

Accumulation et dégradation des microPLASTIques dans le compartiment Sédimentaire en zone CÔtière: vision croisée entre l'étang de Berre et la rade de Marseille (PLASTIC-OHM)



Laetitia Licari, Olivier Sulpis, Laurence Vidal, Sandrine Conrod, Jean-Charles Mazur



Sylvain Rigaud, Léa DeGroote, Patrick Verdoux

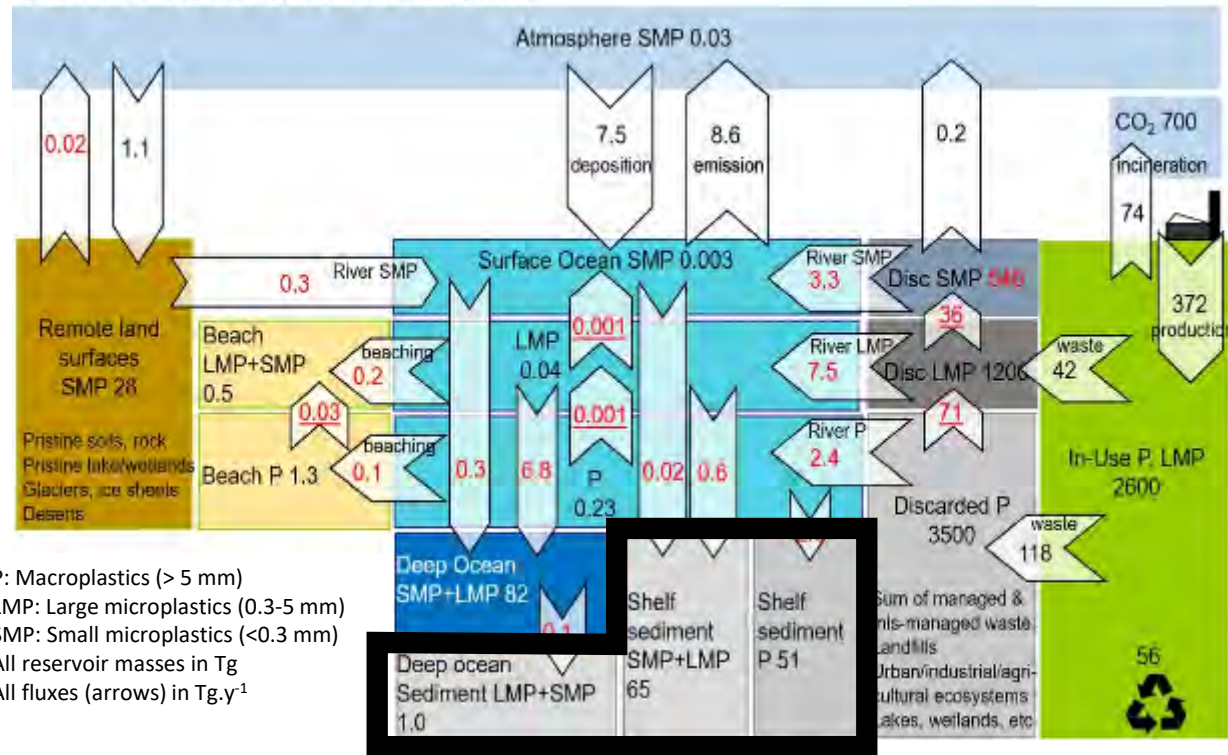


Laure Malleret*, Thi-Thao Nguyen, Pascal Wong-Wah-Chung, Stéphanie Lebarillier

laure.malleret@univ-amu.fr

Problématique générale et questionnements scientifiques

GLOBAL PLASTICS CYCLE FOR THE YEAR 2015



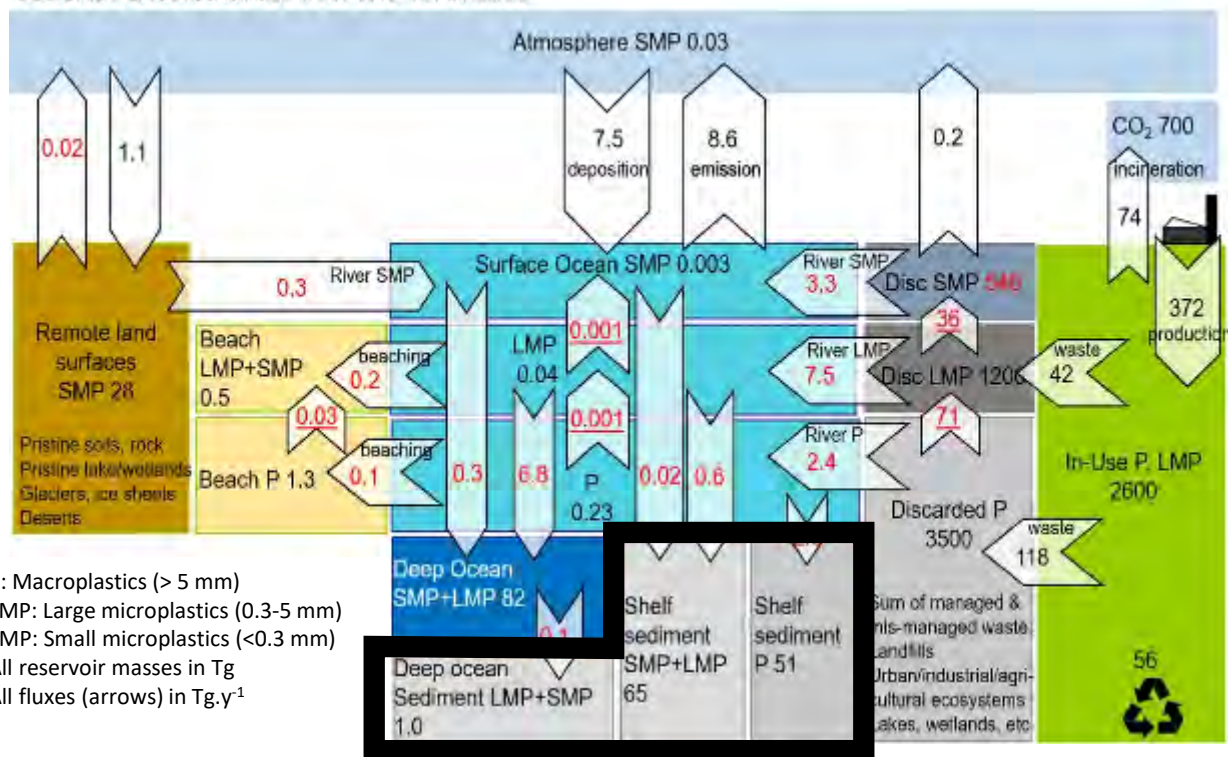
[Sonke et al., 2022]

Constat 1:

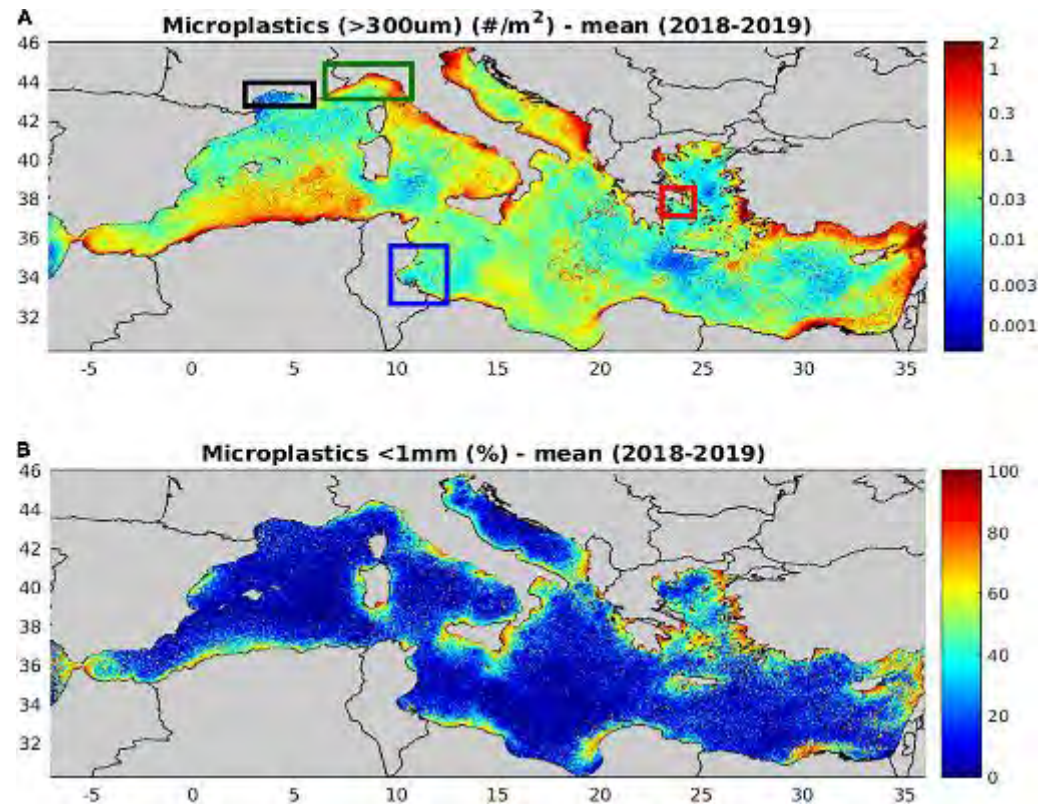
The « marine plastic paradox » [Thompson RC et al, 2004]
Sédiment marin = réservoir ultime des particules de plastiques

Problématique générale et questionnements scientifiques

GLOBAL PLASTICS CYCLE FOR THE YEAR 2015



[Sonke et al., 2022]



Mean (2018–2019) simulated microplastics (A) concentration (items/m²) and (B) contribution, from [Tsiaras et al., 2022]

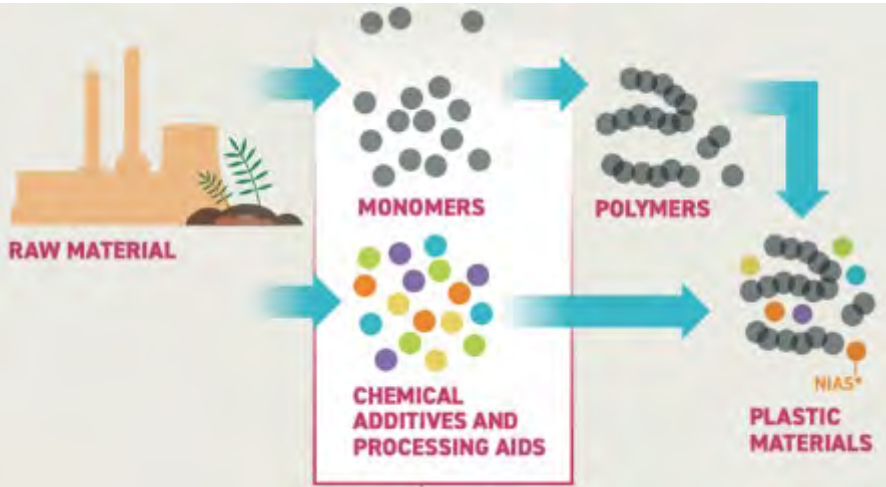
Constat 1:

The « marine plastic paradox » [Thompson RC et al, 2004]
Sédiment marin = réservoir ultime des particules de plastiques

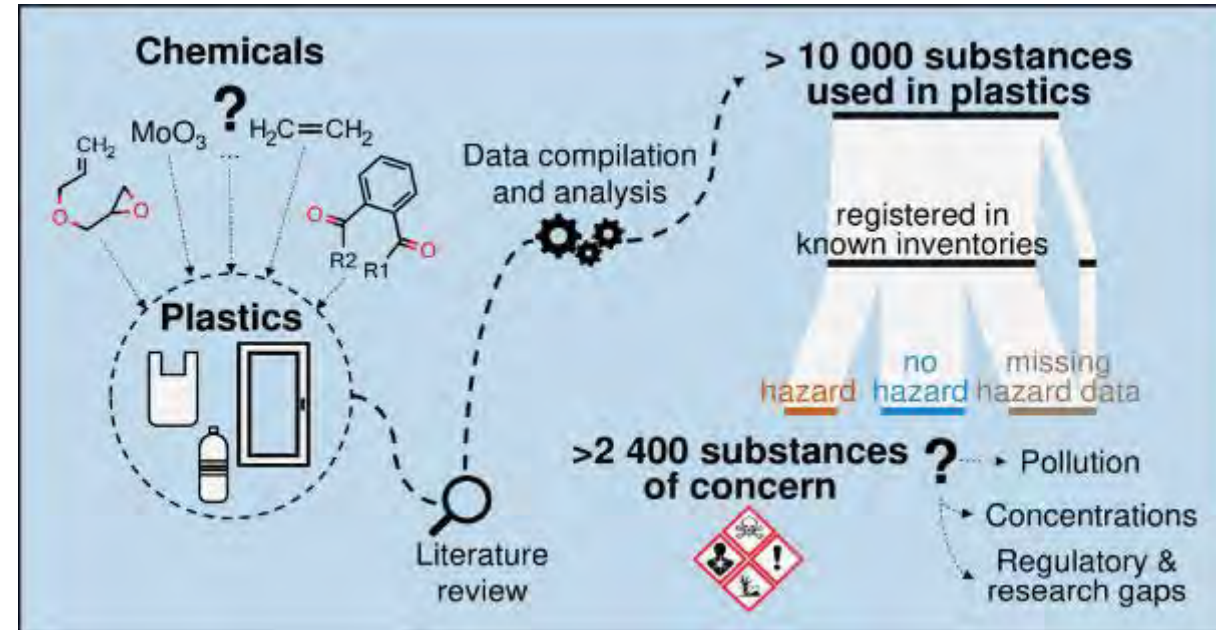
Constat 2:

Microplastiques préférentiellement sédimentés en zones côtières

Problématique générale et questionnements scientifiques

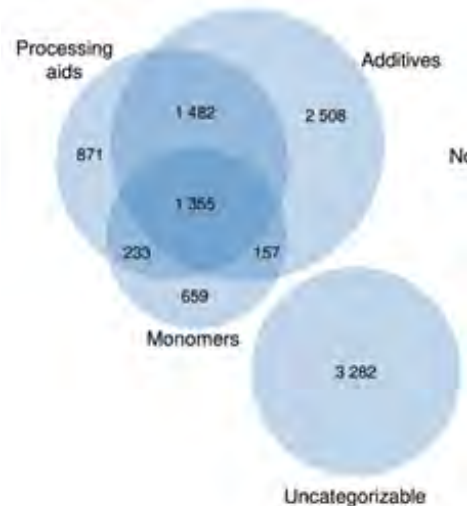


(Chemicals in plastic, UNEP, 2023)



C – Function category

number of the substances that fall under individual function categories



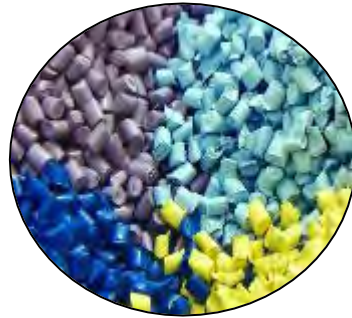
\Gspn Xjft johf s f u!brã!3132^

Constat 3:

**Microplastiques :
une pollution physique ET chimique**

Problématique générale et questionnements scientifiques

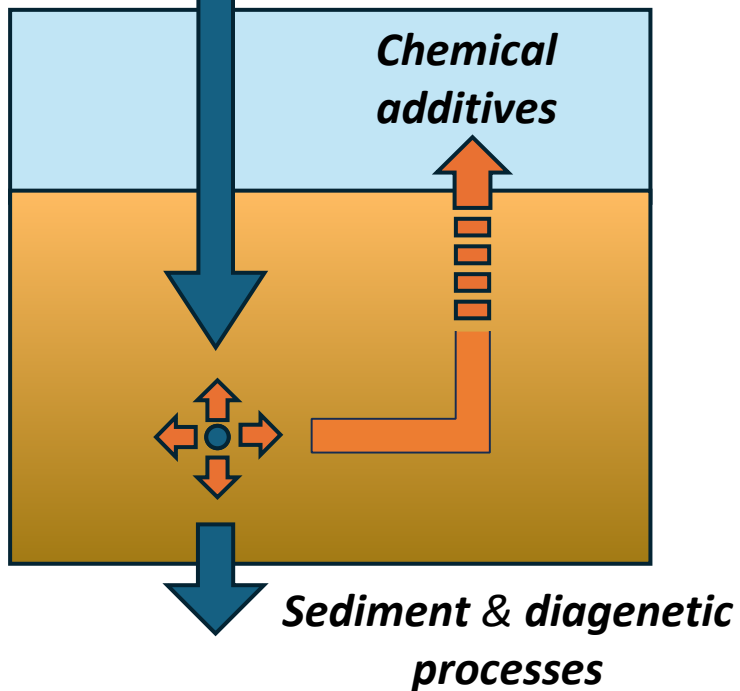
*Plastics &
chemical additives*



1. Plastiques particuliers

(ex: PE, PP, PVC, ...)

- > Quels taux d'accumulation?
- > Quelle cinétique de dégradation?
- > Quels facteurs de contrôle?



2. Additifs chimiques du plastique
(ex: phtalates, bisphénols, retardateurs de flamme phosphorés ou bromés)

- > Quelle cinétique de relargage vers les eaux porales?
- > Quelle devenir dans les eaux porales (dégradation, sorption, transferts)?
- > Quels flux à l'interface eau-sédiment?

Méthodologie

→ Une approche couplant les compétences complémentaires de 3 laboratoires partenaires

Action 1: Échantillonnage des sédiments et eaux porales le long de séquences sédimentaires courtes

→ Prélèvement + Découpe sous atmosphère inerte
(>acquisition Presse à sédiment)



Action 2: Reconstruction de l'historique de la contamination et quantification des taux d'accumulation sédimentaire

→ Analyse et quantification des microplastiques (>Comparaison des protocoles) + Caractéristiques sédimentologiques + Datation



Action 3: Identification des processus biogéochimiques et relargage et transfert des additifs chimiques

→ Analyses couplées des additifs chimiques & descripteurs diagénétiques



Action 4: Prédiction du devenir des plastiques et des additifs chimiques au cours du temps

→ Modélisation diagénétique RADiv1



Sites d'études

→ Deux sites emblématiques fortement anthropisés du littoral méditerranéen

Etang de Berre

- ❑ Système hydrosédimentaire « **fermé** »
- ❑ Apports **industriels**
- ❑ Zone côtière peu profonde (4 m):
 - **Fort** taux d'enfouissement (cm/an)
 - **Forte** réactivité sédimentaire



Echantillonnage:
3-5 février 2025, PS09

Carottes (0-49 cm):

- **MP + Géochimie: 25 tranches (0-49 cm)**
- **Additifs: 10 tranches de surface (0-19 cm)**



Rade de Marseille

- ❑ Système hydrosédimentaire « **ouvert** »
- ❑ Apports **domestiques**
- ❑ Zone côtière profonde:
 - **Faible** taux d'enfouissement
 - **Faible** réactivité sédimentaire



Echantillonnage:
10-12 mars 2025, RN7

Carottes (0-22 cm):

- **MP + Géochimie: 13 tranches (0-22 cm)**
- **Additifs: 5 tranches de surface (0-5 cm)**



Réalisation des profils d' O_2 dissous



Découpe sous atmosphère inerte en boîte à gants



Extraction de l'eau poreuse (presse à sédiment)

crédit photo Sylvain ☺

Analysis of MPs from sediment samples



10g d.w sediment

Sieve 1mm



Small size <1mm

H₂O₂
20% (v/v)



4 days

K₂CO₃
1.5g/cm³



2 days

Overflow



500 μm



220 μm



110 μm



58 μm



25 μm



13 μm

QA&QC

Field blank

Laboratory blank

4000 to 650 cm⁻¹,
spectral resolution 8 cm⁻¹,
15 scans per pixel, pixel resolution 25 μm,
threshold > 0.6, and Pearson score > 0.75

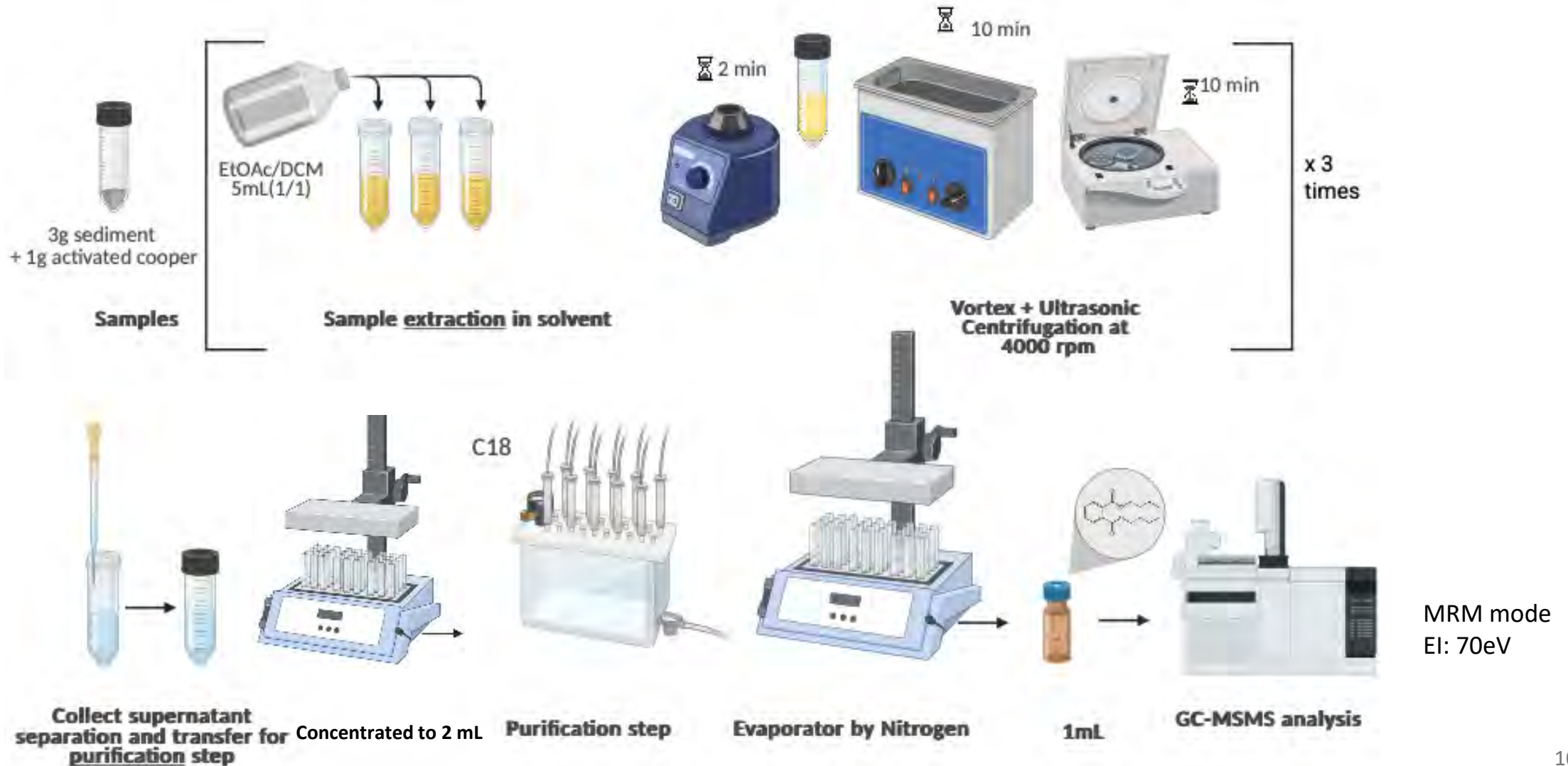


μ-FTIR

Analysis of 12 PAEs and 9 OPEs targeted compounds in sediment samples (Le et al., 2022)

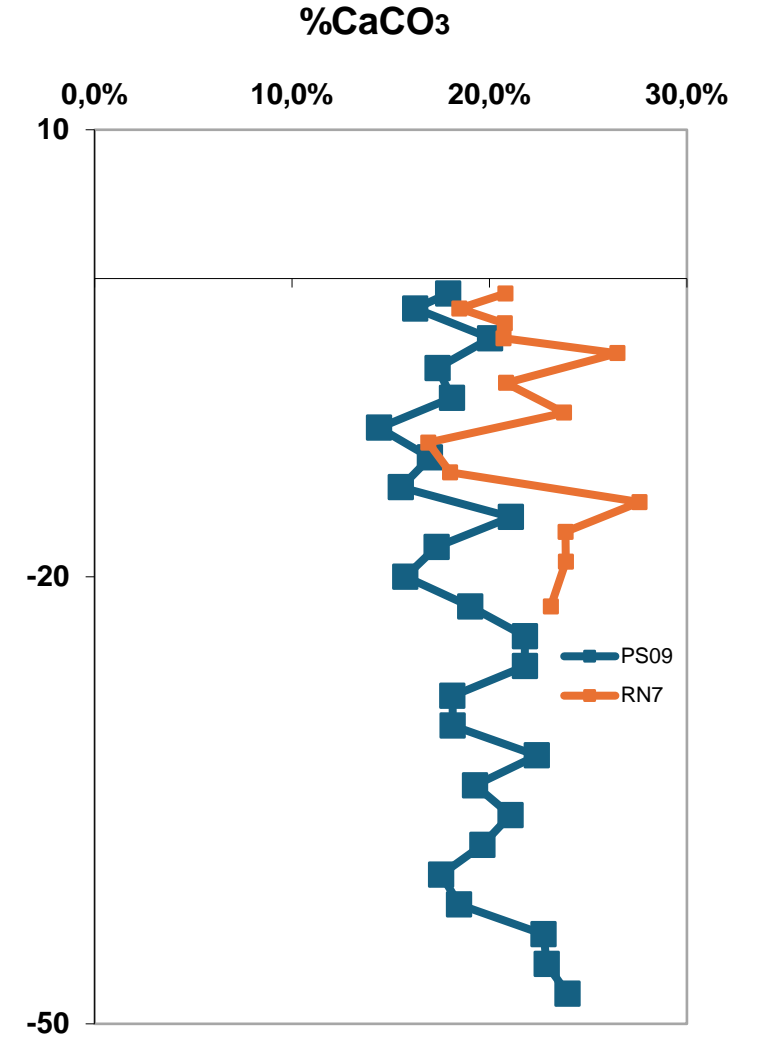
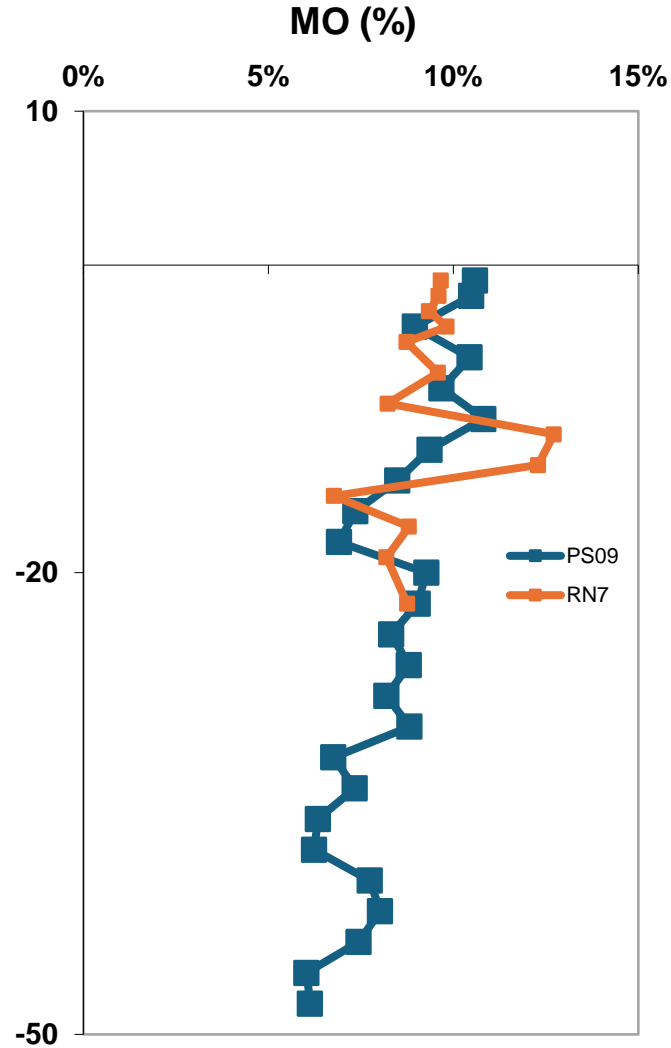
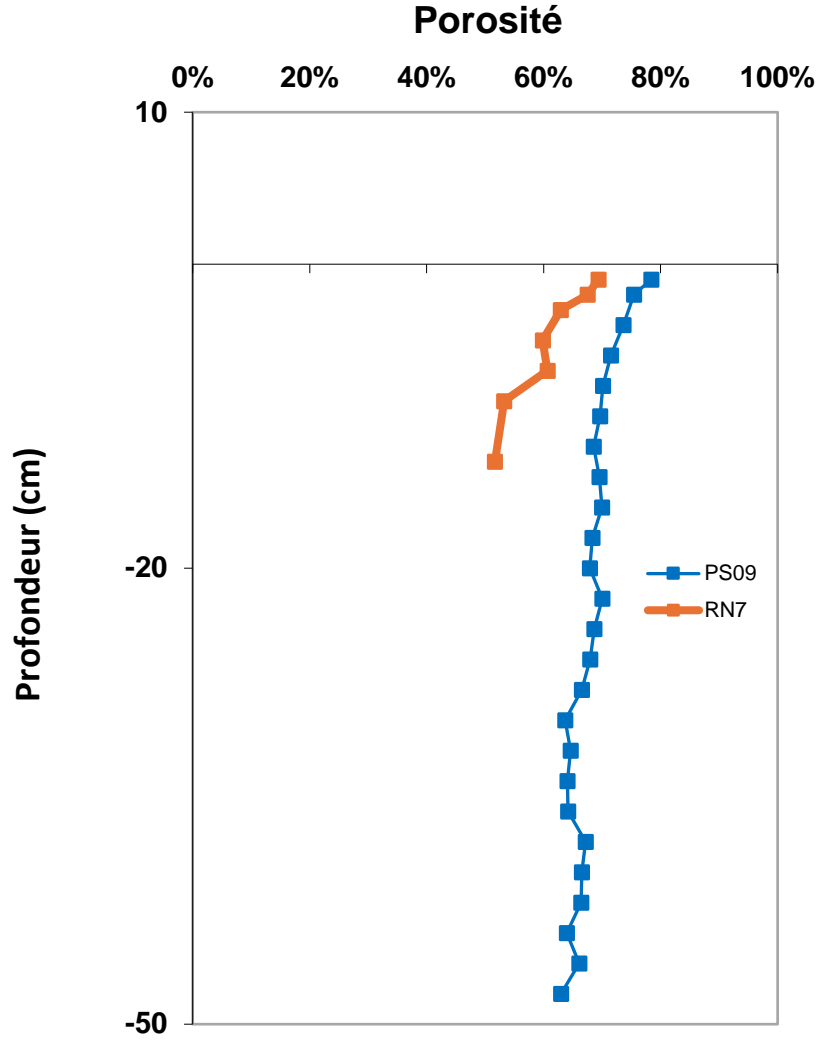
PAE=phtalic acid esters, plastifiants

OPE=organophospahte esters, retardateurs de flamme (Cl) et plastifiants



RESULTATS

Caractéristiques sédimentaires

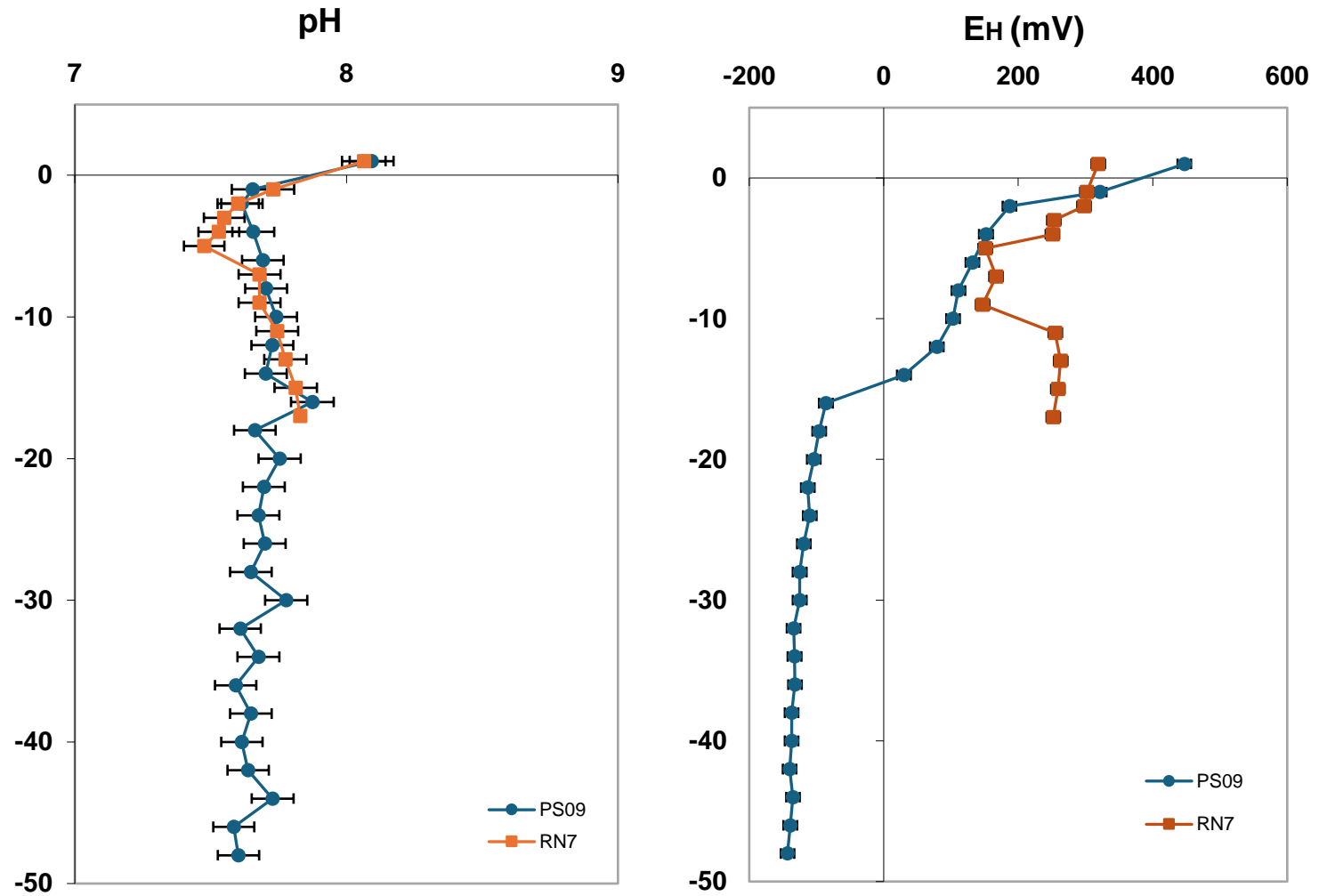
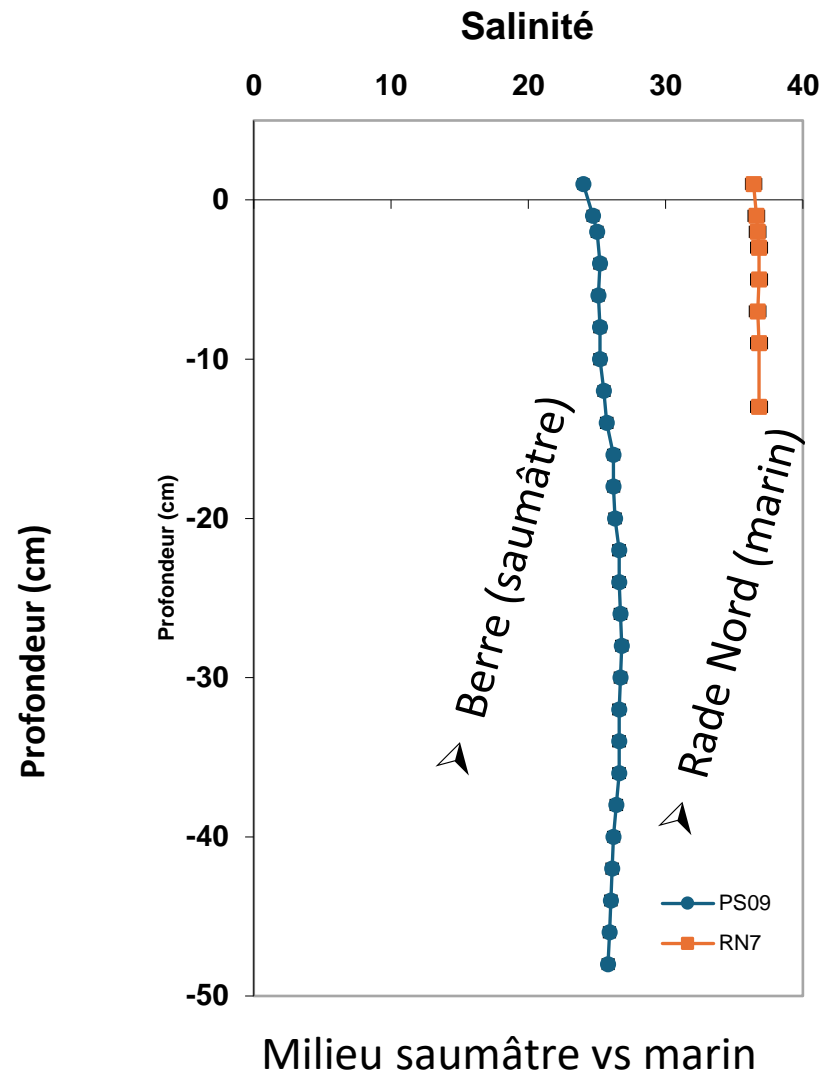


Prof. additifs

- ☐ Sédiment est assez similaire entre les 2 sites (et donc comparables)
- ☐ Quantités importantes de MO (processus de sorption et toute la chaîne de dégradation microbienne)

RESULTATS

Physicochimie des eaux porales



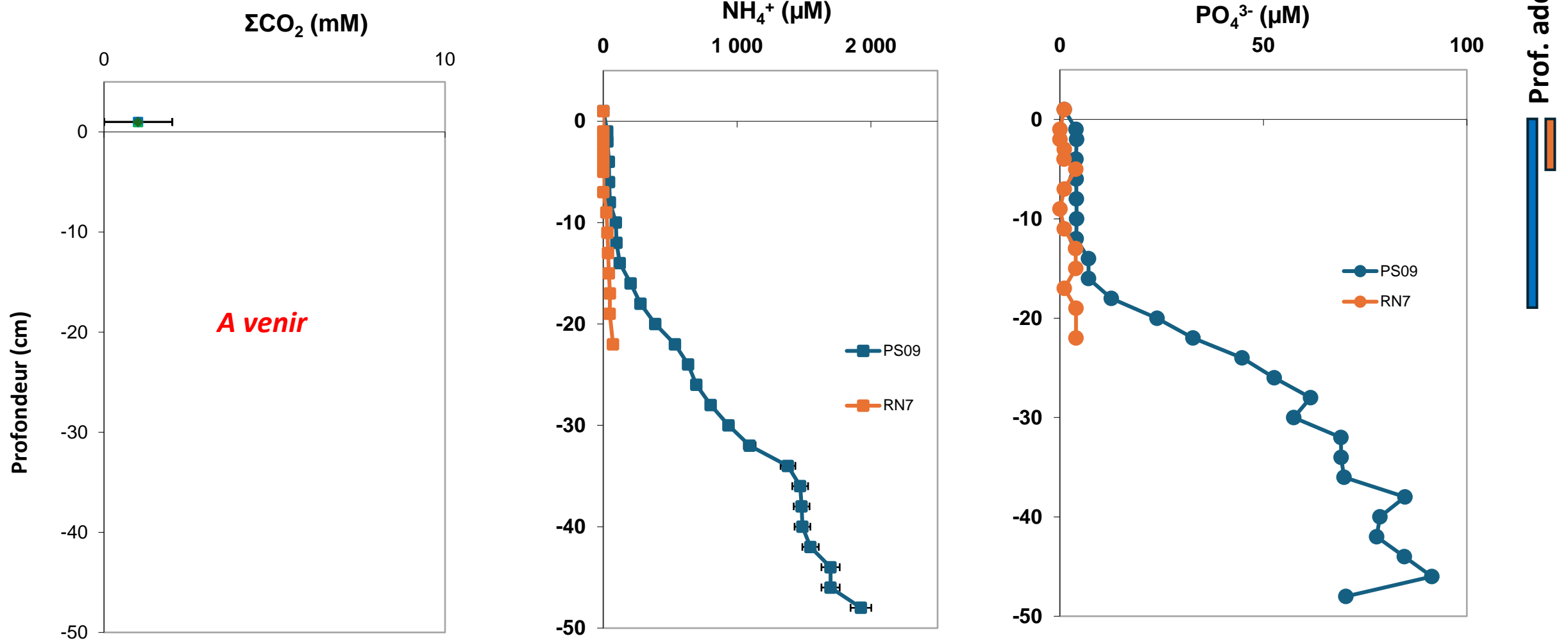
pH et Eh (potentiel redox) diminuent sous l'interface
➔ Mise en place des réactions biogéochimiques.

Redox décroissance plus forte à Berre ➔ plus forte activité de réduction de la MO (lien avec plus fort taux d'enfouissement?)

RESULTATS

Composition chimique des eaux porales

→ C, N, P



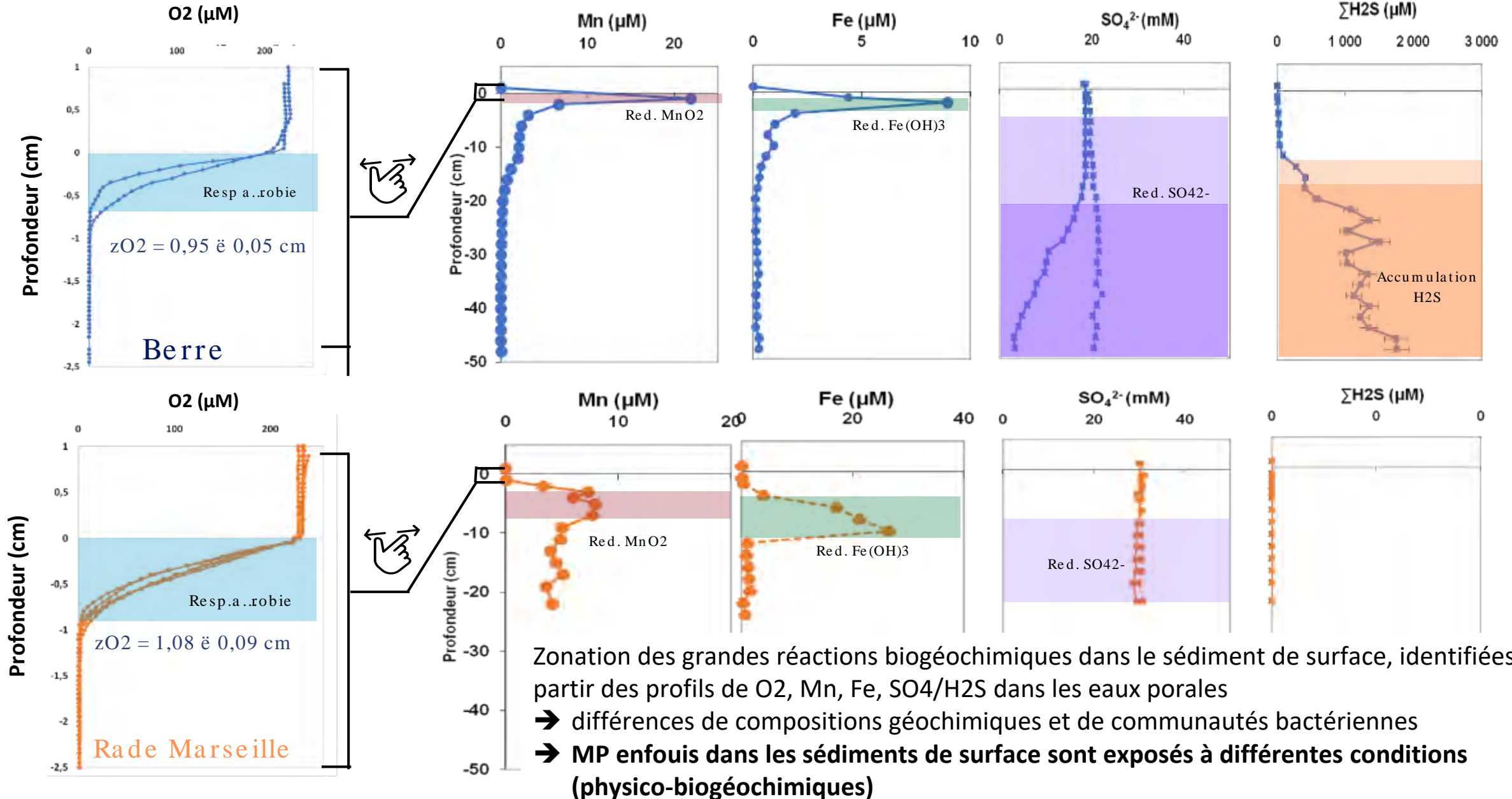
Augmentation de N et P dissous

→ Indicateur de la minéralisation de la MO et de l'accumulation des espèces chimiques dissoutes dans les eaux porales (forte dans Berre / faible dans rade de Marseille)

RESULTATS

Composition chimique des eaux porales

→ Marqueurs diagénétiques



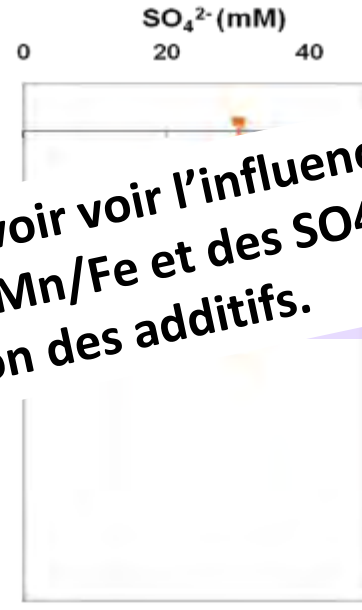
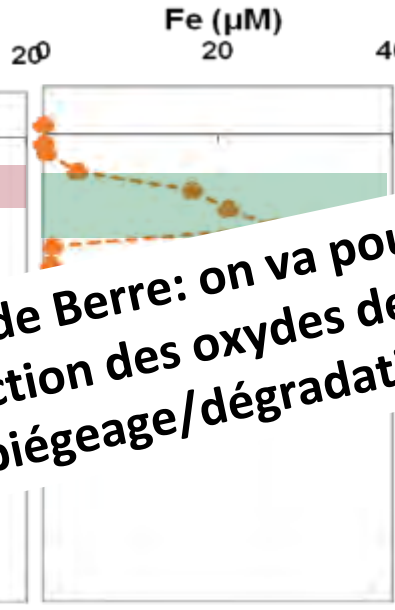
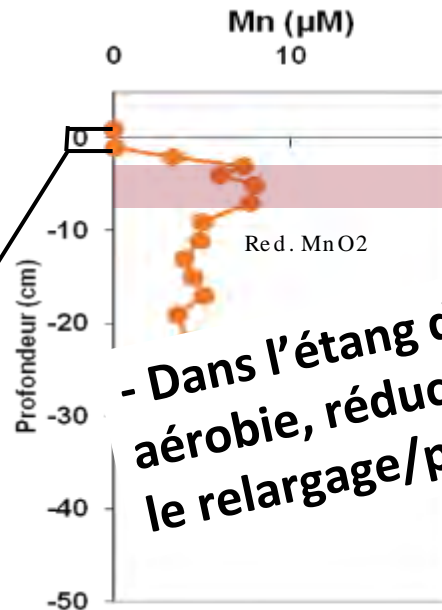
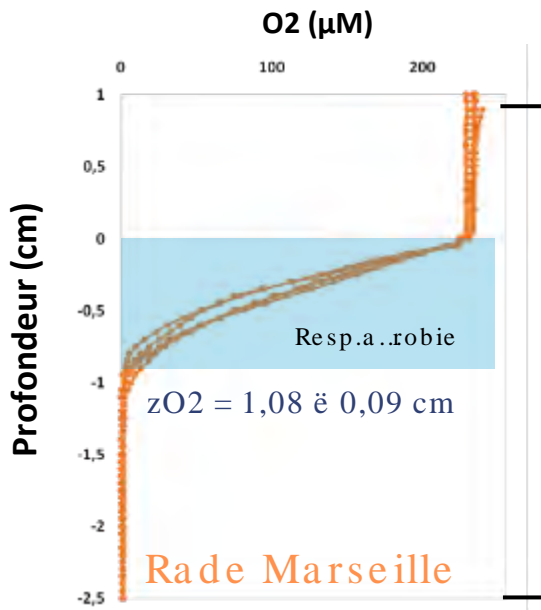
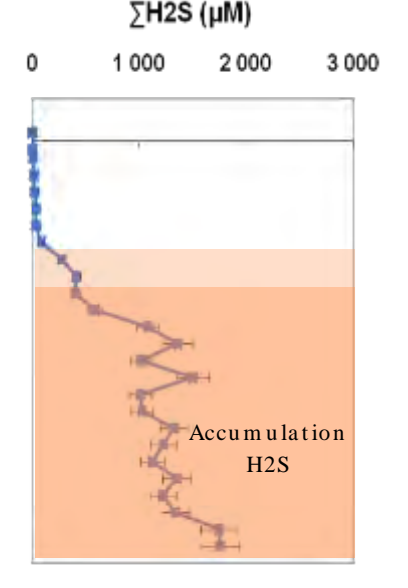
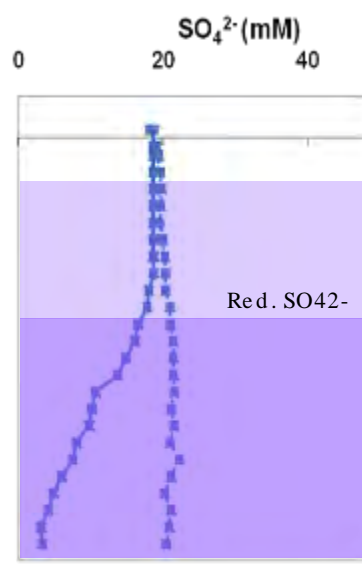
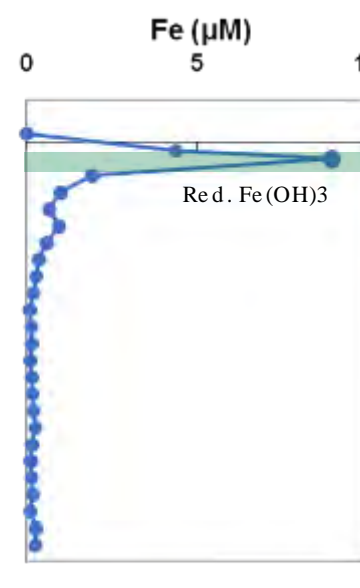
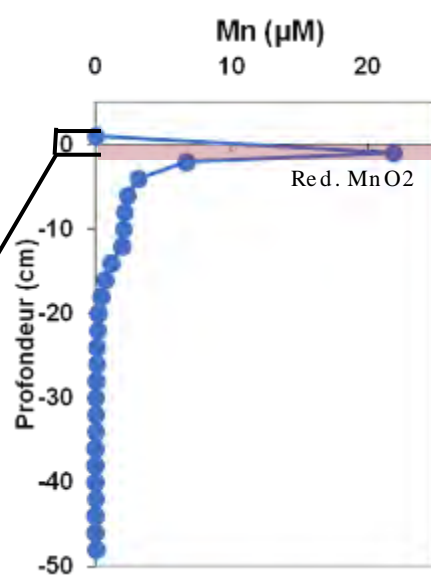
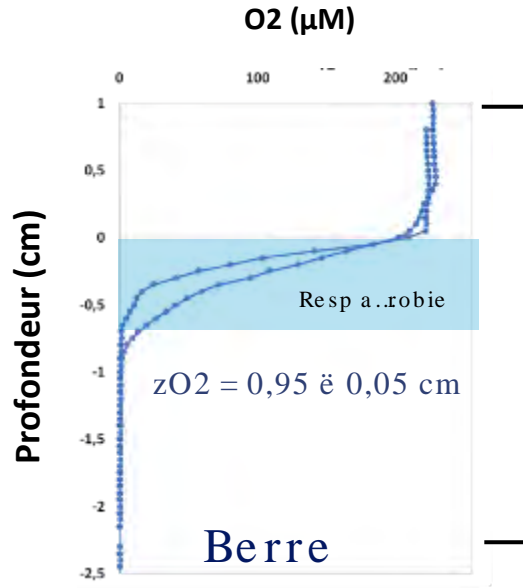
Zonation des grandes réactions biogéochimiques dans le sédiment de surface, identifiées à partir des profils de O₂, Mn, Fe, SO₄/H₂S dans les eaux porales

- différences de compositions géochimiques et de communautés bactériennes
- **MP enfouis dans les sédiments de surface sont exposés à différentes conditions (physico-biogéochimiques)**

RESULTATS

Composition chimique des eaux porales

→ Marqueurs diagénétiques

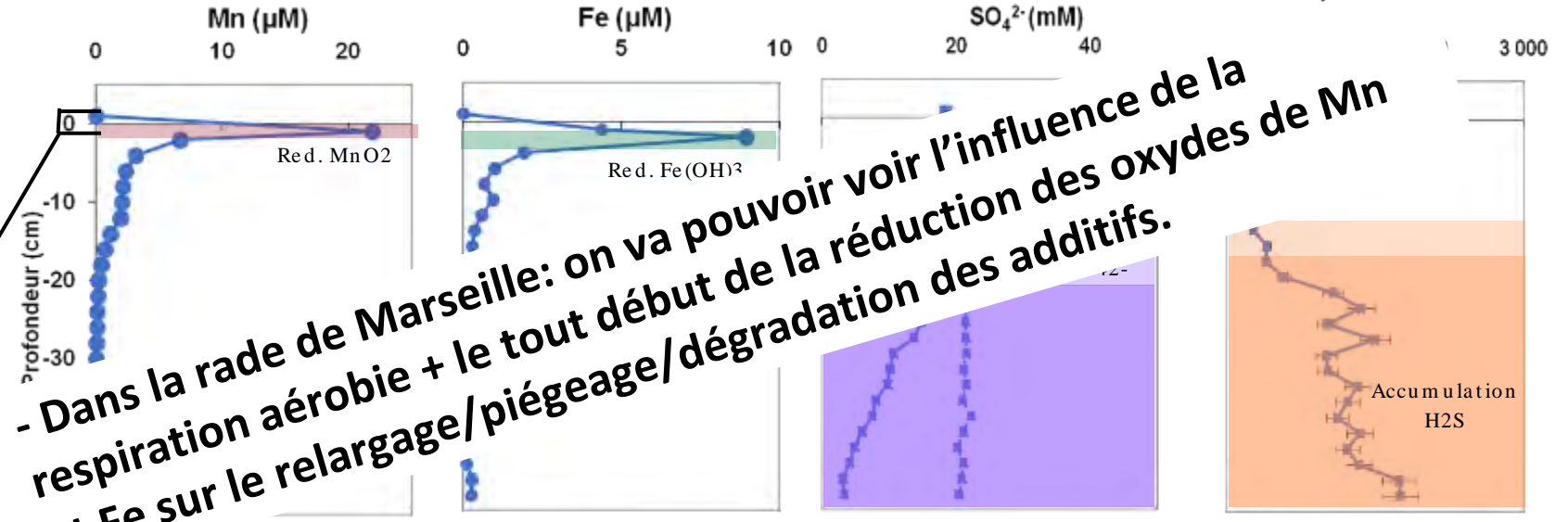
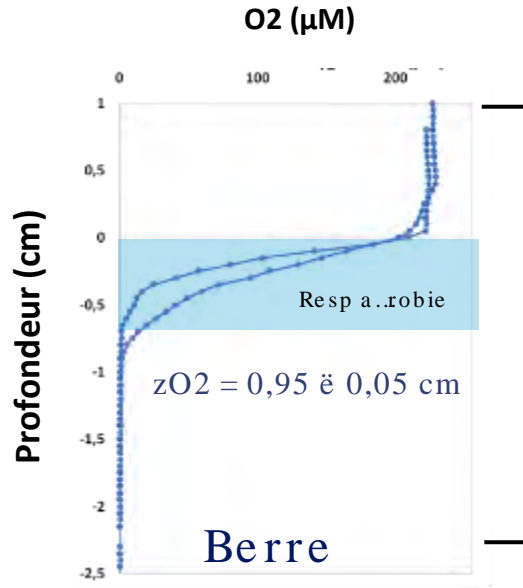


- Dans l'étang de Berre: on va pouvoir voir l'influence de la respiration aérobie, réduction des oxydes de Mn/Fe et des SO₄ + présence de H₂S sur le relargage/piégeage/dégradation des additifs.

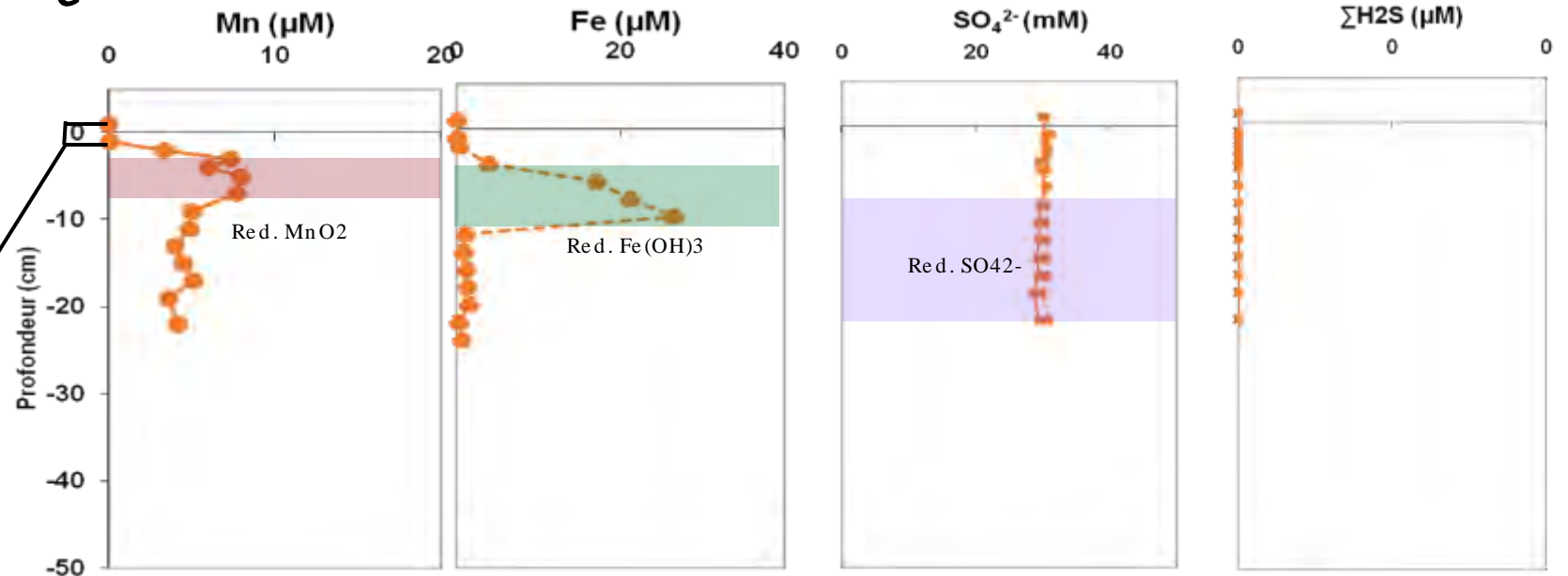
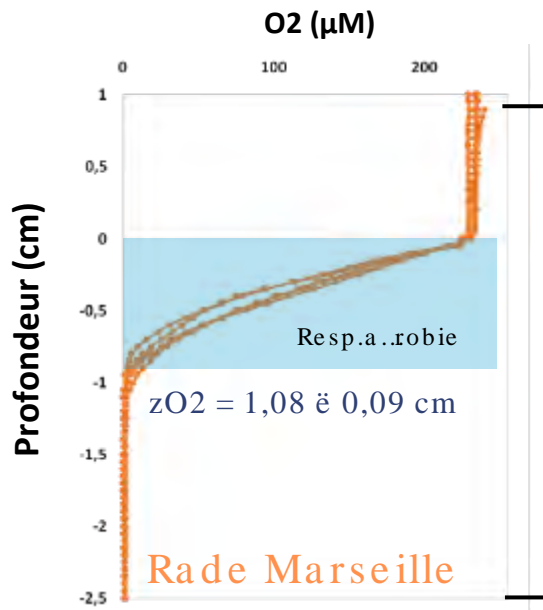
RESULTATS

Composition chimique des eaux porales

→ Marqueurs diagénétiques



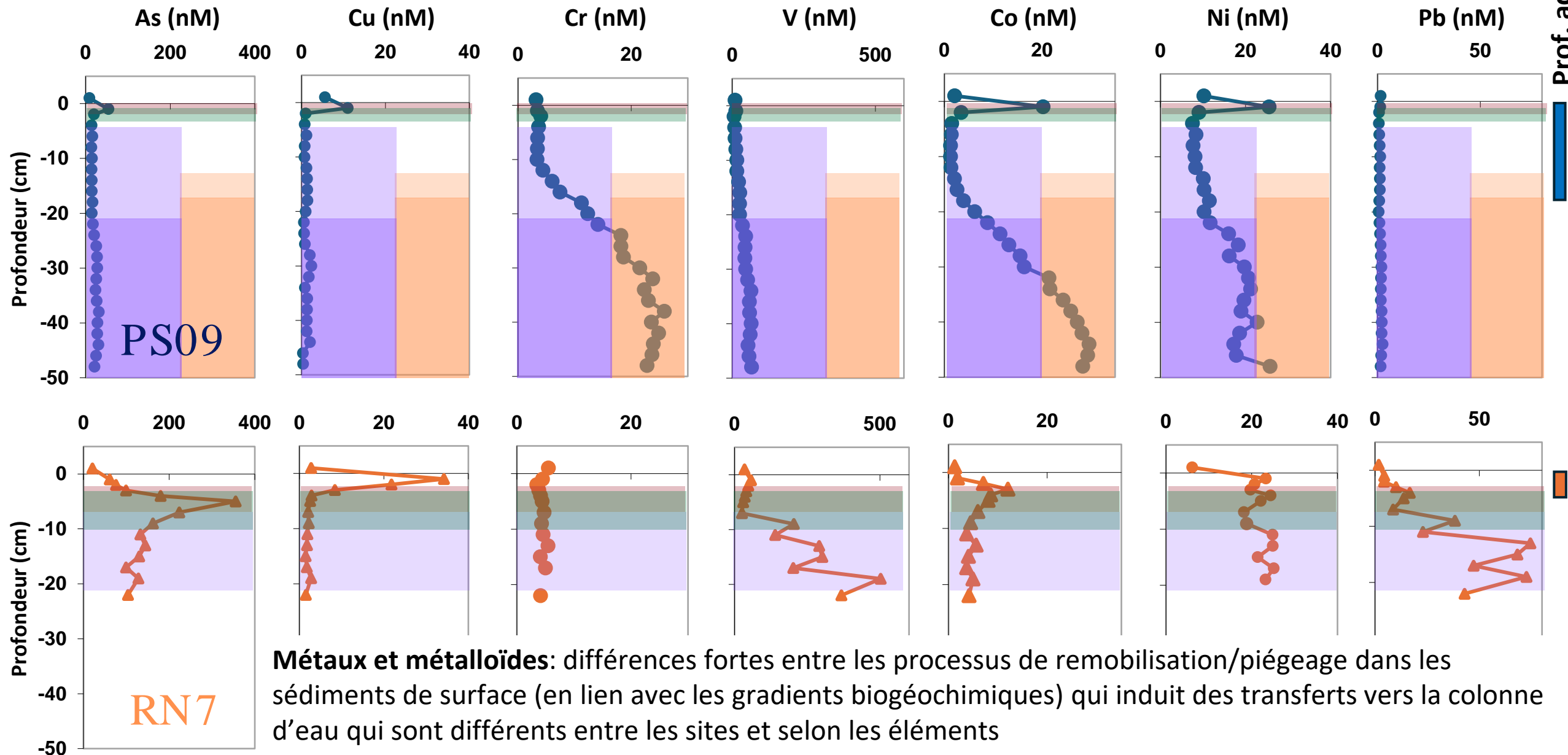
- Dans la rade de Marseille: on va pouvoir voir l'influence de la respiration aérobie + le tout début de la réduction des oxydes de Mn et Fe sur le relargage/piégeage/dégradation des additifs.



RESULTATS

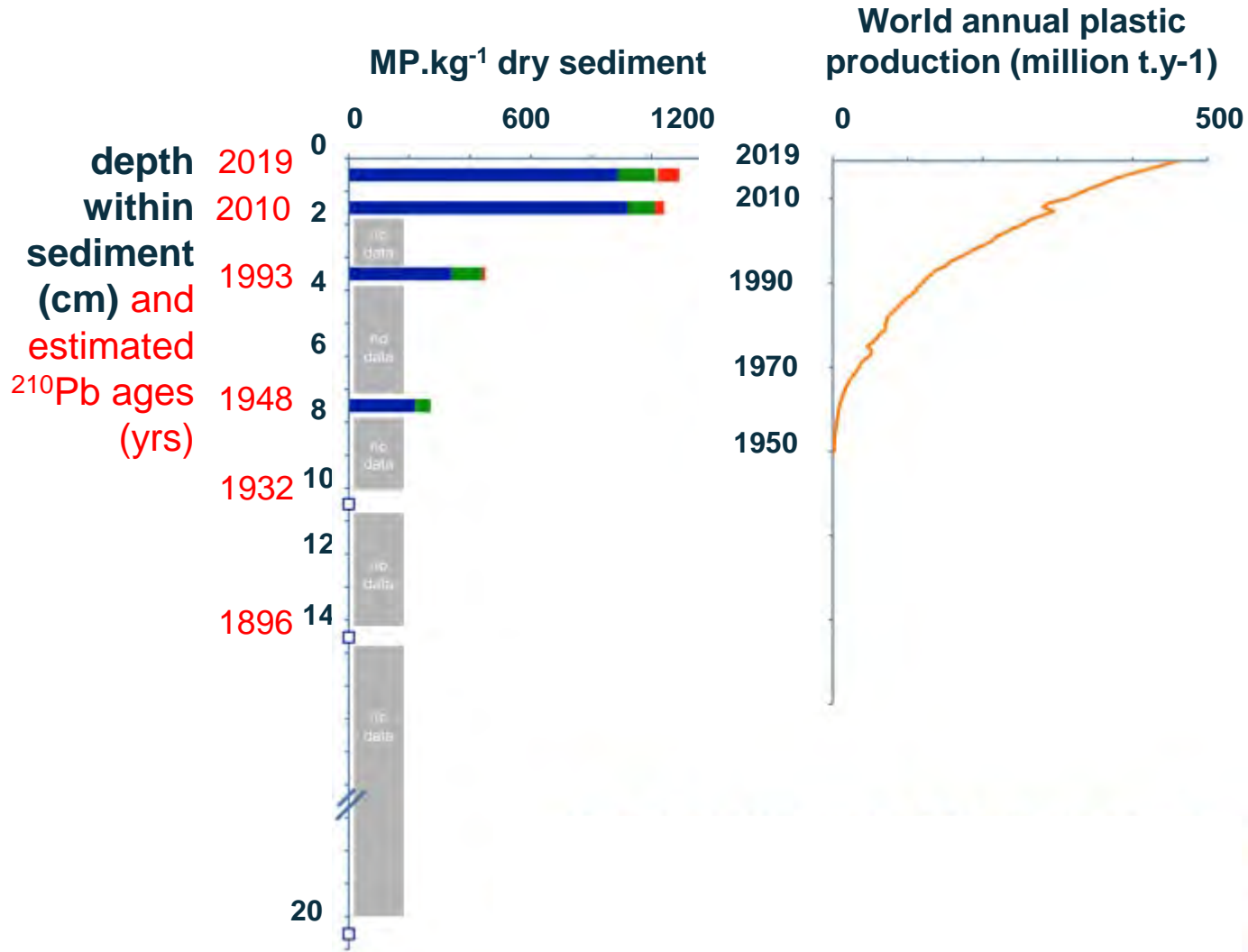
Composition chimique des eaux porales

→ Eléments traces

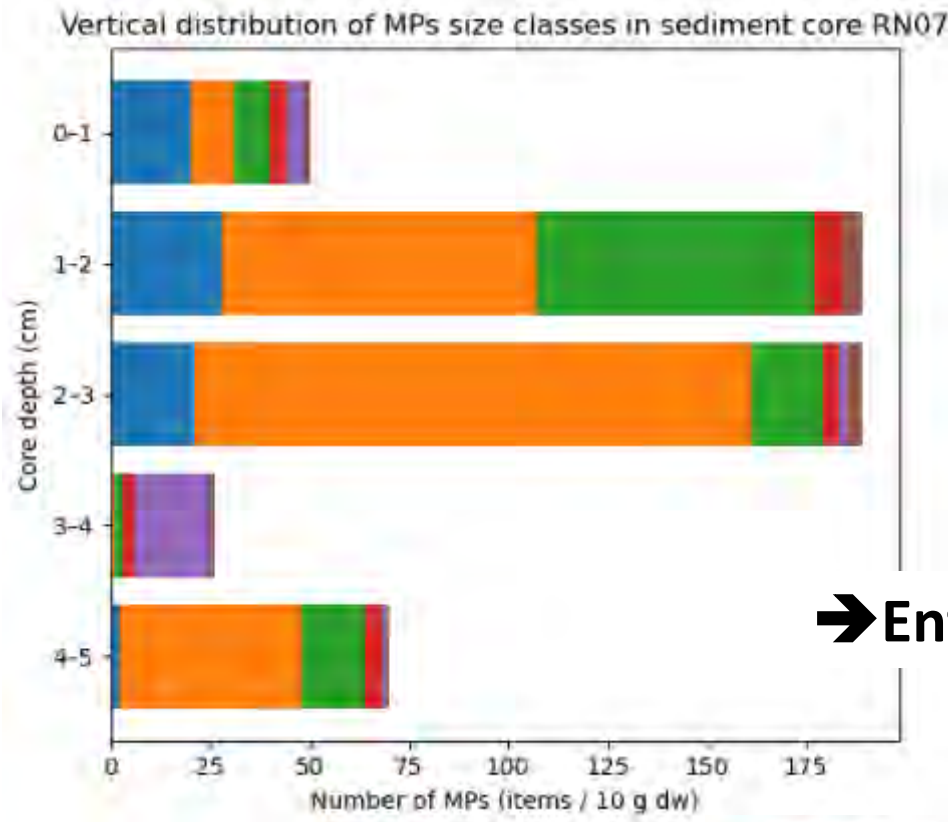
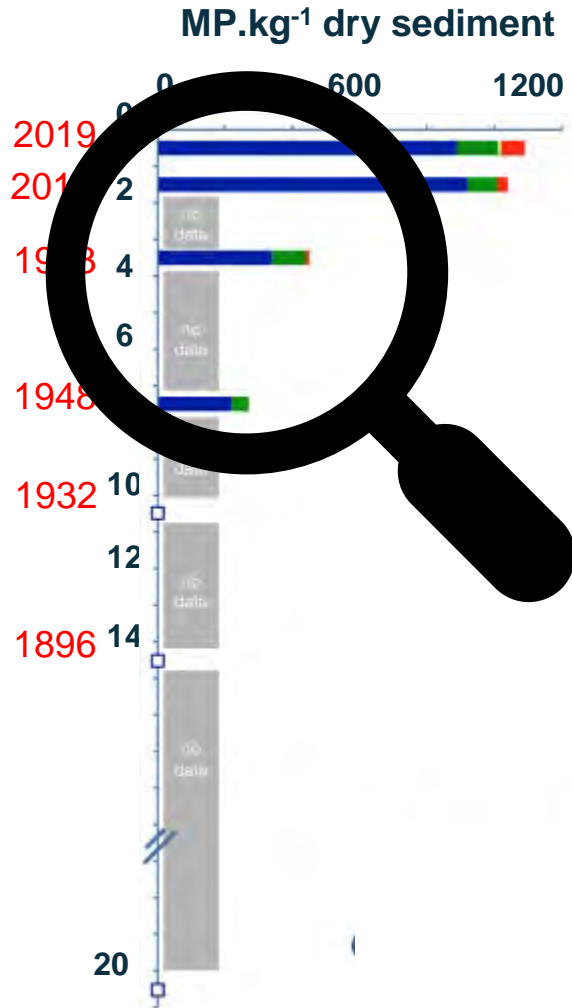


RESULTATS

Enregistrement historique de la contamination en MPs (300 μm - 4 mm)

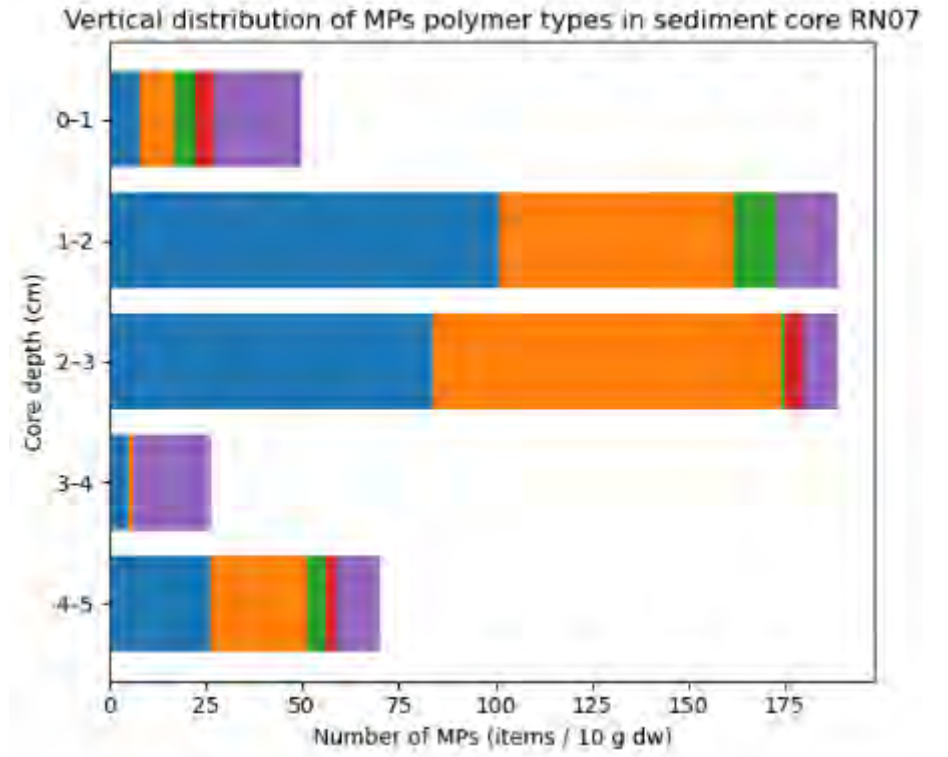
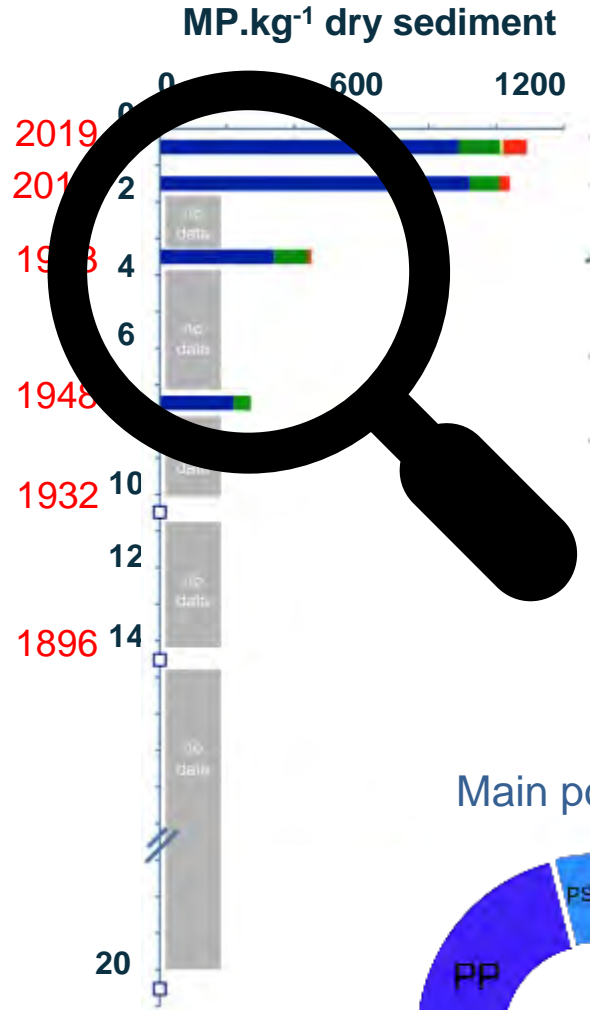


Historical accumulation within sediment **concomitant to global increase of plastic production** since 1950, stable since 2 decades at least

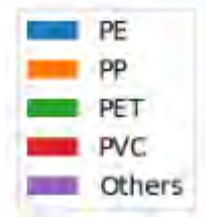
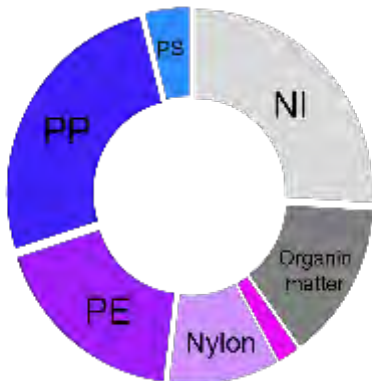


➔ Enfouissement des SMPs

Enregistrement historique de la contamination en MPs (13 μm - 5 mm)



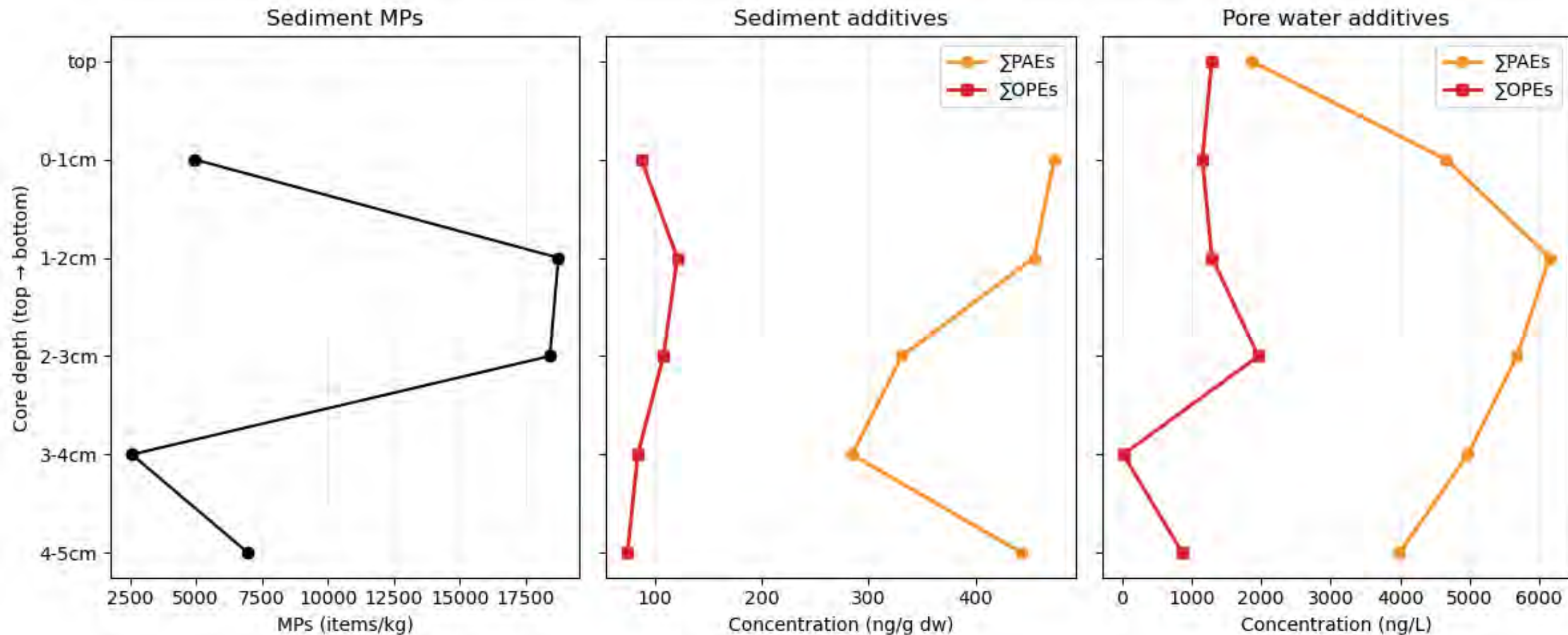
Main polymers ?



➔ Majorité de PE et PP

RESULTATS

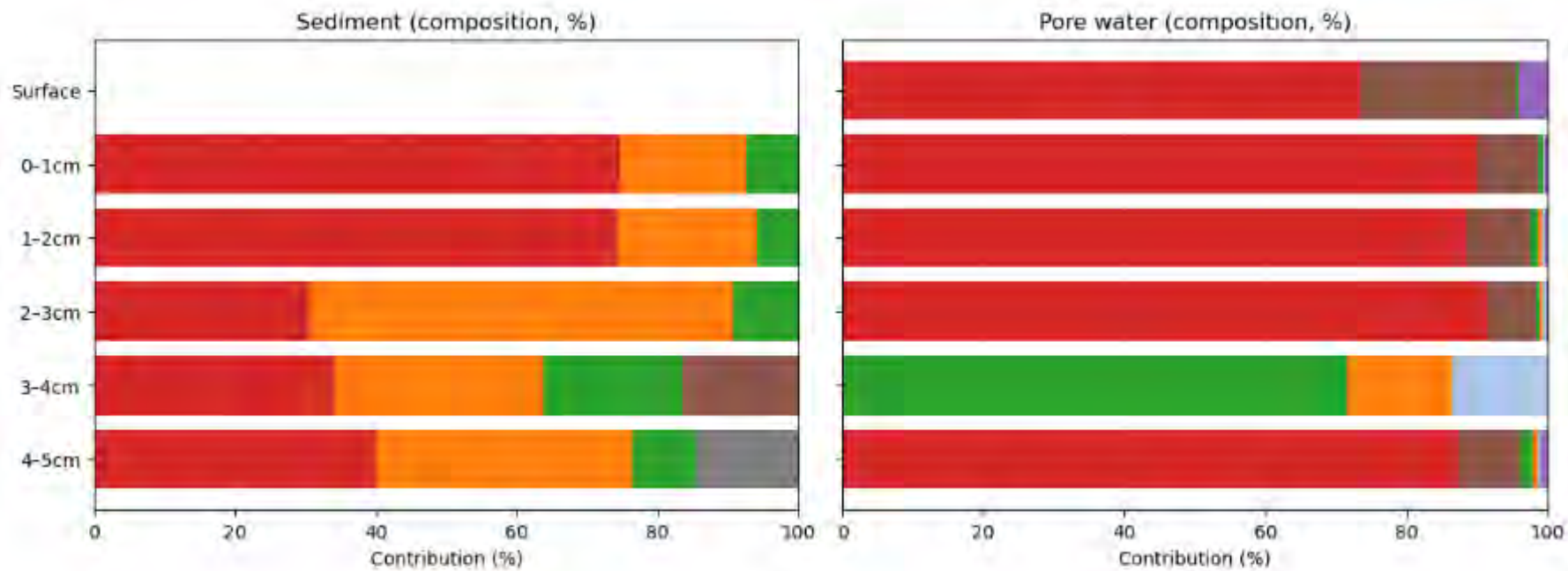
Enregistrement historique de la contamination en MPs vs additifs



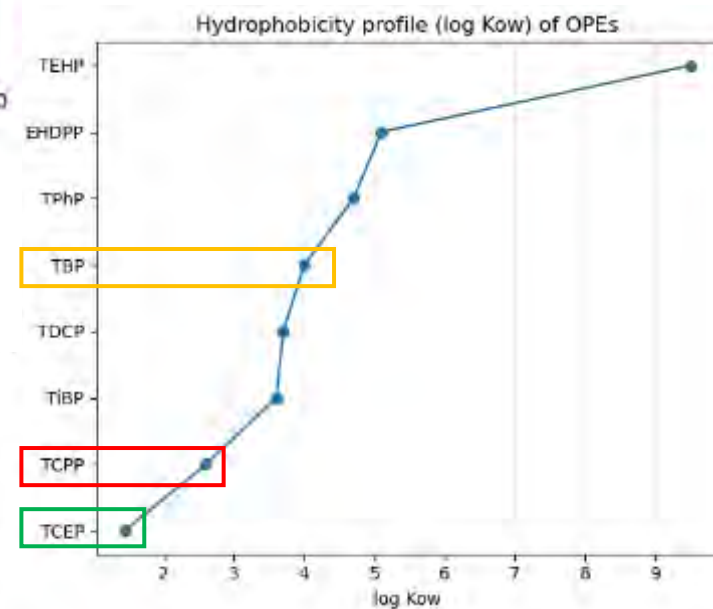
- Niveau PAE > OPE
- Profils MPs et additifs pas forcément en lien
- Lien avec les conditions biogéochimiques ?

RESULTATS

Partition des additifs entre sédiment et eau poral



OPEs	
TCPP	tris (1-chloro-2-propyl) phosphate
TBP	tri isobutyl phosphate
TCEP	Tris (2-chloroethyl) phosphate
TDCP	Tris (1-3 dichloroisopropyl) phosphate
TPhP	Tri phenyl phosphate





RADI

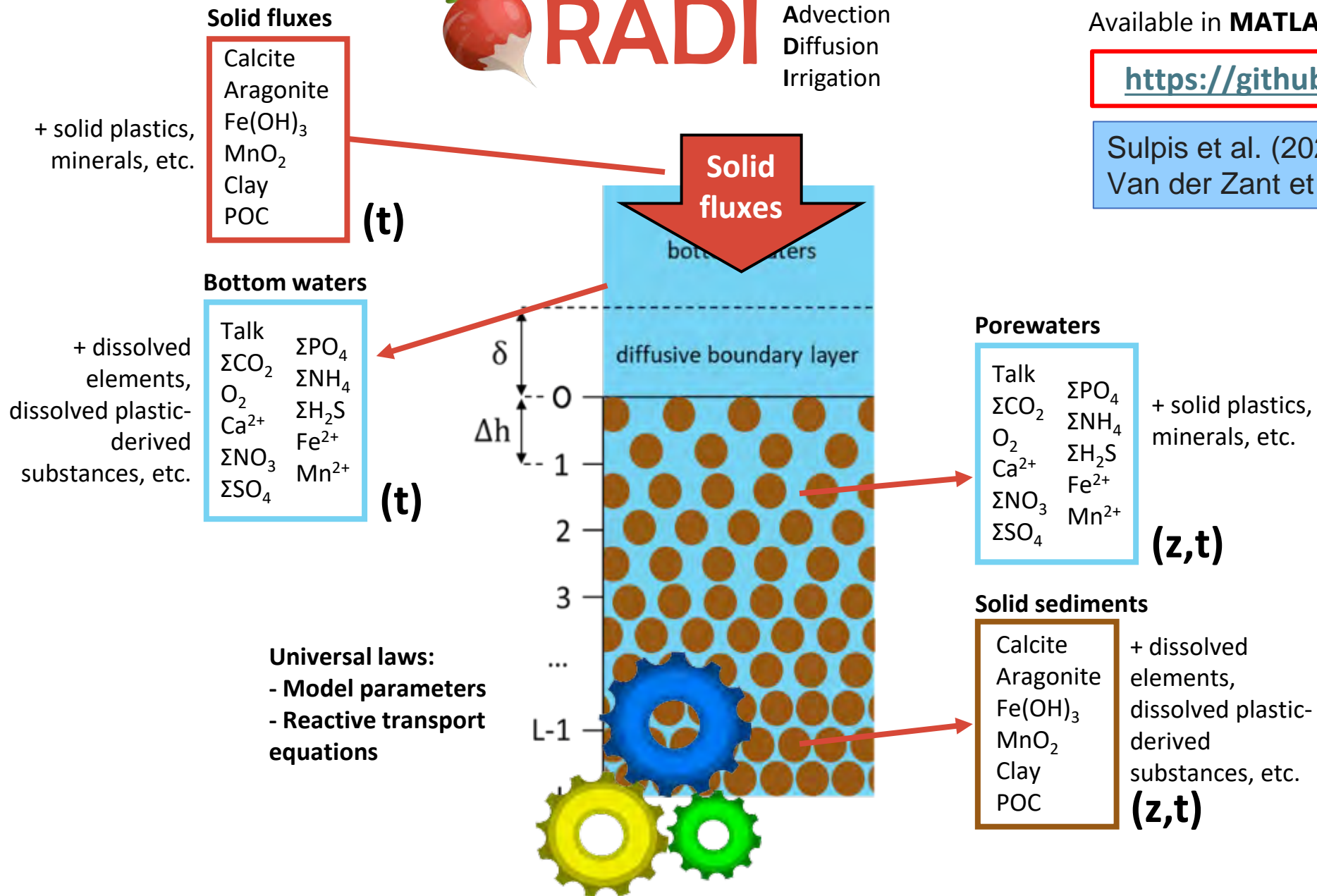
Reactions
Advection
Diffusion
Irrigation

Can be used for all ocean sediment applications, particularly non-steady-state problems

Available in **MATLAB / GNU Octave / Julia:**

<https://github.com/RADI-model>

Sulpis et al. (2022) *GMD*
Van der Zant et al. (2026) *GMD*



PLASTIC-OHM Conclusions et Perspectives

- ❑ Deux contextes environnementaux contrastés avec des points communs dans la qualité du sédiment → Sélection adapté
- ❑ Résultats : datation, paramètres biogéochimiques, contaminants inorganiques, MPs et additifs organiques → Tendances intéressantes
- ❑ Juxtaposition → interdisciplinarité
- ❑ A poursuivre: carotte de Berre, éléments complémentaires (MPs) et modélisation

PLASTIC-OHM Conclusions et Perspectives

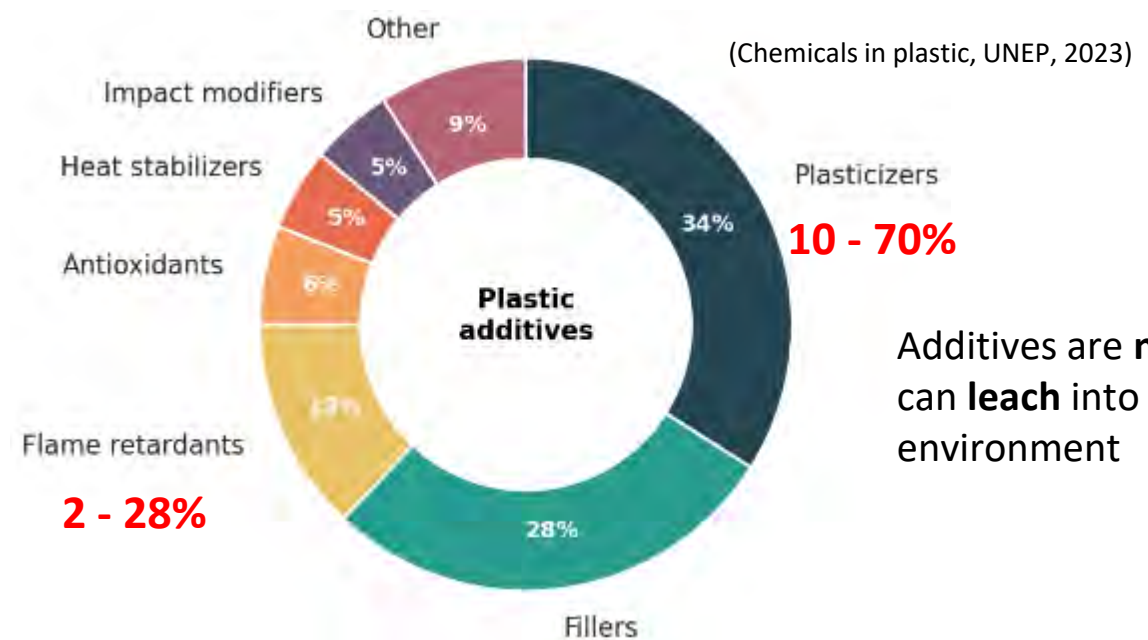
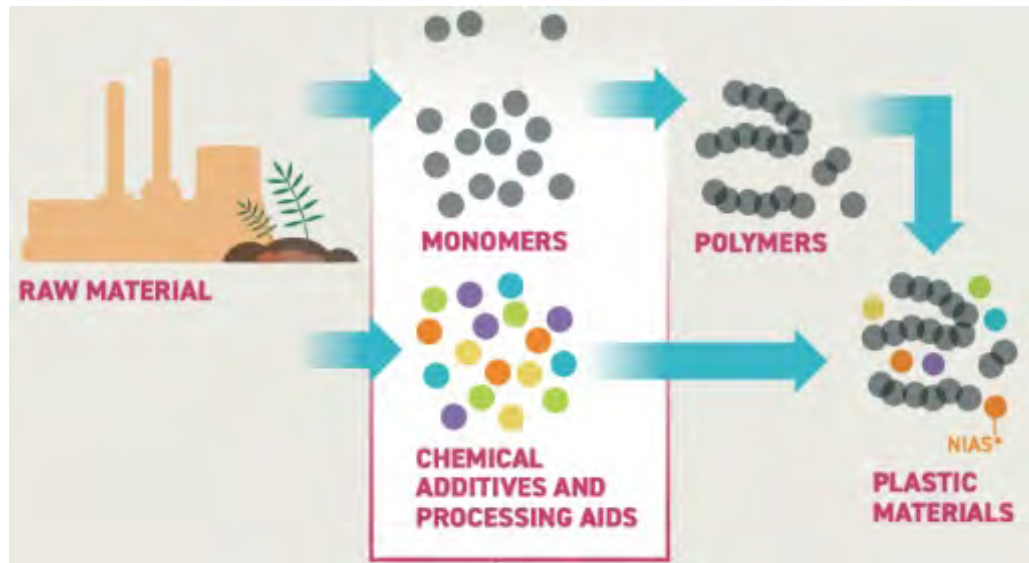
□ Valorisation:

- *Etude spatio-temporelle de la contamination par les MP dans les sédiments de 2 écosystèmes littoraux de Méd. sous différentes influences : Berre vs Mrs avec comparaison LMP/SMP*
- *Impact des MP accumulés dans les sédiments sur le relargage de produits de dégradation/additifs et transfert potentiel vers la colonne d'eau : couplage processus biogéochimiques et concentration dégradation/additifs dans la phase eau porale + particulaire (PS9 + RN7) + évolution future (RADI)*

*Merci à DRIIHM OHM LM
et à vous pour votre attention*

Chemicals in plastics

(Chemicals in plastic, UNEP, 2023)



Key additive functions:

- Plasticizers → flexibility
- Flame retardants → fire safety

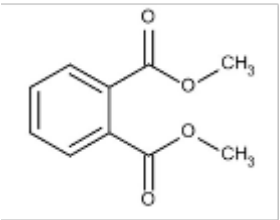
Platicizers: Phthalate esters - PAEs

Application: Plasticizers

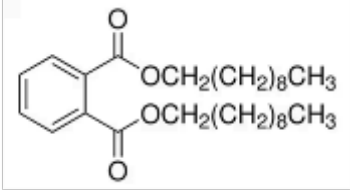
PVC products (90% in West EU), (Bridges et al., 2018)

Production (OECD, 2018)

- 4.6 Mt in 2006,
- 8 Mt in 2011,
- 5.5 Mt in 2018



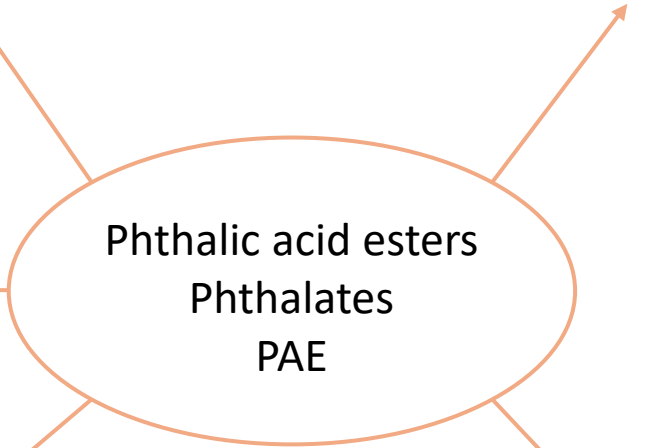
Di-methyl phthalate



Di-decyl phthalate

Log K_{ow}: 1.6 – 9.5

Half-life: day - year



Effects

- Metabolic, endocrine, oxidative stress (Y.M. Lee et al., 2019)
- Neurotoxicity, reproductive (Xu et al., 2025)

Regulations

- The EU banned 6 phthalates in 1999
- The EU and the US implemented restrictions on specific phthalates since 2007
- EFSA established the tolerable daily intake

Flame retardant and plasticizers: Organophosphate esters - OPEs

Application

- Flame retardants
- Plasticizers

Production

- 0.1 Mt in 1992 to 0.341 Mt tons in 2007 (Greaves & Letcher, 2017)
- Growth rate 8% (L. Ye et al., 2023)

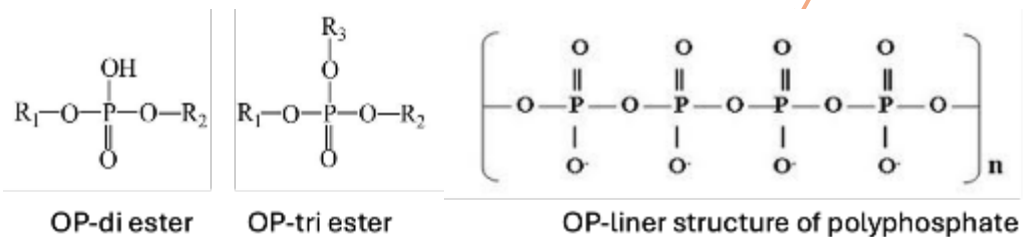
Effects

- Altered reproductive
- Some compounds of concern (e.g., TCEP is carcinogen 2 and hazardous 1B), (SCHER, 2012)

Organophosphate Esters - OPEs

Regulations

- Restricted for some OPEs under REACH and the Toy Safety Directive



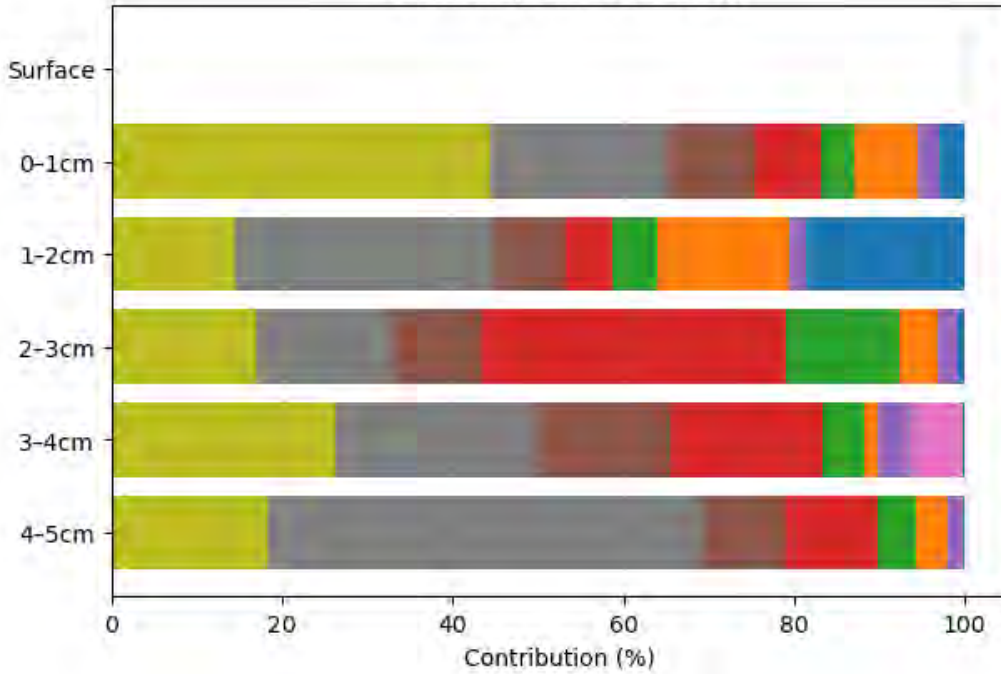
Log K_{ow}: 1.5 – 9.5

Half-life: day - year

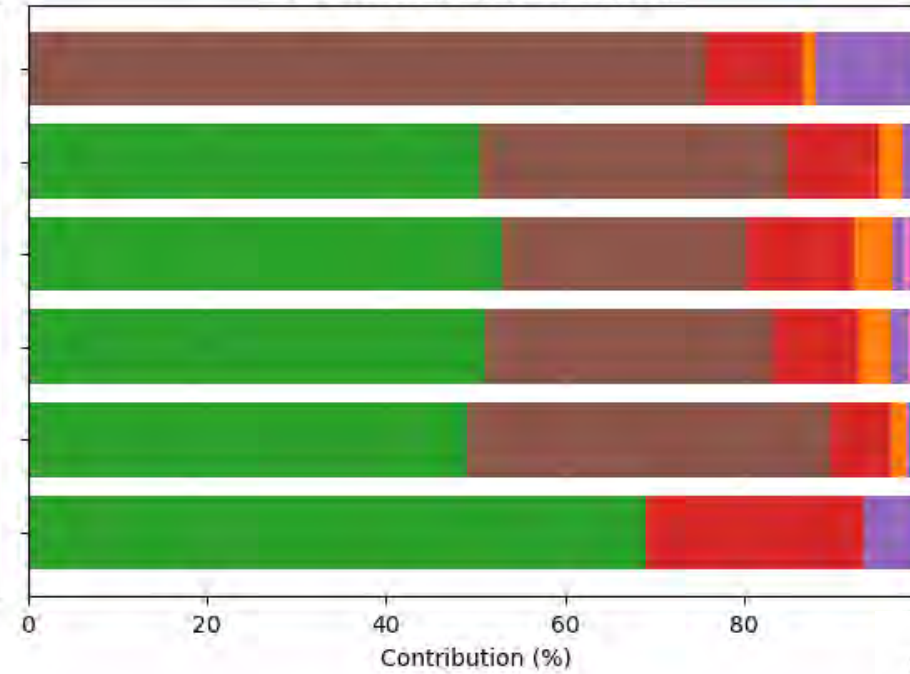
Acronym	Full name	Mass (g.mol ⁻¹)	Molecular formula	Boiling point	Log K _{ow} (25°C) (Cousins et al., 2003)
DMP	bis methyl phthalate	194.2	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	283 °C	1.61
DEP	bis ethyl phthalate	222.2	C ₁₂ H ₁₂ O ₄	295 °C	2.54
DiBP	di isobutyl phthalate	278.3	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	320 °C	4.27
DBP	bis butyl phthalate	278.3	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	340 °C	4.27
DMEP	bis methoxyethyl phthalate	282.3	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	340 °C	-
DnHP	di n-hexyl phthalate	334.5	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	333 °C	6.00
BBP	benzylbutyl phthalate	312.3	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	250 °C	4.70
DEHP	bis 2ethylhexyl phthalate	390.6	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	384°C	7.73
DnOP	bis n-octyl phthalate	390.6	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	380 °C	7.73
DnDP	bis decyl phthalate	446.6	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	261°C (@ 5 mm Hg)	9.46
DiNP	diiso nonyl phthalate	418.6	C ₂₆ H ₄₂ O ₄		8.60
DiDP	diiso decyl phthalate	446.6	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	250-267 °C (@ 7 hPa)	9.46
TPrP	tri n-propyl phosphate	224.23	C ₉ H ₂₁ O ₄ P	120-122 °C (@ 10mm Hg)	2.67
TiBP	tri isobutyl phosphate	266.31	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	205°C	3.6
TCPP	tris (1-chloro-2-propyl) phosphate	327.57	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	270°C	2.59
TBP	tri isobutyl phosphate	266.3	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	261±8°C	3.6
TCEP	Tris (2-chloroethyl) phosphate	283.9	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	330°C	1.44
TDCP	Tris (1-3 dichloroisopropyl) phosphate	427.9	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	457±40°C	3.8
TPhP	Tri phenyl phosphate	326.1	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	220 °C (@ 5 hPa)	3.72
EHDPP	2-Ethylhexyl diphenyl phosphate	362.2	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	375°C	5.37
TEHP	Tris (2-ethylhexyl) phosphate	434.3	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	210 °C (@ 5 hPa)	9.49

RN07 - Comparison of PAEs between sediment and pore water

Sediment (composition, %)

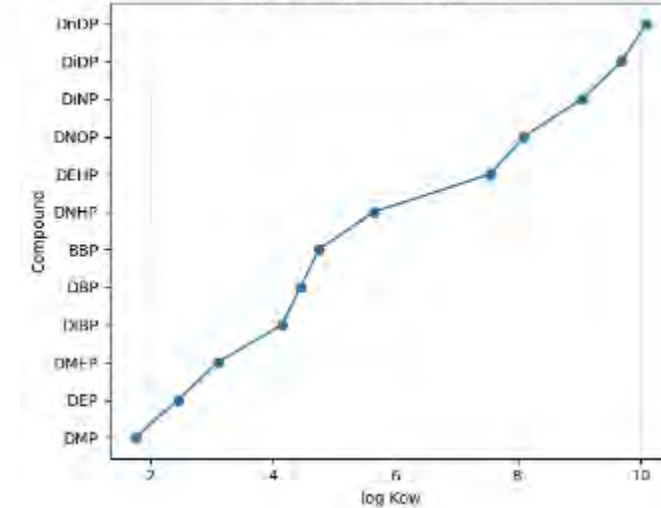


Pore water (composition, %)



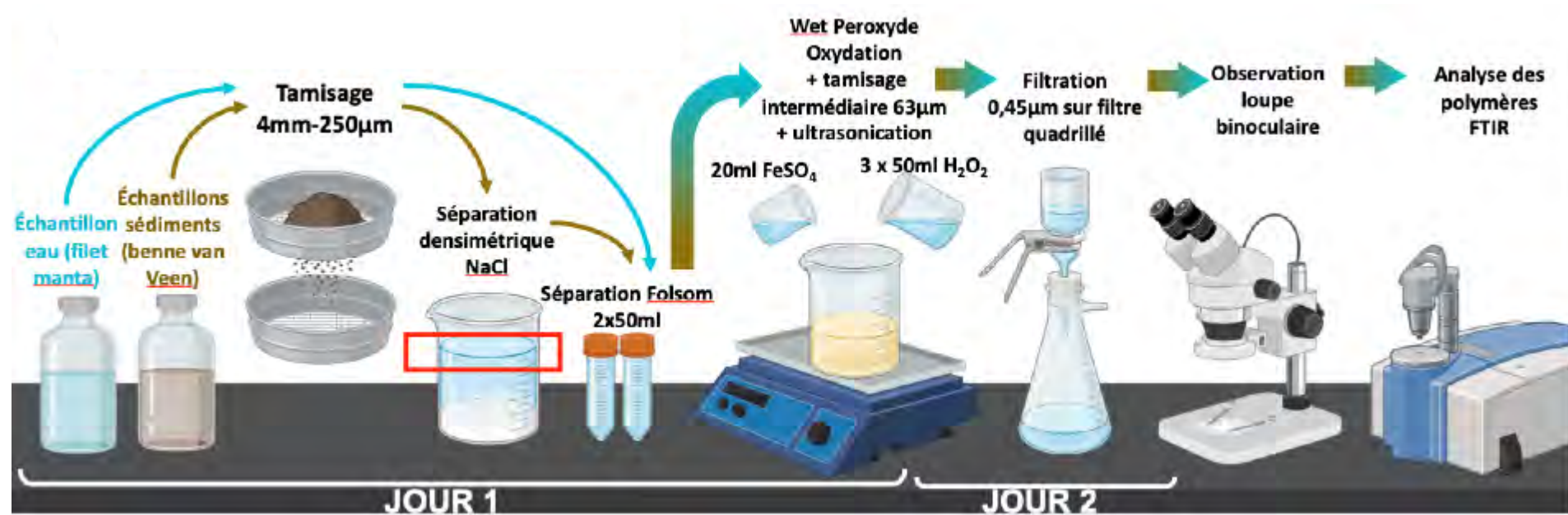
DMP	bis methyl phthalate
DEP	bis ethyl phthalate
DiBP	di isobutyl phthalate
DBP	bis butyl phthalate
DEHP	bis 2ethylhexyl phthalate
DiNP	diiso nonyl phthalate
DiDP	diiso decyl phthalate

Hydrophobicity profile (log Kow) of PAEs





Cartographie de la contamination dans les sédiments de surface

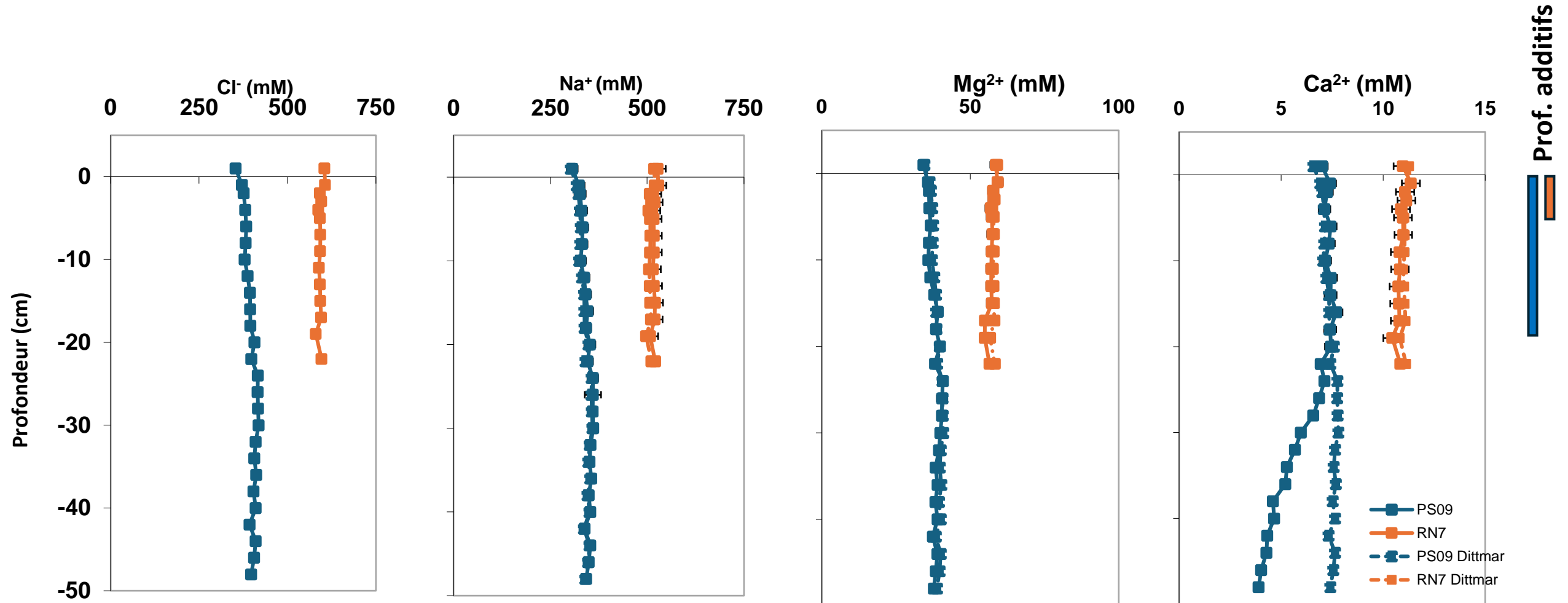


(Alcaïno, A. et al, 2023)

RESULTATS

Composition chimique des eaux porales

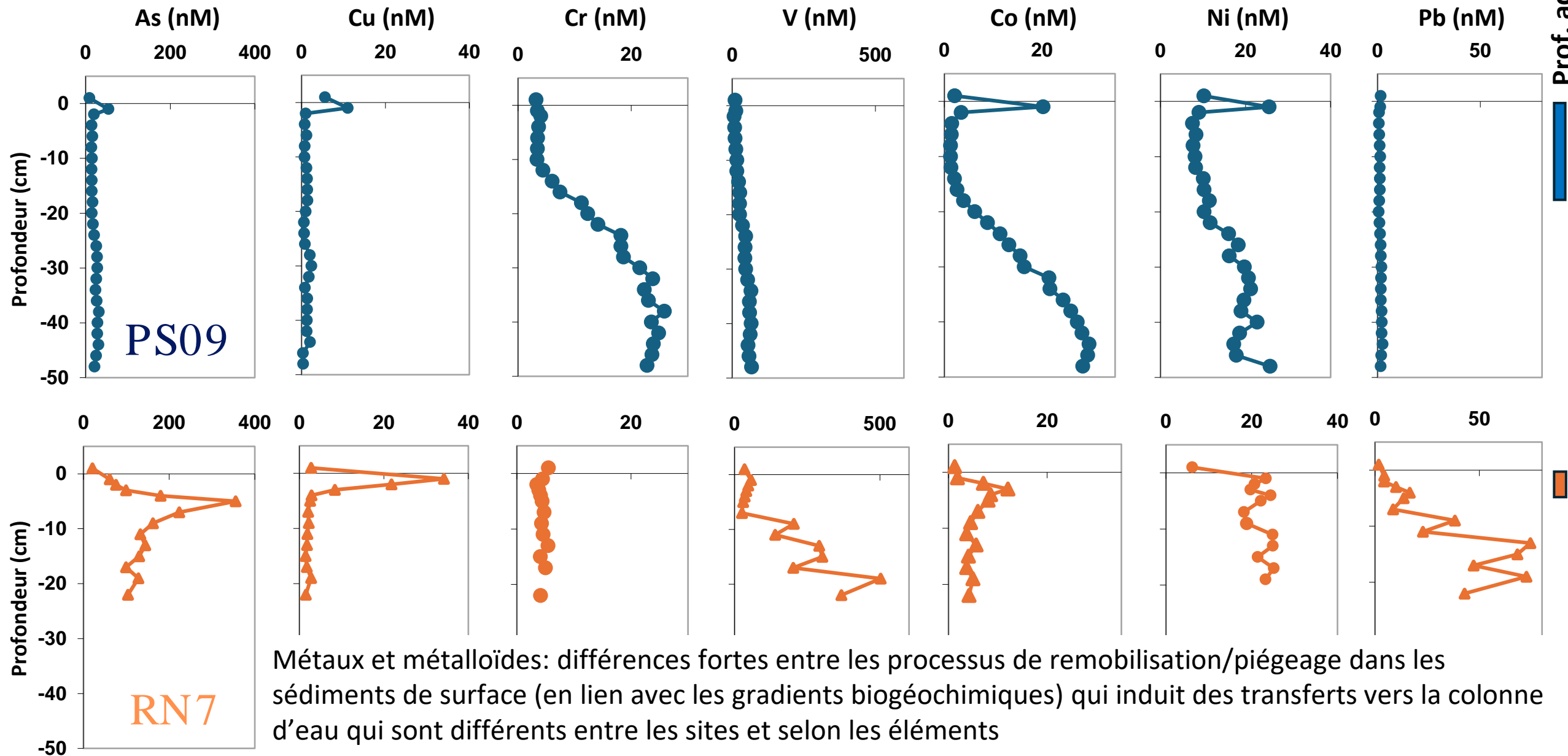
→ Ions majeurs



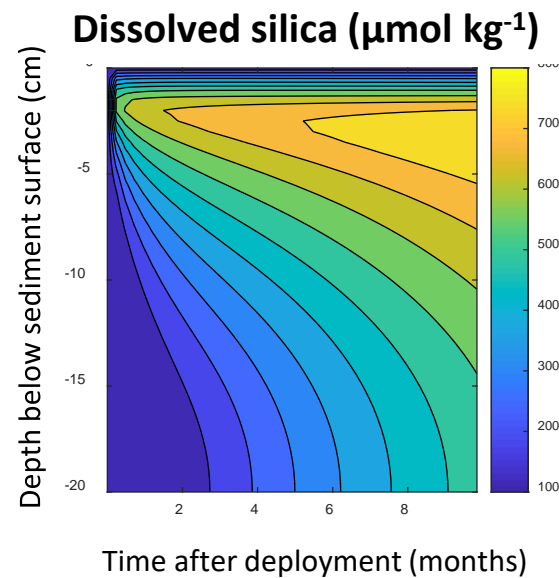
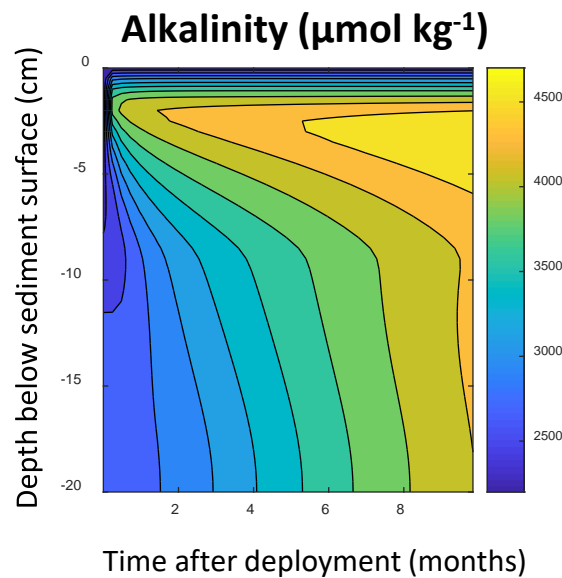
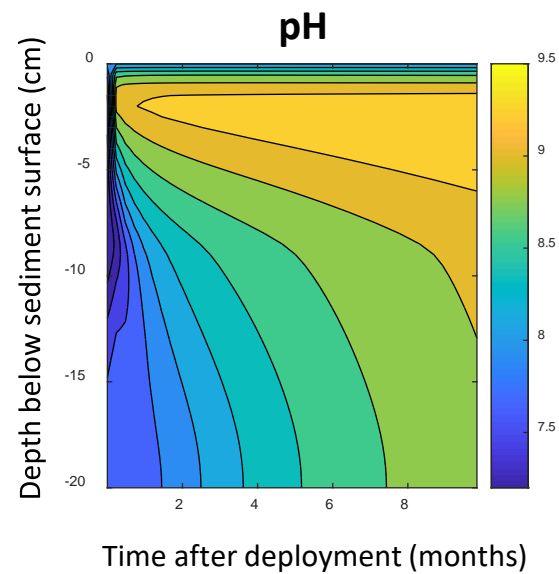
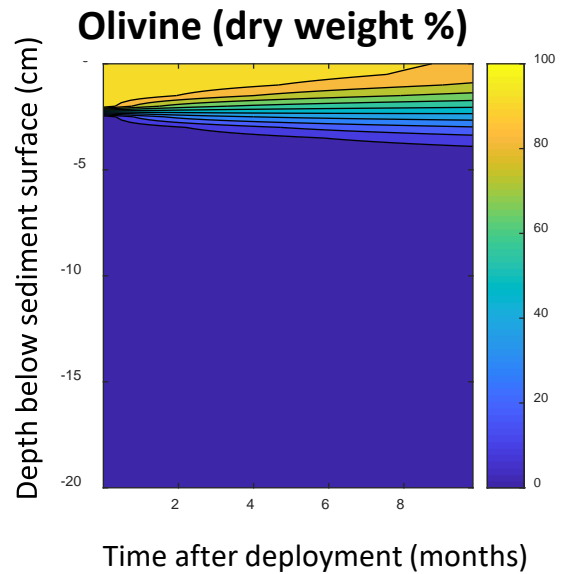
RESULTATS

Composition chimique des eaux porales

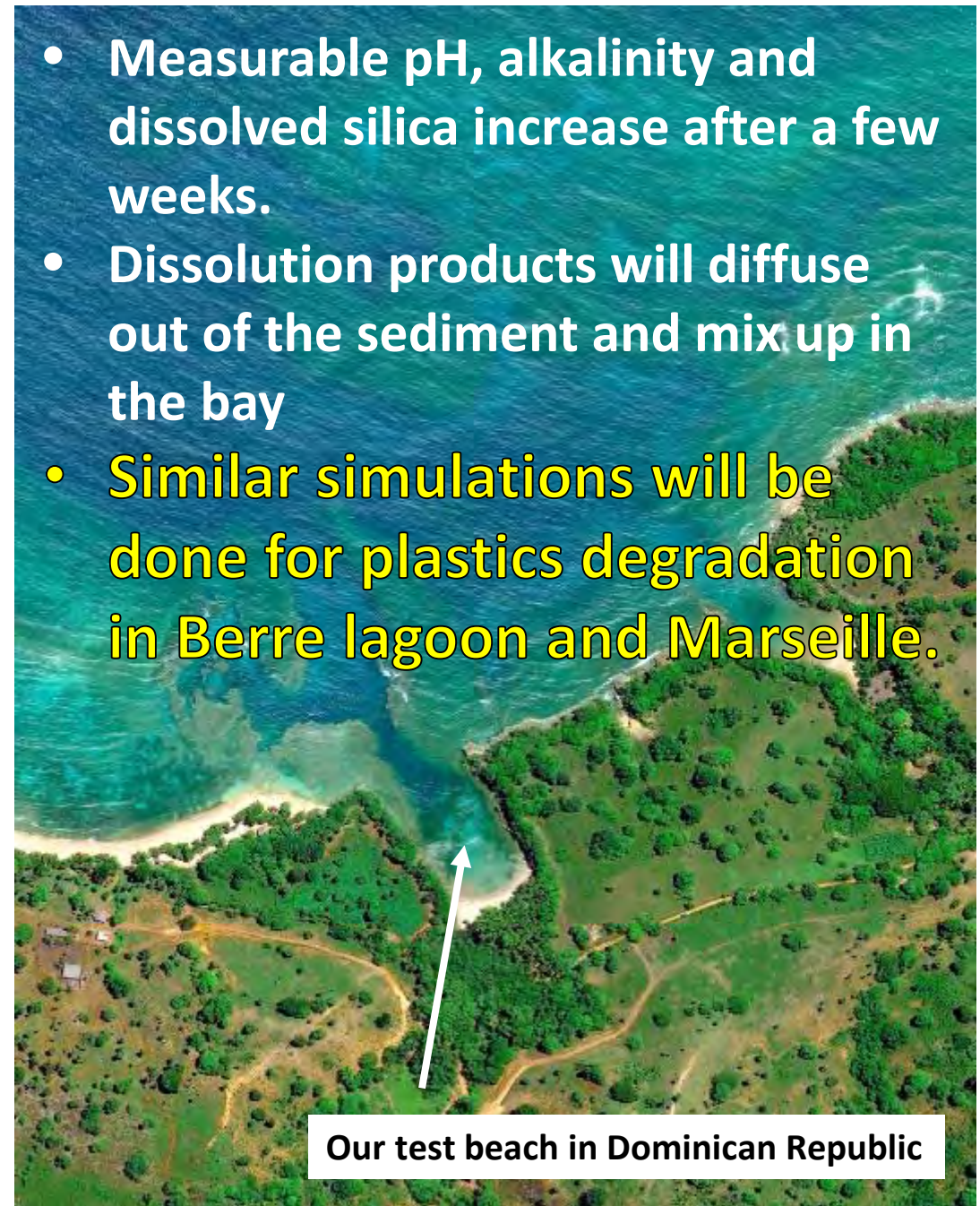
→ Eléments traces



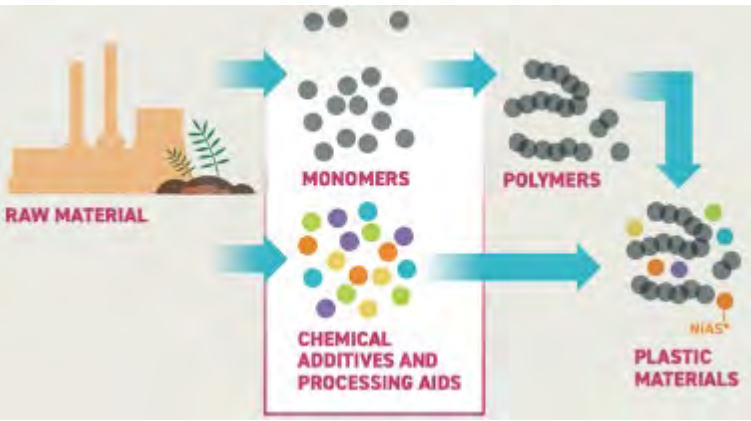
Simulation of the effects of spreading a 2 cm-thick layer of pure olivine sand on a beach sediment.



- Measurable pH, alkalinity and dissolved silica increase after a few weeks.
- Dissolution products will diffuse out of the sediment and mix up in the bay
- **Similar simulations will be done for plastics degradation in Berre lagoon and Marseille.**



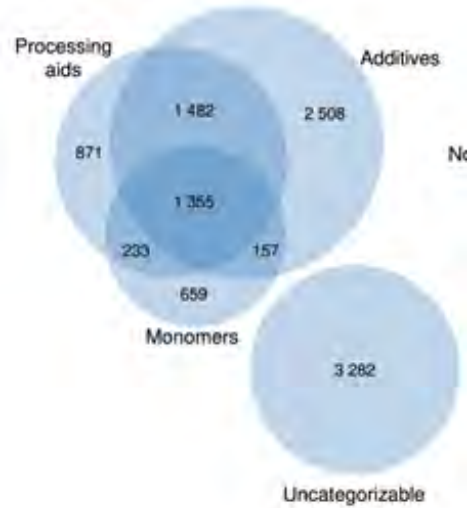
Problématique générale et questionnements scientifiques



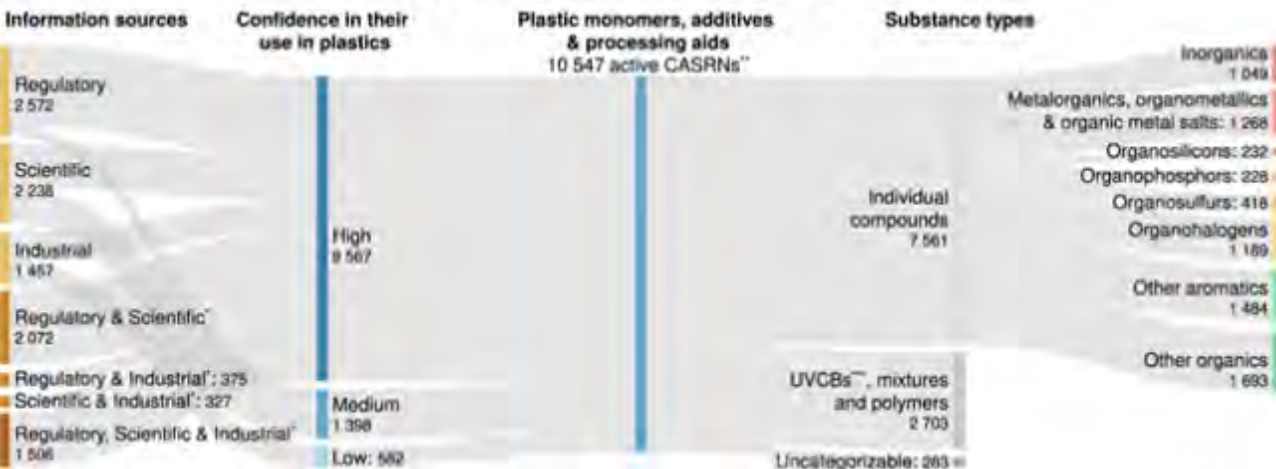
(Chemicals in plastic, UNEP, 2023)

C – Function category

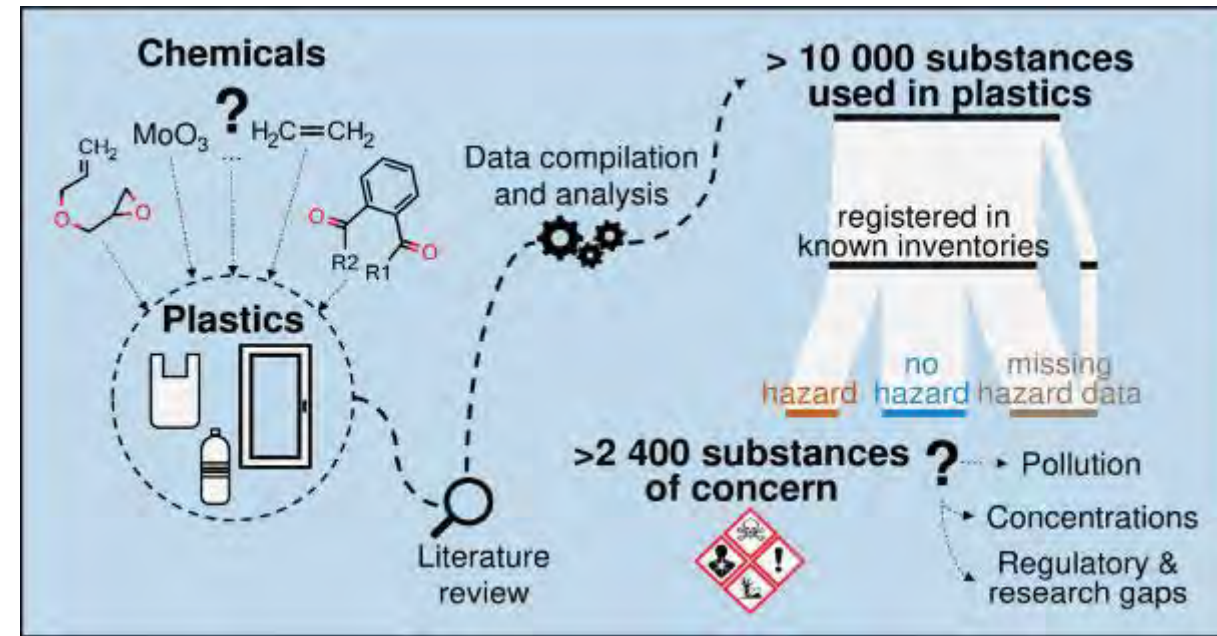
number of the substances that fall under individual function categories



A – Overview over substances



* Substances are found in sources of all mentioned types
 ** These active CASRN are associated with 24,901 deleted CASRN and 22 alternate CASRN
 *** Substances of unknown or variable composition, complex reaction products, or biological materials



\Gspn Xjft johf s f ulbrã3132^

Constat 3:

**Microplastiques :
une pollution physique ET chimique**