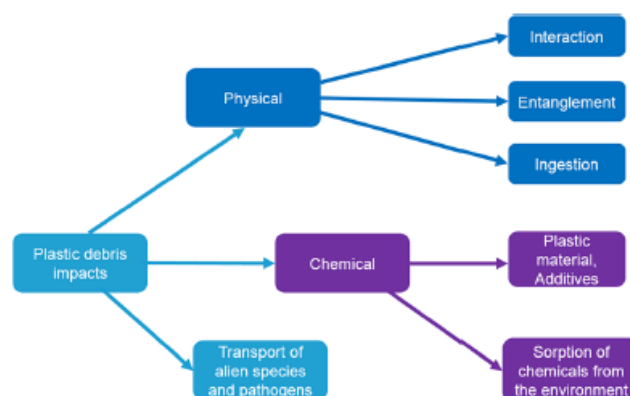


Fig. 1 Different types of adverse effects from plastic debris on aquatic life starting with plastic debris and its transport to alien species (light blue), chemical effects and the impacts of different types of chemicals (purple), and tom physical impacts depending on the particle size (dark blue)

Figure 55 :Différents types d'effets négatifs potentiellement générés sur les organismes par la présence de débris de plastique en mer. Source : (Saling et al. 2020)

× **Proposition de facteurs d'effet exprimant l'écotoxicité des microplastiques ingérés par les organismes marins en équivalent granulé**

Table 2 Effect factors for plastic pellet, fragment, and fiber based on the derived ratios between EC_{50} and LC_{50} values from different experiments testing the toxicity of microplastic on zooplankton (Ogonowski et al. 2016; Ziajahromi et al. 2017)

| Effect factor (pellet equivalent) | |
|-----------------------------------|-----|
| Plastic pellet | 1.0 |
| Plastic fragment | 3.3 |
| Plastic fiber | 9.1 |

Tableau 37 : Proposition de facteurs d'effet exprimant l'écotoxicité des microplastiques ingérés par les organismes marins en équivalent granulé. Source : (Saling et al. 2020)

✕ Exemple de facteur de caractérisation « Marine Microplastic Potential »

Fig. 7 Assessment example for marine litter impacts integrated in an LCA for different packaging materials

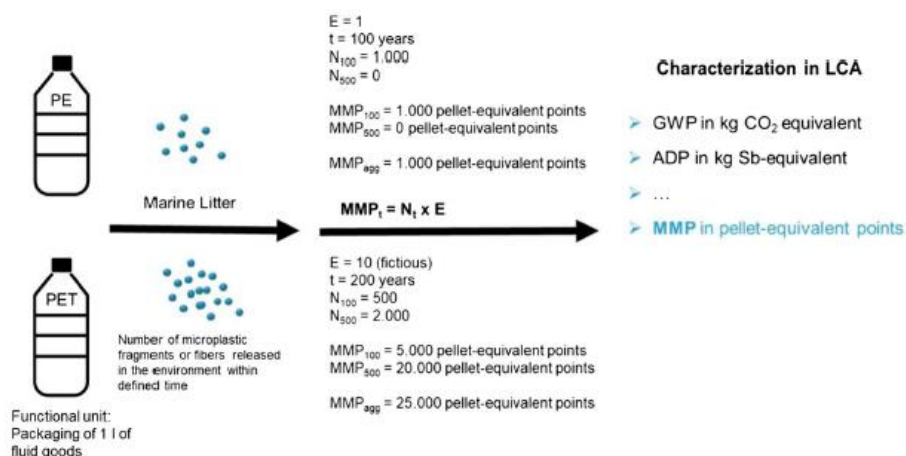


Figure 56 : Exemple de facteur de caractérisation « Marine Microplastic Potential ». Source : (Saling et al. 2020)

✕ Cadre du projet MariLCA

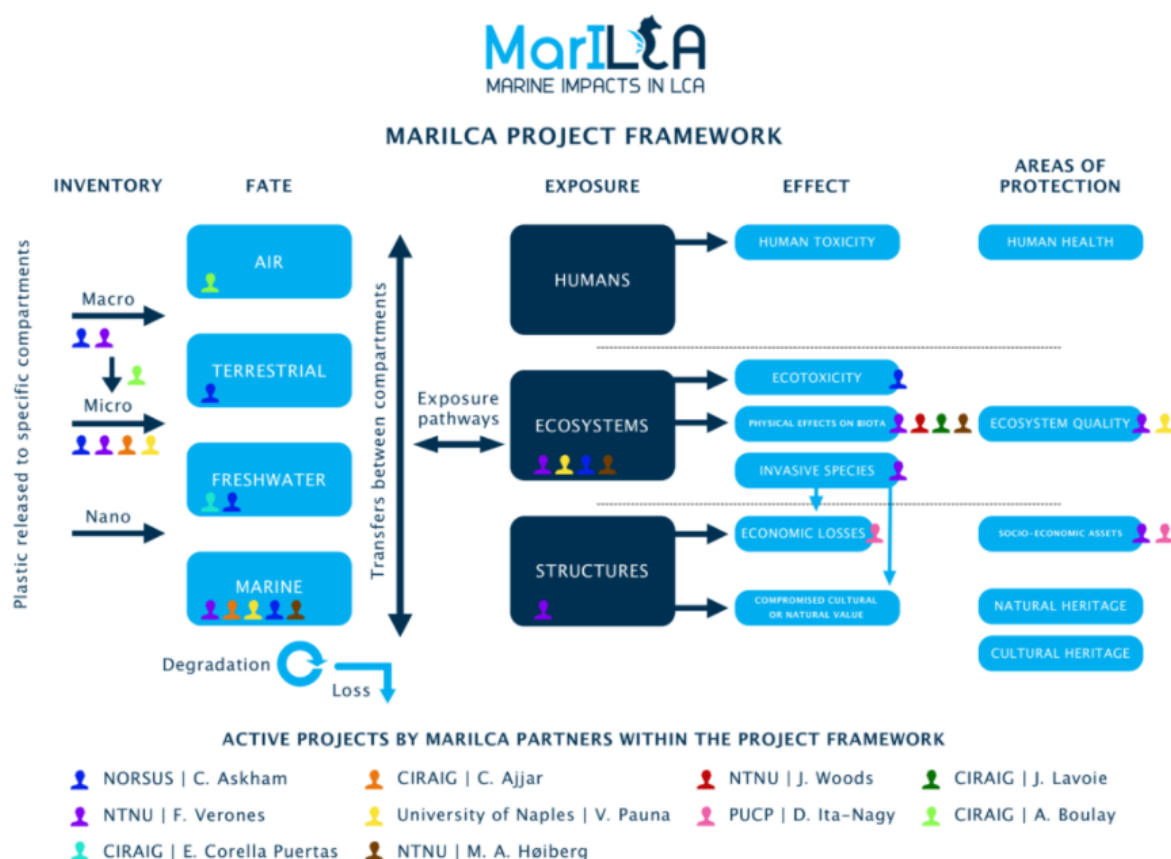


Figure 57 : Cadre du projet MariLCA. Source : (“Project Framework and Projects | MariLCA” n.d.)

× Exemple d'approche de DfR

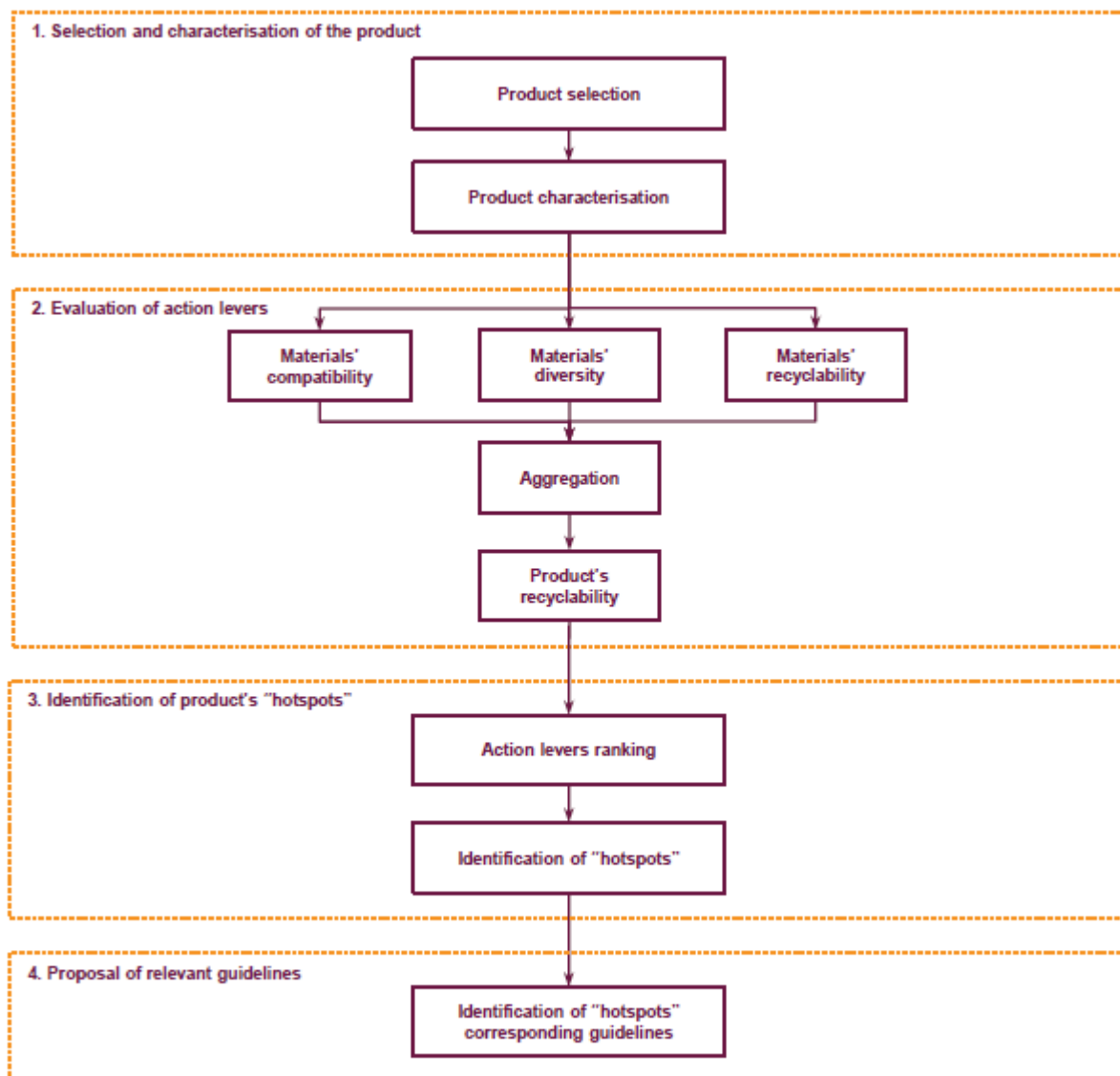


Figure 2. Schematic representation of the proposed design-for-recycling approach.

Figure 58 : Approche de DfR en 4 étapes. Source : (Martínez Leal et al. 2020)

✧ **Indicateur de recyclabilité des produits complexes**

$$R_p = \frac{C_m + D_m + R_m}{n_{al}} \quad (1)$$

with R_p : recyclability of the product; C_m : compatibility of materials; D_m : diversity of materials; R_m : recyclability of materials; n_{al} : number of aggregated action levers.

Équation 7 : Indicateur de recyclabilité des produits complexes. Source : (Martínez Leal et al. 2020)

✧ **Indicateur mesurant la performance du choix des matériaux au regard de leur diversité**

$$D_m = \frac{1}{1 - \sum_{i=1}^u c_i \log_2 c_i} \quad (4)$$

with D_m : diversity of materials; c_i : concentration of the i th material; u : number of materials; $\sum c_i = 1$.

Équation 8 : Indicateur mesurant la performance du choix des matériaux au regard de leur diversité. Source : (Martínez Leal et al. 2020)

✧ **Indicateur mesurant la performance du choix d'un matériau au regard de leur compatibilité**

$$C_m = \frac{\sum_{i=1}^u C_m^i}{u} \quad (3)$$

with C_m : compatibility of all materials; C_m^i : compatibility of the i th material; u : number of materials.

Équation 9 : Indicateur mesurant la performance de la comptabilité des matériaux. Source : (Martínez Leal et al. 2020)

✧ **Indicateur mesurant la performance du choix d'un matériau au regard de leur recyclabilité**

$$R_m = \frac{\sum_{i=1}^u r_m^i}{u} \quad (8)$$

with R_m : recyclability of materials; r_m^i : recyclability of the i th material; u : number of materials.

Équation 10 : Indicateur mesurant la performance du choix d'un matériau au regard de leur recyclabilité . Source : (Martínez Leal et al. 2020)

✕ Lignes directrices pour le DfR

Table 2. Summary of design for recycling guidelines.

| Scope | Action Lever | Guidelines |
|-----------------------|---------------------------|---|
| Product | Complexity | Minimize the number of components |
| | Modularity | Make the product as modular as possible (with material separation) |
| | Disassemblability | Reduce time and number of disassembly steps |
| | | Increase the linearity of the disassembly sequence |
| | | Minimize divergence in the dismantling sequence order |
| | | Homogenize the principles of assembly and disassembly |
| Components | Identifiability | Design the product so that it can be easily transported after use (i.e., allowing for pre-disassembly) |
| | | Components containing non-recyclable, non-compatible, toxic, valuable, rare, and critical materials must be easily identified |
| | Accessibility | Components containing non-recyclable, non-compatible, toxic, valuable, rare, and critical materials must be easily accessible |
| | Disassemblability | Components containing non-recyclable, non-compatible, toxic, valuable, rare, and critical materials must be easily removed |
| | | Where the materials of inseparable parts or sub-assemblies are not compatible, ensure that they are easily separable |
| | | Design parts for disassembly stability |
| Materials | Diversity | Minimize the number of different types of materials |
| | | Avoid the mixing of materials in assemblies |
| | | Monomaterial strategy. Favor using a single material per product or sub-assembly |
| | Compatibility | Use compatible materials (that can be recycled together) in the product or sub-assembly |
| | | Use fasteners made of a material compatible with the other parts |
| | Recyclability | Use recyclable materials |
| | | Choose materials that can easily recover their original properties after recycling |
| | Use of recycled materials | Use recycled materials |
| Fasteners | Toxicity | Avoid or reduce the use of substances, materials, or components harmful to humans or the environment |
| | Circularity | Design considering the secondary use of recycled materials |
| | Complexity | Minimize the number of fasteners |
| | Diversity | Minimize the number of different types of fasteners |
| | Identifiability | Fasteners must be easily identified |
| | Accessibility | Fasteners must be easily accessible (including the space for the disassembly tool) |
| | Disassemblability | Fasteners must be easily removed |
| | Diversity | Minimize the required number of fastener disassembly tools |
| Cables and connectors | Standardisation | Promote the use of standard disassembly tools |
| | Durability | Protect fasteners from corrosion and wear |
| | Complexity | Minimize the number and length of interconnecting wires or cables |
| Marking and labelling | Identification | Standardized coding and marking of materials to facilitate their identification (especially plastic parts) |
| | | Standardized labelling of products and components on recyclability, incompatibility, and/or toxicity so that they can be easily identified from recyclables and waste streams |
| | | Eliminate labels incompatible with end-of-life treatment |
| | | Place identification elements in visible locations |
| Information | Communication | Provide useful processing-related information |
| | | Provide information to the user on how the product or its parts are to be disposed of |

Tableau 38 : Lignes directrices pour le DfR. Source ; (Martínez Leal et al. 2020)

✕ Utilisation de méthodes et d'outils d'aide à la décision en écoconception

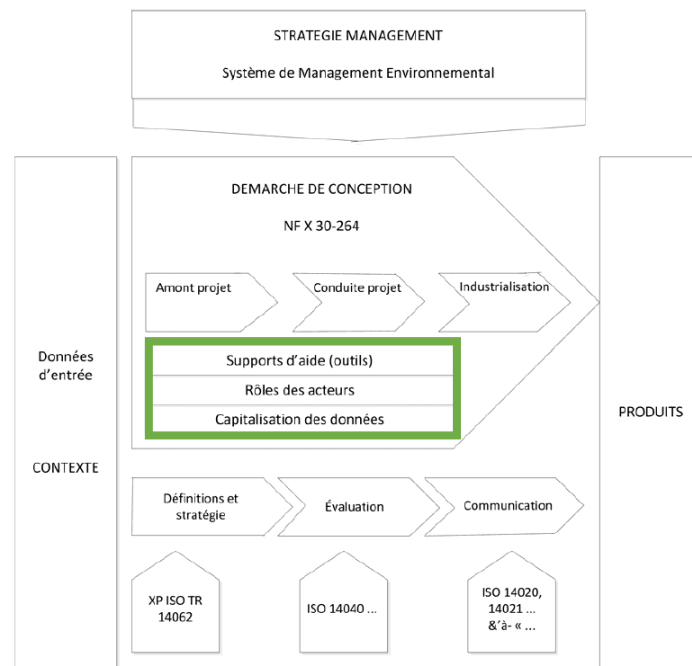


Figure 1 — Mise en place d'une démarche d'éco-conception

Figure 59: Utilisation de méthodes et d'outils d'aide à la décision en écoconception. Source : (AFNOR 2013)

✕ Acteur impliqués dans le cycle de vie des produits

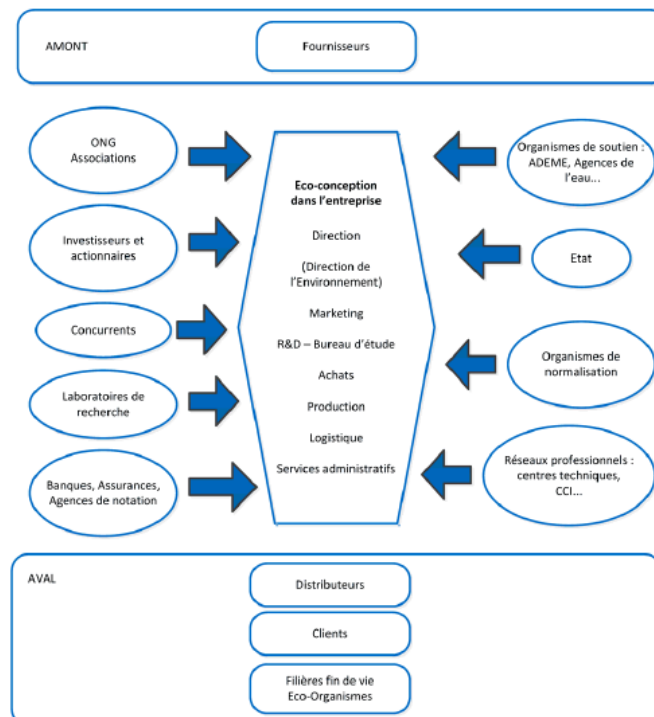


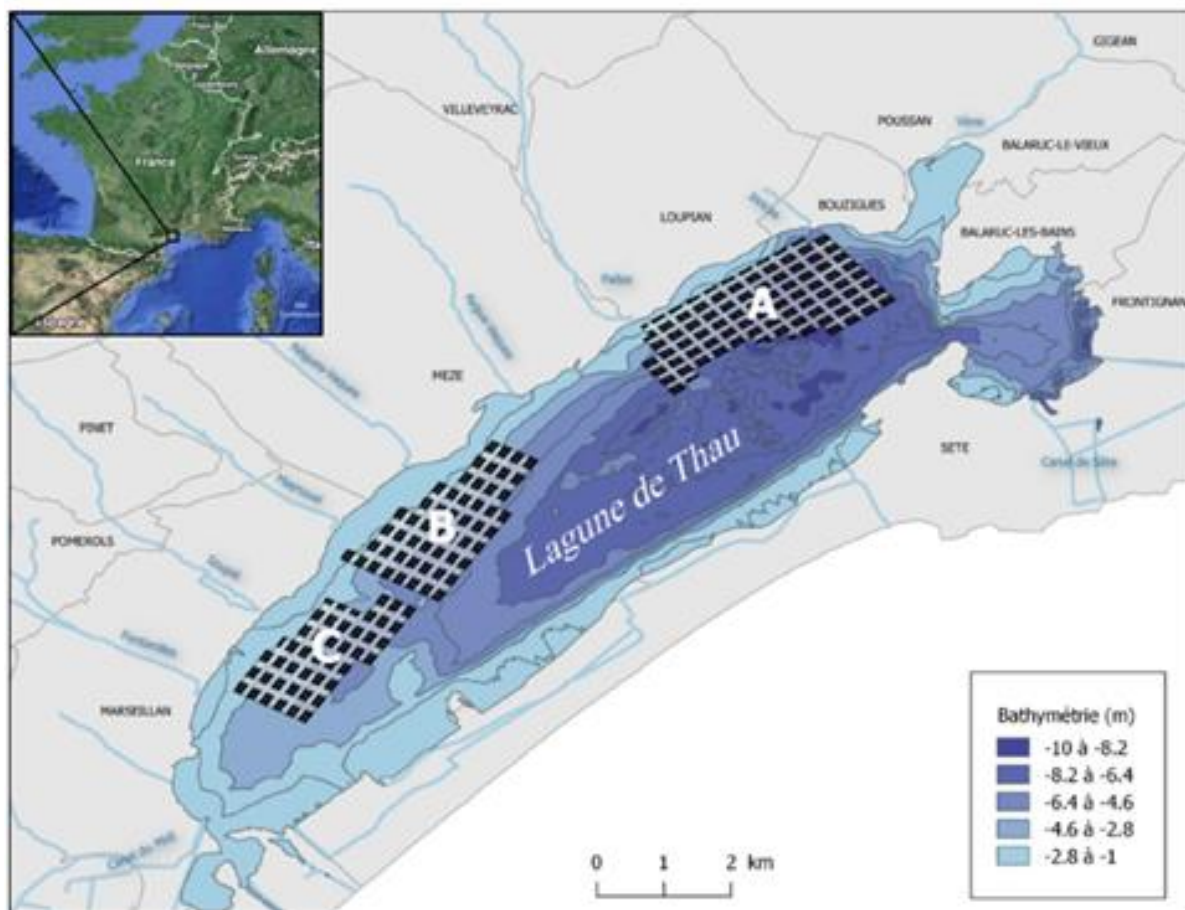
Figure 2 — Acteurs impliqués dans le cycle de vie du produit

Figure 60 : Acteur impliqués dans le cycle de vie des produits. Source : (AFNOR 2013)

Annexe 6 : Identification des dangers potentiels

Définition des conditions d'usage du matériau

✕ Zone conchylicole de la lagune de Thau



Carte 1 : Situation géographique de la zone n°34.39. Les concessions conchylicoles sont réparties dans trois secteurs : A, le secteur de Bouzigues ; B, le secteur de Mèze ; C, le secteur de Marseillan.

Figure 61 : Zone conchylicole de la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018)

✕ Caractéristiques de la lagune de Thau

Tableau 1 : caractéristiques des principales lagunes méditerranéennes, de surface > 100 ha, en communication avec la mer de façon temporaire ou permanente (sans pompage).

| Lagunes | surface (ha) | prof. (m) | communication avec la mer | apports d'eau douce |
|--|-------------------|-----------------------|---|---|
| Palo | 110 | moy : 0,7 | 1 grau temporaire souvent colmaté | 3 petits ruisseaux et un marécage |
| Urbino | 790 | moy : 5 | 1 grau temporaire | 3 ruisseaux et des marais |
| Diana | 550 | max : 6 | 1 grau régulièrement entretenu | le fil d'Arena (en face du grau) et deux ruisseaux |
| Bluglia | 1450 | moy : 1,5 | 1 grau temporaire au nord | 3 ruisseaux dont un permanent. Communication par un canal au sud avec l'embouchure du Golo |
| Villepey | 200 | moy : 1 | 1 grau temporaire au sud | deux tributaires |
| Salins d'Hyères et étang des Pesquiers | 868 | max : 0.6 | 1 grau temporaire | 1 canal de ceinture |
| Bolmon | 620 | moy : 1.5 | 3 passes vers l'étang de Berre | 1 tributaire |
| Berre | 15500 | moy : 6 | un grand chenal de navigation | apport massif d'une partie des eaux de la Durance |
| Grande Palun | 500 | moy : 0.6 m | 1 canal (embouchure Grand Rhône) | 3 cours d'eau (Arc, Touloubre, Cadière) |
| Étangs centraux de Camargue | 6680 | max : 2 | indirecte par les étangs inférieurs et temporaire (martelières) | un canal gravitaire de Fumemorte, |
| Étangs inférieurs de Camargue | 4520 | max : 0.5 m | 1 grau contrôlé par martelières | pas d'apport sauf pluie directe |
| Secteur des Saintes Maries | quelques milliers | max : 0.5 m | 1 grau temporaire (submersion) par submersion des cordons littoraux | introductions par pomages |
| Secteur d'Aigues-Mortes | 3025 | moy : 0,2 à 2 | variables par les canaux d'Aigues-Mortes | pas d'apport sauf précipitations sur la surface des lagunes |
| Ponant | 200 | moy : 2,7 | 1 grau permanent (passe des Abîmes) | liaison avec le Vidourle par la passe de Montago |
| Maugio | 3170 | moy : 1 | par le grau de Carnon et 3 passes sur canal Rhône à Sète | BV de 120 km ² , 5 cours d'eau principaux, liaison avec le Vidourle et le canal du Rhône à Sète |
| Méjean-Pérois | 747 | moy : 0,7 | par le grau de Carnon | plusieurs ruisseaux, liaison avec le canal de Rhône à Sète |
| Grec | 270 | moy : 0,25 | par canalette et embouchure du Lez | pas d'apport sauf pluies directes |
| Arnel | 580 | moy : 0,35 | par canal et embouchure du Lez | déversoir de crues (Mosson) |
| Prévost | 294 | moy : 0,75 | 1 grau permanent creusé en 1964 | pas d'apport sauf pluies directes |
| Pierre-Blanche | 371 | moy : 0,4 | indirecte : canal du Rhône à Sète et temporaire : submersion du lido | pas d'apport sauf précipitations sur la surface de la lagunes |
| Vic Ingall | 1255 | moy : 1,1 | indirecte : canal du Rhône à Sète | bassin versant très réduit ; pluies directes |
| Thau | 7500 | moy : 3,5 max : 11 | au travers du port de Sète le grau de Pisse Saumes le canal des Quilles | ruissellement en provenance de la Gardiola BV de 350 km ² , de nombreux ruisseaux temporaires, La Veyne |
| Bagnas Vendres | 651 1900 | moy : 1,2 moy : | pas de communication directe communication par martelières sur l'embouchure de l'Aude | 1 cours d'eau eaux de ruissellement et crues de l'Aude |
| Pissevache | 880 | moy : 0,5 | temporaire : par submersion | par les ruisseaux à régime torrentiel du massif de la Clape |
| Grazel | 230 | moy : 3 | par un large grau aménagé | pas d'apport sauf pluies directes |
| Gruissan | 136 | moy : 0,4 | par le canal de Grazel | par un canal de drainage |
| Campagnol | 115 | moy : 0,5 | communication indirecte par la lagune de l'Ayrolle | canaux de drainage (canal de la réunion) |
| Ayrolles | 1500 | moy : 0,5 | 1 grau naturel et permanent | apports en provenance de Campagnol |
| Bages-Sigean | 3800 | moy : 2,1 | par le canal de Port la Nouvelle | BV de 455 km ² et 1 canal (canal de la Robine) |
| St Paul | 100 | max : 0,8 | pas de communication directe | ruisseaux temporaires |
| Lapalme | 1000 | moy : 1 | par le grau temporaire de la Franqui | ruisseaux temporaires |
| Salses-Leucate | 5400 | moy : 1,75 | grau des conchyliculteurs (aménagé) grau de Port Leucate (creusé en 1969) grau St Ange (recreusé en 1965) grau contrôlé par vannes | 2 ruisseaux de surface et de nombreuses résurgences dont 3 principales |
| Canet-Saint-Nazaire | 1360 | moy : 0,2 | | BV de 250 km ² , 3 cours d'eau principaux (le Cagarell, la Fosseille; le Réart) |

Tableau 39 : Caractéristiques de la lagune de Thau. Source : (Deslons-Paoli 1996)

✕ Fluctuations annuelles de la salinité et de la température de la lagune de Thau

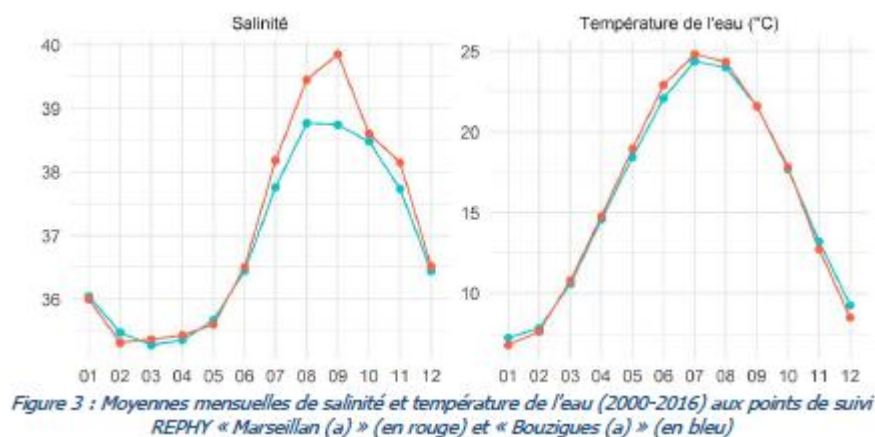


Figure 62 : Fluctuations annuelles de la salinité et de la température de la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018)

✕ Circulation des masses d'eau dans la lagune de Thau

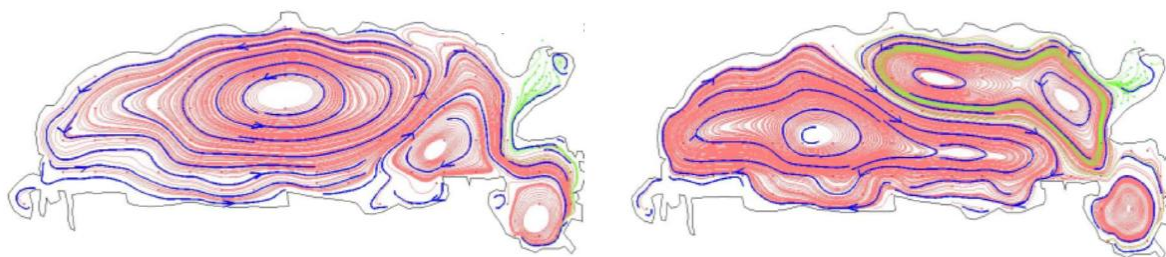


Figure 6 : Courants moyens induits par des vents de nord-ouest (à gauche) et de sud-est (à droite)

Figure 63 : Circulation des masses d'eau dans la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018)

✕ Temps de résidence des eaux dans la lagune de Thau

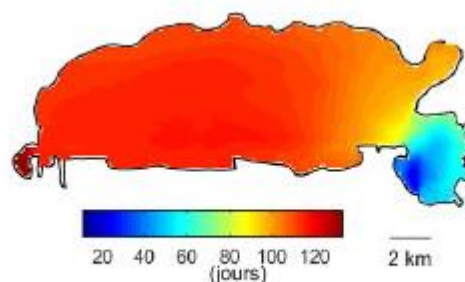


Figure 5 : Temps de résidence des eaux dans la lagune de Thau (source : Fiandrino et al., 2017)

Figure 64 : Temps de résidence des eaux dans la lagune de Thau. Source : (Marzin et al. 2018)

✕ Circulation des contaminants dans la lagune de Thau

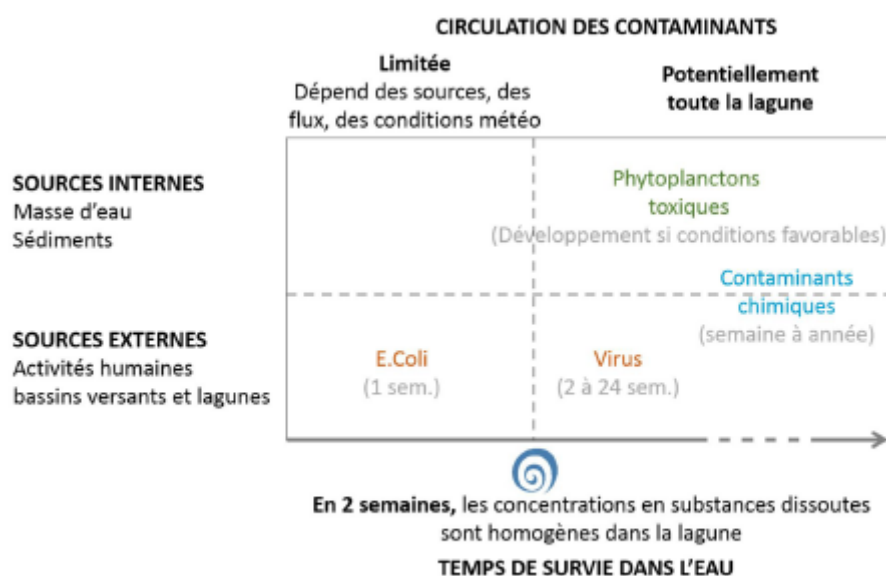


Figure 7 : Schéma synthétique de la circulation des contaminants dans la lagune de Thau

Figure 65 : Schéma synthétique de la circulation des contaminants dans la lagune de Thau.

Source : (Marzin et al. 2018)

✕ Surveillance des contaminants environnementaux par le réseau ROCCH



Figure 66 : Localisation des sites de prélèvement Thau 1 et Thau 4 du dispositif ROCCH.

Source : (<http://envlit.ifremer.fr/> n.d.)

✕ **Surveillance des contaminants environnementaux par le réseau ROCCH**

| Contaminant | Médiane* Thau 1 | Médiane* Thau 4 | Médiane* nationale | Médianes Thau/ médiane nationale |
|---|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|---|
| Argent | 0,02 mg/kg | 0,02 mg/kg | 0,07 mg/kg | 0,29 et 0,21 |
| Cadmium | 0,56 mg/kg | 0,49 mg/kg | 0,69 mg/kg | 0,8 et 0,71 |
| Crome | 0,27 mg/kg | 0,26 mg/kg | 1,00 mg/kg | 0,27 et 0,26 |
| Cuivre | 6,55 mg/kg | 6,20 mg/kg | 6,30 mg/kg | 1,04 et 0,98 |
| Mercure | 0,06 mg/kg | 0,08 mg/kg | 0,12 mg/kg | 0,50 et 0,63 |
| Nickel | 0,77 mg/kg | 0,70 mg/kg | 1,45 mg/kg | 0,53 et 0,48 |
| Plomb | 0,60 mg/kg | 0,70 mg/kg | 1,40 mg/kg | 0,43 et 0,50 |
| Vanadium | 1,05 mg/kg | 0,86 mg/kg | 1,62 mg/kg | 0,65 et 0,53 |
| Zinc | 128,50 mg/kg | 107,50 mg/kg | 107,00 mg/kg | 1,20 et 1,00 |
| DDT¹³⁴ et métabolites | 12,75 µg/kg | 18,03 µg/kg | 5,19 µg/kg | 2,46 et 3,47 |
| Lindane¹³⁵ | 0,35 µg/kg | 0,44 µg/kg | 0,42 µg/kg | 0,84 et 1,05 |
| PCB153¹³⁶ | 3,67 µg/kg | 26,05 µg/kg | 17,28 µg/kg | 0,21 et 1,51 |
| HAP¹³⁷, fluoranthène | 12,90 µg/kg | 0,44 µg/kg | 16,14 µg/kg | 0,80 et 1,15 |

* par kg de masse sèche de moule

Tableau 40 : Comparaison des niveaux de contamination médians mesurés dans les moules de la lagune de Thau, par rapport au niveau de contamination médian national, entre 2003 et 2007.
D'après : (<http://envlit.ifremer.fr/> n.d.)

¹³⁴ DDT : dichloro-diphényle-trichloro-éthane

¹³⁵ Lindane : isomère gamma de l'hexachlorocyclohexane ou γ HCH

¹³⁶ PCB153 : Polychlorobiphényles congénère CB153

¹³⁷ HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

✕ Critères de classement de la qualité microbiologique des coquillages

Tableau 9 : Exigences réglementaires du classement de zone (Règlement (CE) n° 854/2004, arrêté du 06/11/2013)

| Classement | Mesures de gestion avant mise sur le marché | Critères de classement (E. coli/100g de chair et liquide intervalvaire (CLI)) | | | |
|-------------|--|--|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| | | 230 | 700 | 4 600 | 46 000 |
| A | Consommation humaine directe | Au moins 80% des résultats | Tolérance de 20% des résultats | | |
| B | Consommation humaine après purification | Au moins 90% des résultats | | | Tolérance de 10% des résultats |
| C | Consommation humaine après reparcage ou traitement thermique | 100% des résultats | | | |
| Non classée | Interdiction de récolte | Si résultat supérieur à 46 000 E. coli/100 g de CLI ou si Seuils dépassés pour les contaminants chimiques (cadmium, mercure, plomb, HAP, dioxines et PCB) | | | |

Tableau 41 : Critères de classement de la qualité microbiologique des coquillages. Source (Marzin et al. 2018)

✕ Micro-écosystèmes observés sur les coquilles et la corde des huîtres en culture suspendue dans la lagune de Thau



Figure 67 : Micro-écosystèmes observés sur les coquilles et la corde des huîtres en culture suspendue dans la lagune de Thau

✕ Niveaux de contamination des différents compartiments de la lagune de Thau par les PCB

Table 2

Concentrations of the 7 ICES PCBs in air (pg m^{-3}), water column (pg L^{-1}), surface sediments and mussels (pg g^{-1} dry weight) found in Thau lagoon

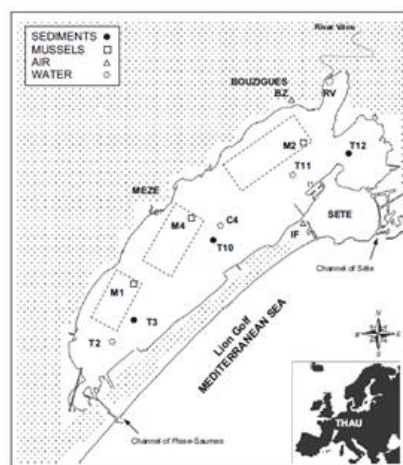
| Compounds | Air (gas + particle phase) (pg m^{-3}) | | | | | | | | | Mussel (pg g^{-1} d.w.) | | | Sediment (pg g^{-1} d.w.) | | | Surface water (pg L^{-1}) ^b | | | | |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|------------------|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | Site IF (14–18 Nov 2005) | | | | | Site BZ (15–18 Nov 2005) | | | | May 2004 | | | May 2004 | | | Nov 2005 | | | | |
| | IF-1 | IF-2 | IF-3 | IF-4 | IF-5 | BZ-1 | BZ-2 | BZ-3 | BZ-4 | M1 | M4 | M2 | T3 | T10 | T12 | T2 | C4 | T11 | T12 | RV |
| TrCB28 | 8.4 | 6.4 | 4.4 | 4.9 | 4.5 | 11.3 | 7.5 | 6.5 | 3.9 | 118 | 146 | 173 | 158 | 158 | 647 | 0.9 | 1.2 | 3.0 | 3.4 | 1.7 |
| TeCB-52 | 8.9 | 7.8 | 5.0 | 5.3 | 4.9 | 11.2 | 6.0 | 5.3 | 4.1 | 92 | 209 | 254 | n.rs | 434 | 855 | 1.0 | 53.6 | 90.6 | 155.7 | 55.3 |
| PeCB-101 | 8.3 | 7.7 | 5.6 | 5.1 | 6.9 | 10.3 | 5.9 | 5.3 | 4.5 | 955 | 1972 | 3543 | 252 | 299 | 5580 | 78.6 | 550.9 | 230.1 | 389.5 | 236.7 |
| PeCB-118 | n.rp. | n.rp. | n.rp. | n.rp. | n.rp. | n.rp. | n.rp. | n.rp. | n.rp. | 802 | 1554 | 3327 | 347 | 479 | 5103 | 15.9 | 21.7 | 14.4 | 14.0 | 19.9 |
| HxCB-153 | 10.0 | 10.3 | 7.2 | 6.5 | 11.1 | 11.8 | 7.7 | 6.3 | 5.8 | 5242 | 11107 | 18670 | 1115 | 1848 | 11346 | 18.8 | 36.6 | 30.7 | 37.3 | 31.1 |
| HxCB-138 | 7.1 | 7.3 | 4.9 | 5.0 | 8.5 | 7.2 | 5.6 | 4.7 | 4.0 | 2305 | 6261 | 12229 | 441 ^a | 908 ^a | 7724 ^a | 15.8 | 24.8 | 20.1 | 22.0 | 28.2 |
| HpCB-180 | 5.3 | 5.3 | 4.2 | 4.2 | 8.0 | 5.2 | 4.9 | 3.2 | 3.1 | 322 | 388 | 503 | 215 | 317 | 2064 | 6.6 | 19.8 | 13.1 | 13.8 | 16.8 |
| Σ PCBs | 48.1 | 45.0 | 31.2 | 31.0 | 43.9 | 56.9 | 37.6 | 31.3 | 25.4 | 9836 | 21637 | 38699 | 2528 | 4443 | 33319 | 137.6 | 708.5 | 402.2 | 635.6 | 389.7 |

n.rp., not reported; n.rs., not well resolved.

^a CB138 quantified on DB5 column is not resolved with CB163/164.

^b Values are the sum of particulate and dissolved phase concentrations.

Tableau 42 : Niveaux de contamination des différents compartiments de la lagune de Thau par les PCB. Source : (Castro-Jiménez et al. 2008)



| Code | Sample type | Latitude (N) | Longitude (E) | Depth (m) |
|------|----------------------|--------------|---------------|-----------|
| IF | Air | 43°23 51 | 3°39 34 | Sea level |
| BZ | Air | 43°26 26 | 3°39 01 | Sea level |
| RV | River water (outlet) | 43°27 28 | 3°40 17 | Surface |
| T12 | Lagoon water | 43°25 79 | 3°41 02 | 7.5 |
| T11 | Lagoon water | 43°25 01 | 3°39 15 | 8.5 |
| C4 | Lagoon water | 43°24 03 | 3°36 70 | 9 |
| T2 | Lagoon water | 43°21 10 | 3°33 20 | 4.5 |
| M2 | Mussel | 43°26 10 | 3°39 90 | 1.5 |
| M4 | Mussel | 43°25 26 | 3°37 38 | 1.5 |
| M1 | Mussel | 43°21 72 | 3°33 13 | 1.5 |
| T12 | Sediment | 43°25 79 | 3°41 02 | 7.5 |
| T10 | Sediment | 43°25 00 | 3°38 01 | 9 |
| T3 | Sediment | 43°21 68 | 3°33 20 | 4 |

Fig. 1. Location of Thau Lagoon (France) and air, water, sediments and mussels sampling sites. Surface sediments and mussels were collected in May 2004 whereas air and water samples were collected in November 2005. Locations in the map are approximated (see coordinates for exact location).

Figure 68 : Localisation des lieux de prélèvement de (Castro-Jiménez et al. 2008)

✕ **Surveillance des contaminants environnementaux par les réseau ROCCH d’Ifremer, ex : PCB₁₅₃ Lagune de Thau.**

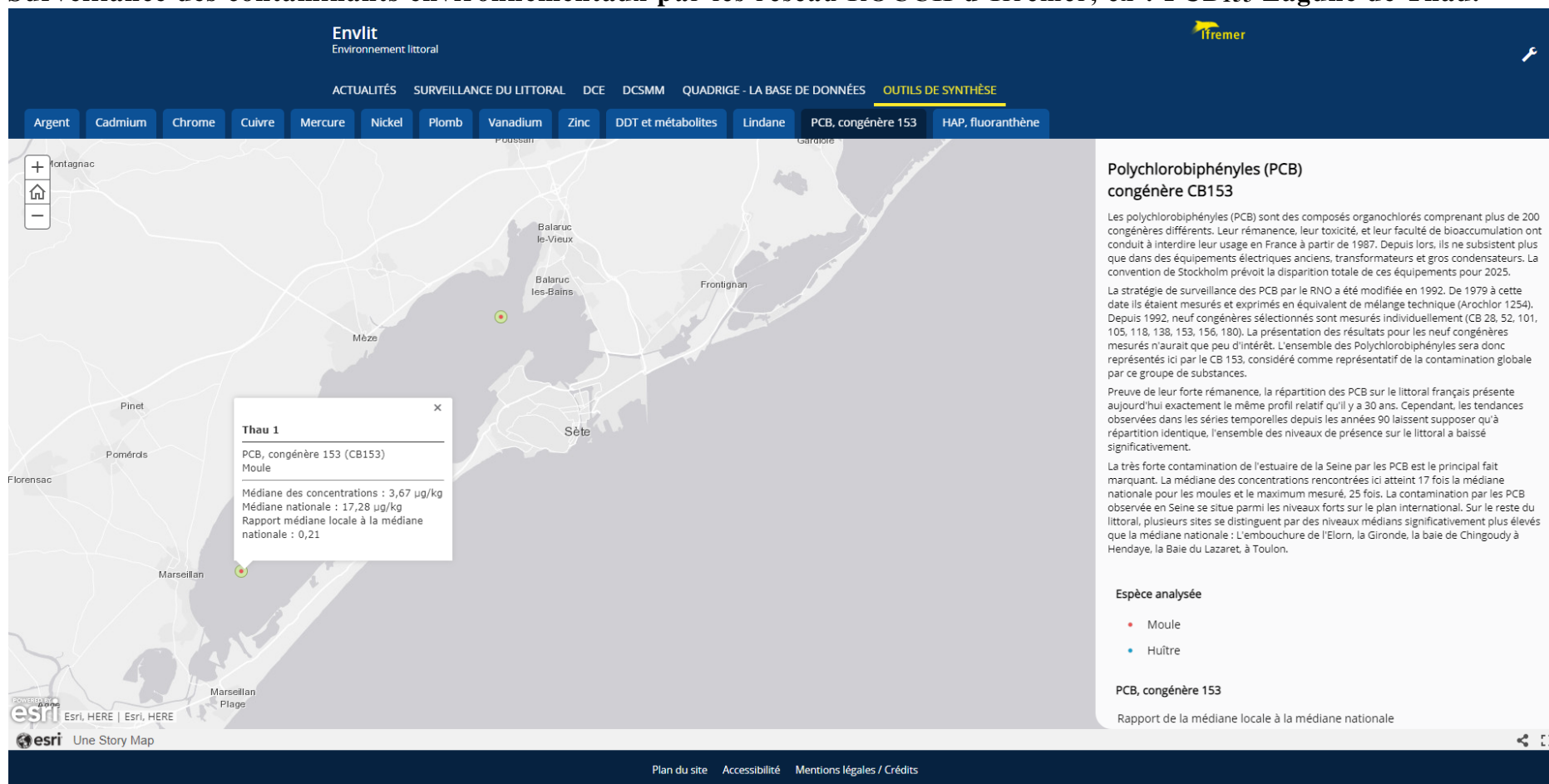


Figure 69 : Surveillance des contaminants environnementaux par les réseau ROCCH d’Ifremer, ex : PCB₁₅₃ Lagune de Thau, Zone Thau 1. Source : (<https://wwz.ifremer.fr> n.d.)

✕ Effets potentiels des biofilms sur les polymères en mer

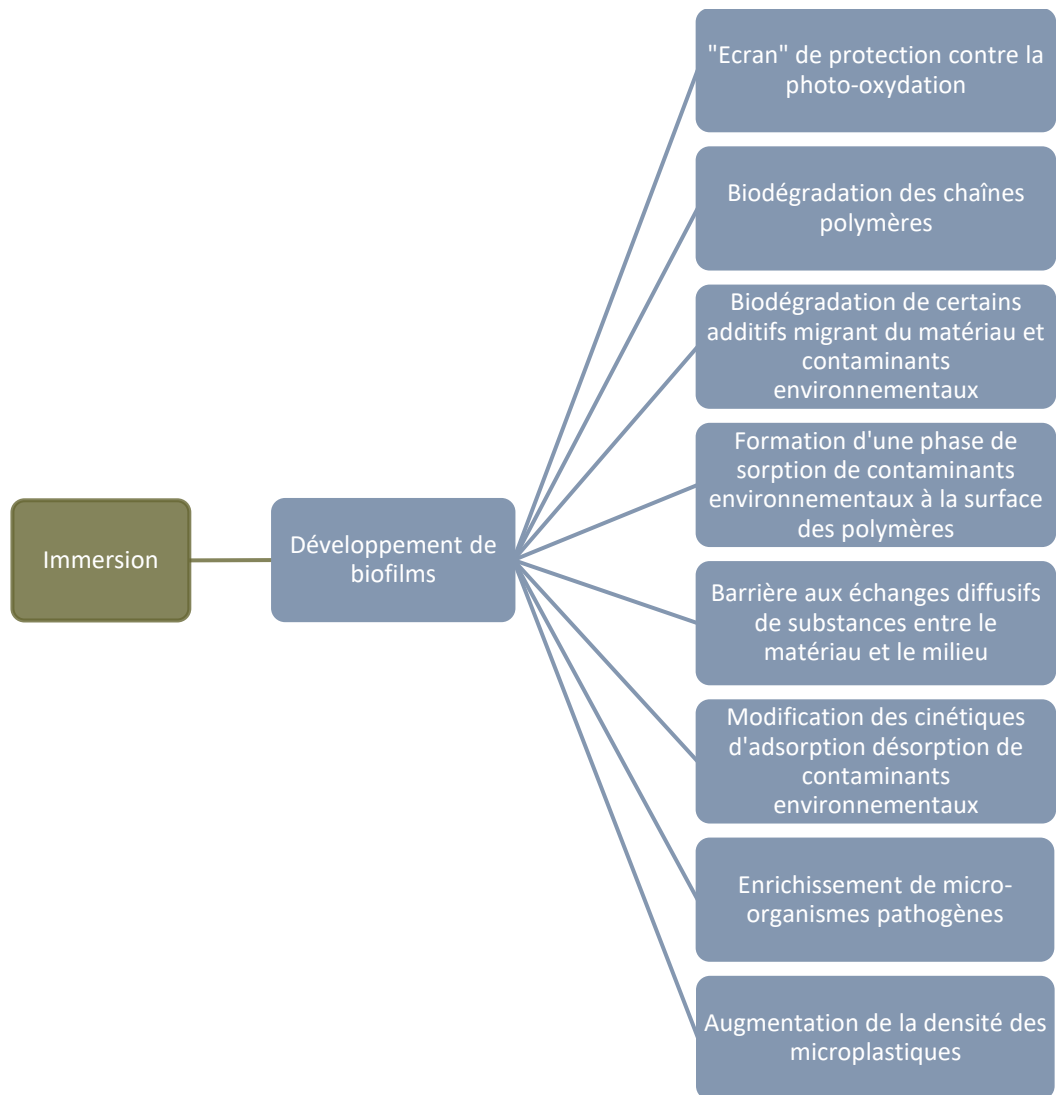


Figure 70 : Effets potentiels des biofilms sur les matériaux polymères immergés en mer

Annexe 7 : Définition des seuils d'acceptabilité des risques sanitaires et environnementaux

* Structures chimiques définissant la classification de Cramer

Table 1: Structural classes for chemicals proposed in the Cramer scheme (Cramer et al., 1978)

| | |
|------------------|---|
| Class I | Substances with simple chemical structures and for which efficient modes of metabolism exist, suggesting a low order of oral toxicity. This class would include normal constituents of the body (excluding hormones); simply-branched, acyclic aliphatic hydrocarbons; common carbohydrates; common terpenes; substances that are sulfonate or sulfamate salts, without any free primary amines |
| Class II | Substances which possess structures that are less innocuous than Class I substances, but do not contain structural features suggestive of toxicity like those substances in Class III. This class would include common components of food; substances containing no functional groups other than alcohol, aldehyde, side-chain ketone, acid, ester, or sodium, potassium or calcium sulfonate or sulfamate, or acyclic acetal or ketal and are either a monocycloalkanone or a bicyclic substance with or without a ring ketone |
| Class III | Substances with chemical structures that permit no strong initial presumption of safety or may even suggest significant toxicity or have reactive functional groups. This class would include structures that contain elements other than carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen or divalent sulfur; certain benzene derivatives; certain heterocyclic substances; aliphatic substances containing more than three types of functional groups |

Tableau 43 : Structures chimiques définissant la classification de Cramer. Source : (More et al. 2019), d'après (Cramer, Ford, and Hall 1978).

* Seuils de préoccupation toxicologique correspondant à la classification de Cramer

Table 2: TTC values – classification of substances

| Classification | TTC value in $\mu\text{g}/\text{person per day}$ | TTC value in $\mu\text{g}/\text{kg bw per day}^{(a)}$ |
|--|--|---|
| Potential DNA-reactive mutagens and/or carcinogens | 0.15 | 0.0025 |
| Organophosphates and carbamates | 18 | 0.3 |
| Cramer Class III | 90 | 1.5 |
| Cramer Class II | 540 | 9.0 |
| Cramer Class I | 1,800 | 30 |

TTC: Threshold of Toxicological Concern; bw: body weight.

(a): Note that there is no conflict with EFSA's recent recommendation to use a default value of 70 kg, when appropriate, for adult body weight (EFSA Scientific Committee, 2012a). In the case of the TTC approach, a body weight value of 60 kg was used by Munro et al. (1996) to derive the generic human exposure threshold values. Therefore, to convert these values back from a per person basis to a body weight basis, 60 kg must also be used.

Tableau 44 : Seuils de préoccupation toxicologique correspondant à la classification de Cramer. Source : (More et al. 2019), d'après (Cramer, Ford, and Hall 1978)

✕ **Durée de vie attendue des polymères en fonction de leur usage**

| Tableau 1 – Durées de vie attendues de matériaux organiques en fonction de leur secteur d'application | | | | | |
|--|------------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Secteur d'application | < 1 an | 1 à 5 ans | 5 à 10 ans | 10 à 50 ans | > 50 ans |
| Emballage | * | | | | |
| Sports Loisirs | | * | | | |
| Agriculture | | * | * | | |
| Électroménager | | * | * | | |
| Automobile | | * | * | | |
| Santé | | | * | * | |
| Bâtiment | | | | * | |
| Adduction d'eau | | | | * | |
| Aéronautique | | | | * | * |
| Nucléaire | | | | | * |
| Génie civil | | | | | * |

Tableau 45 : Durée de vie attendue des polymères en fonction de leur usage. Source : (Richaud and Verdu 2011a)

Annexe 8 : Détermination des causes et des points de maîtrise des risques

✖ Diagramme causes-effet d'Ishikawa

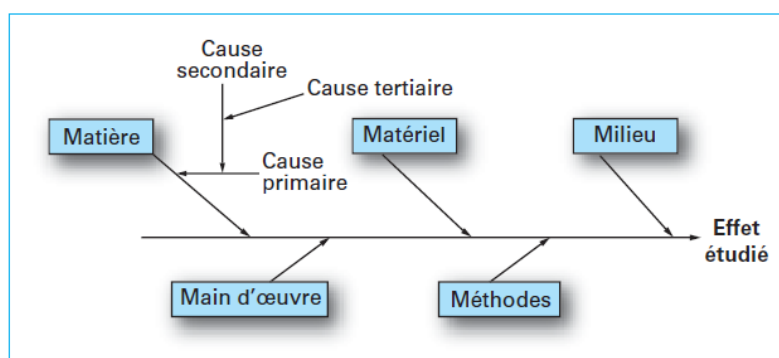


Figure 2 – Représentation de la trame d'un diagramme d'Ishikawa et des 5M

Figure 71 : Diagramme causes-effet d'Ishikawa adapté pour l'HACCP. Source : (Federighi 2015)

✖ Processus de vieillissement potentiellement subis par le matériau

| Tableau 2 – Classification habituelle des processus de vieillissement en fonction des principaux facteurs supposés | | | | | | | |
|--|-------------|---------|--------------|-----------------------|-----|-----------------|--------------------|
| Facteur de dégradation / Type de vieillissement | Température | Oxygène | Ultra violet | Radiations ionisantes | Eau | Autres réactifs | Organismes vivants |
| Thermique ✓ | * | * | | | | | |
| Photochimique ✓ | * | * | * | | | | |
| Radiolytique | * | | | * | | | |
| Radio-oxydant | * | * | | * | | | |
| Hydrolytique ✓ | * | | | | * | * (1) | |
| En milieu réactif | * | | | | | * (2) | |
| Biochimique ✓ | * (3) | | | | * | | * |

(1) si le réactif est un acide ou une base, il s'agit toujours d'hydrolyse
 (2) par exemple : sulfonation, halogénéation, nitration...
 (3) Optimum vers 27 °C.

Tableau 46 : Processus de vieillissement potentiellement subis par le matériau. Source : (Richaud and Verdu 2011a)

✕ Nature et source de NIAS issues d’emballages en plastique

Table 1

NIAS detected in migration from different food packaging materials, NIAS origin and analytical method of detection.

| NIAS | Food packaging | ^a | Analytical method | Ref. |
|---|------------------|--------------|------------------------|----------|
| Formaldehyde | Polymer (PET) | 1 | GC | [1,9] |
| Acetaldehyde | Polymer (PET) | 1 | GC | [1,9,10] |
| Ethylene terephthalate dimers and trimers | Polymer (PET) | 1 | LC-MS | [13] |
| 2,4-Di-tertbutyl-phenol (2,4-DBTP) | Polymer (pp) | 2 | SPME-GC-MSESI-MS/GC-MS | [18,19] |
| 2,6-Di-tertbutyl-p-benzoquinone (2,6-DTBQ) | Polymer (PP) | 2 | SPME-GC-MSESI-MS/GC-MS | [18,19] |
| 3,5-Ditertbutyl-4-hydroxyphenylpropionic acid | Polymer (PP) | 2 | SPME-GC-MS | [18] |
| 2,6-Ditertbutyl-4-methoxyphenol | Polymer (PP) | 2 | SPME-GC-MS | [18] |
| 3,5-Ditertbutyl-4-hydroxybenzoic acid | Polymer (PP) | 2 | SPME-GC-MS | [18] |
| Triphenylphosphate | Polymer (PP) | 2 | SPME-GC-MS | [18] |
| Tri-o-tolylphosphate | Polymer (PP) | 2 | SPME-GC-MS | [18] |
| Diphenylphosphate | Polymer (PP) | 2 | SPME-GC-MS | [18] |
| Dimethylbenzaldehyde | Polymer (PP) | 2 | ESI-MS/GC-MS | [19] |
| 4-Hydroxy-1H-indole-3-carboxylic acid | Polymer (PP) | 2 | ESI-MS/GC-MS | [19] |
| 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione | Polymer (PP) | 2 | ESI-MS/GC-MS | [19] |
| Methyl-3-(3,5-ditertbutyl-4-hydroxyphenyl)propionate | Polymer (PP) | 2 | ESI-MS/GC-MS | [19] |
| 3-[3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl]propionic acid | Polymer (PP) | 2 | LC-MS | [20] |
| Carbonyl and vinyl species | Polymer (PE) | 2 | FTIR | [98] |
| (Z)-9-Octadecenamide | Polymer (PE) | 2 | GC-MS | [24] |
| 2,4-Dit-butyl-6-nitro-phenol | Polymer (PE) | 2 | GC-MS | [24] |
| 2,4-Dit-butyl-6-nitro-phenol and 2-cyclohexene-1-dione, 3,5-dimethyl, o-methyloxime | Polymer (PE) | 2 | GC-MS | [24] |
| Nonylphenol (NP) | Polymer (PET) | 2 | GC-MS | [22,23] |
| Octylphenol (OP) | Polymer (PET) | 2 | GC-MS | [22,23] |
| Primary aromatic amines (PAAS) | Printedmaterials | 2 | LC-PDA | [31] |
| N2-dodecanoyl-L-arginine (LAS) | Active packaging | 3 | LC-MS(QTOF) | [27] |
| C ₁₀ H ₁₆ O ₂ | Active packaging | 3 | LC-MS(QTOF) | [2] |
| Primaryaromatic amines (PAAS) | Adhesives | 4 | LC-MS(TQ) | [29] |
| 1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione | Adhesives | 4 | GC-MS | [32] |
| BADGE derivatives | Cans | 4 | LC-MS(TQ) | [37] |
| ESBO clorohydrins | PVC | 4 | LC-MS(TQ) | [40] |
| Abietic acid derivatives | Adhesives | 1 | GC-MS | [26] |
| 1-Hexanol-2-ethyl | Adhesives | 3 | GC-MS | [99] |
| 2-Ethylhexylacetate | Adhesives | 3 | GC-MS | [99] |
| Cyclic lactone | Adhesives | | GC-MS | [32] |
| Paas | Adhesives | | LC-MS(QTOF) | [30] |
| Nonylphenol etoxilated | Adhesives | | LC-MS(TOF) | [28] |

^a 1: polymer degradation; 2: additives degradation; 3: impurities; 4: neoformed.

Tableau 47 : Nature et source de NIAS issues d’emballages en plastique. Source : (Nerin et al. 2013)

✕ Identification des causes et des points de maîtrise

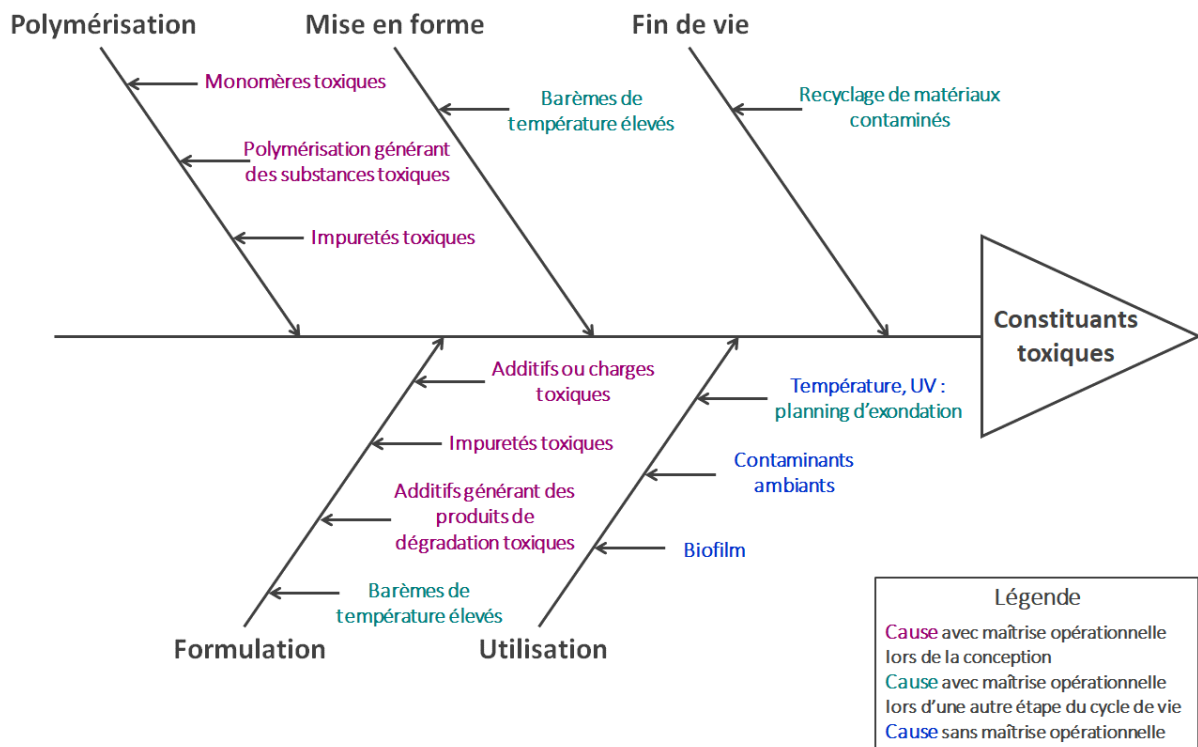


Figure 72 : Identification des causes et des points de maîtrise de la présence de constituants toxiques dans les polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa.

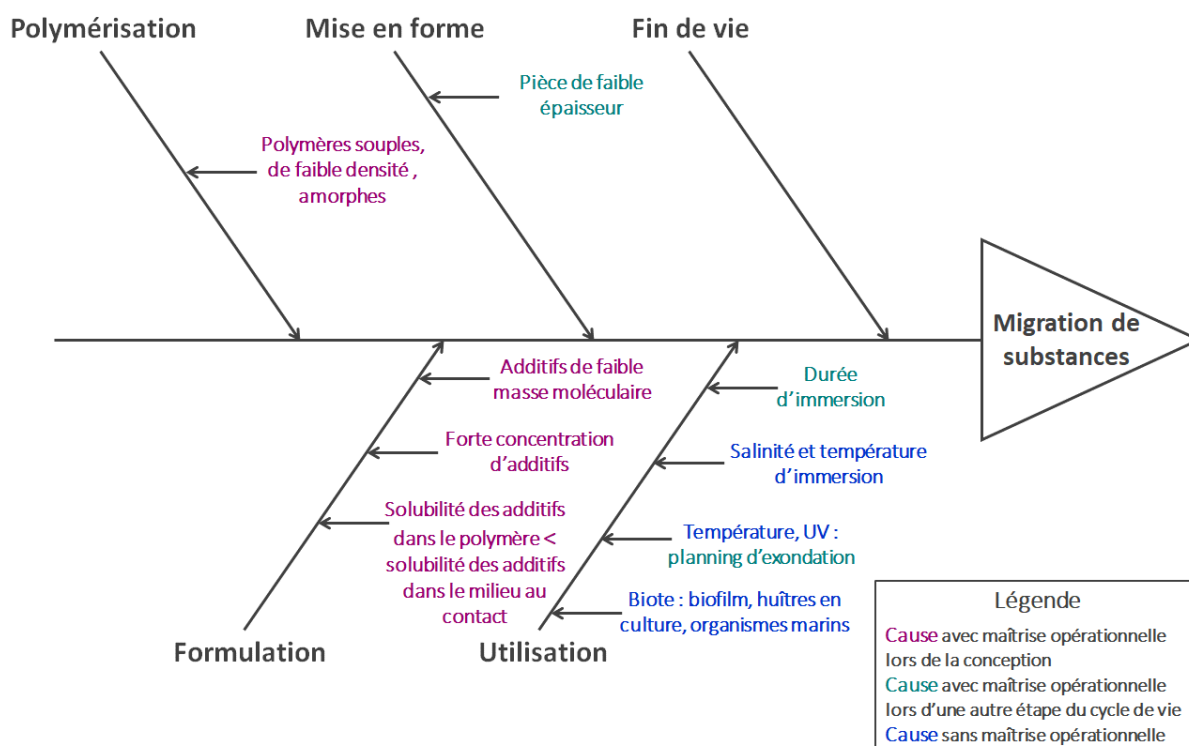


Figure 73 : Identification des causes et des points de maîtrise de la migration de substances depuis les polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa

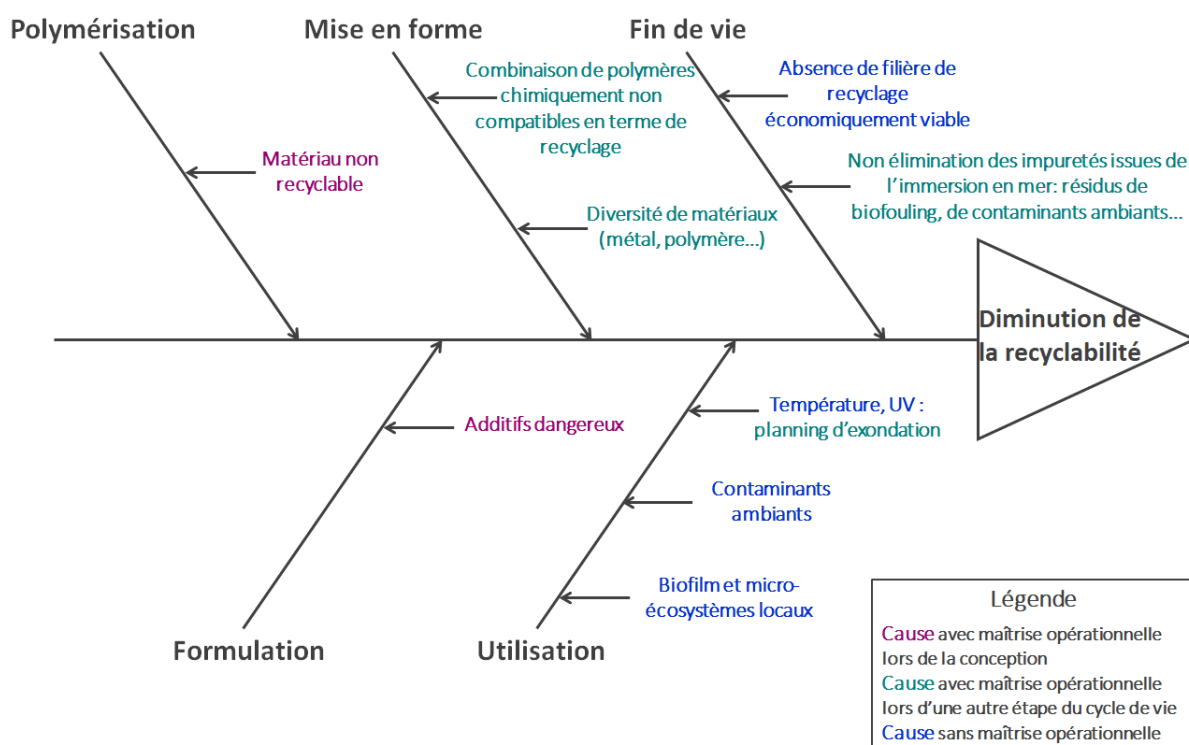


Figure 74 : Identification des causes et des points de maîtrise de la diminution de la recyclabilité des polymères utilisés en ostréiculture à partir du diagramme causes-effet d'Ishikawa

Annexe 9 : Identification et mise en place de mesures de maîtrise préventives

Définition des propriétés mécaniques attendues du matériau

Les propriétés mécaniques définies ci-dessous à partir de (Granta EduPack 2020) donnent des indications sur les capacités de déformation des matériaux et sur leur résistance vis-à-vis des chocs, ainsi que des contraintes en traction et en flexion.

✖ **Module de Young ou module d'élasticité longitudinale**

Le module de Young représente l'élasticité longitudinale du matériau soumis à une élongation inférieure à sa limite élastique, au-delà de laquelle, la déformation devient irréversible. Plus la valeur du module de Young est élevée, moins le matériau est élastique. Cette mesure apporte une indication sur la capacité du matériau à résister aux contraintes de traction, qui seront exercées verticalement sur les écrins sous l'effet du poids des huîtres et des micro-écosystèmes fixés en surface, notamment lors de leur exondage.

✖ **Résistance aux chocs**

La mesure exprimant la résistance à la fracture d'un matériau est la quantité d'énergie dissipée lors de la rupture du matériau soumis à un choc, dans le cadre d'un essai normalisé. Plus cette valeur est élevée, plus le matériau est résistant aux chocs. Cette mesure apporte une indication sur la capacité du matériau à résister aux chocs qui seront reçus par les écrins lors de leur manipulation ou de leur immersion s'ils subissent des morsures de daurades.

✖ **Ténacité**

La ténacité mesure la capacité d'un matériau à absorber l'énergie lors d'une fracture. Elle rend à la fois compte de son élasticité et de sa capacité à résister à la propagation des fissures lorsque le matériau est soumis à une traction.

$$\text{Ténacité} = \text{Ténacité à la rupture}^2 / \text{module d'élasticité longitudinale}$$

✖ **Module de flexion ou module d'élasticité en flexion**

Le module de flexion représente l'élasticité du matériau soumis à une flexion inférieure à sa limite élastique, au-delà de laquelle, la déformation (courbure) devient irréversible. Plus la valeur du module de flexion est élevée, moins le matériau est élastique. Cette mesure apporte une indication sur la capacité du matériau à résister aux contraintes en flexion, qui seront exercées sur les écrins lors de leurs manipulations.

✕ Résistance à la flexion ou module de rupture en flexion

La résistance à la flexion correspond à la contrainte maximale appliquée au matériau lors d'un test de flexion, à l'instant de sa rupture. Plus cette valeur est élevée, plus le matériau est résistant à la flexion.

✕ Grille d'évaluation de la dangerosité des monomères

Table 1

Sorting of CLP hazard classes and categories into 5 levels of hazards (I–V), with grades increasing by a factor 10 for each level (V = most hazardous).

| Hazard class (category) | Abbreviation | Hazard level | Hazard grade |
|--|--|--------------|--------------|
| Carcinogenicity (cat. 1A; 1B) Germ cell mutagenicity (cat. 1A; 1B) Reproductive toxicity (cat. 1A; 1B) Persistent, bioaccum., toxic/very persistent, very bioaccum. ^a Hazardous to the ozone layer Explosives (unstable) | Carc. 1A; Carc. 1B Muta. 1A; Muta. 1B Repr. 1A; Repr. 1B PBT/vPvB Ozone Unst. Expl. | V | 10,000 |
| Germ cell mutagenicity (cat. 2) Acute toxicity (cat. 1; 2 – oral; dermal; inhalation) Respiratory/skin sensitisation (cat. 1) Specific target organ toxicity – single exposure (cat. 1) Specific target organ toxicity – repeated exposure (cat. 1) Hazardous to the aquatic environment (chronic cat. 1; 4) | Muta. 2 Acute Tox. 1; Acute Tox. 2 Resp. Sens. 1; Skin Sens. 1 STOT SE 1 STOT RE 1 Aq. Chronic 1; Aq. Chronic 4 | IV | 1000 |
| Carcinogenicity (cat. 2) Reproductive toxicity (cat. 2; lact.) Acute toxicity (cat. 3 – oral; dermal; inhalation) Aspiration hazard (cat. 1) Skin corrosion/irritation (cat. 1A; 1B; 1 C) Serious eye damage/eye irritation (cat. 1) Specific target organ toxicity – single exposure (cat. 2) Specific target organ toxicity – repeated exposure (cat. 2) Hazardous to the aquatic environment (acute cat. 1; chronic cat. 2) Explosives (Div 1.1) | Carc. 2 Repr. 2; Lact Acute Tox. 3 Asp. Tox 1 Skin Corr. 1A; Skin Corr. 1B; Skin Corr. 1 C Eye Dam. 1 STOT SE 2 STOT RE 2 Aq. Acute 1; Aq. Chronic 2 Expl. 1.1 | III | 100 |
| Acute toxicity (cat. 4 – oral; dermal; inhalation) Skin corrosion/irritation (cat. 2) Serious eye damage/eye irritation (cat. 2) Specific target organ toxicity – single exposure (cat. 3) Hazardous to the aquatic environment (chronic cat. 3) Explosives (Div 1.2) | Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Aq. Chronic 3 Exp. 1.2 | II | 10 |
| Explosives (Div 1.3; 1.5) Flammable gas/aerosols/liquids (mainly cat. 1) Self-reactive substance or mixture (type A; B) Pyrophoric liquids/solids Oxidising liquids/solids Organic peroxide (type A; B) | Expl. 1.3; Expl. 1.5 Flam. Gas 1; Flam. Aerosol 1; Flam. Liq. 1 and 2 Self-react. A; Self-react. B Pyr. Liq. 1; Pyr. Sol. 1 Ox. Liq. 1; Ox. Sol. 1 Org. Perox. A; Org. Perox. B | I | 1 |

^a The classification of PBT and vPvB substances are not yet included in the CLP-regulation. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) has been searched.

Tableau 48 : Grille d'évaluation de la dangerosité des monomères. Source : (Lithner, Larsson, and Dave 2011)

✕ Grille d'évaluation des matériaux

Grilles d'évaluation des matériaux

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------------------------------|--|---|---------|---------------|-----|--|---|----------|--------|---|--------|-------------------------|---|----|---------------|------------|-------|------------|----------|--------------|---|--------------|------|------------|----|------------|-----|--------------|---|--------------|---|
| 1- Densité kg.m ⁻³ | 2- Absorption d'eau en 24h % | 3- Aptitude à être injecté moulé | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>> 1030</td><td>10</td></tr><tr><td>≤ 1030</td><td>0</td></tr></table> | | Note | > 1030 | 10 | ≤ 1030 | 0 | <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>< 0,05</td><td>10</td></tr><tr><td>> 0,05</td><td>0</td></tr></table> | | Note | < 0,05 | 10 | > 0,05 | 0 | <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Excellente</td><td>10</td></tr><tr><td>Acceptable</td><td>7,5</td></tr><tr><td>Usage limité</td><td>5</td></tr><tr><td>Inacceptable</td><td>0</td></tr></table> | | Note | Excellente | 10 | Acceptable | 7,5 | Usage limité | 5 | Inacceptable | 0 | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| > 1030 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ≤ 1030 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| < 0,05 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| > 0,05 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Excellente | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acceptable | 7,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Usage limité | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Inacceptable | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4- Durabilité dans l'eau salée | 5- Durabilité aux radiations UV | 6- Durabilité à l'oxydation à 500°C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Excellente</td><td>10</td></tr><tr><td>Satisfaisante</td><td>7,5</td></tr><tr><td>Juste</td><td>5</td></tr><tr><td>Mauvaise</td><td>0</td></tr></table> | | Note | Excellente | 10 | Satisfaisante | 7,5 | Juste | 5 | Mauvaise | 0 | <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Excellente</td><td>10</td></tr><tr><td>Satisfaisante</td><td>7,5</td></tr><tr><td>Juste</td><td>5</td></tr><tr><td>Mauvaise</td><td>0</td></tr></table> | | Note | Excellente | 10 | Satisfaisante | 7,5 | Juste | 5 | Mauvaise | 0 | <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Excellente</td><td>10</td></tr><tr><td>Acceptable</td><td>7,5</td></tr><tr><td>Usage limité</td><td>5</td></tr><tr><td>Inacceptable</td><td>0</td></tr></table> | | Note | Excellente | 10 | Acceptable | 7,5 | Usage limité | 5 | Inacceptable | 0 |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Excellente | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Satisfaisante | 7,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Juste | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mauvaise | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Excellente | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Satisfaisante | 7,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Juste | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mauvaise | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Excellente | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acceptable | 7,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Usage limité | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Inacceptable | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7- Couleur foncée | 8- Recyclable | 9- Conforme pour le contact alimentaire | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Oui</td><td>10</td></tr><tr><td>Non</td><td>0</td></tr></table> | | Note | Oui | 10 | Non | 0 | <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Oui</td><td>10</td></tr><tr><td>Non</td><td>0</td></tr></table> | | Note | Oui | 10 | Non | 0 | <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Oui</td><td>10</td></tr><tr><td>ND</td><td>2,5</td></tr><tr><td>Non</td><td>0</td></tr></table> | | Note | Oui | 10 | ND | 2,5 | Non | 0 | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oui | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Non | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oui | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Non | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oui | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ND | 2,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Non | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10- Prix €.kg ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>< 2</td><td>10</td></tr><tr><td>≥ 2</td><td>0</td></tr></table> | | Note | < 2 | 10 | ≥ 2 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| < 2 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ≥ 2 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Crible | Note sur 70 points | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Si la note à au moins un critère éliminatoire = 0</td><td>Éliminé</td></tr><tr><td>Sinon</td><td>OK</td></tr></table> | | Note | Si la note à au moins un critère éliminatoire = 0 | Éliminé | Sinon | OK | <table><tr><td></td><td>Note</td></tr><tr><td>Si matériau éliminé</td><td>0</td></tr><tr><td>Si matériau non éliminé</td><td>somme notes critères : 1,2,3,4,8,9,10</td></tr></table> | | | Note | Si matériau éliminé | 0 | Si matériau non éliminé | somme notes critères : 1,2,3,4,8,9,10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si la note à au moins un critère éliminatoire = 0 | Éliminé | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sinon | OK | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Note | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si matériau éliminé | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si matériau non éliminé | somme notes critères : 1,2,3,4,8,9,10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tableau 49 : Grille d'évaluation des matériaux

*** Liste des phtalates autorisés dans les plastiques destinés au contact alimentaire**

DBP : phtalate de dibutyle, CAS : 84-74-2. Autorisé à être employé comme additif ou comme auxiliaire de fabrication avec une LMS : 0,3 mg/ kg. À employer uniquement comme: a) plastifiant dans des matériaux et des objets réutilisables en contact avec des denrées alimentaires non grasses; b) auxiliaire technologique dans des polyoléfines à des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,05 % dans le produit final.

BBP : phtalate de benzylbutyle, CAS : 85-68-7. Autorisé à être employé comme additif ou comme auxiliaire de fabrication avec une LMS : 30 mg/ kg. À employer uniquement comme: a) plastifiant dans des matériaux et des objets réutilisables; b) plastifiant dans des matériaux et des objets à usage unique en contact avec des denrées alimentaires non grasses, à l'exception des préparations pour nourrissons et des préparations de suite au sens de la directive 2006/141/CE ou avec des préparations à base de céréales et des aliments pour bébés destinés aux nourrissons et aux enfants en bas âge au sens de la directive 2006/125/CE;

DEHP : phtalate de di-2-éthyl-hexyle. CAS : 117-81-7. Autorisé à être employé comme additif ou comme auxiliaire de fabrication avec une LMS : 1,5 mg/ kg. À employer uniquement comme: a) plastifiant dans des matériaux et des objets réutilisables en contact avec des denrées alimentaires non grasses; b) auxiliaire technologique à des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,1 % dans le produit final.

Réalisé d'après : (JOUE 2011b)

✕ Catégories de dangers de toxicité aiguë

Tableau 3.1.1: Catégories de danger de toxicité aiguë et estimations de toxicité aiguë (ETA) définissant les différentes catégories

| Voie d'exposition | Catégorie 1 | Catégorie 2 | Catégorie 3 | Catégorie 4 | Catégorie 5 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|--|
| Orale (mg/kg de poids corporel) voir notes a), b) | 5 | 50 | 300 | 2000 | 5000 Voir critères détaillés en note g) |
| Cutanée (mg/kg de poids corporel) voir notes a), b) | 50 | 200 | 1000 | 2000 | |
| Gaz (ppmV) voir notes a), b), c) | 100 | 500 | 2500 | 20000 | Voir critères détaillés en note g) |
| Vapeurs (mg/l) voir notes a), b), c), d), e) | 0,5 | 2,0 | 10 | 20 | |
| Poussières et brouillards (mg/l) voir notes a), b), c), f) | 0,05 | 0,5 | 1,0 | 5 | |

Nota: La concentration des gaz est exprimée en parties par million en volume (ppmV).

Tableau 50 : Catégories de dangers de toxicité aiguë. Source : (Nations Unies and Commission économique pour l'Europe 2011)

✕ Catégories de dangers d'écotoxicité aquatique

Tableau 4.1.1: Catégories pour les substances dangereuses pour le milieu aquatique (Nota 1)


a) Danger aigu (à court terme) pour le milieu aquatique

| | |
|---|------------------------------|
| Catégorie: Aiguë 1 (Nota 2) | |
| CL ₅₀ 96 h (pour les poissons) | ≤ 1 mg/l et/ou |
| CE ₅₀ 48 h (pour les crustacés) | ≤ 1 mg/l et/ou |
| CEr ₅₀ 72 ou 96 h (pour les algues et d'autres plantes aquatiques) | ≤ 1 mg/l (Nota 3) |
| La catégorie Aiguë 1 peut être subdivisée pour certains systèmes réglementaires de façon à inclure une gamme inférieure: C(E)L ₅₀ ≤ 0,1 mg/l | |
| Catégorie: Aiguë 2 | |
| CL ₅₀ 96 h (pour les poissons) | > 1 mais ≤ 10 mg/l et/ou |
| CE ₅₀ 48 h (pour les crustacés) | > 1 mais ≤ 10 mg/l et/ou |
| CEr ₅₀ 72 ou 96 h (pour les algues ou d'autres plantes aquatiques) | > 1 mais ≤ 10 mg/l (Nota 3) |
| Catégorie: Aiguë 3 | |
| CL ₅₀ 96 h (pour les poissons) | > 10 mais ≤ 100 mg/l et/ou |
| CE ₅₀ 48 h (pour les crustacés) | > 10 mais ≤ 100 mg/l et/ou |
| CEr ₅₀ 72 ou 96 h (pour les algues ou d'autres plantes aquatiques) | > 10 mais ≤ 100mg/l (Nota 3) |
| Certains systèmes réglementaires peuvent étendre cette fourchette au-delà d'une C(E)L ₅₀ de 100 mg/l par l'introduction d'une autre catégorie. | |

Tableau 51 : Catégories de dangers d'écotoxicité aquatique. Source : (Nations Unies and Commission économique pour l'Europe 2011)

✕ Grille d'évaluation pour la sélection des additifs

Attribution de notes entre 0 et 10 pour chaque critère



| Note | 0 | 5 | 7,5 | 10 |
|--------------------------------|-----|-------|---------|-------|
| Niveaux d'exposition de danger | Bas | Moyen | inconnu | Elevé |

| | | Note attribuée | |
|------------|---------------------------|--|-----|
| Exposition | Masse moléculaire (g/mol) | < 600 g/mol | 10 |
| | | Valeur inconnue | 7,5 |
| | | > 600 g/mol | 0 |
| | Solubilité aqueuse (mg/L) | > 1 mg/L | 10 |
| | | Valeur inconnue | 7,5 |
| | | < 1 mg/L | 0 |
| | Log Ko/e | > 3 | 10 |
| | | Valeur inconnue | 7,5 |
| | | < 3 | 0 |
| Danger | DL50 (mg/kg-jour) | < 500 mg/kg-jour | 10 |
| | | Valeur inconnue | 7,5 |
| | | 500 mg/kg-jour < DL50 < 5 000 mg/kg-jour | 5 |
| | | > 5 000 mg/kg-jour | 0 |
| | CE50 à 48h (mg/L) | ≤ 1 mg/L | 10 |
| | | Valeur inconnue | 7,5 |
| | | 1 mg/L < CE50 ≤ 10 mg/L | 5 |
| | | 10 mg/L < CE50 ≤ 100 mg/L | 0 |

Tableau 52 : Grille d'évaluation pour la sélection des additifs

✕ Suivre de la mortalité des huîtres - Réseau ECOSCOPIA Ifremer

wwz.ifremer.fr/observatoire_conchylicole/Resultats-par-annee/Resultats-nationaux-2019/Mortalite-par-site-et-par-classe-d-age

ECOSCOPIA
Réseau d'Observations Conchylicoles

PRÉSENTATION **RÉSULTATS PAR ANNÉE** COMPARAISON INTER-ANNUELLE SYNTHÈSES ET RAPPORTS NATIONAUX

🏠 Résultats par année ▼ Résultats nationaux 2019 ▼ Mortalité par site et par classe d'âge

Mortalité par site et par classe d'âge

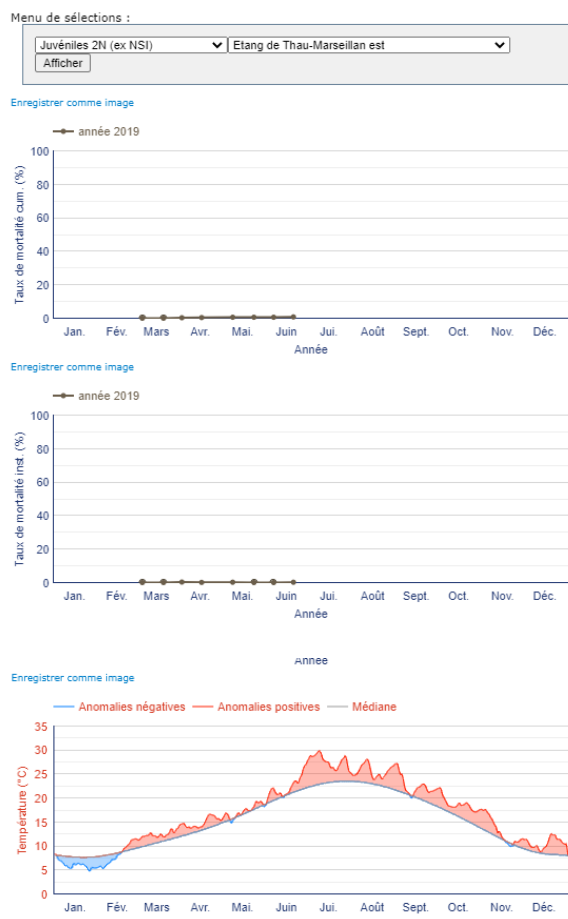


Figure 75 : Suivre de la mortalité des huîtres juvéniles au cours de l'année de l'année 2019, au niveau du site « Etang de Thau – Marseillan est » - Réseau ECOSCOPIA Ifremer. Source : (Ifremer 2019)

Annexe 10 : Réalisation de matériaux expérimentaux

✕ Présélection de matériaux avec le logiciel GRANTA

1. Données de sélection

Base de données : Level 3 Eco Design Changer...

Sélectionner à partir de : MaterialUniverse: All materials

Référence : Non défini Définir...

2. Étapes de sélection

☒ Graphique/Valeur de repère ☐ Limites ☐ Arborescence

☒ Étape 1: Price, Toughness (G), Food contact, SIN List indicator (0-1, 1 = high risk)

☒ Étape 2: Density (kg/m³) vs. Flexural modulus (GPa)

3. Résultats : 14 validées sur 4169

Afficher : Fiches passant toutes les étapes

Classer par : Ordre alphabétique

Price, Toughness (G), Food contact, SIN List indicator (0-1, 1 = high risk), Pol

Paramètres Appliquer Effacer

Price

Price Minimum Maximum
EUR/kg 2

Price per unit volume EUR/m³

Physical properties

Mechanical properties

Impact & fracture properties

Fracture toughness Minimum Maximum
MPa.m^{0.5}

Toughness (G) 0,7 kJ/m²

Thermal properties

Electrical properties

Magnetic properties

Optical, aesthetic and acoustic properties

Healthcare & food

Food contact Yes

Restricted substances risk indicators

RoHS 2 (EU) compliant grades? ☐

REACH Candidate List indicator (0-1, 1 = high risk)

SIN List indicator (0-1, 1 = high risk) 0

Critical materials risk

Processing properties

Metal casting

Metal cold forming

Metal hot forming

Metal press forming

Metal deep drawing

Polymer injection molding Acceptable; Excellent

Polymer extrusion

Polymer thermoforming

Machining speed m/min

Weldability

Durability

Water (fresh)

Water (salt) Excellent

Weak acids

Strong acids

Weak alkalis

Strong alkalis

Organic solvents

Oxidation at 500C

UV radiation (sunlight)

Galling resistance (adhesive wear)

Flammability

Primary production energy, CO2 and water

Processing energy, CO2 footprint & water

Recycling and end of life

Recycle ☒

Embodied energy, recycling MJ/kg

CO2 footprint, recycling kg/kg

Recycle fraction in current supply %

Downcycle

Combust for energy recovery

Heat of combustion (net) MJ/kg

Combustion CO2 kg/kg

Landfill

Biodegrade

Geo-economic data for principal component

Part cost estimator

Figure 76 : Présélection de matériaux à partir de la base de données « Level 3 Eco Design » et du logiciel GRANTA. Source : (Granta EduPack 2020)

Formation de NIAS

* Formation d'oligomères cycliques dans le PBT

Table 1
Relevant studies on the analysis of PET and PBT oligomers in FCMs.

| Oligomers | FCMs | Matrix | Analytical technique | Ref. |
|---------------------------------------|--|---|--------------------------------|--|
| PET cyclic oligomers | Microwavable PET | Migration solutions | HPLC-FLD | Begley et al., 1990 |
| PET cyclic and linear oligomers | Ovenable PET bags and trays | Migration solutions | HPLC-UV | De Freire, Damant, Castle, & Reyes, 1999 |
| PES linear and cyclic oligomers | Several PES items | Extraction solutions after hydrolysis | HPLC-UV and GC-MS LC-ESI-MS | Brenz et al., 2017 |
| PES cyclic oligomers | FCM multilayers | Migration solutions | UPLC-MS-qTOF | Ubeda, 2017 |
| PET linear and cyclic oligomers | Virgin and recycled PET food-grade pellets | Extraction and migration solutions | UPLC-MS-qTOF | Ubeda, Annar, & Nerin, 2018 |
| → PBT linear and cyclic oligomers | Several PBT items | Extraction solutions | HPLC-UV and LC-ESI-MS | Brenz et al., 2018 |
| PET and PBT cyclic dimers and trimers | PET bottles | Migration solutions | HPLC-UV | Tsochatzis et al., 2019a; Dehouck et al., 2018 |
| → PBT cyclic dimer to pentamer | PBT beverage cups | Migration and extraction solutions | HPLC-UV | Tsochatzis et al., 2019b |
| PET trimer and PBT dimer and trimer | PET and PBT food-grade pellets | Extraction solutions | HPLC-UV | Eckardt et al., 2019 |
| PES cyclic oligomers | PLA pellets and films | Migration and total dissolution solutions | UPLC-qTOF-MS | Ubeda, 2019 |
| PET cyclic and linear oligomers | PET tea bags | Migration solutions | UHPLC-qTOF-MS | Tsochatzis et al., 2020 |
| PES cyclic oligomers | FCM multilayers | Migration solutions | UPLC-qTOF-MS | Ubeda, 2020 |

Figure 77 : Oligomères de PBT migrant depuis des matériaux destinés à entrer au contact des aliments. Source : (Alberto Lopes et al. 2021)

✕ Formation de NIAS dans le PP

Table 2

Migrants found in migration solutions from PP samples, time retention time (RT), mass detected (m/z), molecular formula, MS fragments obtained, candidate name with its CAS and remarks like its use (if it is known) and in whose samples were found these compounds.

| N | RT and m/z | Ion | Molecular formula | MS fragments | Candidate name | Remarks | Samples found |
|---|-------------------|---|-------------------|------------------------------------|--|--|---|
| 1 | 8.84_279.1573 | [MNa ⁺] | C14H24O4 | 167.0388 and 151.0768 | Triallyl pentaerythritol, CAS: 1471-17-6 | Crosslinking agent | PP26 |
| 2 | 9.22_507.2730 | [MNa ⁺] | C29H40O6 | 398.4269 and 133.1017 | NX 8000, CAS: 882073-43-0 | Clarified agent | PP3, PP4, PP6, PP7 and PP9 |
| 3 | 9.23_485.2879 | [MNa ⁺] | C27H42O6 | 207.0293 and 73.0653 | Trihexyl trimellitate, CAS: 1528-49-0 | Plasticizer | PP6 |
| 4 | 9.31_313.1786 | [MNa ⁺] | C18H26O3 | 122.0771 | Tinosorb OMC, CAS: 5466-77-3 | UV absorbers | PP6 |
| 5 | 9.92_304.2617 | [MNa ⁺] | C18H35NO | 265.2531, 247.2426 and 97.0891 | Oleamide, CAS:301-02-0 | Non-ionic surfactant | PP1, PP2, PP15 and PP26 |
| 6 | 10.08_327.1960 | [MH ⁺] | C21H28O3 | 215.0708 and 137.0239 | Chimassorb 81, CAS:1843-05-6 | Antioxidant | PP1 and PP2 |
| 7 | 10.17_381.2985 | [MNa ⁺] | C21H42O4 | 378.4257, 341.3060 and 323.2269 | Glyceryl monostearate, CAS: 31566-31-1 | Emulsifier | PP4, PP10, PP11, PP16, PP18, PP19, PP20 and PP21 |
| 8 | 10.21_441.2992 | [MNa ⁺] | C26H42O4 | 315.1554 and 149.0239 | Dinonyl phthalate, CAS: 84-76-4 | Plasticizer | PP8 and PP9 |
| 9 | 10.25_806.4918 | [MNa ⁺] | C48H69N3O6 | 765.5073 and 289.1552 | Irganox 3114, CAS: 27676-62-6 | Antioxidant for processing and long-term thermal stabilization | PP19 and PP22 |
| 10 | 10.40_469.3274 | [MNa ⁺] | C28H46O4 | 329.1735 and 149.0239 | Diisodecyl phthalate, CAS: 26761-40-0 | Plasticizer | PP8 and PP9 |
| 11 | 10.47_1199.7827 | [MNa ⁺] | C73H108O12 | 541.1458 and 281.0536 | Irganox 1010, CAS:6683-19-8 | Antioxidant | All samples except PP25 |
| 12 | 10.52_360.3250 | [MNa ⁺] | C22H43NO | 321.3032 and 303.2926 | Erucamide, CAS: 112-84-5 | Slip agent | PP5, PP15, PP19, PP21, PP22, PP23 and PP24 |
| 13 | 11.83_553.4596 | [MNa ⁺] | C35H62O3 | 475.4151 and 419.3525 | Irganox 1076, CAS: 2082-79-3 | Antioxidant | PP25 |
| 14 | 13.71_647.4586 | [MH ⁺] | C42H63O3P | 591.3967 and 441.2922 | Irgafos 168, CAS: 31570-04-4 | Antioxidant | All samples except PP26 |
| 15 | 9.95_255.2336 | [MH ⁺] | C16H32O2 | 59.0133 | Palmitic acid, CAS: 57-10-3 | Lubricant | PP16 and PP21 |
| 16 | 10.24_283.2637 | [MH ⁺] | C18H36O2 | 59.0133 | Stearic acid, CAS: 57-11-4 | Lubricant | PP16 and PP21 |
| Family 1: Group with reference structure | | | | | | | |
| 17 | 8.78_235.1702 | [MH ⁺] | C15H22O2 | 179.1072 and 57.0704 | 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde CAS: 1620-98-0 | Confirmed with standard | PP17, PP21 and PP22 |
| 18 | 8.65_249.1861 | [MH ⁺] | C16H24O2 | 193.1229 and 57.0704 | Ethanone, 1-[3, 5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl], CAS: 14035-33-7 | | PP21 |
| 19 | 9.27_315.1936 | [MNa ⁺] | C18H28O3 | 219.1749 and 259.1410 and 107.0487 | Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate CAS: 6386-38-5 | Confirmed with standard | PP10, PP11, PP12, PP13, PP14, PP15, PP16, PP17, PP18, PP21, PP23 and PP24, PP25 |
| 20 | 9.43_329.2103 | [MNa ⁺] | C19H30O3 | 219.1749 and 259.1410 and 107.0487 | Ethyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate, CAS: 36294-24-3 | | PP10, PP11, PP12, PP13, PP14, PP15, PP16, PP17, PP18, PP23, PP24 and PP25 |
| 21 | 9.91_385.2709 | [MNa ⁺] | C23H38O3 | 219.1749 and 259.1410 and 107.0487 | Hexyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate, CAS: 34938-67-5 | | PP25 |
| 22 | 8.90_345.2044 | [MNa ⁺] | C19H30O4 | 305.2119 and 263.1920 | Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 2-hydroxyethyl ester CAS: 40388-51-0 | | PP17, PP23, PP24 and PP26 |
| 23 | 8.40_277.1805 | [MNa ⁺] [MH ⁻] | C17H26O3 | 235.1728 and 161.0966 | Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy- CAS: 20170-32-5 | Confirmed with standard | PP23, PP24 and PP26 |
| 24 | 7.99_419.2404 | [MNa ⁺] [MH ⁻] | C22H36O6 | 379.2479 and 317.1429 | Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 3-hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propyl ester CAS: 26347-98-8 | | PP23, PP24 and PP26 |
| 25 | 9.43_679.4181 | [MNa ⁺] | C39H60O8 | 639.4261 and 317.1429 | Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 1,1'-(2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediyl) ester CAS:36913-60-7 | | PP23, PP24 and PP26 |
| 26 | 10.04_939.5989 | [MNa ⁺] | C56H84O10 | 899.6064 and 317.1429 | Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 1,1'-(2-[[3-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropanoyl methyl]-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediyl] ester CAS:84633-54-5 | | PP23, PP24 and PP26 |
| Family 2: With glycerol molecule | | | | | | | |
| 27 | 10.31-36_297.2051 | [MNa ⁺] | C15H30O4 | 294.2104, 257.2126 and 239.1329 | Glyceryl monolaurate CAS:27215-38-9 | | PP16 |
| 28 | 10.50_325.2360 | [MNa ⁺] | C17H34O4 | 322.3589, 285.2435 and 267.1632 | Glyceryl myristate CAS: 27214-38-6 | | PP11 and PP16 |

(continued on next page)

Additifs

NIAS

Table 2 (continued)

| N | RT and <i>m/z</i> | Ion | Molecular formula | MS fragments | Candidate name | Remarks | Samples found |
|---|----------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|---|-------------------------|--|
| 29 | 9.96, 353.2665 | [MNa ⁺] | C19H38O4 | 350.3794, 313.2823 and 295.1963 | Glyceryl monopalmitate CAS: 26657-96-5 | | PP1, PP2, PP3, PP4, PP10, PP11, PP16, PP18 and PP21 |
| 30 | 10.51, 409.3283 | [MNa ⁺] | C23H46O4 | 406.4379, 369.3379 and 351.2397 | Glyceryl eicosanoate CAS:30208-87-8 | | PP18 |
| 31 | 10.81, 437.3588 | [MNa ⁺] | C25H50O4 | 434.4495, 397.3663 and 379.2886 | Glyceryl docosanoate CAS:30208-87-8 | | PP18 |
| 32 | 11.18, 465.3932 | [MNa ⁺] | C27H54O4 | 462.4839, 425.4007 and 407.3230 | Glyceryl tetracosanoate CAS:100830-53-3 | | PP18 |
| 33 | 11.21-26, 479.3722 | [MNa ⁺] | C27H52O5 | 439.3756 and 239.1455 | Glyceryl didodecanoate CAS: 27638-00-2 | | PP11 and PP13 |
| 34 | 11.60, 507.4036 | [MNa ⁺] | C29H56O5 | 467.4111 and 239.1455 | Glyceryl ditridecanoate CAS: 121957-71-9 | | PP11 |
| 35 | 12.12-19, 535.4353 | [MNa ⁺] | C31H60O5 | 495.4307 and 239.1455 | Glycerol dimyristate CAS:53563-63-6 | | PP11 |
| 36 | 12.70-79, 563.4670 | [MNa ⁺] | C33H64O5 | 523.4745 and 239.1455 | Glyceryl dipentadecanoate CAS:121957-69-5 | | PP11 and PP13 |
| 37 | 13.44-58, 591.4956 | [MNa ⁺] | C35H68O5 | 551.5031 and 239.1455 | Glyceryl dihexadecanoate CAS:26657-95-4 | Confirmed with standard | PP11, PP13 and PP16 |
| 38 | 14.19, 619.5288 | [MNa ⁺] | C37H72O5 | 579.5363 and 239.1455 | Glyceryl diheptadecanoate CAS:26657-95-4 | | PP16 and PP18 |
| 39 | 10.57, 325.2351 | [MH ⁺] | C19H32O4 | 322.2451, and 267.1632 | Glyceryl bonded unsaturated hydrocarbon chain (C16) | | PP13 and PP14 |
| 40 | 10.76, 353.2670 | [MH ⁺] | C21H36O4 | 350.4022 and 295.1952 | 9,12,15-Octadecatrienoic acid, monoester with glycerol, Glyceryl monolinolenate CAS: 26545-75-5 | | PP13 and PP14 |
| 41 | 10.95, 381.3038 | [MH ⁺] | C23H40O4 | 378.3138 and 323.2336 | Glyceryl bonded unsaturated hydrocarbon chain (C20) | | PP5 |
| Family 3: Dihydroxy alkylamines | | | | | | | |
| 42 | 5.44, 218.2137 | [MH ⁺] | C12H27NO2 | 200.2032, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) octylamine CAS: 15520-05-5 | | PP5 |
| 43 | 6.59, 246.2480 | [MH ⁺] | C14H31NO2 | 228.2375, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) decylamine CAS: 18924-65-7 | | PP5 |
| 44 | 7.54, 274.2828 | [MH ⁺] | C16H35NO2 | 256.2704, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) dodecylamine CAS 1541-67-9 | Confirmed with standard | PP5, PP20 and PP22 |
| 45 | 7.9-8.2, 288.2910 | [MH ⁺] | C17H37NO2 | 270.2805, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) tridecylamine CAS:18312-57-7 | | PP3, PP4, PP5, PP6, PP7, PP8, PP9, PP10, PP11, PP12, PP13, PP14, PP15, PP16 and PP18 |
| 46 | 8.41, 302.3140 | [MH ⁺] | C18H39NO2 | 284.3035, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) tetradecylamine CAS: 18924-66-8 | | PP5 |
| 47 | 8.54-8.64, 316.3240 | [MH ⁺] | C19H41NO2 | 298.3135, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) pentadecylamine CAS: 24910-32-5 | | PP3, PP4, PP5, PP6, PP7, PP8, PP9, PP10, PP11, PP12, PP13, PP14, PP15, PP16 and PP18 |
| 48 | 8.71, 330.3433 | [MH ⁺] | C20H43NO2 | 312.3328, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) hexadecylamine CAS: 18924-67-9 | | PP5 |
| 49 | 8.84, 358.3715 | [MH ⁺] | C22H47NO2 | 340.3610, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) octadecylamine CAS: 10213-78-2 | | PP5 |
| 50 | 8.96, 398.4376 | [MH ⁺] | C26H55NO2 | 380.4271, 102.0926 and 88.0772 | N,N-Bis(2-hydroxyethyl) didodecylamine CAS: 15214-78-5 | | PP5 |
| Family 4: Ceramide and dihydroceramide | | | | | | | |
| 51 | 9.93-10.06, 470.4566 | [MH ⁺] | C29H59NO3 | 256.2640 and 227.2006 | C11-Dihydroceramide | | PP11 and PP13 |
| 52 | 10.19, 498.4888 | [MH ⁺] | C31H63NO3 | 256.2646 and 227.1908 | C13-Dihydroceramide | | PP11 and PP13 |
| 53 | 10.30, 526.5199 | [MH ⁺] | C33H67NO3 | 256.2644 and 227.1919 | C15-Dihydroceramide | | PP11 and PP13 |
| 54 | 9.44, 540.5365 | [MH ⁺] | C34H69NO3 | 256.2646 and 227.1923 | C16-Dihydroceramide CAS:5966-29-0 | | PP5 |
| 55 | 10.39, 554.5531 | [MH ⁺] | C35H71NO3 | 256.2646 and 227.1932 | C17-Dihydroceramide | | PP11 and PP13 |
| 56 | 10.48, 582.5813 | [MH ⁺] | C37H75NO3 | 256.2646 and 227.1920 | C19-Dihydroceramide | | PP11 |
| 57 | 9.54, 594.5852 | [MH ⁺] | C38H75NO3 | 256.2639 and 227.1919 | C20-ceramide, CAS: 7344-02-7 | | PP5 |
| Family 5: amides bonded by ethylene | | | | | | | |
| 58 | 10.58, 503.4586 | [MNa ⁺] | C30H60N2O2 | 519.4535 and 983.9274 | Tetradecanamide, N,N'-1,2-ethanediyldis-, CAS: 5136-46-9 | | PP10 |
| 59 | 10.91, 531.4916 | [MNa ⁺] | C32H64N2O2 | 547.4865 and 1039.9934 | Pentadecanamide, N,N'-1,2-ethanediyldis- CAS:175031-37-5 | | PP10 |
| 60 | 11.30, 559.5181 | [MNa ⁺] | C34H68N2O2 | 575.5130 and 1096.0464 | Hexadecanamide, N,N'-1,2-ethanediyldis- CAS: 5518-18-3 | | PP10 and PP18 |

(continued on next page)

NIAS

Table 2 (continued)

| N | RT and m/z | Ion | Molecular formula | MS fragments | Candidate name | Remarks | Samples found |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|---|---|-------------------------|
| 61 | 11.82, 587.5502 | [MNa ⁺] | C36H72N2O2 | 603.5451 and 1152.1106 | Heptadecanamide, N,N'-1,2-ethanediylbis- CAS: 173862-96-9 | | PP10, PP18 and PP19 |
| 62 | 12.46, 615.5823 | [MNa ⁺] | C38H76N2O2 | 631.5772 and 1208.1748 | Octadecanamide, N,N'-1,2-ethanediylbis- CAS: 110-30-5 | Confirmed with standard. It used as lubricant | PP10, PP18 and PP19 |
| Others compounds | | | | | | | |
| 63 | 7.63-7.76, 244.2641 | [MH ⁺] | C15H33NO | 226.2483 and 214.2411 | Erhanol, 2-(dodecylmethyl amino) CAS: 35841-91-9 | | PP7 |
| 64 | 8.12-8.23, 272.2948 | [MH ⁺] | C17H37NO | 254.2820 and 242.2828 | Erhanol, 2-(tetradecylmethyl amino) CAS: 56975-12-3 | | PP7 |
| 65 | 8.23, 256.2635 | [MH ⁺] | C16H33NO | 116.1100 | Dodecanamide, N,N-diethyl- CAS: 3352-87-2 | | PP19 |
| 66 | 8.68, 284.2939 | [MH ⁺] | C18H37NO | 116.1100 | Tetradecanamide, N,N-diethyl- CAS: 57303-20-5 | | PP19 |
| 67 | 10.07, 330.2772 | [MNa ⁺] | C20H37NO | 291.2562 | 9,12-Octadecadienamide, N,N-dimethyl, (9Z,12Z)- CAS: 2501-33-9 | | PP15 |
| 68 | 10.33, 358.3089 | [MNa ⁺] | C22H41NO | 319.2998 | N,N-Dimethyl linoleamide 9,12-Octadecadienamide, N,N-diethyl, (9Z,12Z)- CAS: 3140-46-3 | | PP15 |
| 69 | 9.70 y 9.86, 376.3191 | [MNa ⁺] | C22H43NO2 | 336.3266 and 332.3317 | 13-Docosanamide, N-hydroxy-, (13Z)- CAS: 119042-56-7 | Confirmed with standard | PP15 |
| 70 | 10.25, 332.2935 | [MNa ⁺] | C20H39NO | 293.2844, 292.3004 and 275.2739 | 11-Eicosanamide, (11Z)-CAS: 10436-08-5 | Confirmed with standard | PP5 |
| 71 | 10.47, 334.3086 | [MNa ⁺] | C20H41NO | 293.2844, 292.3004 and 275.2739 | Eicosanamide CAS: 51360-63-5 | | PP15 |
| 72 | 10.78, 362.3396 | [MNa ⁺] | C22H45NO | 293.2844, 292.3004 and 275.2739 | Docosanamide CAS: 3061-75-4 | | PP15 |
| 73 | 10.82, 388.3554 | [MNa ⁺] | C24H47NO | 293.2844, 292.3004 and 275.2739 | Tetacosanamide CAS: 1611477-48-5 | | PP15 |
| 74 | 11.31, 685.4346 | [MNa ⁺] | C42H83O4P | 607.3916 and 551.3287 | Irgafos 168 OXO CAS: 95906-11-9 | Confirmed with standard | All samples except PP26 |

NIAS

Tableau 53 : Formation de NIAS dans le PP. Source : (Vera, Canellas, and Nerín 2018)

✕ Polymères utilisés en ostréiculture

POCHES AP6 PLUS

AP6 PLUS OYSTER SYSTEM / POUCHES AP6 PLUS

ES. El producto AP6 PLUS es la novedad de la gama INTERMAS de bolsas para ostras.

- Fácil de montar, está hecho de una sola pieza. Simplemente se debe unir la pieza y suspenderla según instrucciones.
- Alta rentabilidad/unidad.
- Posibilidad de colgar sistemas de flotación.
- Adaptado a la suspensión en long-line.

EN. The AP6 PLUS is the newest product in INTERMAS oyster bags range.

- Easy to assemble - made from one piece simply clip together, and suspend as required.
- Economic grow-out unit.
- Floatation devices can be fitted.
- Suitable for longline suspension.

FR. Le produit AP6 PLUS est la nouveauté de la gamme INTERMAS de poches.

- Facile à monter, il est fait d'une seule pièce. Il n'y a qu'à clipper et le suspendre d'après les instructions.
- Haute rentabilité/unité.
- Possibilité de suspendre des systèmes de flottaison.
- Adapté à la suspension en long-line.

Material

Dimensions
l x w x h



Icon of a bag, representing volume.

| | | | |
|----|-----------------|-----|--------|
| PP | 720 x 255 x 170 | 855 | 8 - 16 |
|----|-----------------|-----|--------|

EJEMPLOS DE USO / EXAMPLES OF USE / EXEMPLES D'USAGE



POCHES PARA CULTIVO DE OSTRAS PERLERAS

PEARL OYSTER SYSTEM / POUCHES POUR ELEVAGE DES HUITRES A PERLES

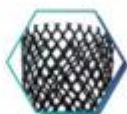


ES. Poches de Polietileno de Alta Densidad (PEAD). Malla rombica / cuadrada super reforzada con tratamiento anti-UV. Ofrecen protección total contra depredadores como morenas, rayas, tortugas, peces loro, etc. Su elevado peso y su gran rigidez le confieren una resistencia óptima en el caso de ataques. Además, actúan como "Lanternas" en el cultivo. La baja tensión superficial de la malla les otorga una gran ventaja ya que, al ser extruida, crea una menor adherencia de algas y microorganismos marinos.

EN. Oyster bags made of High Density Polyethylene (HDPE) with a diamond and square mesh. Very strong with anti-UV additives. They provide a total protection against predators as turtles, stingrays, porpoises, etc. The weight and rigidity of its net grants them a high resistance in case of attacks. Moreover, they act as "Lanterns" in the culture. The low superficial tension of the net is the key advantage as the extruded net allow a lower adherence of seaweed and other marine microorganisms.

FR. Poches en Polyéthylène de Haute Densité (PEHD). Maille losange / carrée super renforcée avec traitement anti-UV. Elles offrent une protection totale contre les prédateurs comme les murènes, raies, tortues, poissons perroquets, etc. Le poids et la rigidité du grillage permettent une très bonne résistance en cas d'attaques. Elles jouent un rôle de "Lanterne" dans la culture. La faible tension superficielle de la grille extrudée lui confère une haute résistance à l'adhérence des algues et autres microorganismes marins.

| Product | Icon of a bag | Dimensions (mm) | Material |
|---------|---------------|-----------------|----------|
| S31P | 30 | 140 x 45 | 1700 |
| 9570 | 50 x 50 | 8,79 x 40 | 440 |
| 8536A | 38 x 38 | 47 x 200 | 430 |



POCHES ECOLOGICAS

ECOLOGICAL BAGS / POUCHES ÉCOLOGIQUES

| Icon of a bag | Type | Dimensions (mm) | Icon of a bag |
|---------------|------|-----------------|---------------|
| 62% | NBS | 100 x 100 | 9 |
| | | | 13 |



ES. Pocha fabricada con un 50% de material reciclado de otras poches y el resto con el 50% de material virgen. Soldadura color marrón.

EN. Oyster bag made with a 50% of recycled material of others pouches and the rest with 50% of virgin material. Weld brown color.

FR. Poché fabriquée avec 50% de matériel recyclé d'autres poches et le reste avec 50% de matériel vierge. Soudure couleur marron.

(suite page suivante)

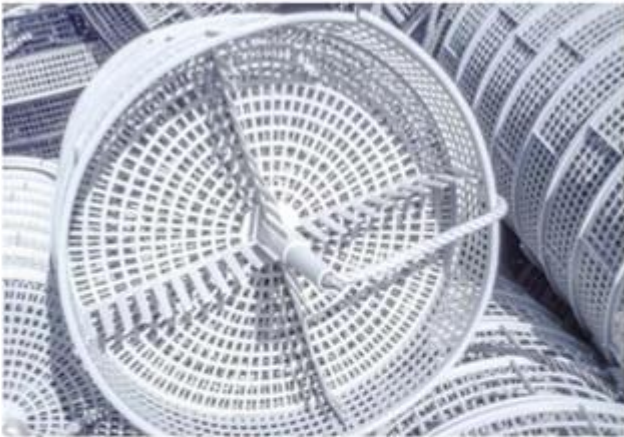
ES. Las principales ventajas de este sistema de cultivo son el bajo coste de la instalación inicial. El montaje de la instalación es también muy fácil, rápido y económico. Sistema de pre-engorde, engorde y estabilización de bivalvos en suspensión. El sistema consiste en bandejas superpuestas entre sí. Polietileno (PHD) de alta densidad.

EN. The main advantages of this type of system are the very low investment cost required. Setting up this type of system is extremely easy, fast and economic. The system of pre-growing is put on weight and stalling of bivalves in suspension. The system is an overlapping the oyster baskets to favor the growth of molluscs in sea. High Density Polyethylene (PHD).

FR. Les principaux avantages d'un tel système d'élevage sont le faible coût de l'installation initiale. Le montage de ce système est très facile, rapide et économique. Système de pré-grossissement, grossissement et stabulation de bivalves en suspension. Le système est une superposition de plateaux maillés pour favoriser la croissance de mollusques en mer. Polyéthylène (PHD) d'haute densité.

CULTIVO EN LANTERNAS

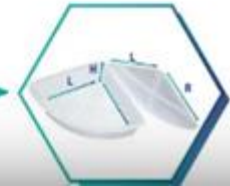
LANTERN SYSTEM / ELEVAGE EN LANTERNES



| Cesto / Rack / Plateau | | |
|------------------------|--------------------------------|-----------|
| Material | Dimensions (mm) (Ø x H x P) | Mesh (mm) |
| PE | 420 x 90 | 8 |
| PE | 420 x 90 | 20 |



| Cesto interno / Internal rack / Plateau interne | | |
|---|--------------------------------|-----------|
| Material | Dimensions (mm) (Ø x H x P) | Mesh (mm) |
| PE | 180 x 180 x 70 | 2,5 |
| PE | 180 x 180 x 70 | 4 |



| Tapa cesto interno / Internal rack lid / Couverture plateau interne | | |
|---|-----------------|-----------|
| Material | Dimensions (mm) | Mesh (mm) |
| PE | 180 x 180 | 2,5 |

Figure 78 : Equipements ostréicoles en PP et PEHD. Source : (Intermas 2018)

× Stabilisation des polyoléfines destinées à entrer au contact des aliments

11 Annex PM/REF-numbers, chemical names, molecular mass, SML-values and highest concentrations of some additives used in polymers

Note: Please consider the list in Annex 10 for the eligibility of the substances to be modelled

1.1 Polyolefines.

| PM/REF | Chemical name | M _r | SML (mg/kg) | C _{P,0} (%) |
|--------|--|----------------|-------------|------------------------------|
| 38580 | 2,5-bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene | 431 | 0.6 | |
| 38800 | N,N'-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl)-hydrazide | 553 | 15 | HDPE 0.2 |
| 38820 | Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite | 605 | 0.6 | PP 0.1; LDPE 0.06 |
| 38840 | Bis(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritol diphosphite | 853 | 5 | LDPE 0.06 |
| 39890 | Bis(methylbenzylidene) sorbitol | 386 | 60 | |
| 46480 | Dibenzylidene sorbitol | 358 | 60 | |
| 46640 | 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (BHT) | 220 | 3 | PP 0.2 |
| 48640 | 2,4-Dihydroxybenzophenone | 214 | 6 | |
| 48720 | 4,4'-Dihydroxybenzophenone | 214 | 6 | |
| 48880 | 2,2'-Dihydroxy-4-methoxy benzophenone | 244 | 6 | |
| 53670 | Ethylenglycol-bis(3,3-bis(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrate) | 795 | 6 | PP 0.2; HDPE 0.1 |
| 54300 | 2,2'-Ethylidene-bis(4,6-di-tert-butyl-phenyl)-fluorophosphonite | 487 | 6 | PP 0.1; LDPE 0.06 |
| 60320 | 2-(2-Hydroxy-3,5-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl)benzo-triazole | 448 | 1.5 | |
| 60400 | 2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methyl-phenyl)-5-chlorobenzotriazole | 316 | 30 | PP 0.4; HDPE 0.3 |
| 60480 | 2-(2'-Hydroxy-3,5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole | 358 | 30 | PP 0.5 |
| 61600 | 2-Hydroxy-4-n-octylbenzophenone | 326 | 6 | PP 0.5; HDPE 0.3; LDPE 0.5 |
| 68320 | Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate | 531 | 6 | PP 0.2; HDPE 0.1; LDPE 0.3 |
| 71680 | Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate] | 1178 | 60 | PP 0.2; HDPE 0.25; LDPE 0.03 |
| 74010 | Phosphorous acid, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) ethyl ester | 514 | 5 | PP 0.1; HDPE 0.05; LDPE 0.06 |
| 74240 | Phosphorous acid, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)ester | 647 | 60 | PP 0.1; HDPE 0.5; LDPE 0.12 |
| 80480 | Poly[6-morpholino-1,3,5-triazine-2,4-diyl]-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-hexamethylene-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino] | 2600 - | 1.8 | PP 0.5 |
| 81200 | Poly[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-amino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl]-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-hexamethylene-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino] | 2000-3100 | 3 | PP 0.5; HDPE 0.2; LDPE 0.5 |
| 81220 | Poly-[[6-[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-1,6-hexanediyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-alpha-[N,N,N',N'- | 2600-3400 | 5 | PP 0.2; HDPE 0.1; LDPE 0.1 |

Suite page suivante

| | | | | |
|-------|---|-----|-----|-------------------------------|
| | tetrabutyl-N'-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-N'-[6-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylamino)-hexyl]-[1,3,5-triazine-2,4,6-triamine]-omega-N,N,N',N'-tetrabutyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine] | | | |
| 83595 | Reaction product of di-tert-butyl phosphonite with biphenyl, obtained by condensation of 2,4 di-tert-butylphenol with Friedel-Crafts reaction product of phosphorus trichloride and biphenyl | 991 | 18 | PP 0.1; HDPE 0.05 ; LDPE 0.06 |
| 92880 | Thiodiethanol-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) | 643 | 2.4 | |
| 93120 | Thiodipropionic acid, didodecyl ester | 515 | 5 | PP 0.1 – 0.5 |
| 93280 | Thiodipropionic acid, dioctadecyl ester | 683 | 5 | PP 0.5 |
| 93520 | Alpha-Tocopherol | 431 | 60 | |
| 94960 | 1,1,1-Trimethylol-propane | 134 | 6 | |
| 95200 | 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene | 775 | 60 | PP 0.2; HDPE 0.1 |
| 95270 | 2,4,6-Tris(tert-butyl)phenyl 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol phosphite | 450 | 2 | HDPE 0.05;LDPE 0.06 |
| 95360 | 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione | 784 | 5 | PP 0.1; HDPE 0.1 |
| 95600 | 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl) butane | 545 | 5 | PE 0.1 |

PM/REF, PM/REF-numbers; M_r , molecular mass; $C_{P,0}$, highest concentrations in polymer

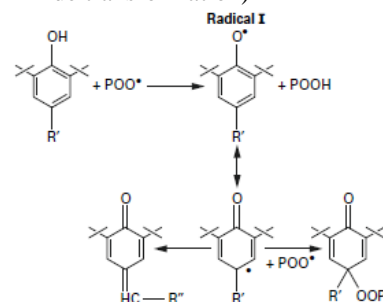
Tableau 54 : Additifs utilisés dans la stabilisation des polyoléfines utilisées au contact des denrées alimentaires. Source : (Hoekstra et al. 2015)

× **Stabilisation contre la thermo et la photo-oxydation des polyoléfines**

| Stabilisant | Dégradations stabilisées | Mode d'action | Avantages | Inconvénients | Exemples |
|---|--|---|---|---|--|
| Désactivateurs de métaux résiduels | <p>Ils préviennent la dégradation des hydroperoxydes accélérée par l'action des métaux de transition : [2]</p> $M^{n++} POOH \longrightarrow M^{(n+1)} + PO^* + HO^-$ $M^{(n+1)} + POOH \longrightarrow M^{n++} POO^* + H^+$ <p>Mécanisme de décomposition des hydroperoxydes par les métaux, source [2]</p> | <p>Ils se complexent avec les métaux de transition présents dans les résidus de catalyseurs de polymérisation et les désactivent. [2]</p> | | | <p>Hydrazines, hydrazones, hydrazides, oxamides, axazoles, triazoles et certaines composés triphosphorés [2]</p> |
| Inhibiteurs radicalaires (Antioxydants primaires) | <p>Ils préviennent la propagation de la réaction en chaîne d'auto oxydation des polymères. Selon le cas, ils agissent contre les dégradations ayant lieu lors de la transformation des polymères ou durant l'utilisation des produits finis. (Tolinski 2015)</p> | <p>Les antioxydants primaires stabilisent les radicaux libres en leur donnant un atome d'hydrogène puis deviennent à leur tour un radical, cependant plus stable du fait de leur structure moléculaire. Les Inhibiteur radicalaire (IH) peuvent stopper la chaîne de propagation à plusieurs niveaux. (Girois 2013) [2]</p> $\begin{array}{ccc} P^* & & PH \\ POO^* + IH & \longrightarrow & POOH + I^* \\ PO^* & & POH \\ HO^* & & HOH \end{array}$ <p>Radicaux instables Radical stable</p> <p>Mécanisme de stabilisation des radicaux par addition de protons [2]</p> | | | |
| × Antioxydants phénoliques | <p>Les AO phénoliques sont les plus utilisés (Tolinski 2015) et [2].</p> <p>→ Pour protéger les polymères lors des procédés réalisés à haute température, il est conseillé d'ajouter des AO phénoliques de masses molaires élevées (entre 200 et 1000) à un pourcentage supérieur à 0,5%. (Tolinski 2015)</p> | <p>L'efficacité des AO phénoliques dépend des paramètres suivants : [2]</p> <ul style="list-style-type: none"> × La réactivité liée à la stabilité du radical I ; × La réactivité liée à la mobilité moléculaire (encombrement stérique) ; | <p>→ Incorporés à un taux approprié, les AO phénoliques peuvent apporter une double stabilité vis-à-vis de la dégradation par les radicaux</p> | <p>! Lorsque les AO phénoliques sont oxydés, des modifications de la résine peuvent apparaître : décoloration par les gaz et jaunissement du</p> | <p>Vitamine E (α-tocophérol) naturelle ou de synthèse est un AO phénolique à action rapide et biocompatible pouvant être utilisé pour</p> |

Des piègeurs acides peuvent être ajoutés aux AOs phénoliques pour éviter leur oxydation par les résidus de catalyseurs métalliques acides. Ex pour les polyoléfines : anti-acide hydrotalcites, stéarates de calcium et de zinc. (Tolinski 2015)

- ✱ L'efficacité liée à la vitesse d'évaporation (volatilité à la T°C de transformation)



Mécanisme de stabilisation des antioxydants phénoliques. Source [2]

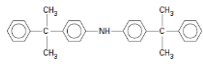
libres : 1- lors des **procédés de transformation** et 2- stabilité **thermique à long terme**.

polymère lié à une exposition prolongée aux oxydes d'azote ou aux radiations gamma [1]. Le jaunissement peut être limité en fonction du choix de la structure chimique du stabilisant [2].

! A haute T°C les AOs phénoliques peuvent réagir avec l'O₂ et créer des radicaux peroxydes qui génèrent des dégradations (Tolinski 2015).

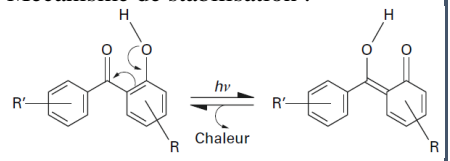
stabiliser les procédés de transformation des polymères : il est reporté qu'elle est **résistante aux températures habituelles de transformation des PE**, sa stabilité diminue au-delà de 280°C. Grâce à sa structure elle possède un radical piègeur bien plus efficace que les autres AOs utilisés dans les polymères, Plus chère que les autres AOs elle peut être utilisée à de faibles concentrations 0,025% (Tolinski 2015).

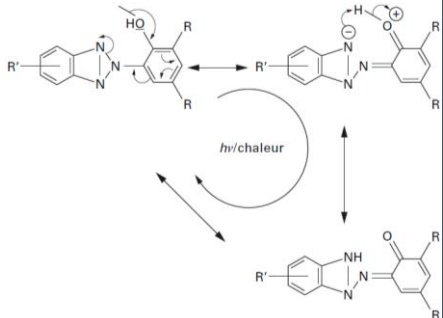
Sa co-addition avec un phosphite (AO secondaire), permet de réduire le jaunissement du matériau lié à l'oxydation de la vitamine E (Tolinski 2015).

| | | | | | |
|---|---|---|--|---|--|
| ✱ Amines aromatiques | Idem [2] | Mécanisme de stabilisation identique à celui des AOs phénoliques. [2] | → Performances supérieures à celles des AOs phénoliques. [2] | ! Non autorisées dans les applications alimentaires ! Ont tendance à produire des sous-produits fortement colorés (Girois 2013) |  <p>4,4'-Bis (alpha, alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine. Source [2]</p> |
| Inhibiteurs d'hydroperoxydes (Antioxydants secondaires) | Ils stabilisent la propagation de l'oxydation auto-accélérée des polymères au niveau des hydroperoxydes POOH. | <p>Ils décomposent les hydroperoxydes au fur et à mesure de leur apparition.</p> <p>Les deux familles de molécules capables de réduire les hydroperoxydes par des mécanismes ioniques, sans former de radicaux libres et utilisées en tant que décomposeurs d'hydroperoxydes sont : les phosphites organiques et les sulfures ; [3]</p> | | | |
| ✱ Phosphites | Idem | <p>Ils réduisent les hydroperoxydes POOH en alcools thermiquement stables POH et se transforment de façon stœchiométrique en phosphates. (Girois 2013) (Tolinski 2015)</p> $(R'O-)_3 P^* + POOH \longrightarrow POH + (R'O-)_3 P^* = O$ <p style="text-align: center;">P* : phosphore</p> <p>Décomposition des hydroperoxydes par les phosphites. Source [2]</p> <p>Dans les polyoléfines : en combinaison avec les AOs primaires, les phosphites contribuent à maintenir les propriétés d'écoulement et la couleur de la matière lors des procédés de transformation (même répétés), et</p> | <p>→ Très efficaces et notamment en combinaison avec les AOs phénoliques (Girois 2013) (Tolinski 2015)</p> <p>→ Légèrement moins onéreux que les AOs primaires (Girois 2013) (Tolinski 2015)</p> <p>Les phosphites contenant beaucoup de</p> | <p>! Ils sont sensibles à l'hydrolyse qui les transforme en dérivés acides susceptibles de corroder les équipements de transformation et de stockage ; (Girois 2013) (Tolinski 2015)</p> <p>! Ils se fragmentent en petites molécules capables de migrer au</p> | <p>Les phosphites aromatiques sont plus stables dans le temps que les dérivés aliphatiques. (Girois 2013)</p> <p>Tris(nonphenyl) phosphite (TNPP) : l'un des phosphites des plus anciens et plus utilisés, notamment dans le PEHD utilisé pour la fabrication</p> |

| | | | | | |
|---------------------|--|---|--|--|---|
| | | permettent de réduire les quantités d'AOs primaires fortement consommés au cours des procédés de transformation (Tolinski 2015) | phosphore sont plus actifs et assurent plus de stabilité (Tolinski 2015) | travers des matrices polymères (Tolinski 2015) | de bidons destinés au contact alimentaire mais ! Toxicité potentielle (gpt. nonphenyl) pour les organismes aquatiques d'où cible < 0,1%. (Tolinski 2015) |
| ✖ Thioesters | Idem | <p>Les thioesters décomposent les hydroperoxydes. Les plus efficaces sont les dérivés soufrés. Tous les sous-produits de transformation ont une action stabilisante supérieure à la stoechiométrie. (Girois 2013)</p> $\begin{array}{l} \text{R}'-\text{S}-\text{R} + \text{POOH} \longrightarrow \text{POH} + \text{R}'-\text{S}(=\text{O})-\text{R} \\ \text{R}'-\text{S}(=\text{O})-\text{R} + \text{POOH} \longrightarrow \text{POH} + \text{R}'-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R} \end{array}$ <p>Décomposition des hydroperoxydes par les thioesters (Girois 2013)</p> | → Efficacité des dérivés soufrés contre le vieillessement thermique de longue durée (Girois 2013) | ! Les dérivés soufrés peuvent dégager des odeurs et sont leur sensibilité photochimique limite leur application contre le vieillissement climatique (Girois 2013) | Dérivés soufrés de l' acide 3,3-thiodi-propionique (Girois 2013) Distearyl thio dipropionate (DSTDP) en association avec un AO phénolique (Tolinski 2015) |
| ✖ Autres | Idem | | | | Dérivés de la pipéridine, amines hydroxylés (Girois 2013) |
| | Inhibiteurs radicalaires et inhibiteurs d'hydroperoxydes [2] | Stabilisant contenant des structures multifonctionnelles : donneurs de proton + décomposition d'hydroperoxydes. (Girois 2013) | | | |
| | | | → Stabilisant de masse molaire très élevée | | |

| | | | | | |
|------------------------------------|--|---|--|--|--|
| | | | permettant de diminuer leur volatilité et donc de les maintenir actifs à plus long terme (Girois 2013) | | |
| Stabilisants photochimiques | <p>Ils stabilisent les réactions de photodégradation des polymères durant leur phase d'utilisation, c.à.d. après leur transformation, phase durant laquelle ils ne doivent pas se dégrader. Le mécanisme global de la photooxydation est le même que celui de la thermooxydation. Une réaction de photodégradation est spécifique aux polyoléfines : la réaction de Norrish (Girois 2013)</p> <p>Les polyoléfines saturées absorbent peu d'UVs. Leur photodégradation est généralement amorcée par la présence de substances chromophores qui absorbent les UVs. Il s'agit de résidus de catalyse, de pigments... contenant des doubles liaisons qui passent par un état d'excitation électronique intermédiaire avant de dissiper l'énergie en excès par des mécanismes de coupures de chaînes et de formation de radicaux libres capables d'amorcer un cycle de dégradation similaire à celui de la thermooxydation. (Tolinski 2015)</p> <p>Dans le PE, la photodégradation génère principalement une réticulation du matériau par la formation de liaisons entre les chaînes macromoléculaires (Tolinski 2015)]</p> | <p>Quatre grandes familles de stabilisants photochimiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✖ Absorbours d'UV : écran aux rayonnements solaires ; ✖ Quenchers : piègeurs des états excités ; ✖ Décomposeurs des hydroperoxydes ; ✖ Inhibiteurs radicalaires (Girois 2013)] | → Très efficaces à faibles concentrations car ont des structures aromatiques de coefficient d'extinction molaire très élevé. | | |

| | | | | | |
|--|---|--|--|--|--|
| ✖ Pigments bloqueurs et absorbeurs d'UV [1] | Les bloqueurs ou écrans UV, bloquent, réfléchissent et dispersent les radiations UV. [1]. La liste des écrans UV inclut le noir de carbone , peu onéreux et capable de bloquer et d'absorber efficacement les UV (Tolinski 2015) | Les pigments et charges stabilisateurs d'UV, absorbent certains UV qu'ils convertissent en chaleur. Ceux-ci sont cependant les additifs anti-UV les moins efficaces. Leur utilisation est liée à leur moindre coût, leur stabilité et leur simplicité de mise en œuvre. | | | |
| ✖ Absorbeurs d'UV | | Ils absorbent le rayonnement solaire dans le proche UV : 290-400nm. [2] Ils stabilisent les UV au travers une réaction de tautomérisation (Tolinski 2015) Leur choix dépend : de leur volatilité aux températures de transformation du matériau, de leur domaine d'absorption dans le UVs et de leur compatibilité avec la matrice (Girois 2013) | → Les absorbeurs d'UV organiques sont efficaces mais se dégradent au cours du temps, perdant de leur efficacité. (Tolinski 2015) | | |
| Hydrobenzophénones | Absorbent les photons du proche UV responsables des réactions de photooxydation. [2] Absorbent les UV de 230 à 390 nm sont référencés en tant que UVA-1 . [1] | Famille des plus anciens absorbeurs d'UV mais toujours très utilisés. Leurs performances varient en fonction de leur masse moléculaire, de leur nombre de fonctions absorbantes et de leur spectre d'absorption dans les UVs [2] Mécanisme de stabilisation :  | | | |
| Benzotriazoles | Idem [2] Absorbent les UV de 280 à 390 nm plus efficacement que les benzophénones et | | → Plus efficaces que les benzophénones [2] | | |

| | | | | | |
|--------|--|--|---|---|---|
| Autres | sont référencés en tant que UVA-2 et UVA-3 . [1] |  <p>Mécanisme d'absorption UV des benzotriazoles. Source : [2]</p> | | | |
| | Les triazines UVA-4, offrent une stabilité à long termes lorsqu'ils sont combinés avec les amines à encombrement stérique HALS (alternatives en passe d'être préférées à l'utilisation de benzophénones et de benzotriazoles) [1] | | | | Salicilates, benzoates, cinnamates, oxalamides, oxalanides, triazines et diphenyl acrylates, dédiées à des applications spécifiques ; |
| | × Quenchers Il stabilisent la réaction de photo-oxydation en réagissant sur l'état excité des structures chimiques ayant absorbé un rayonnement lumineux, prévenant ainsi la coupure des chaînes et la formation de radicaux libre [2] | $R \xrightarrow{h\nu} R^* \text{ (état excité)}$ $R^* + Q \longrightarrow R + Q^* \text{ (Q : Quencher)}$ $Q^* \longrightarrow Q + \text{Chaleur ou fluorescence phosphorescence}$ <p>Mécanismes de désactivation des états excités par les quenchers. Source : [2]</p> <p>R= hydroperoxyde du polymère ou thioester d'un additif [2]</p> | | | Les complexes de Nickel II sont les plus répandus mais risquent de disparaître avec les évolutions réglementaires [2] |
| | × Inhibiteurs radicalaires (HALS) HALS : Hindered Amine Light Stabiliser : Amines à encombrement stérique. | Nitroxyl : forme active du stabilisant qui agit comme un inhibiteur radicalaire : | → Régénération du radical Nitroxyl qui leur permet d'être | ! Performances altérées par la présence de substances | Stabilisants principalement basés sur la 2,2,6,6- |

| | | | | |
|--|---|--|--|--------------------------------|
| | <div data-bbox="898 199 1330 327" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>R : -H, -OH, -alkyle</p> <p>Mécanisme de formation du nitroxyl. Source : [2]</p> <p>Mécanisme de stabilisation :</p> <div data-bbox="898 518 1330 662" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Mécanisme de stabilisation photochimique des HALS. Source : [2]</p> <p>Une molécule HALS est oxydée en réagissant avec un hydroperoxyde (produit de dégradation), créant un radical Nitroxyl NO°.</p> <p>NO° piège les radicaux polymériques et les radicaux libres (R°), les désactivent et forment une amine alkoxy (NOR) ;</p> <p>NOR réagit avec un radical libre peroxy (ROO) pour créer un nouveau NO° qui peut être réutilisé [1]</p> | <p>efficace à de faibles concentrations [2]</p> <p>→ Seraient capables de décomposer les hydroperoxydes. [2]</p> <p>→ Font l'objet de développements récents : nouvelles molécules de masse moléculaire élevée peu volatiles aux T°C de transformation [2]</p> | <p>soufrées ou halogénées souvent acides cf. pesticides et autres agents chimiques utilisés dans les traitements agricoles [2]</p> <p>→ Diffèrent des autres absorbeurs d'UV en termes de spectre UV, taux de migration, interactivité avec les autres additifs. [1]</p> <p>→ Généralement basiques leur efficacité est diminuée par les environnements acides. [1]</p> <p>→ Le plus compliqué dans leur utilisation est de gérer le risque d'incompatibilité avec les autres additifs. Risquent d'interagir avec : les AO, le TiO2, Les retardateurs de flamme, les matériaux</p> | <p>tétraméthyle pipéridine</p> |
|--|---|--|--|--------------------------------|

| | | | | | |
|--|---|---|--|---|--|
| | | | | externes, les stabilisateurs d'UV, et les additifs acides comme les aides à la mise en œuvre. [1] | |
| ✖ Inhibiteurs radicalaires (NOR-HALS) | NOR : Non-basic aminoether, dérivés alkoxyamine des HALS | Augmentent la résistance des HALS aux substances acides [2] Moins sensibles aux substances soufrées ou halogénées souvent acides et développés pour des applications agricoles, films, panneaux de serres... au contact avec ses substances émises par les produits phytosanitaires. | | ! Onéreux, faibles performances techniques : peu stables à long terme et volatiles [2] | Tinuvin ® NOR 371 de BASF : masse moléculaire élevée et multifonctionnalité pour diminuer le risque de migration et améliorer la stabilité [2] |
| Pigments ✖ Noir de carbone | | Larges réseaux de noyaux aromatiques dans lesquels les radicaux instables peuvent se stabiliser. Antioxydants et absorbeurs d'UV couramment utilisés dans les polyoléfines. [2] | | | |
| ✖ Dioxyde de titane | | Pigments blancs les plus utilisés dans les polymères [2] | | | |

Tableau 55 : Stabilisation contre la thermo et la photo-oxydation des polyoléfines. D'après [1] (Tolinski 2015), [2] (Girois 2013) et [3] (Richaud and Verdu 2012)

✕ Synergies et interactions antagonistes – D’après (Tolinski 2015)

AO I Phénolique + AO II Phosphite : Synergie

En mélange (de 20/80 à 40/60) la matière fondue atteint les meilleures viscosité et stabilisation.

HALS + AO I Phénoliques : Synergie et coloration non intentionnelle

L’ajout d’amines à encombrement stérique (HALS) à des AO I Phénolique peut accélérer la formation de coloration ou de décoloration par les gaz. Malgré cela, les AO I phénoliques ont montré des synergies avec les HALS.

HALS masse moléculaire faible + HALS masse moléculaire élevée : amélioration de la stabilité oxydative à long terme

La combinaison de HALS de masses moléculaires faible et élevée permettrait d’améliorer la stabilité oxydative du matériau sur le long terme.

HALS + stabilisateurs benzoates : améliorer stabilisation thermique à long terme

Bien qu’ils soient consommés lors des réactions d’oxydoréduction, les stabilisants sous forme de benzoate, sont connus pour améliorer la stabilisation thermique sur le long terme.

HALS + AO II Thioesters : risque de diminution de l’efficacité de stabilisation

Les produits de réaction acide des AO II thioesters risque de réagir avec les HALS basiques, et réduire l’efficacité de la stabilisation. La forme du produit (fibre...) pourrait déterminer les interactions. Lorsqu’une interaction avec les HALS pose problème, un HALS de masse moléculaire élevée pourrait efficacement remplacer un thioester synergiste, en agissant à la fois comme stabilisation thermique et anti UV. Par ailleurs les alternatives comme : un **NOR HALS** et un stabilisateur **hydroxy-benzoate**, n’interagit pas avec les thioester, et les HALS + benzoate agissent en synergie : stabilisation thermique et anti-UV à long terme avec de faibles concentrations.

HALS + Aides à la mise en œuvre

Ils peuvent interagir principalement à haute températures.

HALS + stabilisateurs UVA +AO : plus large protection des parties épaisses et ou pigmentées

Un ajout de stabilisateurs d’UVA et d’AO aux HALS, apporte une plus large gamme de protection aux éléments épais et pigmentés.

Antiacide hydrotalcite + AO II Phosphite : Protection hydrolyse des AO II Phosphite

La présence d’antiacide hydrotalcite tend à ralentir le risque d’hydrolyse des AO II phosphite lors de leur manipulation.

Dioxyde de titane et AO I Phénoliques : Risque de désactivation des AO I Phénoliques

Certains grades de dioxyde de titane semblent « désactiver » les stabilisateurs phénoliques et par là même accélérer les changements de couleur du matériau

Figure 79 : Synergies et interactions antagonistes – D’après (Tolinski 2015)

✱ **Fiche d'interprétation de l'évaluation sanitaire et environnementale des additifs**

Cette évaluation permet de comparer les substances à partir d'une note exprimant 1 - le niveau d'exposition potentielle de chaque substance lors de l'utilisation du matériau en ostréiculture 2 - et d'une note exprimant le niveau de danger intrinsèque de chaque substance.

Ces notes correspondent aux sommes présentées ci-dessous, attribuées selon la grille de notation proposée en Partie 3 : Figure 9.

- **Note d'exposition** = note « Masse moléculaire » + note « Solubilité aqueuse »
- **Note de danger** = note « EC50 » + note « DL50 »

La somme de ces deux notes fournit un score global à chaque substance, exprimant le niveau de risque sanitaire et environnemental lié à l'utilisation de la substance dans les polymères ostréicoles. Ces scores vont de 0 (niveau de risque le plus faible) à 40. La classification des niveaux de risque proposée pour guider le choix des substances est la suivante :

- **Niveau 1** : $0 \leq \text{total} \leq 5$: « vert » : substances à privilégier selon les critères de choix proposés ;
- **Niveau 2** : $5 < \text{total} < 20$: « jaune » : substances à utiliser si l'efficacité de la substance est supérieure à celle des substances équivalentes classées en « niveau 1 » ou en l'absence de substances de « niveau 1 » ;
- **Niveau 3** : $20 \leq \text{total} \leq 40$: « rouge » : substance à éviter

Le Log Ko/e, indicateur de l'aptitude des substances à se bioaccumuler, est donné à titre indicatif car la lipophilie est une propriété attendue des additifs pour assurer leur bonne solubilité dans les polymères (cf. Partie 3 : 3.1.6).

Figure 80 : Fiche d'interprétation de l'évaluation sanitaire et environnementale des additifs

× **Evaluation des antioxydants phénoliques autorisés pour les polymères au contact des aliments**

| | | Exposition | | | | | Danger | | | | | | | |
|------------|---|---------------------------------|------------------------------------|----------|------------|----------------------|--------|-------------------------|-------|--------|------|----------|-------|----|
| CAS | Famille | Masse moléculaire (g/mol) | Solubilité dans l'eau (mg/L) | | Exposition | EC50 à 48h (mg/L) | | DL50 (mg/kg bw/d) | | Danger | Note | Log Ko/e | | |
| | | | Note | Note | Note | Note | Note | Note | Note | Total | Note | | | |
| 40601-76-1 | AO I Phénolique | 700 | 0 | 7,63 | 10 | 10 | ND | 7,5 | 10000 | 0 | 7,5 | 25 | 8,55 | 10 |
| 25013-16-5 | AO I Phénolique | 181 | 10 | 610,00 | 10 | 20 | 29 | 5 | 2000 | 5 | 10 | 30 | 3,5 | 10 |
| 128-37-0 | AO I Phénolique | 220 | 10 | 0,60 | 0 | 10 | 0,48 | 10 | 890 | 5 | 15 | 25 | 5,1 | 10 |
| 2082-79-3 | AO I Phénolique | 531 | 10 | 0,00 | 0 | 10 | 100 | 0 | 6000 | 0 | 0 | 10 | 13,41 | 10 |
| 6683-19-8 | AO I Phénolique | 1178 | 0 | 0,10 | 0 | 0 | 86 | 5 | 5000 | 0 | 5 | 5 | 14,4 | 10 |
| 41484-35-9 | AO I Phénolique | 643 | 0 | 0,24 | 0 | 0 | 100 | 0 | 5000 | 0 | 0 | 0 | 9,17 | 10 |
| 1709-70-2 | AO I Phénolique | 775 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | ND | 7,5 | 5000 | 0 | 7,5 | 7,5 | 13,6 | 10 |
| 27676-62-6 | AO I Phénolique | 784 | 0 | 7,30 | 10 | 10 | 100 | 0 | 5000 | 0 | 0 | 10 | 10,3 | 10 |
| 1843-03-4 | AO I Phénolique | 545 | 10 | 0,22 | 0 | 10 | 1000 | 0 | 5000 | 0 | 0 | 10 | 10,1 | 10 |
| 59-02-9 | AO I Phénolique | 431 | 10 | 1,30E-03 | 0 | 10 | 23,53 | 5 | 7500 | 0 | 5 | 15 | 10,2 | 10 |
| 10191-41-0 | AO I Phénolique | 431 | 10 | 1,30E-03 | 0 | 10 | 20,6 | 5 | 4000 | 5 | 10 | 20 | 10,2 | 10 |
| 32509-66-3 | AO I Phénolique | 809 | 0 | 7,09 | 10 | 10 | 100 | 0 | 15000 | 0 | 0 | 10 | 9,28 | 10 |
| 32687-78-8 | AO I Phénolique Désactivateur de métaux résiduels | 553 | 10 | 0,05 | 0 | 10 | 100 | 0 | 5000 | 0 | 0 | 10 | 6,7 | 10 |

Tableau 56 : Evaluation des antioxydants phénoliques autorisés pour les polymères au contact des aliments. D'après les données de (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017)

× Evaluation des antioxydants phosphites autorisés pour les polymères au contact des aliments

| | | Exposition | | | | | Danger | | | | | | | |
|-------------|-----------------|---------------------------------|------|------------------------------------|------|------------|----------------------|------|-------------------------|------|--------|------|----------|-----|
| CAS | Famille | Masse moléculaire (g/mol) | Note | Solubilité dans l'eau (mg/L) | Note | Exposition | EC50 à 48h (mg/L) | | DL50 (mg/kg bw/d) | | Danger | Note | Log Ko/e | |
| | | | | | | | | Note | | Note | | | | |
| 145650-60-8 | AO II Phosphite | 515 | 10 | 0,02 | 0 | 10 | 8,7 | 5 | 2000 | 5 | 10 | 20 | 11,1 | 10 |
| 31570-04-4 | AO II Phosphite | 647 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 510 | 0 | 6000 | 0 | 0 | 0 | 13,6 | 10 |
| 119345-01-6 | AO II Phosphite | 1035 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 1000 | 0 | 2000 | 5 | 5 | 5 | 7,28 | 10 |
| 38613-77-3 | AO II Phosphite | 1035 | 0 | ND | 7,5 | 7,5 | ND | 7,5 | 10000 | 0 | 7,5 | 15 | ND | 7,5 |
| 161717-32-4 | AO II Phosphite | 451 | 10 | 0,05 | 0 | 10 | 0,35 | 10 | 5000 | 0 | 10 | 20 | 9,6 | 10 |
| 26741-53-7 | AO II Phosphite | 605 | 0 | 0,49 | 0 | 0 | ND | 7,5 | 5000 | 0 | 7,5 | 7,5 | 9,36 | 10 |
| 154862-43-8 | AO II Phosphite | 853 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0,05 | 10 | 5000 | 0 | 10 | 10 | 11,2 | 10 |
| 3806-34-6 | AO II Phosphite | 733 | 0 | 3,02E-03 | 0 | 0 | / | 0 | 10000 | 0 | 0 | 0 | 13,1 | 10 |
| 123-28-4 | AO II Thioester | 515 | 10 | 0,03 | 0 | 10 | 11 | 5 | 2500 | 5 | 10 | 20 | 10,8 | 10 |
| 693-36-7 | AO II Thioester | 683 | 0 | 4,44E-03 | 0 | 0 | 740 | 0 | 2000 | 5 | 5 | 5 | 14,4 | 10 |

Tableau 57 : Evaluation des antioxydants phosphites autorisés pour les polymères au contact des aliments, D'après les données de (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017)

× Evaluation des stabilisateurs d'UV autorisés pour les polymères au contact des aliments

| | | Exposition | | | | | Danger | | | | | | Log Ko/e | |
|-------------|----------------------------|---------------------------------|------|------------------------------------|------|------------|----------------------|------|-------------------------|------|--------|-------|----------|-----|
| CAS | Famille | Masse moléculaire (g/mol) | | Solubilité dans l'eau (mg/L) | | Exposition | EC50 à 48h (mg/L) | | DL50 (mg/kg bw/d) | | Danger | Note | | |
| | | | Note | | Note | | Note | Note | Note | Note | | Total | Note | |
| 1843-05-6 | Stab. UV Benzophénones | 326 | 10 | 1,00E-03 | 0 | 10 | 0,0052 | 10 | 10000 | 0 | 10 | 20 | 6,84 | 10 |
| 131-56-6 | Stab. UV Benzophénones | 214 | 10 | 235,60 | 10 | 20 | ND | 7,5 | 8600 | 0 | 7,5 | 27,5 | 2,85 | 0 |
| 611-99-4 | Stab. UV Benzophénones | 214 | 10 | 2377,8 | 10 | 20 | ND | 7,5 | ND | 7,5 | 15 | 35 | 2,31 | 0 |
| 131-53-3 | Stab. UV Benzophénones | 244 | 10 | 2041,9 | 10 | 20 | ND | 7,5 | ND | 7,5 | 15 | 35 | 3,31 | 10 |
| 3896-11-5 | Stab. UV Benzotriazoles | 316 | 10 | 1,00 | 0 | 10 | 100 | 0 | 2000 | 5 | 5 | 15 | 5,06 | 10 |
| 3864-99-1 | Stab. UV Benzotriazoles | 358 | 10 | 5,19 | 10 | 20 | ND | 7,5 | ND | 7,5 | 15 | 35 | 6,3 | 10 |
| 70321-86-7 | Stab. UV Benzotriazoles | 448 | 10 | 0,01 | 0 | 10 | 100 | 0 | 7750 | 0 | 0 | 10 | 7,09 | 10 |
| 71878-19-8 | Stab. UV HALS | 1000 | 0 | ND | 7,5 | 7,5 | ND | 7,5 | 9910 | 0 | 7,5 | 15 | ND | 7,5 |
| 65447-77-0 | Stab. UV HALS | 3100 | 0 | 1,00 | 0 | 0 | 25 | 5 | 5000 | 0 | 5 | 5 | 5,2 | 10 |
| 192268-64-7 | Stab. UV HALS | 2600 | 0 | 0,50 | 0 | 0 | > 100 | 0 | 2000 | 5 | 5 | 5 | 10 | 10 |
| 52829-07-9 | Stab. UV HALS | 481 | 10 | 7,64 | 10 | 20 | ND | 7,5 | 3700 | 5 | 12,5 | 32,5 | 6,13 | 10 |

Tableau 58 : Evaluation des stabilisateurs d'UV autorisés pour les polymères au contact des aliments, D'après les données de (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017)

× **Evaluation du noir de carbone**

| | | Exposition | | | | | Danger | | | | | | | | |
|-----------|----------|---------------------------------|------|------------------------------------|------|------------|----------------------|------|-------------------------|------|--------|------|-------|----------|-------|
| CAS | Famille | Masse moléculaire (g/mol) | Note | Solubilité dans l'eau (mg/L) | Note | Exposition | EC50 à 48h (mg/L) | Note | DL50 (mg/kg bw/d) | Note | Danger | Note | Total | Log Ko/e | |
| | | | | | | | | | | | | | | Note | Total |
| 1333-86-4 | Pigments | 12 | 10 | 0,10 | 0 | 10 | 5600 | 0 | 8000 | 0 | 0 | 10 | 10 | ND | 7,5 |

Tableau 59 : Evaluation du noir de carbone. D'après les données de (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017)

× **Evaluation du carbonate de calcium**

| | | Exposition | | | | | Danger | | | | | | |
|------------|-----------------|---------------------------------|------|------------------------------------|------|------------|----------------------|------|-------------------------|------|--------|-------|-------------|
| CAS | Famille | Masse moléculaire (g/mol) | | Solubilité dans l'eau (mg/L) | | Exposition | EC50 à 48h (mg/L) | | DL50 (mg/kg bw/d) | | Danger | Note | Log Ko/e |
| | | | Note | | Note | Note | | Note | | Note | Note | Total | Note |
| 471-34-1 | Charge minérale | 101 | 10 | 16,60 | 10 | 20 | ND | 7,5 | 2000 | 5 | 12,5 | 32,5 | -0,732 0 |
| 65140-91-2 | Charge minérale | 695 | 0 | 4200,00 | 10 | 10 | 100 | 0 | 6 000 | 0 | 0 | 10 | -0,1 0 |

Tableau 60 : Evaluation du carbonate de calcium. D'après les données de (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017)

× Stabilisation des polyoléfines du commerce

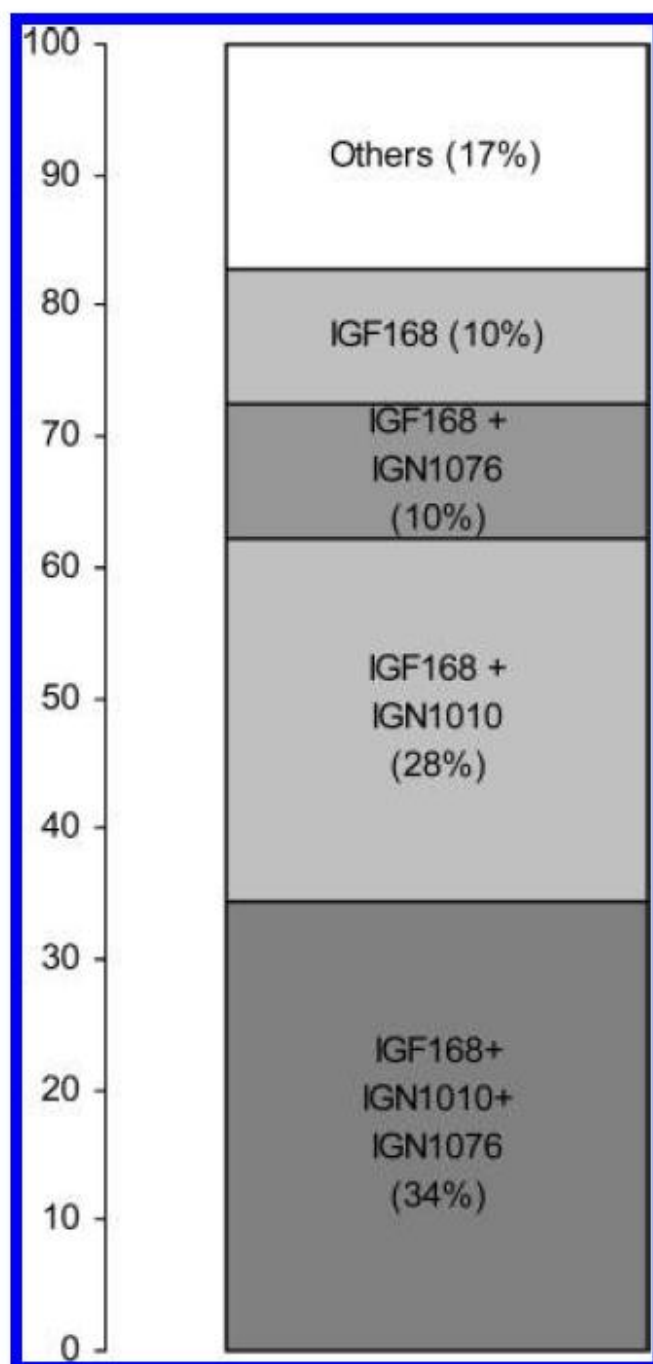


Figure 1. Percentages of commercial package samples (shown in **Table 4**) that contain different mixtures of the studied antioxidants.

Figure 81 : Stabilisation des polyoléfines du commerce. Source : (Dopico-García, López-Vilariño, and González-Rodríguez 2007)

✕ Gamme NPW SEA NaturePlast



| PROPRIÉTÉ | APPLICATIONS | TRANSFORMATION |
|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Partiellement à totalement biosourcé • Biodégradable et compostable pour certains • Rigide • Aspect naturel | <ul style="list-style-type: none"> • Emballages rigides secondaires • Biens de consommation courante • Pièces techniques • Agriculture / horticulture • Cosmétique / luxe | <ul style="list-style-type: none"> • Principalement injection moulage • Adaptables à d'autres procédés |

| Grade | Matrice | Type de charge | Taux de charge (%) | Indice de fluidité (g/10 min) 190°C / 2,16 kg | Module en traction (MPa) | Allongement en traction à la rupture (%) | Choc Charpy non entaillé (kJ/m²) |
|-------------|--------------|----------------|--------------------|---|--------------------------|--|----------------------------------|
| Test ISO | | | | 1133 | 527 | 527 | 179 |
| Injection | | | | | | | |
| NPW SEA 210 | PP | Huître | 30 | - | 3140 | 7,1 | 14 |
| NPW SEA 211 | PP | Huître fine | 30 | - | 1400 | 11,4 | 19 |
| NPW SEA 212 | PP | St-Jacques | 30 | - | 1550 | 9,6 | 17,6 |
| NPW SEA 213 | PP | St-Jacques | 20 | 8 | 1400 | 21 | 23,1 |
| NPW SEA 214 | PP | Algue | 30 | 9 | 2 250 | 5,7 | 12,8 |
| NPW SEA 220 | BioPE | Algue | 30 | 6 | 1 760 | 11,3 | 15 |
| NPW SEA 230 | Biopolyester | Huître | 30 | 27 | 1690 | 7,9 | 32 |
| NPW SEA 231 | Biopolyester | Algue | 30 | 17 | 1 340 | 7,9 | 25,1 |
| NPW SEA 240 | PLA | Algue | 20 | 26 | 5 540 | 3,4 | 7,3 |

Tableau 61 : Bioplastiques chargés avec de la poudre de coquille d'huître. Gamme NPW SEA NaturePlast. Source : (<http://natureplast.eu/> n.d.)

Annexe 11 : Evaluation des matériaux expérimentaux

× Oxydation des antioxydants phosphites

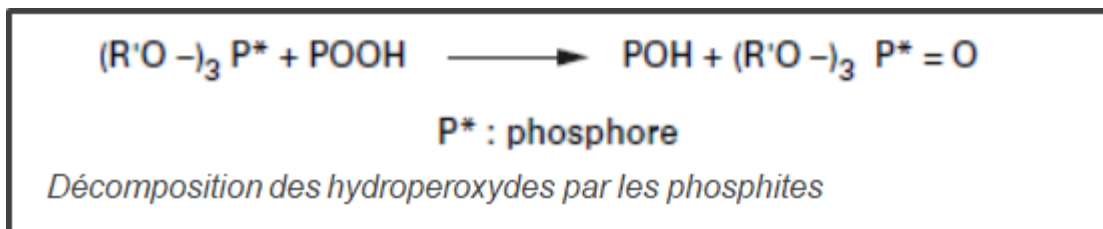


Figure 82 : Oxydation des antioxydants phosphite. Source : (Girois 2013)

× Dégradation de l'AO168

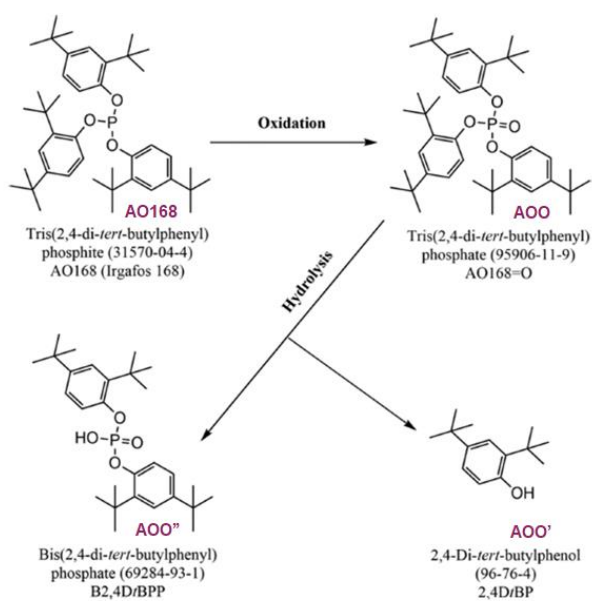


Figure 1. Names, structures, and transformation pathways of AO168 and related target analytes.

Figure 83 : Dégradation de l'AO168. Source : (R. Liu and Mabury 2018)

× Evaluation sanitaire et environnementale des NIAS potentiellement formés

| | | Exposition | | | | | Danger | | | | | | | |
|------------|--|---------------------------------|------|------------------------------------|------|------------|----------------------|------|-------------------------|------|--------|-------|----------|------|
| CAS | Famille | Masse moléculaire (g/mol) | | Solubilité dans l'eau (mg/L) | | Exposition | EC50 à 48h (mg/L) | | DL50 (mg/kg bw/d) | | Danger | Note | Log Ko/e | |
| | | | Note | | Note | | Note | Note | Note | Note | Note | Total | | Note |
| 6683-19-8 | AO I Phénolique | 1178 | 0 | 0,10 | 0 | 0 | 86 | 5 | 5000 | 0 | 5 | 5 | 14,4 | 10 |
| 31570-04-4 | AO II Phosphite | 647 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 510 | 0 | 6000 | 0 | 0 | 0 | 13,6 | 10 |
| 65447-77-0 | Stab. UV HALS | 3100 | 0 | 1,00 | 0 | 0 | 25 | 5 | 5000 | 0 | 5 | 5 | 5,2 | 10 |
| 96-76-4 | Produit de dégradation de 31570-04-4 | 206 | 10 | 33,00 | 10 | 20 | 0,5 | 10 | 2000 | 5 | 15 | 35 | 4,8 | 10 |
| 95906-11-9 | Produit de dégradation de 31570-04-4 | 663 | 0 | 3,50 | 10 | 10 | ND | 7,5 | ND | 7,5 | 15 | 25 | 10,5 | 10 |
| 69284-93-1 | Produit de dégradation de 31570-04-4 | 474 | 10 | 853200 | 10 | 20 | ND | 7,5 | ND | 7,5 | 15 | 35 | 7,58 | 10 |
| 719-22-2 | Produit de dégradation de 6683-19-8 | 220 | 10 | 11,60 | 10 | 20 | ND | 7,5 | 2270 | 5 | 12,5 | 32,5 | 4,42 | 10 |

Tableau 62 : Evaluation des antioxydants phénoliques autorisés pour les polymères au contact des aliments. D'après les données de (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> n.d.), (<https://echa.europa.eu/fr> n.d.), (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/> n.d.), (<https://actor.epa.gov/actor/home.xhtml> n.d.), (Williams et al. 2017)

✕ Exemple de limites de migration spécifiques (LMR) d'antioxydants phosphites depuis les PCDA vers les aliments

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) | (11) |
|-------------------------|---------|--------------|--|---|--|----------------------------|-------------|--|---|---|
| N° de la substance MCDA | N° réf. | N° CAS | Dénomination de la substance | Peut être utilisée comme additif ou auxiliaire de production de polymères (oui/non) | Peut être utilisée comme monomère ou autre substance de départ ou macromolécule obtenue par fermentation microbienne (oui/non) | FRTMG applicable (oui/non) | LMS [mg/kg] | LMS(T) [mg/kg] (N° de restriction de groupe) | Restrictions et spécifications | Notes relatives au contrôle de conformité |
| [...] | | | | | | | | | | |
| 745 | 68145 | 0080410-33-9 | 2,2',2''-nitriolo(triéthyl tris(3,3',5,5'-tétratert-butyl-1,1'-biphényl-2,2'-diyl)phosphite) | oui | non | oui | 5 | | LMS exprimée comme la somme des phosphites et des phosphates. | |
| 746 | 38810 | 0080693-00-1 | diphosphite de bis(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl)pentaérythritol | oui | non | oui | 5 | | LMS exprimée comme la somme des phosphites et des phosphates. | |

[...]

Tableau 63 : Exemple de limites de migration spécifiques (LMR) d'antioxydants phosphites depuis les PCDA vers les aliments. Source : (JOUE 2011b)

✕ Choix du type d'expérimentation

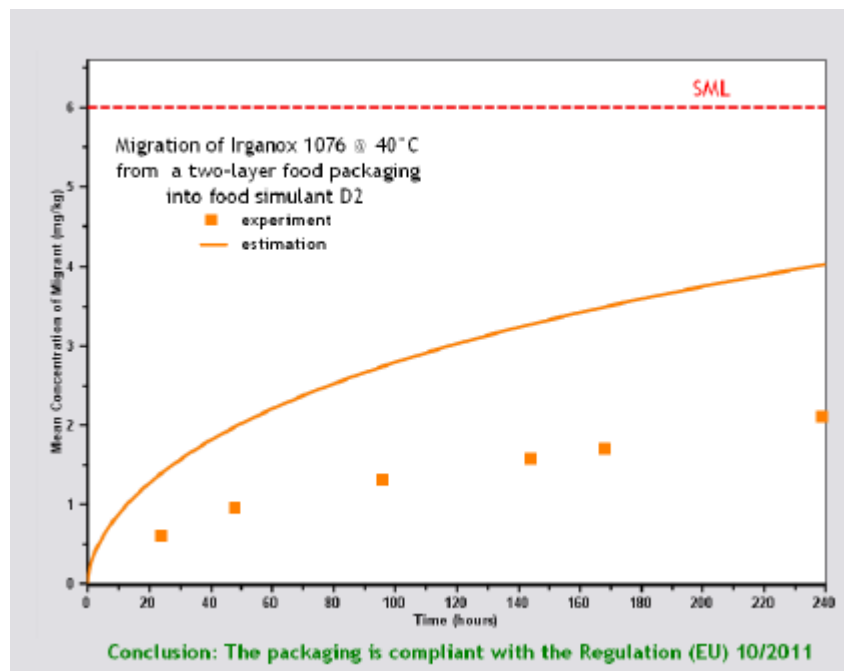


Figure 84 : Surestimation et vérification expérimentale de la conformité réglementaire de la migration d'un additif depuis un matériau plastique vers un simulant alimentaire. Source : (Hoekstra et al. 2015)

× **Facteurs de bioconcentration des contaminants organiques dans les mollusques bivalves**

Table 8 Bioconcentration factors for chemical contaminants in bivalve molluscs. Source: James et al. (2006)

| Substance | BCF in molluscs |
|----------------------------------|---|
| Anthracene | 260 (<i>Macoma</i>) |
| Cadmium | 994 (invertebrates) |
| C10-13 chloroalkanes | 40900 (mussels) |
| Chlorfenvinphos | 255 (<i>M. galloprovincialis</i>) |
| Diethylhexylphthalate | 2500 (mussels) |
| Endosulfan | 600 (<i>Mytilus</i>) |
| Fluoranthene | 10000 (<i>Crassostrea</i>) |
| Hexachlorobenzene | 7000 (bivalves) |
| Hexachlorobutadiene | 2000 (<i>Mytilus</i>) |
| Hexachlorocyclohexanes (lindane) | 161 (mussels) 240 (<i>Mytilus</i>) |
| Lead | 2279 (molluscs) |
| Mercury* | 10 ⁴ – 10 ⁷ |
| Naphtalene | 27 – 38 (mussels) |
| Nickel | 270 (bivalves) |
| Nonylphenols | 3000 (mussels) |
| Octylphenols | 634 (calculated) |
| Pentachlorobenzene | 2000 (bivalves) |
| Pentachlorophenol | 390 (<i>Mytilus</i>) |
| Benzo(a)pyrene | 12000 (<i>Mytilus</i>) |
| TBTs | 11400 (<i>Crassostrea</i>) |
| Trifluraline | 2360 (<i>Helisoma</i>) |
| Aldrin | 43560 (calculated) |
| Dieldrin | 7760 (calculated) |
| Endrin | 5250 (calculated) |
| Isodrin | 43650 (calculated) |
| Total DDT | 45600 (molluscs) |

* bioamplification taken into account

Tableau 64 : Facteurs de bioconcentration des contaminants organiques dans les mollusques bivalves. Source : (Guéguen et al. 2011)

x



Figure 85 : Disposition des huîtres en culture sur la table de la zone Z1

× Table Z2

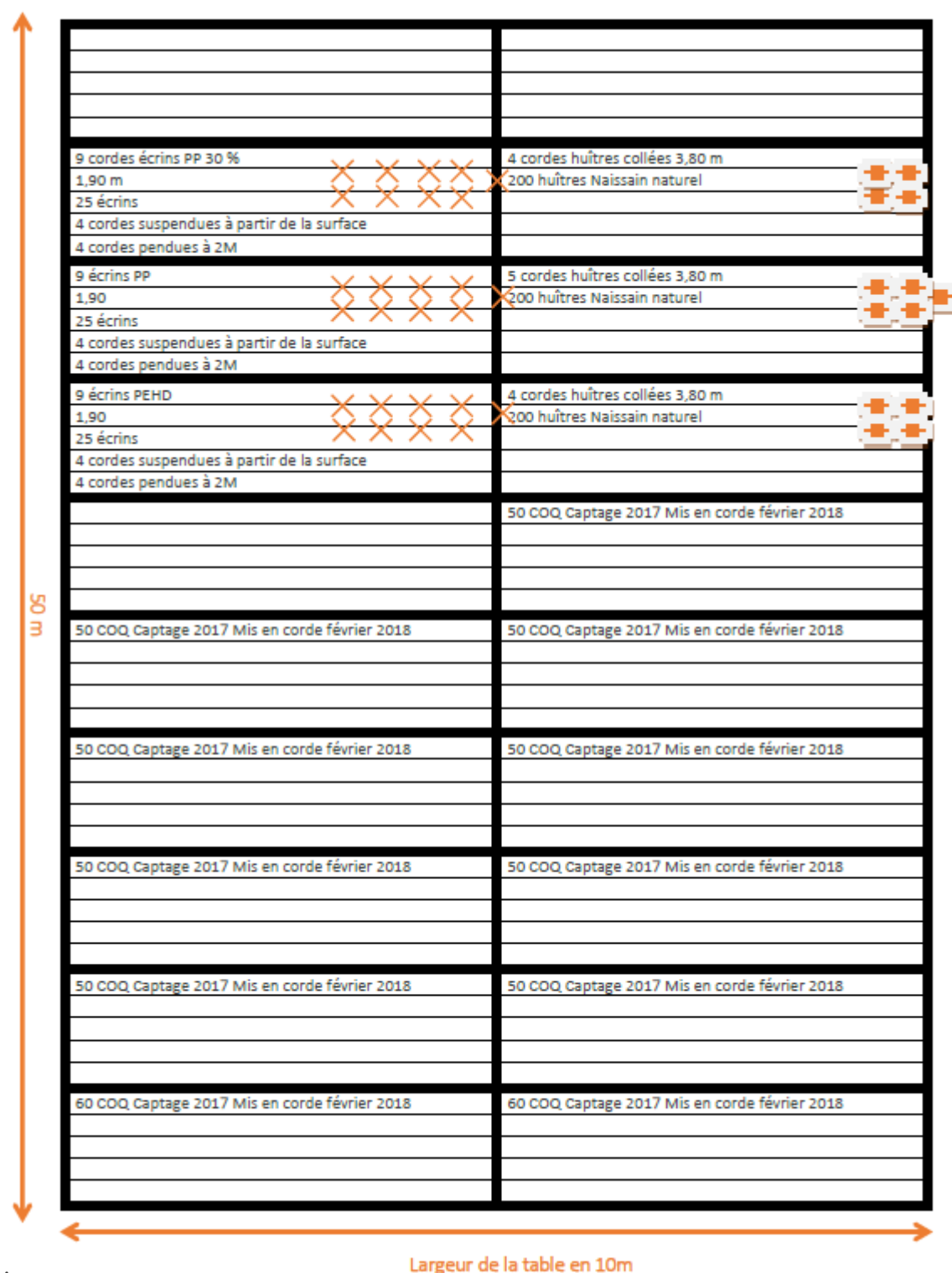


Figure 86 : Disposition des huîtres en culture sur la table de la zone Z2

× Répartition des profondeurs de prélèvement

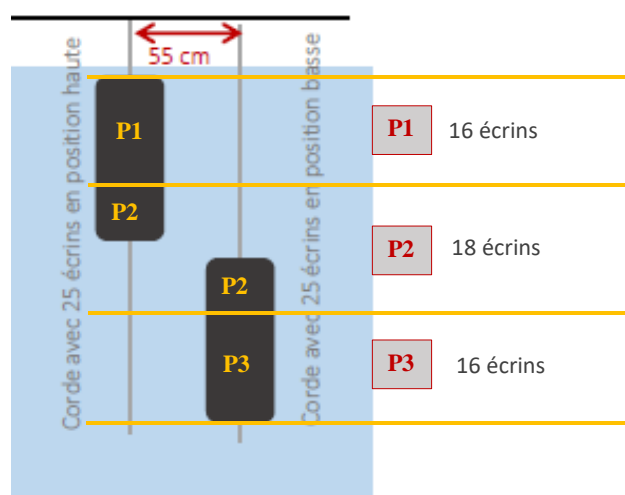


Figure 87 : Répartition des profondeurs de prélèvement

× Description des échantillons prélevés

| Zone | Matériau | Profondeur | Nombre d'individus | Conditionnement | Etiquetage |
|------|----------|------------|--------------------|-----------------------|-----------------|
| Z1 | PP 30% | P1 | 8 | Petite bourriche bois | TERRE - Z1 PP30 |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |
| | PP | P1 | 8 | Petite bourriche bois | TERRE - Z1 PP |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |
| | PEHD | P1 | 8 | Petite bourriche bois | TERRE - Z1 PEHD |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |
| | Témoins | P1 | 8 | Petite bourriche bois | TERRE - Z1 Tém |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |
| Z2 | PP 30% | P1 | 8 | Petite bourriche bois | MER – Z2 PP30 |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |
| | PP | P1 | 8 | Petite bourriche bois | MER – Z2 PP |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |
| | PEHD | P1 | 8 | Petite bourriche bois | MER – Z2 PEHD |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |
| | Témoins | P1 | 8 | Petite bourriche bois | TERRE – Z2 Tém |
| | | P2 | 9 | | |
| | | P3 | 8 | | |

Tableau 65 : Description des échantillons prélevés

✕ Pressions de vapeur du cyclohexane et des molécules d'intérêt

| Substance | Pression de vapeur | Source |
|-------------|--|----------------------------|
| Cyclohexane | 124 hPa à 24 °C | FDS |
| AO168 | 1.3×10^{-10} hPa à 20 °C | (OECD 2009a) |
| AOO | $3,7 \cdot 10^{-13}$ torr Soit : $4,9 \cdot 10^{-13}$ hPa | (Dennis Jenke et al. 2017) |
| AOO' | < 1 hPa à 20 °C | FDS - ASTM D 2879-86 |
| AOOBis | ND | |

Tableau 66 : Pressions de vapeur du cyclohexane et des molécules d'intérêt

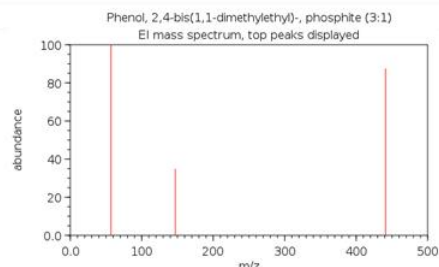
Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite

GC-MS

Showing 1 of 1

| | |
|-----------------|--------------|
| NIST Number | 384145 |
| Library | Main library |
| Total Peaks | 140 |
| m/z Top Peak | 57 |
| m/z 2nd Highest | 441 |
| m/z 3rd Highest | 147 |

Thumbnail



© 2014 by the U.S. Secretary of Commerce.

▼ NIST Mass Spectrometry Data Center

Source: NIST Mass Spectrometry Data Center

Record Name: Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite (3:1)

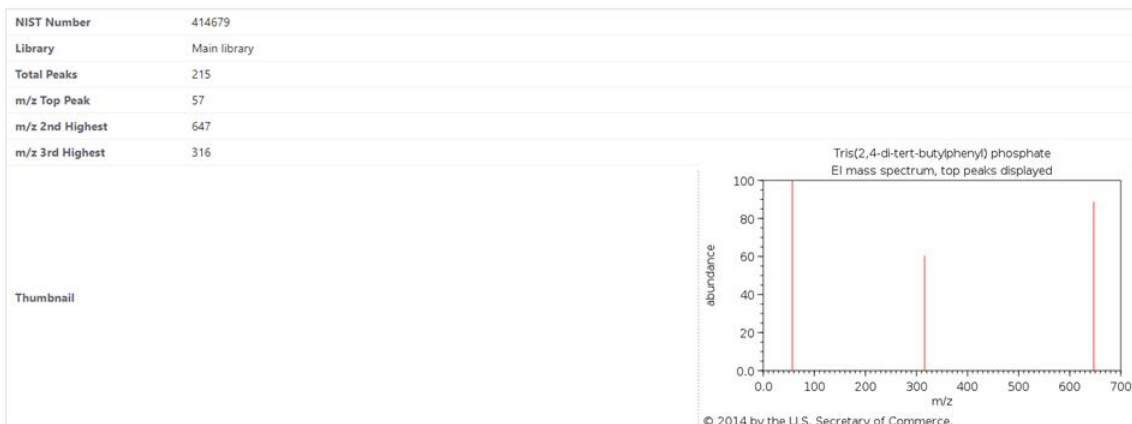
URL: <http://www.nist.gov/srd/nist1a.cfm>

Figure 88 : Spectre de masse de l'AO168. Source : (PubChem 2014a)

Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphate

GC-MS

Showing 1 of 1



NIST Mass Spectrometry Data Center

Source: NIST Mass Spectrometry Data Center

Record Name: Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate

URL: <http://www.nist.gov/srd/nist1a.cfm>

Figure 89 : Spectre de masse de l'AOO. Source : (PubChem 2014b)

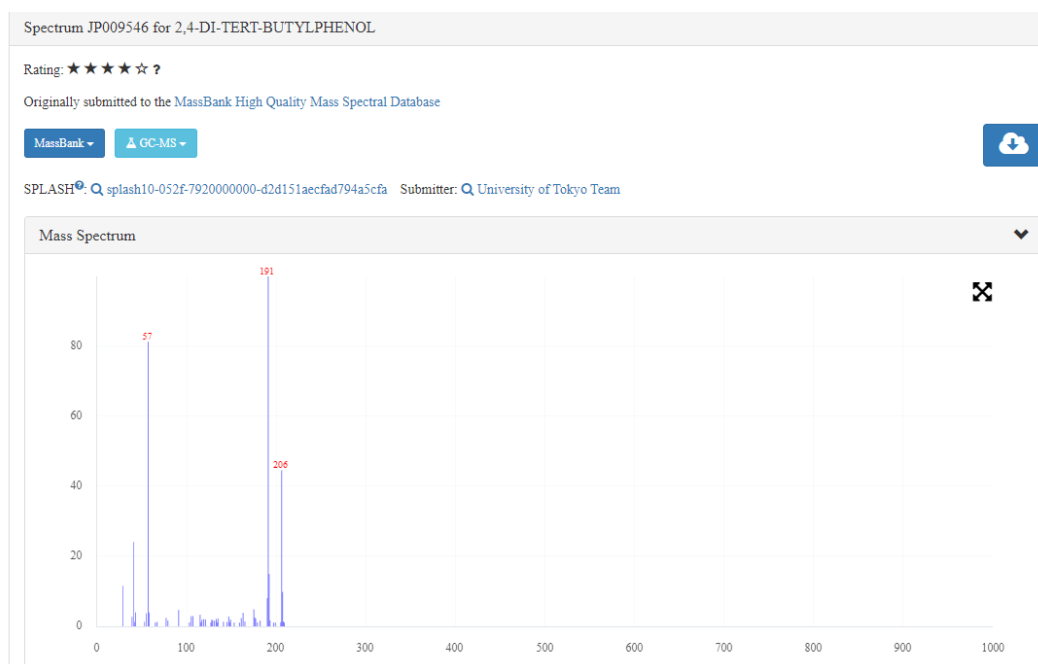


Figure 90 : Spectre de masse de l'AOO'. Source : (MassBank of North America n.d.)

Résultats des mesures biométriques

x Mesures biométriques des huîtres cultivées en Z1 et prélevées T4

[illegible]

| Z1 TERRE Témoins | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | Témoins: (moyenne écrins) | |
|------------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|---------------------------|--|
| Longueur (mm) | 97,6 | 170,1 | 13,0 | 13% | 100% | 30,50 | |
| largeur (mm) | 59,0 | 128,7 | 11,3 | 19% | 100% | 18,77 | |
| Profondeur (mm) | 30,9 | 26,0 | 5,1 | 16% | 100% | 9,00 | |
| Masse (g) | 7,0 | | | | 100% | | |

| 21 TERRE PP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|------------------------------|--|--|--|--|------|
| n° Individu | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | TOTAL | | | | | |
| Longueur (mm) | 75 | 72 | 54 | 91 | 80 | 70 | 50 | 72 | 64 | 65 | 70 | 61 | 62 | 60 | 103 | 74 | 60 | 59 | 75 | 72 | 59 | 69 | 45 | 48 | | | | | | | | | | | | |
| largeur (mm) | 38 | 41 | 43 | 54 | 45 | 35 | 38 | 37 | 36 | 40 | 47 | 49 | 31 | 39 | 59 | 50 | 40 | 38 | 39 | 45 | 29 | 40 | 33 | 32 | | | | | | | | | | | | |
| Profondeur (mm) | 32 | 31 | 20 | 21 | 23 | 24 | 18 | 30 | 21 | 24 | 19 | 23 | 22 | 19 | 25 | 24 | 23 | 23 | 27 | 20 | 24 | 25 | 19 | 17 | | | | | | | | | | | | |
| Masse (g) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Masse totale pour 24 huîtres | | | | | 38,0 |

| Z1 TERRE PP | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | | |
|-----------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|--|--|
| Longueur (mm) | 67,1 | 170,3 | 13,1 | 19% | 69% | | |
| largeur (mm) | 40,8 | 52,7 | 7,3 | 18% | 69% | | |
| Profondeur (mm) | 23,1 | 15,6 | 3,9 | 17% | 75% | | |
| Matte (g) | 1,6 | | | | 23% | | |

[illegible]

| Z1 TERRE PP30 | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | |
|-----------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|--|
| Longueur (mm) | 66,9 | 166,2 | 12,9 | 19% | 69% | |
| largeur (mm) | 41,6 | 62,8 | 7,9 | 19% | 70% | |
| Profondeur (mm) | 21,8 | 22,6 | 4,8 | 22% | 70% | |
| Matte (g) | 1,8 | | | | 26% | |

[illegible]

| Z1 TERRE PEHD | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | | |
|-----------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|--|--|
| Longueur (mm) | 67,3 | 179,4 | 13,4 | 20% | 69% | | |
| largeur (mm) | 38,3 | 49,2 | 7,0 | 18% | 65% | | |
| Profondeur (mm) | 20,9 | 20,6 | 4,5 | 22% | 68% | | |
| Masse (g) | 1,7 | | | | 24% | | |

Tableau 67 : Mesures biométriques des huîtres cultivées en Z1 et prélevées à T4

✕ Mesures biométriques des huîtres cultivées en Z2 et prélevées à T4

Z2 LARGE Témoins

| n° Individu | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | TOTAL |
|-----------------|----|----|-----|----|----|-----|-----|----|----|-----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|-------|
| Longueur (mm) | 88 | 95 | 107 | 89 | 91 | 115 | 120 | 81 | 95 | 100 | 91 | 107 | 96 | 68 | 110 | 93 | 86 | 83 | 94 | 97 | 92 | 90 | 105 | 96 | 103 | | | | | | |
| largeur (mm) | 74 | 61 | 56 | 55 | 61 | 57 | 69 | 57 | 53 | 54 | 62 | 67 | 63 | 52 | 73 | 68 | 55 | 58 | 73 | 71 | 61 | 58 | 55 | 60 | 80 | | | | | | |
| Profondeur (mm) | 30 | 35 | 44 | 29 | 45 | 37 | 33 | 36 | 29 | 43 | 32 | 31 | 38 | 25 | 39 | 42 | 31 | 37 | 36 | 36 | 34 | 34 | 32 | 33 | 37 | | | | | | |
| Masse (g) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Masse totale pour 24 huîtres

284,0

1 non utilisée

| Z2 LARGE Témoins | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | Témoins-(moyenne écrins) | Témoins-(moyenne PP PEHD) | Témoins-PP30 |
|------------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| Longueur (mm) | 95,7 | 126,1 | 11,2 | 12% | 100% | 8,21 | 17,20 | -9,76 |
| largeur (mm) | 62,1 | 59,1 | 7,7 | 12% | 100% | 12,64 | 15,18 | 7,56 |
| Profondeur (mm) | 35,1 | 24,6 | 5,0 | 14% | 100% | 7,45 | 9,39 | 3,56 |
| Masse (g) | 11,8 | | | | 100% | | | |

Z2 LARGE PP

| n° Individu | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | TOTAL |
|-----------------|----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|-------|
| Longueur (mm) | 78 | 123 | 75 | 119 | 70 | 65 | 53 | 80 | 65 | 96 | 85 | 70 | 80 | 78 | 78 | 69 | 55 | 52 | 84 | 65 | 76 | 97 | 117 | 97 | 66 | 62 | | | | | |
| largeur (mm) | 50 | 72 | 60 | 55 | 45 | 37 | 45 | 45 | 40 | 50 | 45 | 50 | 45 | 49 | 45 | 43 | 43 | 30 | 47 | 44 | 52 | 59 | 57 | 42 | 37 | 40 | | | | | |
| Profondeur (mm) | 29 | 23 | 26 | 30 | 21 | 27 | 26 | 24 | 21 | 30 | 28 | 20 | 25 | 29 | 28 | 23 | 18 | 17 | 20 | 26 | 25 | 32 | 30 | 30 | 28 | 28 | | | | | |
| Masse (g) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Masse totale pour 25 huîtres

98,0

1 non utilisée

| Z2 LARGE PP | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | | |
|-----------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|--|--|
| Longueur (mm) | 79,0 | 371,9 | 19,3 | 24% | 83% | | |
| largeur (mm) | 47,2 | 73,4 | 8,6 | 18% | 76% | | |
| Profondeur (mm) | 25,5 | 16,8 | 4,1 | 16% | 73% | | |
| Masse (g) | 3,9 | | | | 33% | | |

Z2 LARGE PP30

| n° Individu | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | TOTAL |
|-----------------|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|-------|
| Longueur (mm) | 128 | 115 | 94 | 135 | 115 | 90 | 101 | 133 | 59 | 118 | 130 | 121 | 75 | 94 | 78 | 103 | 76 | 120 | 127 | 110 | 115 | 110 | 93 | 111 | 85 | | | | | | |
| largeur (mm) | 66 | 48 | 55 | 60 | 62 | 50 | 59 | 55 | 52 | 57 | 43 | 31 | 47 | 43 | 57 | 50 | 51 | 75 | 50 | 65 | 72 | 55 | 47 | 56 | 58 | | | | | | |
| Profondeur (mm) | 28 | 44 | 32 | 43 | 32 | 25 | 32 | 29 | 21 | 40 | 28 | 35 | 30 | 30 | 26 | 32 | 22 | 38 | 37 | 30 | 35 | 29 | 33 | 33 | 25 | | | | | | |
| Masse (g) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Masse totale pour 25 huîtres

183,0

| Z2 LARGE PP30 | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | PP30-(moyenne PP PEHD) | |
|-----------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|------------------------|--|
| Longueur (mm) | 105,4 | 415,4 | 20,4 | 19% | 110% | 26,96 | |
| largeur (mm) | 54,6 | 89,8 | 9,5 | 17% | 88% | 7,62 | |
| Profondeur (mm) | 31,6 | 34,3 | 5,9 | 19% | 90% | 5,83 | |
| Masse (g) | 7,3 | | | | 62% | | |

Z2 LARGE PEHD

| n° Individu | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | TOTAL |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|-------|
| Longueur (mm) | 70 | 65 | 74 | 70 | 70 | 97 | 74 | 137 | 62 | 66 | 55 | 81 | 76 | 104 | 66 | 71 | 47 | 53 | 48 | 69 | 110 | 88 | 85 | 92 | 109 | 87 | | | | | |
| largeur (mm) | 53 | 41 | 38 | 45 | 44 | 53 | 52 | 62 | 38 | 40 | 38 | 47 | 56 | 56 | 53 | 40 | 34 | 35 | 34 | 47 | 52 | 51 | 54 | 57 | 45 | 49 | | | | | |
| Profondeur (mm) | 21 | 29 | 24 | 29 | 19 | 27 | 27 | 46 | 18 | 24 | 28 | 29 | 23 | 30 | 27 | 24 | 22 | 27 | 27 | 29 | 32 | 25 | 24 | 23 | 24 | 16 | | | | | |
| Masse (g) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Masse totale pour 25 huîtres

97,00

1 non utilisée

| Z2 LARGE PEHD | Moyenne | Variance | Ecart type | Marge d'erreur en % | % croissance / témoin | | |
|-----------------|---------|----------|------------|---------------------|-----------------------|--|--|
| Longueur (mm) | 77,9 | 441,0 | 21,0 | 27% | 81% | | |
| largeur (mm) | 46,7 | 63,5 | 8,0 | 17% | 75% | | |
| Profondeur (mm) | 25,9 | 31,6 | 5,6 | 22% | 74% | | |
| Masse (g) | 3,9 | | | | 33% | | |

Tableau 68 : Mesures biométriques des huîtres cultivées en Z2 et prélevées à T4

✕ Croissance des coquilles d'huîtres

| | Croissance longueur | | | Croissance largeur | | | Croissance profondeur | |
|--------------------|---------------------|-------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|-----------------------|-------------|
| | en mm | Coefficient | | en mm | Coefficient | | en mm | Coefficient |
| Z1 Témoins T0 à T4 | 51,60 | 2,1 | Z1 Témoins T0 à T4 | 32,44 | 2,2 | Z1 Témoins T0 à T4 | 16,28 | 2,1 |
| Z1 PP T0 à T4 | 21,09 | 1,5 | Z1 PP T0 à T4 | 14,23 | 1,5 | Z1 PP T0 à T4 | 8,44 | 1,6 |
| Z1 PP30 T0 à T4 | 20,92 | 1,5 | Z1 PP30 T0 à T4 | 15,04 | 1,6 | Z1 PP30 T0 à T4 | 7,14 | 1,5 |
| Z1 PEHD T0 à T4 | 21,31 | 1,5 | Z1 PEHD T0 à T4 | 11,74 | 1,4 | Z1 PEHD T0 à T4 | 6,28 | 1,4 |

| | Croissance longueur | | | Croissance largeur | | | Croissance profondeur | |
|--------------------|---------------------|-------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|-----------------------|-------------|
| | en mm | Coefficient | | en mm | Coefficient | | en mm | Coefficient |
| Z2 Témoins T0 à T4 | 49,69 | 2,1 | Z2 Témoins T0 à T4 | 35,60 | 2,3 | Z2 Témoins T0 à T4 | 20,47 | 2,4 |
| Z2 PP T0 à T4 | 33,05 | 1,7 | Z2 PP T0 à T4 | 20,67 | 1,8 | Z2 PP T0 à T4 | 10,89 | 1,7 |
| Z2 PP30 T0 à T4 | 59,45 | 2,3 | Z2 PP30 T0 à T4 | 28,04 | 2,1 | Z2 PP30 T0 à T4 | 16,91 | 2,2 |
| Z2 PEHD T0 à T4 | 31,93 | 1,7 | Z2 PEHD T0 à T4 | 20,17 | 1,8 | Z2 PEHD T0 à T4 | 11,28 | 1,8 |

Tableau 69 : Croissance des coquilles d'huîtres, écrins-P vs témoins

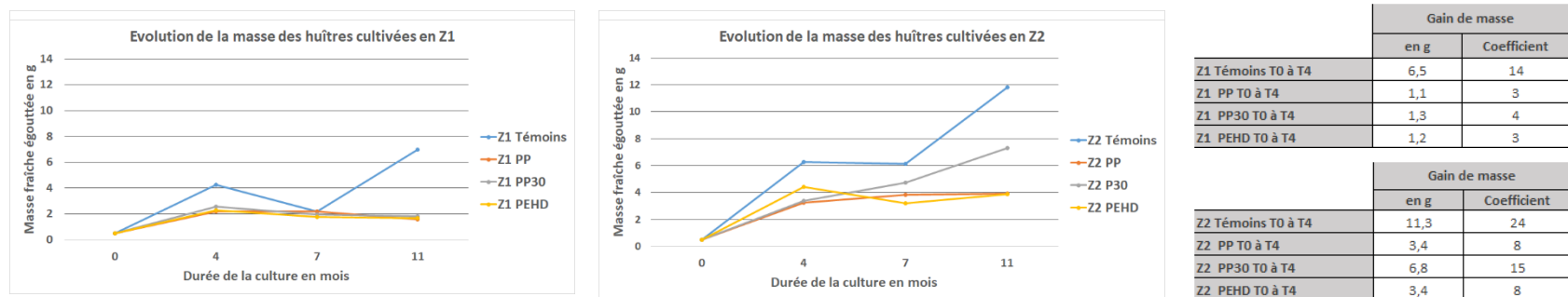


Figure 91 : Comparaison de la production de chair par les huîtres cultivées en Z1 et Z2, écri-P vs témoins

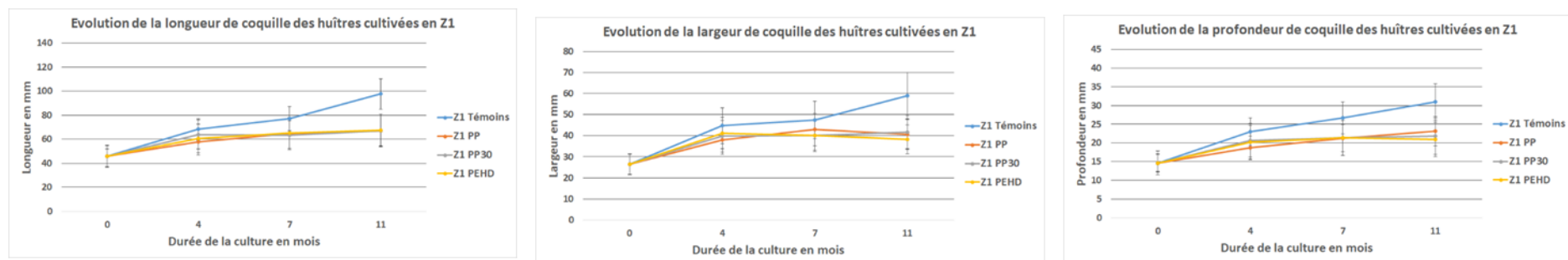


Figure 92 : Comparaison de la croissance de la coquille des huîtres cultivées en Z1, écri-P vs témoins

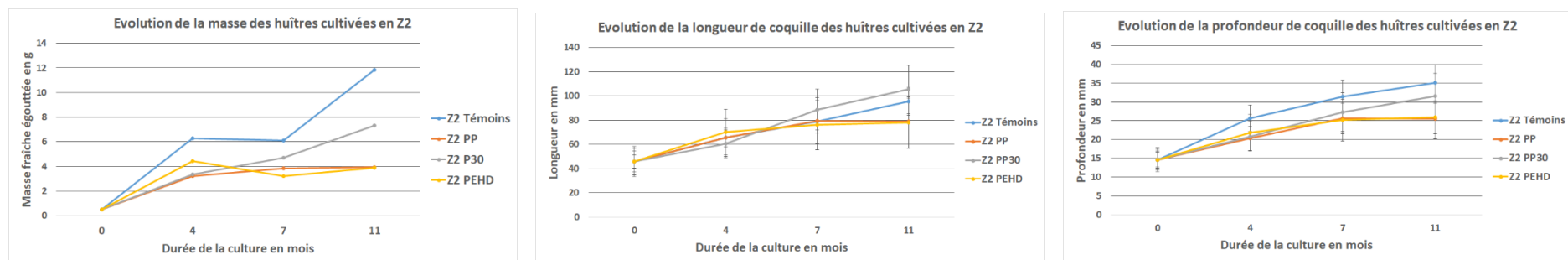


Figure 93 : Comparaison de la croissance de la coquille des huîtres cultivées en Z2, écri-P vs témoins

* Nature de l'alimentation des huîtres

| | | |
|---|---------------------|--|
| Toutes particules = SESTON | vivantes = PLANKTON | $\left\{ \begin{array}{l} \text{permanentes} = \text{HOLOPLANKTON} \\ \text{œufs-larves} = \text{MÉROPLANKTON} \end{array} \right.$ |
| | inertes = TRIPTON | $\left\{ \begin{array}{l} \text{organiques: cellules mortes, débris végétaux et animaux} \\ \text{minérales: argiles, sables, etc.} \end{array} \right.$ |
| Substances organiques dissoutes de diverses natures | | |

TABL. 5. — Les diverses fractions des substances présentes dans l'eau de mer, susceptibles de jouer un rôle nutritif pour les coquillages.

Tableau 70 : Nature de l'alimentation des huîtres. Source : (Marteil 1976)

* Bilan alimentaire des huîtres

| RÉCAPITULATION DES DONNÉES (en tonnes) | Huîtres | Moules |
|--|--|--------|
| Croissance (Q_{cr}) : | | |
| poids des coquilles | 2 010 | 2 035 |
| poids de chair | 330 | 1 928 |
| poids de phytoplancton utilisé | 190 | 1 087 |
| Dépenses énergétiques (Q_{en}) : | | |
| poids d'oxygène utilisé | 270 | 2 328 |
| poids de phytoplancton utilisé | 475 | 4 066 |
| Déchets : fèces + pseudofèces (Q_f) : | | |
| poids de déchets produits (poids sec) | 972 | 8 925 |
| poids de phytoplancton rejeté | 463 | 4 250 |
| Poids total de phytoplancton (Q_t) : | 1 128 | 9 403 |
| Poids de phytoplancton utilisé ($Q_{cr} + Q_{en}$) : | 665 | 5 153 |
| BILAN ALIMENTAIRE : $Q_t = Q_{cr} + Q_{en} + Q_f$ | | |
| huîtres : $1\,128 = 190 + 475 + 463$ | | |
| moules : $9\,403 = 1\,087 + 4\,066 + 4\,250$ | | |
| Rendements bruts : Q_{cr}/Q_t : | | |
| huîtres : 0,168 soit 17 % | $\left\{ \begin{array}{l} \text{de } Q_t \text{ utilisés pour } Q_{cr} \end{array} \right.$ | |
| moules : 0,115 soit 11,5 % | | |
| Rendements nets : $Q_{cr}/Q_{cr} + Q_{en}$ | | |
| huîtres : 0,285 soit 28,5 % | $\left\{ \begin{array}{l} \text{des aliments digérés utilisés pour } Q_{cr} \end{array} \right.$ | |
| moules : 0,21 soit 21 % | | |

TABL. 4. — Récapitulation des données et bilan alimentaire de la production de moules et d'huîtres en 1974 (étang de Thau). Toutes les valeurs sont données en poids humide, sauf mention.

Tableau 71 : Bilan alimentaire des huîtres. Source : (Marteil 1976)

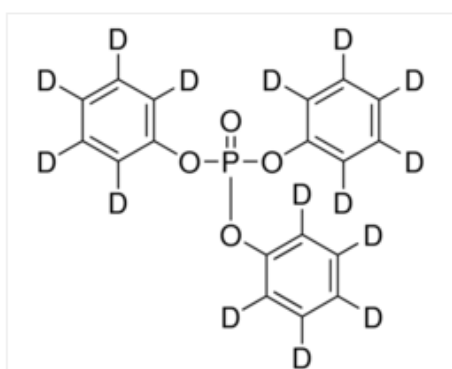
Résultat des dosages de substances

× Comparaison structure et masse moléculaire EIAO vs AO168

Triphenyl phosphate-d₁₅

98 atom % D

Linear Formula (C₆D₅O)₃PO | Molecular Weight 341.38 |



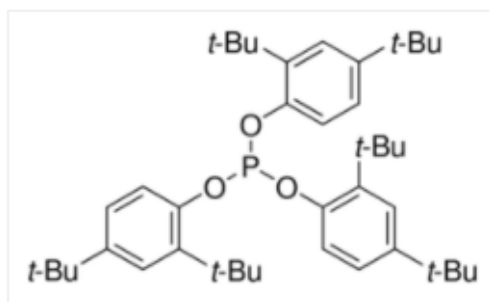
D : Deutérium : isotope stable de l'hydrogène

Figure 94 : Structure et masse molaire EIAO. Sources : (<https://www.sigmaaldrich.com/> n.d.)

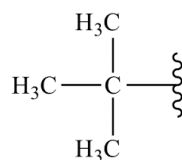
Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite

Synonym: 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)phenol phosphite (3:1), Tri(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite,

CAS Number 31570-04-4 | Linear Formula [[(CH₃)₃C]₂C₆H₃O]₃P | Molecular Weight 646.92 |



t-Bu :



Source : (UCLA College - Chemistry and Biochemistry n.d.)

Figure 95 : Structure et masse molaire AO168. Sources : (<https://www.sigmaaldrich.com/> n.d.)

✕ Gammes d'étalonnage, limites de détection et de quantification

AO168

| Gamme étalon AO168 | |
|------------------------|-------------------|
| Concentration en µg/mL | Aire du Pic AO168 |
| 1 | 32632 |
| 5 | 230026 |
| 9 | 437941 |
| 13 | 637289 |
| 17 | 981279 |
| 20 | 1134849 |

| | |
|------------------------------|--------|
| Coefficient de détermination | 0,99 |
| Coefficient directeur | 58923 |
| Ordonnée à l'origine | -62668 |

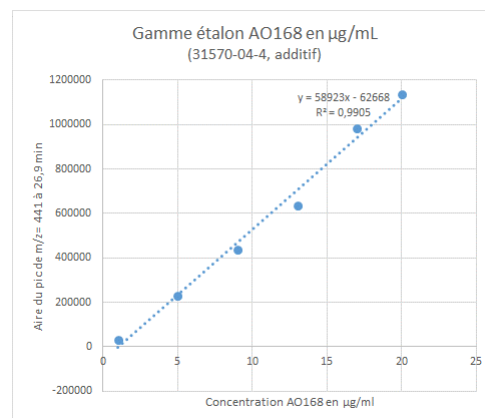


Tableau 72 : Gamme d'étalonnage de l'AO168 Figure 96 : Gamme d'étalonnage AO168

– Série 1

– Série 1

| | Aire du pic AO168 | Moyenne des Aires de pic | 14236 | Limites de détection et de quantification en µg/mL | |
|------------|-------------------|---|-------|--|------|
| | | Ecart type des Aires de pic | 4726 | | |
| B1- 220720 | 14837 | Limite de détection | | LD µg/mL | 1,55 |
| B2- 220720 | 16943 | LD=moy des aires de pic _{blanc} +3 _S blancs | 28413 | LQ µg/mL | 1,79 |
| B3- 220720 | 11447 | Limite de quantification | | | |
| B4- 220720 | 9520 | LQ=moy des aires de pic _{blanc} +6 _S blancs | 42590 | | |
| B5- 220720 | 22041 | | | | |
| B6- 220720 | 10625 | | | | |

Tableau 73 : Limites de détection et de quantification de l'AO168

AOO

| Gamme étalon AOO | |
|------------------------|-----------------|
| | Aire du Pic AOO |
| Concentration en µg/mL | |
| 5 | 47834 |
| 14 | 174208 |
| 23 | 336228 |
| 32 | 521178 |
| 41 | 714883 |

| | |
|------------------------------|--------|
| Coefficient de détermination | 0,99 |
| Coefficient directeur | 18679 |
| Ordonnée à l'origine | -70740 |

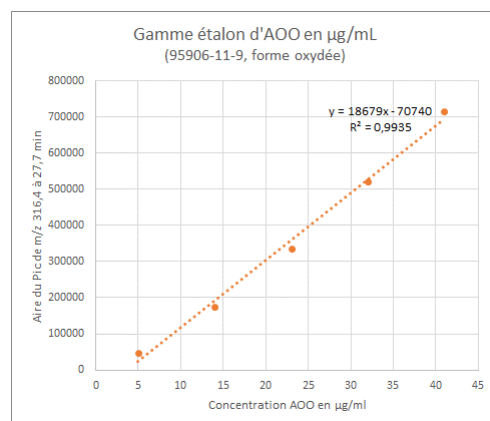


Tableau 74 : Gammes d'étalonnages de l'AOO

Figure 97 : Gamme d'étalonnage de l'AOO

| | | | | | |
|------------|-----------------|--|-------|--|------|
| | Aire du pic AOO | Moyenne des Aires de pic | 16507 | Limites de détection et de quantification en µg/mL | |
| B1- 220720 | 17442 | Ecart type des Aires de pic | 3189 | | |
| B2- 220720 | 20317 | | | | |
| B3- 220720 | 15931 | Limite de détection | | | |
| B4- 220720 | 12920 | LD=moy des aires de pic _{blanc} +3s _{blancs} | 26074 | LD µg/mL | 5,18 |
| B5- 220720 | 19539 | Limite de quantification | | LQ µg/mL | 5,70 |
| B6- 220720 | 12891 | LQ=moy des aires de pic _{blanc} +6s _{blancs} | 35642 | | |

Tableau 75 : Limites de détection et de quantification de l'AOO

AOO'

| Gamme étalon AOO' | |
|------------------------|------------------|
| Concentration en µg/mL | Aire du Pic AOO' |
| 0,8 | 40032 |
| 2,2 | 112961 |
| 3,6 | 197129 |
| 5 | 284183 |
| 6,4 | 394864 |
| 7,8 | 428746 |

| | |
|------------------------------|-------|
| Coefficient de détermination | 0,99 |
| Coefficient directeur | 58701 |
| Ordonnée à l'origine | -9427 |

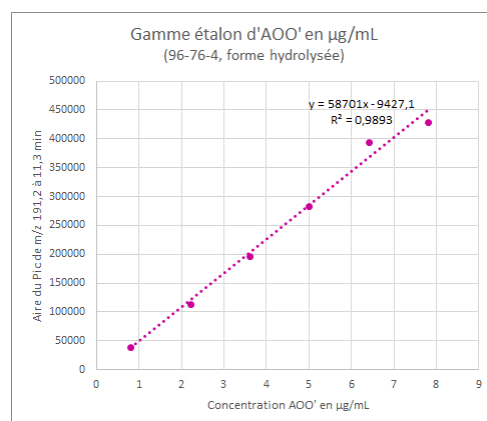


Tableau 76 : Gamme d'étalonnage de l'AOO' – Figure 98 : Gamme d'étalonnage de l'AOO'

| | Aire du pic AOO' |
|------------|------------------|
| B1- 220720 | 22406 |
| B2- 220720 | 19164 |
| B3- 220720 | 17695 |
| B4- 220720 | 16237 |
| B5- 220720 | 15505 |
| B6- 220720 | 14231 |

| | |
|--|-------|
| Moyenne des Aires de pic | 17540 |
| Ecart type des Aires de pic | 2937 |
| Limite de détection LD=moy des aires de pic _{blanc} +3s _{blancs} | 26350 |
| Limite de quantification LQ=moy des aires de pic _{blanc} +6s _{blancs} | 35161 |

| | |
|--|------|
| Limites de détection et de quantification en µg/mL | |
| LD µg/mL | 0,60 |
| LQ µg/mL | 0,82 |

Tableau 77 : Limites de détection et de quantification de l'AOO'

AOO''

| Gamme étalon AOOBis | |
|------------------------------|-------------------|
| Concentration en µg/mL | Aire du Pic AOO'' |
| 14 | 153383 |
| 23 | 287705 |
| 32 | 546959 |
| 41 | 825173 |
| Coefficient de détermination | 0,98 |
| Coefficient directeur | 25274 |
| Ordonnée à l'origine | -241719 |

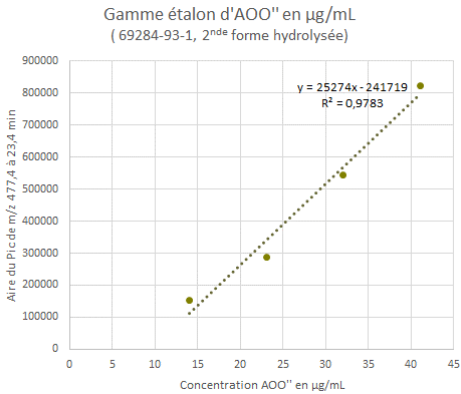


Tableau 78 : Gammes d'étalonnages de l'AOO''

Figure 99 : Gammes d'étalonnages de l'AOO''

| | Aire du pic |
|------------|-------------|
| B1- 220720 | 38 |
| B2- 220720 | 12 |
| B3- 220720 | 8 |
| B4- 220720 | 4 |
| B5- 220720 | 8 |
| B6- 220720 | 6 |

| | |
|---|----|
| Ecart type des Aires de pic | 13 |
| Ecart type des Aires de pic | 13 |
| Limite de détection LD=moy des aires de pic _{blanc} +3 _S blancs | 51 |
| Limite de quantification LQ=moy des aires de pic _{blanc} +6 _S blancs | 89 |

Limites de détection et de quantification en µg/mL

| | |
|----------|------|
| LD µg/mL | 9,57 |
| LQ µg/mL | 9,57 |

Tableau 79 : Limites de détection et de quantification de l'AOO''

✕ **Dosage de l'étalon interne EIAO dans les extraits**

| | | Aire de pic EIAO - 1173020-30-8 | % de l'EIAO mesuré dans l'extrait |
|-----------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 1ère série d'analyses | | | |
| EIAO 7µg/ml | | 113001 | 100,00% |
| E1 | T0-Naissain | 515 | 0,46% |
| E2 | T1-Z1-Tém | 424 | 0,38% |
| E3 | T1-Z1-PP | 866 | 0,77% |
| E4 | T1-Z1-PP30 | 191 | 0,17% |
| E5 | T1-Z1-PEHD | 153 | 0,14% |
| E6 | T1-Z2-Tém | 221 | 0,20% |
| 2nde série d'analyses | | | |
| EIAO 7µg/ml | | 151305 | 100,00% |
| E7 | T1-Z2-PP | 415 | 0,27% |
| E8 | T1-Z2-PP30 | 1033 | 0,68% |
| E9 | T1-Z2-PEHD | 582 | 0,38% |
| E10 | T2-Z1-Tém | 213 | 0,14% |
| E11 | T2-Z1-PP | 259 | 0,17% |
| E12 | T2-Z1-PP30 | 128 | 0,08% |
| E13 | T2-Z1-PEHD | 278 | 0,18% |
| E14 | T2-Z2-Tém | 104 | 0,07% |
| E15 | T2-Z2-PP | 104 | 0,07% |
| E16 | T2-Z2-PP30 | 146 | 0,10% |
| E17 | T2-Z2-PEHD | 5 | 0,00% |
| E18 | T3-Z1-Tém | 15 | 0,01% |
| E19 | T3-Z1-PP | 102 | 0,07% |
| E20 | T3-Z1-PP30 | 88 | 0,06% |
| E21 | T3-Z1-PEHD | 92 | 0,06% |
| E22 | T3-Z2-Tém | 65 | 0,04% |
| E23 | T3-Z2-PP | 60 | 0,04% |
| E24 | T3-Z2-PP30 | 12 | 0,01% |
| E25 | T3-Z2-PEHD | 6 | 0,00% |
| E26 | T4-Z1-Tém | 106 | 0,07% |
| 3ème série d'analyses | | | |
| EIAO 7µg/ml | | 427577 | 100,00% |
| E27 | T4-Z1-PP | 10 | 0,002% |
| E28 | T4-Z1-PP30 | 870 | 0,20% |
| E29 | T4-Z1-PEHD | 86 | 0,02% |
| E30 | T4-Z2-Tém | 30 | 0,007% |
| E31 | T4-Z2-PP | 12 | 0,003% |
| E32 | T4-Z2-PP30 | 22 | 0,005% |
| E33 | T4-Z2-PEHD | 13 | 0,003% |
| R1 | T4-Z1-Tém | 38 | 0,009% |
| R2 | T4-Z1-Tém | 531 | 0,12% |
| R3 | T4-Z1-Tém | 26 | 0,006% |
| R4 | T4-Z1-Tém | 17 | 0,004% |
| R5 | T4-Z1-Tém | 11 | 0,003% |
| R6 | T4-Z1-Tém | 22 | 0,005% |
| R7 | T4-Z1-Tém | 7 | 0,002% |
| R8 | T4-Z1-Tém | 370 | 0,09% |
| R9 | T4-Z1-Tém | 7 | 0,002% |
| R10 | T4-Z1-Tém | 32 | 0,007% |
| R11 | T4-Z1-Tém | 181 | 0,04% |
| R12D1 | T4-Z1-Tém | 7 | 0,002% |

Tableau 80 : Dosage de l'étalon interne EIAO dans les extraits

× **Détermination du rendement de purification**

| | AO168 | | AOO | | AOO' | | AOOBis | | EIAO | | |
|---------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Aire sous pic mesurée | Aire sous pic attendue | % récupéré |
| Purif 0 | 5 | < LQ | 2300 | < LQ | 1304 | < LQ | 1 | < LQ | 112 | 26615 | 0% |
| Purif 1 | 3 | < LQ | 1165 | < LQ | 1480 | < LQ | 0 | < LQ | 36 | 26615 | 0% |
| Purif 2 | 0 | < LQ | 1754 | < LQ | 1517 | < LQ | 19 | < LQ | 19 | 26615 | 0% |
| Purif 3 | 0 | < LQ | 1725 | < LQ | 1699 | < LQ | 0 | < LQ | 13 | 26615 | 0% |

Tableau 81 : Détermination du rendement de purification : résultat des dosages

✖ Estimation de la migration de substances en mer

Estimation de la migration d'AO168

| | AO168 | | | | | |
|---------------|---------------|-----------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|
| | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Concentration (µg/500µL) | Masse ech. (g) | Concentration (µg/g ech.) | Concentration (µg/g ech.) |
| PP30 large 1 | 560205 | 10,6 | 5,29 | 0,0510 | 104 | 105 |
| PP30 large 2 | 576443 | 10,8 | 5,42 | 0,0519 | 104 | |
| PP30 large 3 | 540988 | 10,2 | 5,12 | 0,0486* | 105 | |
| PP30 terre 1 | 585986 | 11,0 | 5,50 | 0,0503 | 109 | 115 |
| PP30 terre 2 | 755430 | 13,9 | 6,94 | 0,0555 | 125 | |
| PP30 terre 3 | 605996 | 11,3 | 5,67 | 0,0517 | 110 | |
| PP30 témoin 1 | 960345 | 17,4 | 8,68 | 0,0515 | 169 | 163 |
| PP30 témoin 2 | 957192 | 17,3 | 8,65 | 0,0521 | 166 | |
| PP30 témoin 3 | 882862 | 16,0 | 8,02 | 0,0520 | 154 | |

* Niveau d'incertitude élevé : valeur potentiellement comprise entre 0,0536 g et 0,0486 g

Tableau 82 : Résultat du dosage d'AO168 extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin

Estimation de la migration d'AOO

| | AOO | | | | | |
|---------------|---------------|-----------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|
| | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Concentration (µg/500µL) | Masse ech. (g) | Concentration (µg/g ech.) | Concentration (µg/g ech.) |
| PP30 large 1 | 129583 | 10,7 | 5,36 | 0,0510 | 105 | 117 |
| PP30 large 2 | 158950 | 12,3 | 6,15 | 0,0519 | 118 | |
| PP30 large 3 | 162047 | 12,5 | 6,23 | 0,0486* | 128 | |
| PP30 terre 1 | 137963 | 11,2 | 5,59 | 0,0503 | 111 | 134 |
| PP30 terre 2 | 233519 | 16,3 | 8,14 | 0,0555 | 147 | |
| PP30 terre 3 | 209200 | 15,0 | 7,49 | 0,0517 | 145 | |
| PP30 témoin 1 | 188782 | 13,9 | 6,95 | 0,0515 | 135 | 151 |
| PP30 témoin 2 | 214418 | 15,3 | 7,63 | 0,0521 | 147 | |
| PP30 témoin 3 | 264255 | 17,9 | 8,97 | 0,0520 | 172 | |

* Niveau d'incertitude élevé : valeur potentiellement comprise entre 0,0536 g et 0,0486 g

Tableau 83 : Résultat du dosage d'AOO extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin

Estimation de la migration d'AOO'

| | AOO' | | | | | |
|---------------|---------------|-----------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|
| | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Concentration (µg/500µL) | Masse ech. (g) | Concentration (µg/g ech.) | Concentration (µg/g ech.) |
| PP30 large 1 | 260957 | 4,61 | 2,30 | 0,0510 | 45,2 | 45,3 |
| PP30 large 2 | 249343 | 4,41 | 2,20 | 0,0519 | 42,5 | |
| PP30 large 3 | 265493 | 4,68 | 2,34 | 0,0486* | 48,2 | |
| PP30 terre 1 | 243094 | 4,30 | 2,15 | 0,0503 | 42,8 | 47,2 |
| PP30 terre 2 | 323892 | 5,68 | 2,84 | 0,0555 | 51,2 | |
| PP30 terre 3 | 279621 | 4,92 | 2,46 | 0,0517 | 47,6 | |
| PP30 témoin 1 | 327886 | 5,75 | 2,87 | 0,0515 | 55,8 | 59,8 |
| PP30 témoin 2 | 367142 | 6,42 | 3,21 | 0,0521 | 61,6 | |
| PP30 témoin 3 | 369507 | 6,46 | 3,23 | 0,0520 | 62,1 | |

* Niveau d'incertitude élevé : valeur potentiellement comprise entre 0,0536 g et 0,0486 g

Tableau 84 : Résultat du dosage d'AOO' extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin

Estimation de la migration d'AOO''

| | AOO'' | | | | | |
|---------------|---------------|-----------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|
| | Aire sous pic | Concentration (µg/mL) | Concentration (µg/500µL) | Masse ech. (g) | Concentration (µg/g ech.) | Concentration (µg/g ech.) |
| PP30 large 1 | 0 | < LQ | / | 0,0510 | / | / |
| PP30 large 2 | 0 | < LQ | / | 0,0519 | / | |
| PP30 large 3 | 0 | < LQ | / | 0,0486* | / | |
| PP30 terre 1 | 0 | < LQ | / | 0,0503 | / | / |
| PP30 terre 2 | 0 | < LQ | / | 0,0555 | / | |
| PP30 terre 3 | 2 | < LQ | / | 0,0517 | / | |
| PP30 témoin 1 | 0 | < LQ | / | 0,0515 | / | / |
| PP30 témoin 2 | 0 | < LQ | / | 0,0521 | / | |
| PP30 témoin 3 | 0 | < LQ | / | 0,0520 | / | |

* Niveau d'incertitude élevé : valeur potentiellement comprise entre 0,0536 g et 0,0486 g

Tableau 85 : Résultat du dosage d'AOO'' extrait d'échantillons de PP30 immergés en mer vs témoin

Test statistique de comparaison de moyennes

Il a été réalisé un test de Student pour petit effectif bilatéral à variance biaisée, se basant sur les formules suivantes :

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{S / \sqrt{n}} \quad \text{Avec : } S = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

\bar{x} : Moyenne des résultats de tous les individus

μ_0 : Moyenne de référence : moyenne des résultats des témoins

S : Variance biaisée

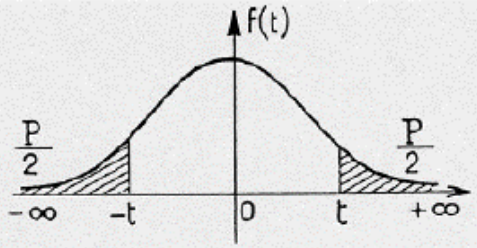
n : nombre d'individus

Les moyennes étudiées étant obtenues à partir d'échantillons composés de 3 individus : les moyennes de concentration de substances dans les extraits de polymères ayant séjournées en mer sont statistiquement différentes de la moyenne des concentrations de ces mêmes substances mesurées dans les extraits de polymère témoin, lorsque la valeur absolue de $t > 4,303$ (cf. Tableau 87).

| | t calculé |
|------------------|-----------|
| AO168 pp30 large | 4,0431 |
| AO168 pp30 terre | 0,3200 |
| AOO pp30 large | 0,4391 |
| AOO pp30 terre | 0,0730 |
| AOO' pp30 large | 3,0812 |
| AOO' pp30 terre | 1,2316 |

Tableau 86 : Calcul de t en valeur absolue pour chaque moyenne de concentrations de substances

Table de Student



| $\begin{matrix} P \\ v \end{matrix}$ | 0,90 | 0,80 | 0,70 | 0,60 | 0,50 | 0,40 | 0,30 | 0,20 | 0,10 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,001 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 0,158 | 0,325 | 0,510 | 0,727 | 1,000 | 1,376 | 1,963 | 3,078 | 6,314 | 12,706 | 31,821 | 63,657 | 636,619 |
| 2 | 0,142 | 0,289 | 0,445 | 0,617 | 0,816 | 1,061 | 1,388 | 1,888 | 2,920 | 4,303 | 6,965 | 9,925 | 31,598 |
| 3 | 0,137 | 0,277 | 0,424 | 0,584 | 0,765 | 0,978 | 1,250 | 1,638 | 2,353 | 3,182 | 4,541 | 5,841 | 12,929 |
| 4 | 0,134 | 0,271 | 0,414 | 0,569 | 0,741 | 0,941 | 1,190 | 1,533 | 2,132 | 2,776 | 3,747 | 4,604 | 8,610 |
| 5 | 0,132 | 0,267 | 0,408 | 0,559 | 0,727 | 0,920 | 1,156 | 1,476 | 2,015 | 2,571 | 3,365 | 4,032 | 6,859 |
| 6 | 0,131 | 0,265 | 0,404 | 0,553 | 0,718 | 0,906 | 1,134 | 1,440 | 1,943 | 2,447 | 3,143 | 3,707 | 5,959 |
| 7 | 0,130 | 0,263 | 0,402 | 0,549 | 0,711 | 0,896 | 1,119 | 1,415 | 1,895 | 2,365 | 2,998 | 3,499 | 5,408 |
| 8 | 0,130 | 0,262 | 0,399 | 0,546 | 0,706 | 0,889 | 1,108 | 1,397 | 1,860 | 2,306 | 2,896 | 3,355 | 5,041 |
| 9 | 0,129 | 0,261 | 0,398 | 0,543 | 0,703 | 0,883 | 1,100 | 1,383 | 1,833 | 2,262 | 2,821 | 3,250 | 4,781 |
| 10 | 0,129 | 0,260 | 0,397 | 0,542 | 0,700 | 0,879 | 1,093 | 1,372 | 1,812 | 2,228 | 2,764 | 3,169 | 4,587 |
| 11 | 0,129 | 0,260 | 0,396 | 0,540 | 0,697 | 0,876 | 1,088 | 1,363 | 1,796 | 2,201 | 2,718 | 3,106 | 4,437 |
| 12 | 0,128 | 0,259 | 0,395 | 0,539 | 0,695 | 0,873 | 1,083 | 1,356 | 1,782 | 2,179 | 2,681 | 3,055 | 4,318 |
| 13 | 0,128 | 0,259 | 0,394 | 0,538 | 0,694 | 0,870 | 1,079 | 1,350 | 1,771 | 2,160 | 2,650 | 3,012 | 4,221 |
| 14 | 0,128 | 0,258 | 0,393 | 0,537 | 0,692 | 0,868 | 1,076 | 1,345 | 1,761 | 2,145 | 2,624 | 2,977 | 4,140 |
| 15 | 0,128 | 0,258 | 0,393 | 0,536 | 0,691 | 0,866 | 1,074 | 1,341 | 1,753 | 2,131 | 2,602 | 2,947 | 4,073 |
| 16 | 0,128 | 0,258 | 0,392 | 0,535 | 0,690 | 0,865 | 1,071 | 1,337 | 1,746 | 2,120 | 2,583 | 2,921 | 4,015 |
| 17 | 0,128 | 0,257 | 0,392 | 0,534 | 0,689 | 0,863 | 1,069 | 1,333 | 1,740 | 2,110 | 2,567 | 2,898 | 3,965 |
| 18 | 0,127 | 0,257 | 0,392 | 0,534 | 0,688 | 0,862 | 1,067 | 1,330 | 1,734 | 2,101 | 2,552 | 2,878 | 3,922 |
| 19 | 0,127 | 0,257 | 0,391 | 0,533 | 0,688 | 0,861 | 1,066 | 1,328 | 1,729 | 2,093 | 2,539 | 2,861 | 3,883 |
| 20 | 0,127 | 0,257 | 0,391 | 0,533 | 0,687 | 0,860 | 1,064 | 1,325 | 1,725 | 2,086 | 2,528 | 2,845 | 3,850 |
| 21 | 0,127 | 0,257 | 0,391 | 0,532 | 0,686 | 0,859 | 1,063 | 1,323 | 1,721 | 2,080 | 2,518 | 2,831 | 3,819 |
| 22 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,532 | 0,686 | 0,858 | 1,061 | 1,321 | 1,717 | 2,074 | 2,508 | 2,819 | 3,792 |
| 23 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,532 | 0,685 | 0,858 | 1,060 | 1,319 | 1,714 | 2,069 | 2,500 | 2,807 | 3,767 |
| 24 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,531 | 0,685 | 0,857 | 1,059 | 1,318 | 1,711 | 2,064 | 2,492 | 2,797 | 3,745 |
| 25 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,531 | 0,684 | 0,856 | 1,058 | 1,316 | 1,708 | 2,060 | 2,485 | 2,787 | 3,725 |
| 26 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,531 | 0,684 | 0,856 | 1,058 | 1,315 | 1,706 | 2,056 | 2,479 | 2,779 | 3,707 |
| 27 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,531 | 0,684 | 0,855 | 1,057 | 1,314 | 1,703 | 2,052 | 2,473 | 2,771 | 3,690 |
| 28 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,530 | 0,683 | 0,855 | 1,056 | 1,313 | 1,701 | 2,048 | 2,467 | 2,763 | 3,674 |
| 29 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,530 | 0,683 | 0,854 | 1,055 | 1,311 | 1,699 | 2,045 | 2,462 | 2,756 | 3,656 |
| 30 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,530 | 0,683 | 0,854 | 1,055 | 1,310 | 1,697 | 2,042 | 2,457 | 2,750 | 3,646 |
| 40 | 0,126 | 0,255 | 0,388 | 0,529 | 0,681 | 0,851 | 1,050 | 1,303 | 1,684 | 2,021 | 2,423 | 2,704 | 3,551 |
| 80 | 0,126 | 0,254 | 0,387 | 0,527 | 0,679 | 0,848 | 1,045 | 1,296 | 1,671 | 2,000 | 2,390 | 2,660 | 3,450 |
| 120 | 0,126 | 0,254 | 0,386 | 0,526 | 0,677 | 0,845 | 1,041 | 1,289 | 1,658 | 1,980 | 2,358 | 2,617 | 3,373 |
| ∞ | 0,126 | 0,253 | 0,385 | 0,524 | 0,674 | 0,842 | 1,035 | 1,282 | 1,645 | 1,860 | 2,326 | 2,576 | 3,291 |

Tableau 87 : Table de Student. Source : (<https://sites.google.com/> n.d.)

| | EIAO | | |
|---------------|-----------------------------|------------------------------|------------|
| | Aire sous pic mesurée | Aire sous pic attendue | % récupéré |
| PP30 large 1 | 13 | / | |
| PP30 large 2 | 25665 | 33271 | 77% |
| PP30 large 3 | 25360 | 33271 | 76% |
| PP30 terre 1 | 96 | / | |
| PP30 terre 2 | 30898 | 33271 | 93% |
| PP30 terre 3 | 28270 | 33271 | 85% |
| PP30 témoin 1 | 105 | / | |
| PP30 témoin 2 | 25 | / | |
| PP30 témoin 3 | 31204 | 33271 | 94% |

Tableau 88 : Calcul des pertes d'EIAO au cours du protocole d'extraction des substances depuis des fragments de polymère

× **Structure chimique des PCB**

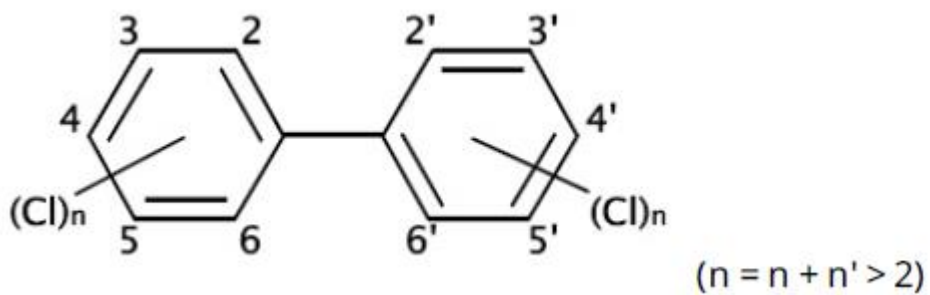
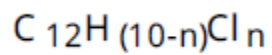


Figure 100 : Structure chimique des PCB. Source : (INRS 2007)

× **Structure chimique du PCB153**

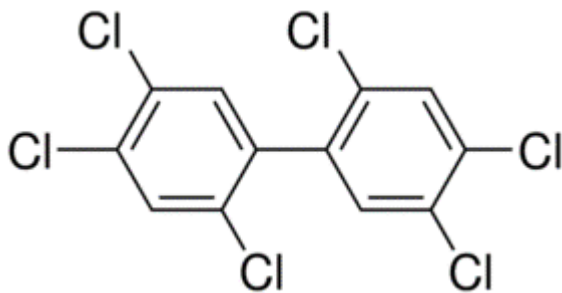


Figure 101 : Structure chimique du PCB153. Source : (<https://www.sigmaaldrich.com> n.d.)

✕ PCB Dioxine-Like et PCB Indicateurs

Tableau 1. Les PCB type dioxine et les PCB indicateurs (Dargnat et Fisson, 2010).

| Structure | Substance | Congénères | N° CAS ¹ | N° EINECS ² |
|-----------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| - | Polychlorobiphényles | 209 PCB | 1336-36-3 | 215-648-1 |
| PCB-Dioxin Like | | | | |
| non-ortho PCB | 3,3',4,4'-tetrachlorobiphényle | PCB77 | | |
| non-ortho PCB | 3,4,4',5-tetrachlorobiphényle | PCB81 | | |
| mono-ortho PCB | 2,3,3',4,4'-pentachlorobiphényle | PCB105 | | |
| mono-ortho PCB | 2,3,4,4',5-pentachlorobiphényle | PCB114 | | |
| mono-ortho PCB | 2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle | PCB118 ³ | 31508-00-6 | - |
| mono-ortho PCB | 2',3,4,4',5-pentachlorobiphényle | PCB123 | | |
| non-ortho PCB | 3,3',4,4',5-pentachlorobiphényle | PCB126 | | |
| mono-ortho PCB | 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphényle | PCB156 | | |
| mono-ortho PCB | 2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphényle | PCB157 | | |
| mono-ortho PCB | 2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle | PCB167 | | |
| non-ortho PCB | 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle | PCB169 | | |
| mono-ortho PCB | 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphényle | PCB189 | | |
| PCB indicateurs | | | | |
| mono-ortho PCB | 2,4,4'-trichlorobiphényle | PCB28 | 7012-37-5 | 230-293-2 |
| di-ortho PCB | 2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle | PCB52 | 35693-99-3 | - |
| di-ortho PCB | 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle | PCB101 | 37680-73-2 | - |
| di-ortho PCB | 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle | PCB138 | 35065-28-2 | - |
| di-ortho PCB | 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle | PCB153 | 35065-27-1 | - |
| di-ortho PCB | 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle | PCB180 | 35065-29-3 | - |

¹ n° CAS : Chemical Abstract Service number (numéro d'enregistrement unique)

² n° EINECS : numéro d'enregistrement d'une substance chimique dans l'Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes (EINECS)

³ Id PCB118 act aussi un PCBi

Tableau 89 : PCB Dioxine-Like et PCB Indicateurs. Source : (INERIS 2012)

× Cycle des PCB dans l'environnement

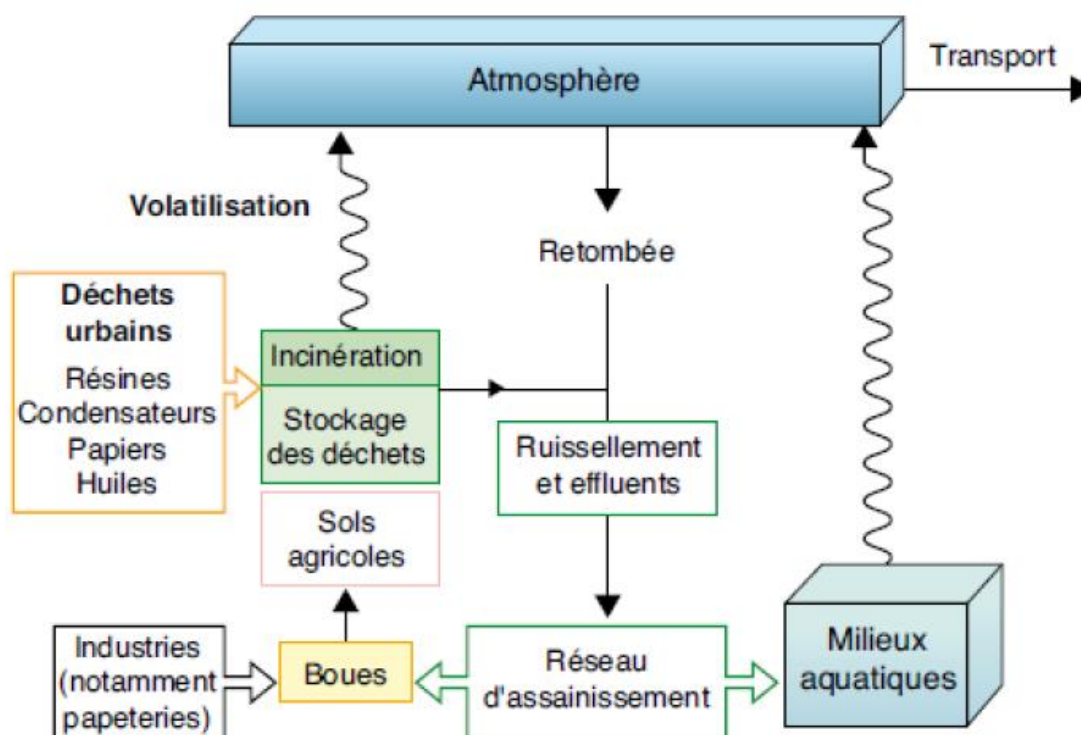


Figure 19. Cycle des PCB dans l'environnement (PIREN Seine, 2009).

Figure 102 : Cycle des PCB dans l'environnement. Source : (INERIS 2012)

× Présence des PCB dans les différents compartiments environnementaux

Tableau 16. Concentrations ubiquitaires en PCB dans l'environnement (INERIS, 2005).

| Milieu | Concentration |
|-------------------------------------|-----------------------|
| Air | < 3 ng/m ³ |
| Eau - eaux de surface, lacs et mers | 0,1 à 3 ng/L |
| Eaux - eaux de pluie/neige | 1 à 50 ng/L |
| Sol | < 3 µg/kg |
| Sédiments | Nd |

Nd : Non déterminé - données disponibles insuffisantes pour évaluer une concentration ubiquitaire.

Tableau 90: Concentration en PCB dans les différents compartiments environnementaux.
Source : (INERIS 2012)

✕ Gammes d'étalonnage

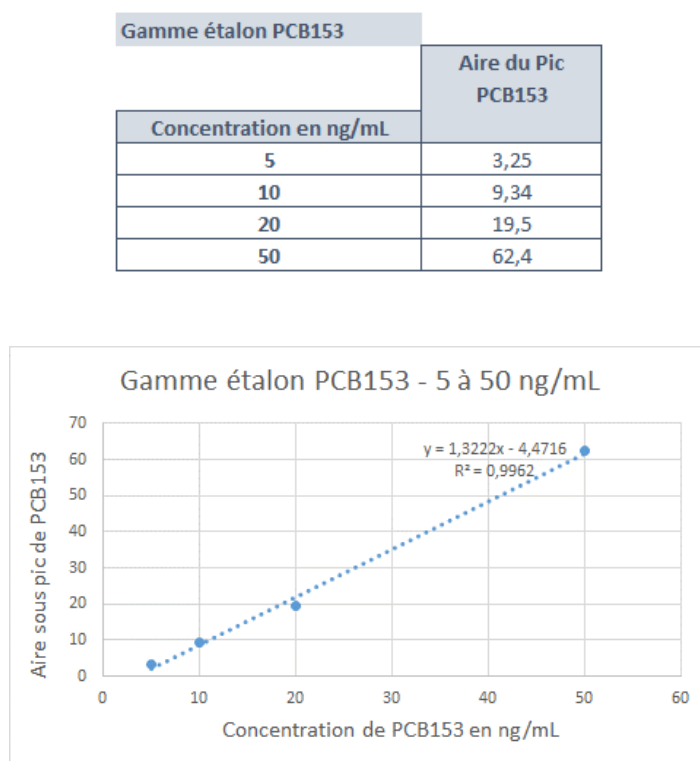


Figure 103 : Gamme d'étalonnage du PCB153

✕ Détermination des limites de détection et de quantification

| | Aire du pic PCB153 |
|------------|--------------------|
| B1- 220720 | 0,08 |
| B2- 220720 | 0,06 |
| B3- 220720 | 0,04 |
| B4- 220720 | 0,22 |
| B5- 220720 | 0,11 |
| B6- 220720 | 0,07 |

| | |
|--|-------|
| Moyenne des Aires de pic | 0,097 |
| Ecart type des Aires de pic | 0,065 |
| Limite de détection LD=moy des aires de pic _{blanc} +3s _{blancs} | 0,29 |
| Limite de quantification LQ=moy des aires de pic _{blanc} +6s _{blancs} | 0,48 |

| | |
|--|------|
| Limites de détection et de quantification en ng/ml | |
| LD ng/mL | 3,60 |
| LQ ng/mL | 3,75 |

Tableau 91 : Détermination des limites de détection et de quantification

✕ Reproductibilité des mesures

| | | Date extraction | Aire du pic PCB153 | Concentration PCB153 par extrait ng/ml | Masse de PCB153 par extrait dosé ng | Masse de l'échantillon d'huître g | Concentration de PCB par g d'huître ng/g |
|-----|-----------|-----------------|--------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------------|--|
| R1 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 44,58 | 37,10 | 18,55 | 5,395 | 3,438 |
| R2 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 90,19 | 71,59 | 35,80 | 5,883 | 6,085 |
| R3 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 121,44 | 95,23 | 47,61 | 6,964 | 6,837 |
| R4 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 84,25 | 67,10 | 33,55 | 5,839 | 5,746 |
| R5 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 64,60 | 52,24 | 26,12 | 6,236 | 4,189 |
| R6 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 89,09 | 70,76 | 35,38 | 5,549 | 6,376 |
| R7 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 103,22 | 81,45 | 40,72 | 5,111 | 7,968 |
| R8 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 92,02 | 72,98 | 36,49 | 5,345 | 6,827 |
| R9 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 107,48 | 84,67 | 42,34 | 6,085 | 6,957 |
| R10 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 47,69 | 39,45 | 19,73 | 5,228 | 3,773 |
| R11 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 48,05 | 39,72 | 19,86 | 5,258 | 3,777 |

Tableau 92 : Résultat des dosages de PCB153 exprimés en ng PCB153/g de masse fraîche égouttée effectués sur les répliques

| | | | |
|---|-------|--|-------|
| Ecart type des concentration massiques de PCB153 par g d'huître dans les répliques R1 à R11 | 1,570 | Moyenne des concentration massiques de PCB153 par g d'huître dans les répliques R1 à R11 | 5,634 |
| Coefficient de variation : CV | | 27,9% | |

Tableau 93 : Reproductibilité des mesures

✕ Résultats des dosages de PCB153 dans les échantillons d'huîtres (1/2)

| | | Date extraction | Aire du pic PCB153 | Concentration PCB153 par extrait ng/ml | Masse de PCB153 par extrait dosé ng | Masse de l'échantillon d'huître g | Concentration de PCB par g d'huître ± CV/2 ng/g |
|-----|-------------|--------------------|-----------------------|---|--|--|---|
| E1 | T0-Naissain | 18/09/2020 | 0,32 | <LQ | / | 6,08 | <LQ |
| E2 | T1-Z1-Tém | 18/09/2020 | 7,27 | 8,88 | 4,44 | 6,15 | 0,722 ± 0,10 |
| E3 | T1-Z1-PP | 18/09/2020 | 2,71 | 5,43 | 2,72 | 6,01 | 0,452 ± 0,06 |
| E4 | T1-Z1-PP30 | 18/09/2020 | 6,50 | 8,30 | 4,15 | 6,15 | 0,674 ± 0,09 |
| E5 | T1-Z1-PEHD | 18/09/2020 | 3,81 | 6,26 | 3,13 | 7,03 | 0,446 ± 0,06 |
| E6 | T1-Z2-Tém | 24/09/2020 | 6,70 | 8,45 | 4,22 | 6,13 | 0,689 ± 0,10 |
| E7 | T1-Z2-PP | 24/09/2020 | 40,73 | 34,2 | 17,1 | 6,21 | 2,75 ± 0,38 |
| E8 | T1-Z2-PP30 | 24/09/2020 | 48,44 | 40,0 | 20,0 | 6,34 | 3,16 ± 0,44 |
| E9 | T1-Z2-PEHD | 24/09/2020 | 59,73 | 48,6 | 24,3 | 6,50 | 3,74 ± 0,52 |
| E10 | T2-Z1-Tém | 28/09/2020 | 9,46 | 10,5 | 5,27 | 6,62 | 0,796 ± 0,11 |
| E11 | T2-Z1-PP | 28/09/2020 | 7,73 | 9,23 | 4,61 | 7,49 | 0,616 ± 0,09 |
| E12 | T2-Z1-PP30 | 28/09/2020 | 6,35 | 8,18 | 4,09 | 6,33 | 0,647 ± 0,09 |
| E13 | T2-Z1-PEHD | 28/09/2020 | 1,02 | 4,15 | 2,08 | 6,03 | 0,344 ± 0,05 |
| E14 | T2-Z2-Tém | 05/10/2020 | 13,31 | 13,4 | 6,72 | 6,52 | 1,03 ± 0,14 |
| E15 | T2-Z2-PP | 05/10/2020 | 53,60 | 43,9 | 22,0 | 6,02 | 3,65 ± 0,51 |
| E16 | T2-Z2-PP30 | 05/10/2020 | 43,21 | 36,1 | 18,0 | 5,84 | 3,09 ± 0,43 |
| E17 | T2-Z2-PEHD | 05/10/2020 | 33,55 | 28,8 | 14,4 | 5,89 | 2,44 ± 0,34 |
| E18 | T3-Z1-Tém | 20/07/2020 | 61,41 | 49,8 | 24,9 | 5,26 | 4,73 ± 0,66 |
| E19 | T3-Z1-PP | 20/07/2020 | 33,48 | 28,7 | 14,4 | 5,33 | 2,69 ± 0,38 |
| E20 | T3-Z1-PP30 | 20/07/2020 | 33,62 | 28,8 | 14,4 | 5,18 | 2,78 ± 0,39 |
| E21 | T3-Z1-PEHD | 07/09/2020 | 58,67 | 47,8 | 23,9 | 5,32 | 4,49 ± 0,63 |
| E22 | T3-Z2-Tém | 07/09/2020 | 234,11 | 180 | 90,2 | 5,52 | 16,3 ± 2,28 |
| E23 | T3-Z2-PP | 07/09/2020 | 130,57 | 102 | 51,1 | 7,44 | 6,87 ± 0,96 |
| E24 | T3-Z2-PP30 | 07/09/2020 | 153,83 | 120 | 59,9 | 5,72 | 10,5 ± 1,46 |
| E25 | T3-Z2-PEHD | 20/07/2020 | 113,38 | 89,1 | 44,6 | 5,49 | 8,11 ± 1,13 |
| E26 | T4-Z1-Tém | 07/09/2020 | 99,08 | 78,3 | 39,2 | 5,03 | 7,78 ± 1,08 |
| E27 | T4-Z1-PP | 14/09/2020 | 25,00 | 22,3 | 11,1 | 6,28 | 1,78 ± 0,25 |
| E28 | T4-Z1-PP30 | 14/09/2020 | 37,90 | 32,0 | 16,0 | 5,72 | 2,80 ± 0,39 |
| E29 | T4-Z1-PEHD | 14/09/2020 | 8,03 | 9,46 | 4,73 | 6,26 | 0,755 ± 0,11 |
| E30 | T4-Z2-Tém | 14/09/2020 | 232,98 | 180 | 89,8 | 5,36 | 16,7 ± 2,33 |
| E31 | T4-Z2-PP | 14/09/2020 | 112,64 | 88,6 | 44,3 | 6,05 | 7,32 ± 1,02 |
| E32 | T4-Z2-PP30 | 28/09/2020 | 182,08 | 141 | 70,5 | 6,47 | 10,9 ± 1,52 |
| E33 | T4-Z2-PEHD | 05/10/2020 | 85,93 | 68,4 | 34,2 | 6,79 | 5,04 ± 0,70 |
| R1 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 44,58 | 37,1 | 18,5 | 5,40 | 3,44 ± 0,48 |
| R2 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 90,19 | 71,6 | 35,8 | 5,88 | 6,09 ± 0,85 |
| R3 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 121,44 | 95,2 | 47,6 | 6,96 | 6,84 ± 0,95 |
| R4 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 84,25 | 67,1 | 33,6 | 5,84 | 5,75 ± 0,80 |
| R5 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 64,60 | 52,2 | 26,1 | 6,24 | 4,19 ± 0,58 |
| R6 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 89,09 | 70,8 | 35,4 | 5,55 | 6,38 ± 0,89 |
| R7 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 103,22 | 81,4 | 40,7 | 5,11 | 7,97 ± 1,11 |
| R8 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 92,02 | 73,0 | 36,5 | 5,34 | 6,83 ± 0,95 |
| R9 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 107,48 | 84,7 | 42,3 | 6,09 | 6,96 ± 0,97 |
| R10 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 47,69 | 39,5 | 19,7 | 5,23 | 3,77 ± 0,53 |
| R11 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 48,05 | 39,7 | 19,9 | 5,26 | 3,78 ± 0,53 |

Tableau 94 : Résultats des dosages de PCB153 dans les échantillons d'huîtres, exprimés en ng PCB153/g de masse fraîche égouttée

✕ Reproductibilité des mesures

| | | Date extraction | Aire du pic PCB153 | Concentration PCB153 par extrait ng/ml | Masse de lipides par extrait d'huître mg | Concentration de PCB153 par mg de lipides µg/mg |
|-----|-----------|-----------------|--------------------|--|--|---|
| R1 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 44,58 | 37,1 | 33 | 0,562 |
| R2 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 90,19 | 71,6 | 55 | 0,651 |
| R3 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 121,44 | 95,2 | 72 | 0,661 |
| R4 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 84,25 | 67,1 | 67 | 0,501 |
| R5 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 64,60 | 52,2 | 53 | 0,493 |
| R6 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 89,09 | 70,8 | 68 | 0,520 |
| R7 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 103,22 | 81,4 | 36 | 1,131 |
| R8 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 92,02 | 73,0 | 48 | 0,760 |
| R9 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 107,48 | 84,7 | 56 | 0,756 |
| R10 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 47,69 | 39,5 | 25 | 0,789 |
| R11 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 48,05 | 39,7 | 29 | 0,685 |

Tableau 95 : : Résultat des dosages de PCB153 exprimés en µg/ mg de lipides effectués sur les répliques

| | | | |
|--|------|---|-------|
| Ecart type des concentrations de PCB153 par g de lipides dans les répliques R1 à R11 | 0,18 | Moyenne des concentrations de PCB153 par g de lipides dans les répliques R1 à R11 | 0,683 |
| Coefficient de variation: CV | | 26,8% | |

Tableau 96 : Reproductibilité des mesures

✕ **Résultats des dosages de PCB153 dans les échantillons d'huîtres (2/2)**

| | | Date extraction | Aire du pic PCB153 | Concentration PCB153 par extrait ng/ml | Masse de lipides par extrait d'huître mg | Concentration de PCB153 par mg de lipides ± CV/2 µg/mg |
|-----|-------------|--------------------|-----------------------|---|---|---|
| E1 | T0-Naissain | 18/09/2020 | 0,32 | <LQ | 27 | / |
| E2 | T1-Z1-Tém | 18/09/2020 | 7,27 | 8,88 | 29 | 0,153 ± 0,02 |
| E3 | T1-Z1-PP | 18/09/2020 | 2,71 | 5,43 | 35 | 0,078 ± 0,01 |
| E4 | T1-Z1-PP30 | 18/09/2020 | 6,50 | 8,30 | 28 | 0,148 ± 0,02 |
| E5 | T1-Z1-PEHD | 18/09/2020 | 3,81 | 6,26 | 30 | 0,104 ± 0,01 |
| E6 | T1-Z2-Tém | 24/09/2020 | 6,70 | 8,45 | 105 | 0,040 ± 0,01 |
| E7 | T1-Z2-PP | 24/09/2020 | 40,73 | 34,2 | 55 | 0,311 ± 0,04 |
| E8 | T1-Z2-PP30 | 24/09/2020 | 48,44 | 40,0 | 104 | 0,192 ± 0,03 |
| E9 | T1-Z2-PEHD | 24/09/2020 | 59,73 | 48,6 | 105 | 0,231 ± 0,03 |
| E10 | T2-Z1-Tém | 28/09/2020 | 9,46 | 10,5 | 16 | 0,329 ± 0,04 |
| E11 | T2-Z1-PP | 28/09/2020 | 7,73 | 9,23 | 67 | 0,069 ± 0,01 |
| E12 | T2-Z1-PP30 | 28/09/2020 | 6,35 | 8,18 | 8 | 0,512 ± 0,07 |
| E13 | T2-Z1-PEHD | 28/09/2020 | 1,02 | 4,15 | 64 | 0,032 ± 0,00 |
| E14 | T2-Z2-Tém | 05/10/2020 | 13,31 | 13,4 | 30 | 0,224 ± 0,03 |
| E15 | T2-Z2-PP | 05/10/2020 | 53,60 | 43,9 | 40 | 0,549 ± 0,07 |
| E16 | T2-Z2-PP30 | 05/10/2020 | 43,21 | 36,1 | 32 | 0,563 ± 0,08 |
| E17 | T2-Z2-PEHD | 05/10/2020 | 33,55 | 28,8 | 27 | 0,533 ± 0,07 |
| E18 | T3-Z1-Tém | 20/07/2020 | 61,41 | 49,8 | 40 | 0,623 ± 0,08 |
| E19 | T3-Z1-PP | 20/07/2020 | 33,48 | 28,7 | 33 | 0,435 ± 0,06 |
| E20 | T3-Z1-PP30 | 20/07/2020 | 33,62 | 28,8 | ND | ND ± ND |
| E21 | T3-Z1-PEHD | 07/09/2020 | 58,67 | 47,8 | 46 | 0,519 ± 0,07 |
| E22 | T3-Z2-Tém | 07/09/2020 | 234,11 | 180 | 97 | 0,930 ± 0,12 |
| E23 | T3-Z2-PP | 07/09/2020 | 130,57 | 102 | 69 | 0,740 ± 0,10 |
| E24 | T3-Z2-PP30 | 07/09/2020 | 153,83 | 120 | 71 | 0,843 ± 0,11 |
| E25 | T3-Z2-PEHD | 20/07/2020 | 113,38 | 89,1 | 42 | 1,061 ± 0,14 |
| E26 | T4-Z1-Tém | 07/09/2020 | 99,08 | 78,3 | 80 | 0,489 ± 0,07 |
| E27 | T4-Z1-PP | 14/09/2020 | 25,00 | 22,3 | 53 | 0,210 ± 0,03 |
| E28 | T4-Z1-PP30 | 14/09/2020 | 37,90 | 32,0 | 60 | 0,267 ± 0,04 |
| E29 | T4-Z1-PEHD | 14/09/2020 | 8,03 | 9,46 | 46 | 0,103 ± 0,01 |
| E30 | T4-Z2-Tém | 14/09/2020 | 232,98 | 180 | 134 | 0,670 ± 0,09 |
| E31 | T4-Z2-PP | 14/09/2020 | 112,64 | 88,6 | 80 | 0,554 ± 0,07 |
| E32 | T4-Z2-PP30 | 28/09/2020 | 182,08 | 141 | 66 | 1,069 ± 0,14 |
| E33 | T4-Z2-PEHD | 05/10/2020 | 85,93 | 68,4 | 37 | 0,924 ± 0,12 |
| R1 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 44,58 | 37,1 | 33 | 0,562 ± 0,08 |
| R2 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 90,19 | 71,6 | 55 | 0,651 ± 0,09 |
| R3 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 121,44 | 95,2 | 72 | 0,661 ± 0,09 |
| R4 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 84,25 | 67,1 | 67 | 0,501 ± 0,07 |
| R5 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 64,60 | 52,2 | 53 | 0,493 ± 0,07 |
| R6 | T4-Z1-Tém | 16/07/2020 | 89,09 | 70,8 | 68 | 0,520 ± 0,07 |
| R7 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 103,22 | 81,4 | 36 | 1,131 ± 0,15 |
| R8 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 92,02 | 73,0 | 48 | 0,760 ± 0,10 |
| R9 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 107,48 | 84,7 | 56 | 0,756 ± 0,10 |
| R10 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 47,69 | 39,5 | 25 | 0,789 ± 0,11 |
| R11 | T4-Z1-Tém | 12/10/2020 | 48,05 | 39,7 | 29 | 0,685 ± 0,09 |

Tableau 97 : Résultats des dosages de PCB153 dans les échantillons d'huîtres, exprimés en ng PCB153/mg de lipides

✕ Evolution des concentrations de PCB153 des huîtres en culture

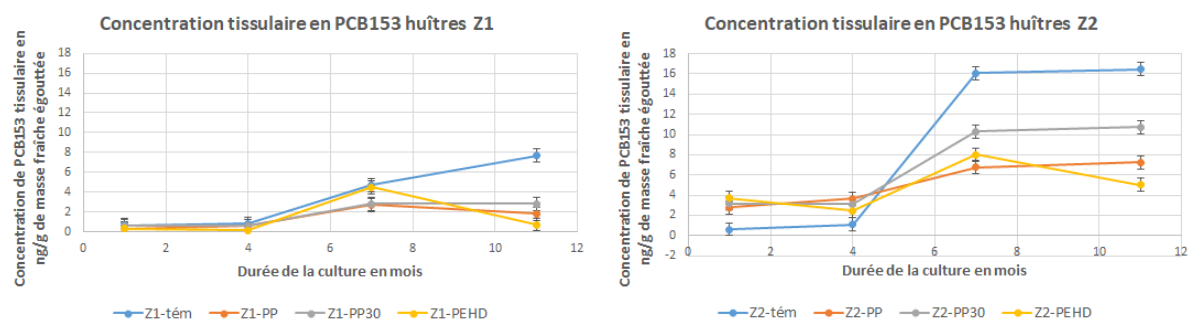


Figure 104 : Evolution des concentrations tissulaires de PCB153 en fonction de la durée de culture

✕ Evolution de la teneur en lipides des huîtres en culture

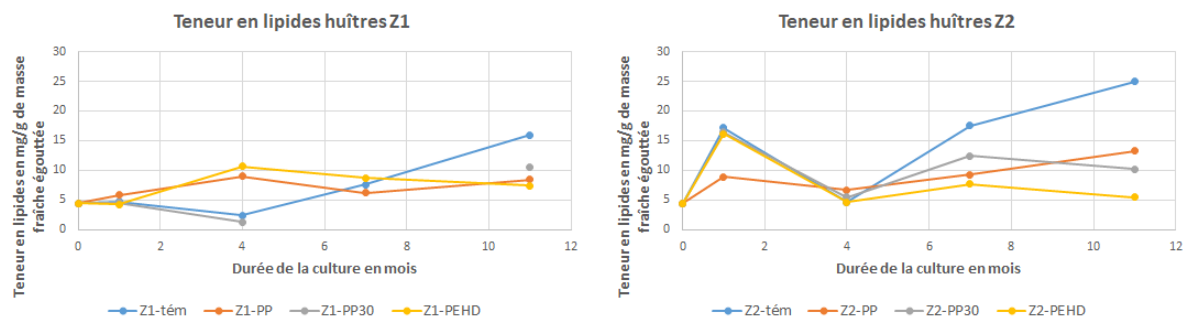


Figure 105 : Evolution de la teneur en lipides des huîtres en fonction de la durée de culture

✕ Composition nutritionnelle de l'huître

Oysters, raw

Data Type: Survey (FNDDS) FDC ID: 1099132 Food Code: 26315100 Start Date: 1/1/2017 End Date: 12/31/2018
Food Category: Shellfish
FDC Published: 10/30/2020

Nutrients Portions Other Information Ingredients Ingredient Nutrient Values

Details about FNDDS 2017-2018 development, content, and Excel files can be found at:

<https://www.ars.usda.gov/northeast-area/beltsville-md-bhnrc/beltsville-human-nutrition-research-center/food-surveys-research-group/docs/fndds-download-databases/>

Portion: 100g

| Name | Amount | Unit |
|-----------------------------|--------|------|
| Water | 89.04 | g |
| Energy | 51 | kcal |
| Protein | 5.71 | g |
| Total lipid (fat) | 1.71 | g |
| Carbohydrate, by difference | 2.72 | g |

Tableau 98 : Composition nutritionnelle de l'huître. Source : (USDA 2018)

Annexe 12 : Perspectives

× Précautions visant à éviter la contamination des échantillons par l'environnement de travail



Fig. 2. Representation of basic precautions to avoid sample contamination in the context of MP load analysis.

Figure 106 : Précautions visant à éviter la contamination des échantillons par l'environnement de travail. Source : (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019)

× Proposition d'harmonisation des protocoles d'échantillonnage, de digestion et de filtration

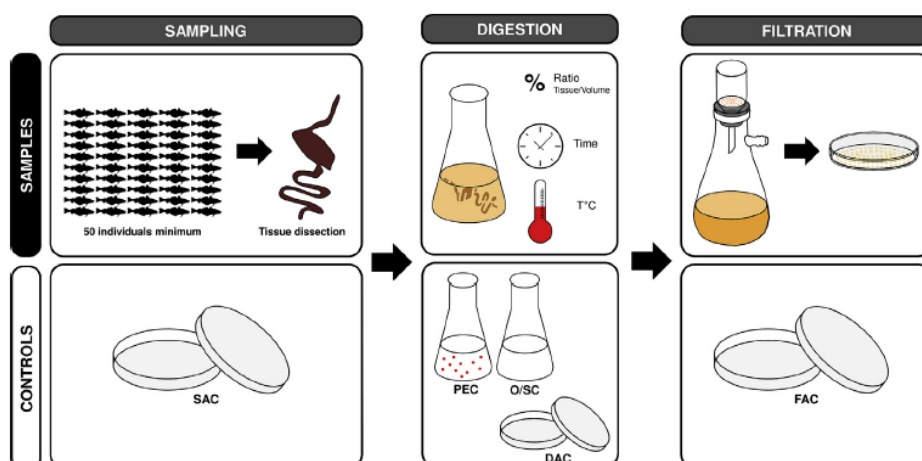


Fig. 3. Schematic representation of proposal for standardization of sampling and isolation. SAC: sampling atmospheric control, PEC: positive extraction control, O/SC: operator/solution control, DAC: digestion atmospheric control, FAC: filtration atmospheric control.

Figure 107 : Proposition d'harmonisation des protocoles d'échantillonnage, de digestion et de filtration. Source : (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019)

✕ Proposition d'harmonisation des techniques de quantification et d'identification des microplastiques

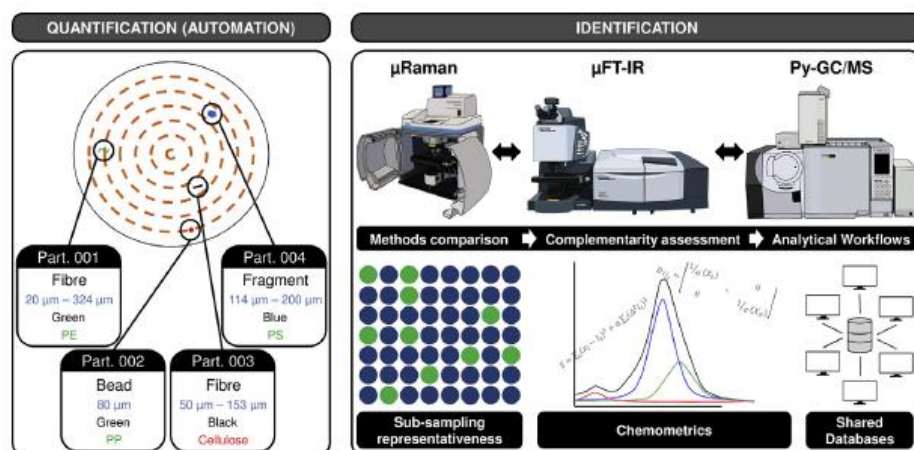


Fig. 4. Schematic representation of proposal for standardization of quantification and identification. PE: polyethylene, PP: polypropylene, PS: polystyrene, µRaman: Raman microspectroscopy, µFT-IR: Fourier-transform infrared microspectroscopy, Py-GC/MS: pyrolysis coupled to gas chromatography and mass spectrometry.

Figure 108 : Proposition d'harmonisation des techniques de quantification et d'identification des microplastiques. Source : (Dehaut, Hermabessiere, and Duflos 2019)

Développement d'une méthodologie pour l'évaluation et la maîtrise des impacts sanitaires et environnementaux des polymères destinés à un usage en mer : application à l'ostréiculture

Résumé

Ces travaux proposent une méthodologie pour l'écoconception des polymères utilisés en ostréiculture, visant à garantir : 1 - Leur innocuité vis-à-vis des huîtres, des consommateurs d'huîtres et des écosystèmes marins, 2 - Leur durabilité pour optimiser leur durée d'utilisation et ralentir leur dégradation, 3 - Leur recyclabilité pour assurer leur circularité. Son développement s'inscrit dans un cadre général de gestion des risques, comprenant 5 étapes au niveau desquelles les données, méthodes et outils d'aide à la décision identifiés comme étant les plus pertinents ont été utilisés ou adaptés pour analyser et maîtriser les risques. Pour assurer son intégration dans une démarche d'écoconception, les attentes technico-économiques et le rôle de chaque acteur de la chaîne de valeur du matériau ont été pris en compte. Son application a généré 3 matériaux testés dans un cycle de culture. Les premiers résultats suggèrent que la recyclabilité, la durabilité et les niveaux d'émission de substances dans le milieu peuvent être maîtrisés. Basée sur des scénarios de devenir, d'exposition et d'effets, cette méthodologie devrait être adaptable à d'autres usages.

Mots clefs : économie circulaire, écoconception, polymères, ostréiculture

Résumé en anglais

This work proposes a methodology for the ecodesign of polymers used in oyster farming, aiming at guaranteeing: 1- Their harmlessness towards oysters, oyster consumers and marine ecosystems, 2- Their durability to optimize their duration of use and slow down their degradation, 3- Their recyclability to ensure their circularity. Its development is part of a general framework of risk management, including 5 steps at which the data, methods and decision support tools identified as the most relevant have been used or adapted to analyze and control the risks. To ensure its integration in an eco-design approach, the technical and economic expectations and the role of each actor in the material value chain were taken into account. Its application has generated 3 materials tested during a culture cycle. The first results suggest that recyclability, durability and emission levels of substances into the environment can be controlled. Based on scenarios of fate, exposure and effects, this methodology should be adaptable to other

Keywords : circular economy, ecodesign, polymers, oyster farming