

Centre Eau Terre Environnement

**TOXICITÉ DES OXO PLASTIQUES (TOXOP) : DÉBRIS DE PAILLIS
PLASTIQUES AGRICOLES EN COURS D'EAU, CHIMIE DES
LIXIVIATS ET TOXICITÉ COMPARÉE DES PAILLIS
OXODÉGRADABLES ET BIODÉGRADABLES**

Par

Marie-Eve Blanchette

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de

Maitre ès Sciences (M.Sc.)

en sciences de l'eau (bidipl. INRS-Univ. Bordeaux, cheminement écotoxicologie aquatique)

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Patrice Gonzalez Université de Bordeaux
Examineur externe	Olivier Morissette Université du Québec à Chicoutimi
Directrice de recherche	Isabelle Lavoie INRS centre ETE
Directeur de recherche	Jérôme Cachot Université de Bordeaux
Codirecteur de recherche	Julien Gigault Université Laval

REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à remercier ma directrice de recherche, Prof Isabelle Lavoie, mon co-directeur, Julien Gigault qui m'a accueilli dans son laboratoire pour les analyses en Pyro-GC/MS et Jérôme Cachot, ainsi que tous mes encadrants de la France, Christelle Clerandean, Agnès Feurtet-Mazel et Alexia Legeay. Merci à Isabelle de m'avoir offert l'opportunité de travailler avec elle depuis plusieurs années et m'a permis de développer cette passion pour les plastiques. Isabelle est une mentore incroyable et je m'estime chanceuse d'avoir pu apprendre à ses côtés. Merci à Manuel Peraud pour son aide et son accompagnement pour plusieurs manipulations en laboratoire, mais aussi pour la logistique du projet. Merci également à Adèle Luthi-Maire et Huiwen Cai pour le bon fonctionnement des manipulations en laboratoire et pour leur aide. Merci à Mickael Dard pour avoir complété les données de bioessais.

Merci à Maxime Boivin et Olivier Morissette d'avoir aidé à planifier les campagnes d'échantillonnage au Lac-Saint-Jean et à tous ceux qui m'ont aidé à échantillonner : Isabelle, Maxime, Olivier et André.

J'aimerais aussi remercier toute mon équipe à l'INRS, celle de Julien Gigault à l'université Laval et celle du laboratoire EPOC à Bordeaux pour leur accueil chaleureux et leur aide précieuse.

Je tiens aussi à souligner la contribution du CRSNG, du FRQNT et d'EcotoQ pour le financement du projet. Le CRSNG et le FRQNT m'ont octroyé leurs bourses d'études supérieures. Finalement, merci à ma famille et mes amis qui ont été présents à toutes les étapes de ma maîtrise.

RÉSUMÉ

Les paillis agricoles oxodégradables sont fragilisés par les rayons UV et la chaleur, se fragmentent et sont incorporés au sol. Ces fragments sont aussi transportés vers les milieux aquatiques, contribuant à la contamination en micro et nano plastiques (MP/NP). La dégradation de ces plastiques libère des additifs et des produits de décomposition, posant un risque pour les écosystèmes. Les objectifs de cette maîtrise étaient (1) de quantifier les paillis oxodégradables présents dans des échantillons d'eau de cours d'eau agricoles (MP et NP) et (2) de déterminer la composition des lixiviats provenant de différents paillis oxodégradables et biodégradables et (3) d'évaluer la toxicité des paillis de plastiques oxodégradables à l'aide de différents bioessais, sur bactérie (Microtox®), microalgues, microcrustacés et embryons de poissons et ensuite de la comparer à celle de paillis biodégradables ou compostables. Les cours d'eau à proximité des champs contiennent effectivement des paillis de plastique. Les lixiviats de paillis oxodégradables contiennent des métaux à des niveaux toxiques (Zn=82,49, Co=12,36, Cu=1,89 en µg/L) pour certaines espèces. Des composés organiques potentiellement toxiques (phtalates) ont été détectés, soulignant les risques liés à la dégradation de ces plastiques. De la toxicité a été observée lors des bioessais, principalement à la suite d'une exposition au lixiviat d'un oxoplastique de couleur bleue.

Mots-clés :

Paillis oxodégradables, Paillis biodégradables, Agriculture, Microplastiques (MP), Contamination environnementale, Lixiviats, Toxicité, Milieu aquatique, Bioessai

ABSTRACT

Oxodegradable agricultural mulches are weakened by UV radiation and heat, fragmenting and becoming incorporated into the soil. These fragments are also transported to aquatic environments, contributing to micro- and nanoplastic (MP/NP) pollution. The degradation of these plastics releases additives and decomposition products, posing a risk to ecosystems. The objectives of this master's project were (1) to quantify the presence of oxodegradable mulch fragments (MP and NP) in water samples from agricultural streams, (2) to determine the composition of leachates from different oxodegradable and biodegradable mulches, and (3) to evaluate the toxicity of oxodegradable plastic mulches using various bioassays on bacteria (Microtox®), microalgae, microcrustaceans, and fish embryos, and to compare the results with those of biodegradable or compostable mulches. Streams located near agricultural fields were found to contain mulch plastic particles. Leachates from oxodegradable mulches contained metals at toxic levels (Zn = 82.49, Co = 12.36, Cu = 1.89 µg/L) for certain species. Potentially toxic organic compounds (phthalates) were detected, highlighting the risks associated with the degradation of these plastics. Toxicity was observed in the bioassays, mainly following exposure to the leachate from a blue oxodegradable plastic mulch.

Keywords:

Oxodegradable mulches, Biodegradable mulches, Agriculture, Microplastics (MP), Environmental contamination, Leachates, Toxicity, Aquatic environment, Bioassay

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES ÉQUATIONS	XV
1 INTRODUCTION.....	1
2 OBJECTIFS ET HYPOTHESES	3
3 LITTÉRATURE	5
3.1 UTILISATION DES PAILLIS PLASTIQUES EN AGRICULTURE	5
3.2 COMPOSITION DES PAILLIS DE PLASTIQUE.....	5
3.3 ALTERNATIVES AU PAILLIS DE PLASTIQUES CONVENTIONNELS	7
3.4 MIGRATION DES FRAGMENTS DE PAILLIS.....	9
3.5 QUANTIFICATION DES MICROPLASTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT : MILIEUX AQUATIQUES.....	11
3.6 IMPACT DES PAILLIS DE PLASTIQUE SUR LES COURS D'EAU AGRICOLES	11
3.7 BIOESSAIS.....	13
4 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	17
4.1 ZONES D'ETUDE ET PRELEVEMENT D'ECHANTILLONS	17
4.2 ÉCHANTILLONS POUR LIXIVIATION	20
4.3 ULTRAFILTRATION.....	21
4.4 DETECTION ET QUANTIFICATION DES POLYMERES PLASTIQUES DANS L'EAU DE RIVIERE PAR PYROLYSE-CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMETRIE DE MASSE EN TANDEM (PY-GC-MS/MS)	23
4.5 DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES LIXIVIATS DE PAILLIS DE PLASTIQUE.....	24
4.6 TEST SUR BACTERIES <i>A. FISCHERI</i>	27
4.7 TEST SUR MICROALGUES <i>S. CAPRICORNUM</i>	27
4.8 TEST SUR MICROCRUSTACES <i>D. MAGNA</i>	30
4.9 TEST SUR EMBRYONS DE <i>DANIO RERIO</i>	31
4.10 TESTS STATISTIQUES	31
5 RÉSULTATS.....	33
5.1 PRESENCE DE PAILLIS DE PLASTIQUE DANS LES RIVIERES AVOISINANTES	33
5.2 COMPOSITION DES LIXIVIATS DE PAILLIS DE PLASTIQUE.....	34
5.2.1 Métaux traces	34
5.2.2 Composés organiques	39
5.3 TEST SUR BACTERIES <i>A. FISCHERI</i>	42
5.4 TEST SUR MICROALGUES <i>S. CAPRICORNUM</i>	44
5.5 TEST SUR MICROCRUSTACES <i>D. MAGNA</i>	45
5.6 TEST SUR EMBRYONS DE <i>DANIO RERIO</i>	46

6	DISCUSSION.....	49
6.1	PRESENCE DE PAILLIS DE PLASTIQUE DANS LES RIVIERES A PROXIMITE DE CHAMPS AGRICOLAS SOUS PAILLIS DE PLASTIQUE OXODEGRADABLE.....	49
6.2	COMPOSITION DES LIXIVIATS DE PAILLIS DE PLASTIQUE.....	51
6.2.1	<i>Métaux traces</i>	51
6.2.2	<i>Composés organiques</i>	54
6.3	TEST SUR BACTERIES <i>A. FISCHERI</i>	55
6.4	TEST SUR MICROALGUES <i>S. CAPRICORNUM</i>	57
6.5	TEST SUR MICROCRUSTACES <i>D. MAGNA</i>	58
6.6	TEST SUR EMBRYONS DE <i>DANIO RERIO</i>	58
7	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	59
7.1	RESULTATS PRINCIPAUX.....	59
7.2	LIMITES	61
7.3	RECOMMANDATIONS	62
8	BIBLIOGRAPHIE.....	64
9	ANNEXE I : QUANTIFICATION DES DEBRIS DE PAILLIS DE PLASTIQUES DANS LES CAROTTES DE SOLS.....	85
9.1	QUANTIFICATION DES MICROPLASTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT : SOLS AGRICOLES	85
9.2	IMPACT DES PAILLIS DE PLASTIQUE SUR LES SOLS AGRICOLES	87
10	ANNEXE II : DETECTION ET QUANTIFICATION DES POLYMERES.....	96
11	ANNEXE III : CINETIQUE DE LIXIVIATION	97
12	ANNEXE IV : CALCUL DES UNITES TOXIQUES.....	98
13	ANNEXE V : TESTS STATISTIQUES.....	99
13.1	MICROTOX	99
13.2	ALGUES	99
13.3	ZEBRA FISH TAUX MORTALITE EMBRYONNAIRE.....	100
13.4	ZEBRA FISH TAUX ECLOSION.....	101

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 CHAMP DE MAÏS COUVERT DE PAILLIS DE PLASTIQUE OXODEGRADABLE DANS LA REGION DU SAGUENAY-LAC-ST-JEAN.....	3
FIGURE 2 LOCALISATION DE LA REGION DU SAGUENAY-LAC-ST-JEAN SUR LA CARTE DU CANADA (SOURCE : ESRI).....	17
FIGURE 3 LOCALISATION DES COURS D'EAU ECHANTILLONNES SUR LA CARTE DE LA REGION DU SAGUENAY-LAC-ST-JEAN (SOURCE : ESRI).....	18
FIGURE 4 GAUCHE ; LES 6 DIFFERENTS ECHANTILLONS DE PAILLIS DE PLASTIQUE, OXODEGRADABLES ET BIOSOURCES, DROITE ; PAILLIS DE PLASTIQUE OXO 1 ET OXO 2.....	21
FIGURE 5 SCHEMA PROTOCOLAIRE DE L'ULTRAFILTRATION D'EAU DE RIVIERE	22
FIGURE 6 CELLULE DE FILTRATION.....	22
FIGURE 7 PYROGRAMME POLYETHYLENE (HAUTE DENSITE); PE(HDPE), SOURCE : (TSUGE ET AL., 2011)	23
FIGURE 8 ENCEINTE DE GERMINATION.....	29
FIGURE 9 REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA DISTRIBUTION DES DONNEES DES POURCENTAGES D'INHIBITION CORRIGES DE LA LUMINESCENCE DE LA BACTERIE A. FISCHERI POUR LES DIFFERENTS PAILLIS DE PLASTIQUE A 1G/L A 30 MIN. (MEDIANE, 1ER ET 3E QUARTILE, VALEURS EXTREMES ET VALEURS ABERRANTES, N=6 POUR LES PLASTIQUES, ET N=12 POUR LE NEGCONTROL)	42
FIGURE 10 COURBES DOSE-REPONSE DE L'INHIBITION MOYENNE DE LA LUMINESCENCE DE LA BACTERIE A. FISCHERI A 30 MIN POUR LES ECHANTILLONS OXO 1 ET OXO 3, SELON LE MODELE AJUSTE SIGMOÏDE A 4 PARAMETRES. MOYENNES DES REPLICATS $\pm$ ERREUR STANDARD (N = 5)	43
FIGURE 11 REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA DISTRIBUTION DES DONNEES DES POURCENTAGES D'INHIBITION DE L'ALGUE S. CAPRICORNUM POUR LES DIFFERENTS PAILLIS DE PLASTIQUE A 1G/L A 72H (MEDIANE, 1ER ET 3E QUARTILE, VALEURS EXTREMES ET VALEURS ABERRANTES, N=18 ET EXCEPTION=17 POUR BIO 1 ET BIO 2).....	44
FIGURE 12 COURBES DOSE-REPONSE DE L'INHIBITION MOYENNE DE L'ALGUE S. CAPRICORNUM A 72H POUR LES ECHANTILLONS OXO 1, OXO 2 ET BIO 2 SELON LE MODELE AJUSTE SIGMOÏDE A 4 PARAMETRES. MOYENNES DES REPLICATS $\pm$ ERREUR STANDARD (N = 18).....	45

FIGURE 13 REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA DISTRIBUTION DES DONNEES DES TAUX D'ECLOSION DES EMBRYONS DE DANIO RERIO POUR LES DIFFERENTS PAILLIS DE PLASTIQUE A 1G/L APRES 96H (MEDIANE, 1ER ET 3E QUARTILE, VALEURS EXTREMES ET VALEURS ABERRANTES, N=3.	46
FIGURE 14 REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA DISTRIBUTION DES DONNEES DES TAUX DE MORTALITE DES EMBRYONS DE DANIO RERIO POUR LES DIFFERENTS PAILLIS DE PLASTIQUE A 1G/L. (MEDIANE, 1ER ET 3E QUARTILE, VALEURS EXTREMES ET VALEURS ABERRANTES, N=3.	47
FIGURE 15 ENGRAIS ENROBES DE PLASTIQUE (IMAGE : RADIO-CANADA, 2025)	50
FIGURE 16 LOCALISATION APPROXIMATIVE DES CHAMPS AGRICOLES ECHANTILLONNES DANS LA REGION DU SAGUENAY-LAC-ST-JEAN (SOURCE : ESRI).....	89
FIGURE 17 CAROTTE DE SOL RECOLTEE DANS UN CHAMP AGRICOLE DU SAGUENAY-LAC-ST-JEAN ..	90
FIGURE 18 OBSERVATION DES TAMIS SOUS LOUPE POUR LA RECOLTE MANUELLE DE PLASTIQUE	91
FIGURE 19 QUANTITE DE MORCEAUX DE PAILLIS DE PLASTIQUE RETROUVES DANS LES CAROTTES DE SOLS DES DIFFERENTS CHAMPS AGRICOLES ECHANTILLONNES SELON LA REPLICATION (A, B, C) ET EN FONCTION DE LA TAILLE DE TAMIS ET DE LA PROFONDEUR DE L'ECHANTILLON	92
FIGURE 20 EXEMPLE DE DEBRIS DE PAILLIS DE GRANDE TAILLE. CHAMP 3A, PROFONDEUR 0-10 CM, TAMIS DE 4MM (LES CARRES ONT UNE DIMENSION DE 5 MM X 5 MM).....	93
FIGURE 21 PELLICULES DE PLASTIQUE VIDES POUR LE PELLICULAGE DES GRAINES ET D'ENGRAIS RETROUVEES DANS LES CAROTTES DE SOL DU CHAMP 4.....	93
FIGURE 22 CINETIQUE DE LIXIVIATION DE L'OXO 4 ET DE BIO 2.....	97

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 SUPERFICIE DES CHAMPS RECOUVERT D'OXOPLASTIQUE AUTOUR DES RIVIERES ECHANTILLONNEES (11 KM DE RAYON)	19
TABLEAU 2 DESCRIPTIONS DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE PAILLIS DE PLASTIQUE.....	20
TABLEAU 3 CONCENTRATION EN PE, PP ET PS (NG/L) DANS LES DIFFERENTS SITES	33
TABLEAU 4 CONCENTRATION MOYENNE (μ G/L) EN METAUX DANS LES LIXIVIATS DE DIFFERENT PAILLIS DE PLASTIQUE (24H) (N=3)	35
TABLEAU 5 CONCENTRATION MOYENNE (μ G/L) EN METAUX DANS LES LIXIVIATS DE DIFFERENT PAILLIS DE PLASTIQUE (24H) (N=3)	36
TABLEAU 6 CONCENTRATION MOYENNE (μ G/L) EN METAUX DANS LES LIXIVIATS DE DIFFERENT PAILLIS DE PLASTIQUE (72H) (N=3)	37
TABLEAU 7 CONCENTRATION MOYENNE (μ G/L) EN METAUX DANS LES LIXIVIATS DE DIFFERENT PAILLIS DE PLASTIQUE (72H) (N=3)	38
TABLEAU 8 RAPPORTS DE TOXICITE CUMULATIVE (SELON LA PNEC ET LA CEC) POUR LES DIFFERENTS PAILLIS DE PLASTIQUE AU DEUX TEMPS DE LIXIVIATION	39
TABLEAU 9 COMPOSES ORGANIQUES PRESENTS DANS LES LIXIVIATS DE DIFFERENT PAILLIS DE PLASTIQUE DE TYPE OXO	40
TABLEAU 10 COMPOSES ORGANIQUES PRESENTS DANS LES DIFFERENTS PAILLIS DE PLASTIQUE BIODEGRADABLES.....	41
TABLEAU 11 VALEURS CE50 DE LA BACTERIE LUMINESCENTE A. FISCHERI (MG/L) SIGNALEES PAR D'AUTRES AUTEURS POUR DES METAUX DIVALENTS UNIQUES A 15 MINUTES (PH DE 6)	53

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1 QUANTIFICATION DU PE PAR ETALONNAGE INTERNE DU PIC C12.....	24
ÉQUATION 2 CALCUL DE LA CCU (CUMULATIVE CRITERION UNIT).....	25
ÉQUATION 3 CALCUL DES UNITES TOXIQUES AVEC LA PNEC	26
ÉQUATION 4 TAUX DE CROISSANCE SPECIFIQUES MOYENS.....	29
ÉQUATION 5 POURCENTAGE D'INHIBITION.....	30

1 INTRODUCTION

Les plastiques sont maintenant utilisés dans tous les secteurs d'activités grâce à leur durabilité, leur polyvalence, et leur faible coût. L'agriculture ne fait pas exception à cette tendance en utilisant une multitude de matériaux plastiques ; serres, toiles d'ensilage, ficelles, filets (Recyc-Québec, 2019). En 2019, l'ensemble des activités agricoles pour la production végétale et animale a nécessité mondialement 12,5 millions de tonnes de produits plastiques (FAO, 2021) et au Québec les entreprises agricoles ont généré environ 11 000 tonnes de plastiques, tous types confondus (Recyc-Québec, 2019). Les paillis de plastiques agricoles et les engrais organiques issus du compostage, par exemple, sont parmi les principales sources de microplastiques dans les sols (Fan et al., 2023; Zhu et al., 2023). Annuellement, les entreprises agricoles québécoises utilisent 785 tonnes de plastique provenant des paillis de plastique non dégradables (Recyc-Québec, 2019). La population mondiale est en constante augmentation et la sécurité alimentaire doit être maintenue. Dans cette problématique, le paillage plastique est considéré comme une solution simple et efficace, en augmentant les rendements tout en réduisant l'utilisation d'eau et de pesticides. Malgré leurs avantages, les paillis de plastique se fragmentent sous l'action des rayons ultraviolets (UV) de la lumière solaire, s'accumulent dans les sols et peuvent migrer vers les milieux aquatiques environnants (Ibna Hafiz et al., 2025). La présence de fragments de paillis plastique, appelés microplastiques (MP= ≤ 5 mm) et nanoplastiques (NP= (≤ 1 μ m)), menace les processus du sol et les organismes qui y vivent, ainsi que les organismes aquatiques advenant une mobilisation vers les plans d'eau (Arif et al., 2024).

Le recyclage et l'élimination des paillis agricoles sont des processus complexes puisque des contaminants, comme des pesticides et des matières inconnues, peuvent s'y être accumulés (Steinmetz et al., 2016). De plus, les coûts associés à ces processus représentent un enjeu majeur pour les agriculteurs. Bien que les coûts de recyclage des films résiduels soient minimes (Marí et al., 2019), les pellicules de paillage utilisées au Québec se retrouvent en grande majorité enfouies (plus de 75%) directement dans les sols agricoles ou dans un site d'enfouissement (Recyc-Québec, 2019). Ils se fragmentent par la suite en microplastiques puis en nanoplastiques en présence de chaleur, d'oxygène, de rayonnement ultraviolet et d'abrasion physique (Briassoulis et al., 2015; Kyrikou & Briassoulis, 2007).

Au Québec, le paillage de plastique (ou encore la « plasticulture ») est principalement utilisé dans les régions fraîches pour réchauffer les sols et ainsi allonger la saison de croissance. C'est notamment le cas dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean (Québec, Canada), où les fermes

laitières et les fromageries sont importantes et pour qui la culture de certaines variétés de maïs est possible grâce au paillis de plastique. Bien que la température ne soit pas optimale pour la culture du maïs, il est fortement avantageux pour les producteurs de la région d'avoir leurs propres champs de maïs afin de nourrir le bétail et d'éviter, notamment, de devoir acheter des stocks de maïs provenant d'ailleurs au Québec et de payer des frais de transport. Dans la région, les superficies des terres agricoles sous du paillage ont bondi de plus de 90% depuis 2018, pour atteindre plus de 2 300 ha annuellement en 2023-2024 (Paré et al., 2024). Les paillis plastiques utilisés dans cette région sont oxodégradables, c'est-à-dire qu'ils se fragmentent plus facilement sous l'effet des rayons UV et de la chaleur. Ils libèrent ainsi des microplastiques (MP) dans l'environnement de façon plus rapide et en plus grande quantité que les paillis plastiques conventionnels. Cette fragmentation accélérée est occasionnée par l'ajout d'additifs pro-dégradants, ne se retrouvant pas dans les paillis conventionnels. Par conséquent, l'utilisation de ces pellicules plastiques agricoles sur de grandes surfaces cultivées en maïs dans la région pourrait entraîner l'accumulation de micro et nanoplastiques dans les sols agricoles et dans les écosystèmes aquatiques, ce qui constitue une menace pour ces milieux.

Plusieurs études portent sur la présence et la toxicité des MP dans les milieux marins. Il est notamment connu que les espèces marines peuvent ingérer les MP, ce qui représente une menace pour leur survie (Gall & Thompson, 2015). Cependant, les écosystèmes d'eau douce sont aussi affectés par la présence de MP et sont une voie d'entrée importante de microplastiques dans les océans. Malgré leur rôle important dans le transport des MP, beaucoup moins de recherches ont été menées sur la contamination des lacs et des rivières par les plastiques en comparaison à ce qui a été publié en milieux marins. Selon une analyse bibliométrique portant sur la pollution par le plastique dans les écosystèmes aquatiques (Kasavan et al., 2021), les études conduites entre 2000 et 2013 se sont en effet principalement intéressées aux milieux marins. Ce n'est que depuis 2014 que les chercheurs se penchent sur la problématique de la pollution plastique dans les écosystèmes d'eau douce, bien qu'une majorité d'études soient toujours menées en milieux marins.

Actuellement, la majorité (46 %) des études ayant quantifié les MP se trouvant dans les sols agricoles ont été faites en Chine, où les paillis sont considérablement moins épais (Ramanayaka et al., 2024; Zhang et al., 2016). En effet, les paillis de plastiques de tout genre au Québec sont d'une épaisseur variant entre 23 et 59 μm , tandis qu'en Chine, l'épaisseur varie entre 6 et 10 μm (Recyc-Québec, 2019). De plus, quelques études quantifient les MP dans les milieux aquatiques, mais aucune d'entre elles ne s'est penchée plus précisément sur les fragments de film plastique

agricole. Enfin, plusieurs études révèlent la composition chimique des lixiviats de différents plastiques, mais aucune ne compare celle des paillis de plastique oxodégradables et biodégradables. Ces lacunes dans la littérature scientifique (voir revue dans la prochaine section) ont orienté la définition des objectifs de cette maîtrise.



Figure 1 Champ de maïs couvert de paillis de plastique oxodégradable dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean

2 Objectifs et hypothèses

C'est autour de la problématique de l'utilisation de paillis de plastique oxodégradables pour la culture du maïs dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean qu'est né le projet ToxoP (Toxicité des oxo Plastiques). Les objectifs généraux de ce projet sont (1) de déterminer si les cours d'eau avoisinants les cultures de maïs contiennent des particules de ces oxoplastiques, (2) de mesurer la potentielle toxicité des oxoplastiques sur les organismes aquatiques via l'exposition à des lixiviats et (3) d'analyser la composition des lixiviats de plastiques.

Dans ce contexte, les hypothèses suivantes sont formulées :

- **H1.** Les cours d'eau situés à proximité des parcelles agricoles utilisant des paillis oxodégradables présentent une abondance plus élevée de particules plastiques que les sites témoins sans utilisation de paillis.
- **H2.** Les polymères identifiés dans les échantillons environnementaux correspondent majoritairement à ceux composant les paillis oxodégradables employés localement, ce qui suggère une contribution significative des pratiques agricoles à la contamination observée.
- **H3.** La dégradation des paillis oxodégradables entraîne la libération de substances chimiques, notamment des métaux et des composés organique, détectables dans les lixiviats.
- **H4.** Les lixiviats issus des plastiques oxodégradables induisent des effets écotoxiques mesurables chez les organismes aquatiques exposés, se traduisant par une diminution de la survie, de la croissance ou de l'activité biologique chez les embryons de poisson-zèbre, les daphnies, les algues et les bactéries luminescentes, comparativement aux témoins.

3 LITTÉRATURE

3.1 Utilisation des paillis plastiques en agriculture

Les paillis de plastiques sont généralement utilisés au Québec pour leur capacité à réchauffer les sols agricoles. Ils permettent un meilleur micro-environnement grâce à une température plus élevée. Pour la culture du maïs, au Saguenay-Lac-St-Jean plus spécifiquement, en plus de permettre la culture de certaines variétés de maïs en allongeant la saison de croissance, le paillage assure une meilleure maturité des grains, entraînant des coûts de séchage réduits. Pour le maïs fourrager, la saison de croissance allongée permet un contenu en amidon plus élevé et une fibre plus digestible, ce qui favorise la production laitière (Robert, 2014).

L'application de film plastique sur les cultures apporte plusieurs autres avantages comme une protection contre les mauvaises herbes, les parasites et les maladies ainsi qu'une meilleure conservation de l'eau en réduisant l'évaporation. Dans d'autres régions du monde, le paillis est utilisé pour réduire l'évaporation de l'eau en raison de la faible pluviométrie et de la forte évaporation (Deng et al., 2024). Sous certaines conditions, les paillis de plastique (tous types confondus) peuvent aussi permettre un rendement plus élevé et une meilleure qualité des cultures (Steinmetz et al., 2016). Finalement, le paillage permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) et est rentable économiquement par la demande réduite en eau, en engrais, en pesticides, etc. À court terme, l'utilisation du paillage plastique offre donc plusieurs avantages (Shah & Wu, 2020). Dans des contextes de changements climatiques, la hausse des températures est particulièrement critique pour l'agriculture de certaines régions. Les changements climatiques peuvent donc entraîner une augmentation de l'évaporation de surface et une augmentation de la consommation d'eau, ce qui représente une menace pour la durabilité de l'agriculture. Par conséquent, l'utilisation de paillis de plastique peut atténuer certains effets néfastes des changements climatiques (Wu et al., 2025).

3.2 Composition des paillis de plastique

Les paillis de plastique sont composés de polymère, généralement du polyéthylène (PE), et d'additifs améliorant les propriétés des matériaux plastiques (ex. la dégradation). Ces additifs peuvent être divisés en quatre catégories ; les additifs fonctionnels, les colorants, les charges et les renforts. Les plastifiants, les antioxydants et les stabilisants UV sont des additifs fonctionnels,

et sont les plus utilisés dans la production de paillis de plastique. Les esters d'acide phtalique (PAE), ou les phtalates, sont le groupe de plastifiants le plus couramment utilisé, car ils améliorent la flexibilité et la plasticité des plastiques, y compris celle des paillis agricoles (Billings et al., 2021). Les pigments, les ions métalliques et les colorants azoïques sont couramment utilisés comme colorants (Hahladakis et al., 2018). Les paillis à dégradation contrôlée, comme les paillis de plastiques oxodégradables, peuvent contenir des stabilisants supplémentaires afin d'éviter une dégradation trop rapide du produit lors de son utilisation (Schiavo et al., 2020). Ils peuvent aussi contenir des additifs pro-dégradants, permettant la dégradation des oxoplastiques sous certaines conditions, comme des sels métalliques d'acide carboxylique ou de dithiocarbamates à base de cobalt, de fer, de manganèse ou de nickel (Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ou Ni^{2+}) (Deconinck & De Wilde, 2013), qui favorisent l'oxydation des chaînes polymères, déclenchée par le rayonnement UV et/ou la chaleur, suivie de la fragmentation.

Les additifs peuvent être lixiviés et ensuite libérés dans l'environnement. Différents paramètres peuvent affecter la libération d'additifs, comme les conditions météorologiques (température et rayonnement UV), l'activité microbienne et l'activité enzymatique du sol (Serrano-Ruiz et al., 2018; Wang et al., 2013, 2016; Wang et al., 2021). Les propriétés plastiques, la charge en particules, le temps de contact, la salinité et la température influencent aussi la composition du lixiviat (Sørensen et al., 2024). La dynamique de lixiviation peut également varier pour les plastiques altérés (Reay et al., 2025). Une fois lixiviés, ces additifs peuvent subir une sorption par les particules du sol. La sorption dépend de la matière organique du sol et les composantes minérales (Bronner & Goss, 2011; Ramanayaka, Vithanage, et al., 2023). Le phtalate de di(2-éthylhexyle) (DEHP) et le phtalate de di-n-butyle (DnBP) sont connus comme les plastifiants dont les concentrations les plus élevées sont signalées dans le sol (Lü et al., 2018; Wang et al., 2018). Dans l'étude de Schiavo et al. (2020), de grandes quantités de calcium et de magnésium (Ca^{2+} et Mg^{2+}) ont été détectées dans des lixiviats de polymères oxodégradables (PE, PP, PS). La quantité la plus élevée a été observée pour le lixiviat du polyéthylène (PE) oxodégradable (6823,36 $\mu\text{g/L}$ de Ca^{2+} et 428,63 $\mu\text{g/L}$ de Mg^{2+}). De plus, le cadmium (Cd^{2+}) présent dans le lixiviat du PE oxodégradable (> 4 $\mu\text{g/L}$) a dépassé les limites légales italiennes pour l'eau potable (D. M. 27/10/2010, et D. Lgs. 152/06), ainsi que la limite établie par la Commission européenne (Directive 98/83/CE pour l'eau potable).

Plus de 10 000 produits chimiques différents sont utilisés comme additifs dans la production de plastique, et plus de 2400 sont classés comme potentiellement dangereux (Wiesinger et al., 2021). Plusieurs recherches ont mis en évidence des effets toxiques, aigus et chroniques, des

additifs plastiques de type phtalates sur des invertébrés, des végétaux et sur les humains (Ma et al., 2015, 2016; Wang et al., 2021). Les PAE et d'autres additifs courants comme le bisphénol A (BPA) et les benzophénones (BP), sont des perturbateurs endocriniens (Ma et al., 2017; Wang et al., 2021). Un des additifs les plus retrouvés dans les paillis de plastiques agricoles est le phtalate de di (2-éthylhexyle) ou DEHP. Il est utilisé comme plastifiant et additif pesticide. Il a eu des effets néfastes sur les algues du sol, les collemboles et les nématodes. En particulier, des effets sur la reproduction ont été notés pour les collemboles et les nématodes du sol. Les effets sur la reproduction ont persisté même à des concentrations de DEHP aussi faibles que 10 mg/kg (Kim et al., 2019). En plus d'être des perturbateurs endocriniens, les phtalates peuvent être absorbés dans les cultures (Du et al., 2009). Ayant une forte affinité avec les lipides, une fois accumulés dans la flore et la faune des niveaux trophiques inférieurs, les phtalates peuvent facilement être bioaccumulés dans les niveaux supérieurs du réseaux trophique (Liu et al., 2026).

3.3 Alternatives au paillis de plastiques conventionnels

Comme mentionné précédemment, les paillis agricoles sont généralement composés de PE, un polymère dérivé du pétrole. Cependant, la fragmentation des plastiques peut être contrôlée, dans une certaine mesure, par l'utilisation d'additifs ayant certaines caractéristiques distinctives (Kyrikou & Briassoulis, 2007). C'est le cas des paillis de plastiques utilisés dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean et qui sont appelés « paillis oxodégradables ». Ces paillis sont constitués de PE avec des additifs permettant la fragmentation accélérée par les rayons UV et la chaleur (photo/thermo oxydation). Ces additifs sont généralement des sels métalliques d'acides carboxyliques ou de dithiocarbamates à base de cobalt (Co), de fer (Fe), de manganèse (Mn) ou de nickel (Ni) (Deconinck & De Wilde, 2013). De nombreux polymères prétendent « biodégradables » sont en fait « photodégradables » ou « oxodégradables », c'est-à-dire à dégradation contrôlée (Kyrikou & Briassoulis, 2007). Ce type de plastique permet seulement une fragmentation plus rapide, sans biodégradation par les micro-organismes. Des comportements de « greenwashing » ont pu être observés envers les oxoplastiques. En effet, plusieurs avantages tels que la biodégradation sont annoncés afin d'inciter à l'utilisation de ces plastiques, alors que cette caractéristique est inexacte. L'utilisation des oxoplastiques est donc souvent faite de manière inappropriée avec la fausse impression qu'ils sont complètement biodégradables (Olivatto et al., 2024).

Les films plastiques oxodégradables sont utilisés dans certaines régions agricoles du Québec, alors qu'en Europe ils sont interdits depuis 2021 (Publication de l'Union Européenne, 2019). Des alternatives aux paillis de plastique oxodégradable sont donc utilisées en Europe, notamment les films plastiques biodégradables à base d'amidon ou d'acide polylactique par exemple. Les plastiques biodégradables peuvent être métabolisés par des micro-organismes pour ensuite être transformés en biomasse, eau et carbone minéral. Pour être considéré comme étant biodégradable, un composé doit respecter des normes ISO spécifiques. La norme NF EN ISO 17033 concernant les films de paillage biodégradables existe depuis 2018. Elle considère comme biodégradable un paillis de plastique pouvant être dégradé à plus de 90% en moins de 24 mois (à température de $28^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) (Gastaldi, 2021; Lagnet et al., 2020). Les polymères les plus utilisés en Europe pour la production de plastique biodégradable sont le co-polyesters polyadipate-cotéréphtalate de butylène (PBAT) et l'acide poly-lactique (PLA) obtenu par la fermentation d'amidon de plante par des bactéries (Capolupo et al., 2023; Comité des plastiques en agriculture, 2024; Jian et al., 2020; Sin, 2012). Cependant, pour que les paillis biodégradables soient une alternative efficace, les teneurs en additifs et en polymères conventionnels doivent être faibles (Monkley et al., 2025). Les films plastiques biosourcés sont une autre alternative. Ils sont fabriqués à partir de ressources renouvelables d'origine biologique, comme le bois, l'amidon, ou les huiles végétales. Contrairement aux paillis biodégradables, ils peuvent être durables et recyclables, mais ne pas se décomposer naturellement (Briassoulis & Giannoulis, 2018). Étant de plus en plus utilisés, les plastiques biodégradables et biosourcés suscitent des doutes quant aux effets qu'ils peuvent provoquer dans l'environnement (Ferreira-Filipe et al., 2021). De plus, à court terme, les plastiques biodégradables génèrent plus de microplastiques que les plastiques conventionnels en raison de leur rapide dégradation (Wei et al., 2021). Bien que ces microplastiques biodégradables représentent un danger pour le biote (ex., obstruction du système digestif), ils devraient toutefois pouvoir être dégradés par les microorganismes du sol à long terme.

Les données sur la toxicité des plastiques biodégradables sont disparates. Certaines études ne rapportent aucune toxicité ou alors une très faible toxicité de ces plastiques chez des espèces aquatiques (Sforzini et al., 2016), alors que d'autres rapportent des effets importants comme l'altération du développement physiologique des larves de *Mytilus galloprovincialis*, l'augmentation des taux métaboliques et la diminution de l'activité alimentaire de *Arenicola marina* et l'altération de la composition sexuelle de *Chironomus riparius* (Capolupo et al., 2023; Ferreira-Filipe et al., 2024; Green et al., 2016). D'autres études révèlent aussi des effets comme une réduction de la croissance des cultures (Boots et al., 2019; Qi et al., 2018; Wang et al., 2020;

Yang & Gao, 2022), une réduction de la biomasse de vers de terre (Boots et al., 2019) et une réduction de la reproduction du nématode *Caenorhabditis elegans* (Schöpfer et al., 2020). De plus, la présence de paillis biodégradable peut affecter la conversion et le cycle du carbone et de l'azote dans les sols agricoles (Gao et al., 2021; Meng et al., 2022; Nayab et al., 2022; Salam et al., 2023; Wang et al., 2022). Dans une étude de Wang et al. (2020), le PE n'a montré aucune phytotoxicité, tandis qu'une concentration de 10% de microplastiques de PLA dans le sol a significativement diminué la biomasse végétale des plants de maïs et la teneur en chlorophylle.

Concernant la communauté microbienne, certaines études rapportent que l'effet du paillis biodégradable est minime et non significatif (Bandopadhyay et al., 2020; Sintim et al., 2021), tandis que d'autres montrent un impact significatif sur la biodiversité et les fonctions microbiennes (Koitabashi et al., 2012; Muroi et al., 2016; Qi et al., 2020; Yang et al., 2021; Zhou et al., 2021). Les paillis de plastique biodégradables peuvent libérer plus d'esters acides de phtalates (PAE), surtout dans des conditions de hautes températures ou une grande intensité du rayonnement solaire (Cui et al., 2024). Finalement, peu d'études se penchent sur la dégradation des paillis de plastique biodégradables dans les milieux d'eau douce. Cependant, une étude de Van Grinsven & Schubert (2023) montre que même après 9 mois immergés dans les sédiments lacustres, deux types de pellicules de paillis biodégradables sont encore entiers et non dégradés.

3.4 Migration des fragments de paillis

Les MP provenant des paillis peuvent être transportés verticalement ou horizontalement dans le sol en raison de facteurs abiotiques (érosions éolienne et hydrique) ou biotiques (activités humaine, végétale et animal). Ces mécanismes de transport dépendent des caractéristiques des MP (forme, taille, type et densité) et des propriétés du sol (texture, porosité et densité). Les recherches de Yu et al. (2021) ont montré que l'abondance des MP était corrélée aux fractions de particules limoneuses et sableuses dans le sol. Ainsi, la texture du sol peut affecter la répartition des MP dans les sols agricoles locaux. Il a aussi été observé que les particules de forme sphérique sont plus facilement transportées à travers les pores du sol, tandis que les fibres ont tendance à coller aux agrégats du sol (Zhang et al., 2019). De plus, une faible densité et une faible taille des particules (<1 mm) favorisent la mobilité. Ainsi, les polymères à haute densité migrent généralement vers le bas dans les couches de sol plus profondes, et les polymères à faible densité sont transportés horizontalement sur la surface par le vent et le ruissellement (Han et al., 2022; Ibna Hafiz et al., 2025).

Parmi les activités humaines susceptibles de transporter des MP dans les écosystèmes terrestres, on trouve les pratiques agricoles comme le labour et l'irrigation menant à la mobilisation de MP dans les couches supérieures et inférieures des sols agricoles (Lwanga et al., 2022; Zhang et al., 2020; Zhao et al., 2022). Les racines des plantes peuvent également modifier la profondeur de distribution des MP dans le profil du sol (Li et al., 2021; Li et al., 2022; Lwanga et al., 2022). Cependant, la présence de végétation peut limiter le transport des MP par le ruissellement de surface. Les tiges et les feuilles des plantes représentent une barrière physique qui réduit le transport des MP, pouvant retenir jusqu'à 20% de MP selon Han et al., (2022). Finalement, il a été démontré que la faune du sol, telle que les collemboles, les vers de terre et les mammifères creuseurs comme les taupes jouent un rôle crucial dans le transport des MP dans les sols (Kim & An, 2019; Rillig et al., 2017; Xu et al., 2020).

Le sol est un puits potentiel pour les fragments de paillis de plastiques, mais aussi une voie de transport vers les eaux souterraines et les écosystèmes aquatiques. Le déplacement de ces MP peut se produire par érosion, ruissellement et infiltration, et est facilité lorsque les particules sont plus petites (Qi et al., 2020). Le transport et la répartition des MP dans les compartiments environnementaux dépendent aussi des caractéristiques des MP (forme, taille, type et densité) (Rochman et al., 2025). Dans les zones urbaines et agricoles, le ruissellement est le principal vecteur de transport de la surface terrestre vers les plans d'eau récepteurs pour les polluants comme les MP (Ibna Hafiz et al., 2025). En effet, le ruissellement de surface et les apports provenant des tributaires constituent des voies majeures de transport des microplastiques des terres vers les milieux marins, notamment lors de fortes pluies. Une étude de Campanale et al. (2020) avait comme objectif de déterminer l'abondance et la composition des microplastiques dans la rivière Ofanto, la plus importante de la région des Pouilles en Italie. Les MP récoltés étaient principalement des flocons transparents et noirs. La majeure partie de la superficie terrestre environnante était consacrée à l'agriculture. Les MP provenaient ainsi probablement surtout d'activités agricoles. Ce résultat montre bien l'importance que peuvent avoir les paillis de plastique agricoles dans la problématique de la pollution aquatique par les MP.

3.5 Quantification des microplastiques dans l'environnement : milieux aquatiques

Concernant la quantification et l'identification des MP dans les milieux aquatiques, les méthodes citées dans la littérature commencent en général par une filtration et une séparation physique. Par la suite, une digestion est réalisée pour éliminer les matières organiques interférentes (parfois faite en première étape aussi). Une lyophilisation est suivie d'une extraction, pour remettre en suspension les MP. Les analyses pour identifier les polymères peuvent être de nature spectroscopique (FTIR, Raman) ou chimique (Pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, chromatographie en phase liquide-Spectrométrie de masse, GC-MS, LC-MS) (Johnson et al., 2020; La Nasa et al., 2020; Maurizi et al., 2023; Mukotaka et al., 2021; Okoffo et al., 2023; Okoffo & Thomas, 2024; Sharma et al., 2024; Siegel et al., 2021; Xu et al., 2022). La pyrolyse analytique (vis-à-vis les spectres Raman et FTIR) permet de caractériser les MP au niveau moléculaire et d'identifier non seulement les polymères synthétiques, mais aussi la présence éventuelle d'additifs. Le principal avantage de la Py-GC-MS par rapport à la spectroscopie FTIR couramment appliquée est que les types de polymères et les additifs plastiques organiques peuvent être analysés en une seule analyse (La Nasa et al., 2020).

La contamination par voie aérienne est un aspect critique tout au long du traitement des échantillons, aussi bien pour les échantillons d'eau que pour les échantillons de sol. L'utilisation de vêtements et de protections en fibres naturelles est fréquente. Ainsi, des blancs de procédure doivent être effectués pour surveiller et estimer la contamination secondaire, et des blancs de terrain peuvent être effectués afin de garantir l'absence de contamination en suspension dans l'air.

3.6 Impact des paillis de plastique sur les cours d'eau agricoles

Bien que la littérature scientifique aborde de plus en plus la problématique des plastiques et les effets néfastes qu'ils causent dans l'environnement, il ne semble pas y avoir d'étude spécifiquement portée sur la toxicité des paillis de plastiques, oxodégradables ou non, sur les organismes d'eau douce. Cependant, plusieurs articles traitent des effets du polymère PE et des polymères biodégradables sur les organismes dans les sols, et seulement quelques-uns abordent la toxicité des polymères oxodégradables (autres que les paillis agricoles) dans les milieux aquatiques. Il semble donc y avoir un angle mort sur les effets de la pollution par les paillis de plastiques agricoles oxodégradables sur les organismes aquatiques.

Un article de Requejo & Pajarito (2017) a montré que la dégradation des paillis de plastiques oxodégradables entraîne une réduction significative de la qualité de l'eau. En effet, après avoir immergé des paillis de plastiques oxodégradables pendant 49 jours dans de l'eau, il a été observé que le pH augmente d'abord puis diminue lentement avec le temps, que le potentiel d'oxydoréduction diminue puis augmente lentement avec le temps, et que la turbidité et les solides dissous totaux augmentent. Les paillis oxodégradables peuvent aussi potentiellement lessiver du chromate de plomb dans l'eau. La qualité de l'eau ayant un impact direct sur les organismes aquatiques, cet article de Requejo & Pajarito met en évidence la potentielle toxicité que peuvent causer les paillis de plastiques oxodégradables.

Comme pour les organismes terrestres, les particules de plastique représentent une menace pour les espèces aquatiques puisqu'elles peuvent bloquer directement l'œsophage, provoquer une asphyxie ou encore s'accumuler dans le tractus gastro-intestinal au fil du temps, et ainsi réduire la disponibilité des nutriments (Gao et al., 2024; Li et al., 2021). Comme mentionné précédemment, les MP peuvent aussi être toxiques pour plusieurs organismes aquatiques (López-Rojo et al., 2020) par libération de leurs additifs dans l'eau. Il a été montré par plusieurs études que le PE, principal polymère des oxoplastiques, induit des effets toxiques chez les espèces aquatiques tels qu'une inhibition de la croissance et de la mortalité chez l'amphipode d'eau douce *Hyaella azteca* (Au et al., 2015), ainsi que de la mortalité chez *Aliivibrio fischeri*, le poisson zèbre *Danio rerio*, le nématode *Caenorhabditis elegans* et *Daphnia magna* (Au et al., 2015; Gagné, 2017; Lei et al., 2018; Rehse et al., 2016). Une neurotoxicité a aussi été observée chez le poisson *Danio rerio* (Mak et al., 2019), et des dommages intestinaux ont été notés chez les larves de diptères *Chironomus riparius*, le poisson zèbre *Danio rerio* et le nématode *Caenorhabditis elegans* (Lei et al., 2018; Silva et al., 2021).

Il est aussi important de prendre en compte les processus de bioaccumulation et de potentielle bioamplification le long de la chaîne trophique. Les matières plastiques conventionnelles se dégradant très peu, l'augmentation de la concentration en MP dans les tissus des organismes peut mener à l'atteinte de seuils toxicologiques et provoquer des effets pathologiques. Il est aussi possible que le processus soit amplifié chez les espèces carnivores qui se trouvent au sommet de la chaîne alimentaire (Gao et al., 2024). Plusieurs études suggèrent que la concentration de MP dans les organismes marins est directement liée à la concentration de MP dans leur environnement (Boyer et al., 2022; Diepens & Koelmans, 2018; Gao et al., 2023). Aucune information similaire n'a été trouvée pour les milieux d'eau douce. Peu de recherches se penchent sur la toxicité des oxoplastiques dans les milieux aquatiques. Cependant, les effets rapportés par

Schiavo et al. (2020) montrent une reproduction et une survie affectées chez *Aliivibrio fischeri* et *Daphnia magna*, lorsqu'exposés à des lixiviats de plastique oxodégradables. Comme mentionné précédemment, ce type de plastique est composé de polymères conventionnels, par exemple de PE, et d'additifs qui accélèrent la fragmentation sous certaines conditions. Sachant que les MP sont plus facilement ingérables que les macroplastiques par les organismes aquatiques étant donnée leur petite taille, les oxoplastiques qui sont synthétisés dans le but de se fragmenter mènent à une ingestion facilitée de MP par le biote. L'ingestion de MP peut par la suite mener à des dommages intestinaux, une obstruction des voies digestives, de la mortalité, de la bioaccumulation et de la bioamplification, etc. Les MP sont aussi connus pour leur surface spécifique élevée (surface totale/masse), leur porosité et leur caractère hydrophobe, facilitant la sorption et le relargage de contaminants dans le milieu (Olivatto et al., 2024). Les additifs contenus dans ces oxoplastiques accentuent aussi cette problématique.

3.7 Bioessais

Les essais de toxicité sont largement utilisés en écotoxicologie pour prévoir et contrôler le rejet de substances dans l'environnement pouvant être toxique pour certains organismes vivants. Les bioessais peuvent aussi être utilisés pour déterminer l'action biologique d'une substance sur des cellules vivantes et des tissus. Ces tests sont réalisés dans des conditions contrôlées et pour une durée déterminée. Les bioessais permettent une approche pratique, standardisée et répétable pour évaluer la toxicité de contaminants (Environnement Canada, 1992). Ils sont simples à reproduire, car ils reposent sur des protocoles bien établis et ils favorisent la comparaison des résultats entre laboratoires. À la suite de ces bioessais, la relation dose-réponse pour une substance peut être définie. Cette relation décrit l'ampleur de l'effet de la substance en fonction de la dose et de la durée d'exposition sur un organisme donné. On peut ensuite établir le niveau seuil, c'est-à-dire la dose en dessous de laquelle aucune réponse chez l'organisme n'est observée. La réponse provoquée chez l'organisme peut être, par exemple, une malformation ou encore la mortalité. Il existe une panoplie d'organismes modèles et de bioessais standardisés. Parmi ces organismes on retrouve notamment les daphnies, la grande limnée et les lombrics. Plusieurs tests de toxicités ont été standardisés, par exemple, le test sur stades de vie jeunes du zebra fish (*Danio rerio*) (OECD 210). Dans ce mémoire, il sera question de quatre bioessais : *Aliivibrio fischeri*, *Selenastrum capricornum*, *Danio rerio* et *Daphnia magna*.

Le test normalisé sur la bactérie marine *Aliivibrio fischeri*, appelé Microtox (ISO 11348-3; International Organization for Standardization, 2007), consiste à exposer les bactéries luminescentes à différentes concentrations de l'échantillon et ensuite à mesurer les changements dans la production de la luminescence naturellement produite par les bactéries sous des conditions standards. La bioluminescence est un phénomène d'émission de lumière chez un organisme vivant par des activités biochimiques, généralement enzymatiques (Environnement Canada, 1992). Ce test est particulièrement utile en raison de sa rapidité, sa simplicité et du faible volume d'échantillon nécessaire. Bien qu'il soit possible que la toxicité d'un contaminant en eau douce soit différente de celle en eau salée, la majorité des substances ont des toxicités comparables chez les organismes d'eau douce et marins (Environnement Canada, 1992). Le test Microtox est donc largement utilisé pour des bioessais en lien avec des problématiques environnementales en eau douce même si l'organisme modèle est typiquement marin.

Le bioessai normalisé sur la microalgue *Selenastrum capricornum*, qui est présente dans la plupart des eaux douces de l'Amérique du Nord (ISO 8692; International Organization for Standardization, 2012b), consiste en un test d'inhibition de la croissance des microalgues remises en suspension à partir de granules algales (microalgues immobilisées dans une matrice). Les algues sont, durant 72h, sous agitation (agitateur orbital) dans une enceinte de germination avec un certain éclairage et une certaine température. Le nombre d'algues (densité cellulaire) peut ensuite être compté en cellule de Malassez après 72h. Une cellule de Malassez est une lame de verre épaisse gravée de quadrillage définissant un volume précis, lorsque fermée par une lamelle planée. Le remplissage de la cellule se fait avec une micropipette et représente un volume précis. Lors du comptage, les cellules visibles sur plusieurs rectangles contenant 0.01µL sont dénombrées et une moyenne est calculée. Il est ensuite possible de déterminer le nombre de cellules présentes par millilitre. Il est aussi possible de mesurer la densité optique (DO) à l'aide d'un spectrophotomètre à 670 nm et de la convertir en quantité d'algues à l'aide d'une formule de régression. Afin que le test soit valide, il doit y avoir accroissement exponentiel de la biomasse des cultures témoins (taux de croissance spécifique de 0,92/jour) (Environnement Canada, 2007). Les microalgues sont des organismes intéressants pour les tests de toxicité puisqu'elles se multiplient rapidement et nécessitent peu d'espace.

Le bioessai normalisé sur le microcrustacé *Daphnia magna* vivant dans les étangs et les lacs de l'Amérique du Nord (ISO 6341: International Organization for Standardization, 2012) a pour objectif de mesurer l'immobilisation de jeunes daphnies (âgées de moins de 24h) exposées à différentes concentrations de la substance d'essai pendant 48h (Environnement Canada, 2016).

L'immobilisation est mesurée à 24h et 48h. Pour que l'essai soit valide, pas plus de 10% des daphnies ne doivent être immobilisées dans le groupe témoin et la concentration d'oxygène dissous dans les contenants doit être ≥ 3 mg/l à la fin de l'essai (OCDE, 2004). L'utilisation de cette espèce pour des tests de toxicité est avantageuse en raison de la petite taille et du cycle biologique court de la daphnie (Environnement Canada, 2016).

Finalement, le bioessai normalisé sur le poisson-zèbre *Danio rerio* TG 210 (ELS) est effectué sur les embryons durant plusieurs jours et permet d'évaluer les impacts d'une substance sur la survie, l'éclosion, la mortalité et les malformations (OCDE, 2025). L'embryon du poisson-zèbre est considéré comme un modèle alternatif pour les tests prédictifs de toxicité développementale *in vivo* chez les mammifères. Le poisson-zèbre présente une grande similitude développementale avec les mammifères dans la plupart des aspects du développement embryonnaire. Les embryons de poisson-zèbre sont utilisés comme organisme modèle pour les études toxicologiques en raison de leur sensibilité aux changements environnementaux, de leur développement rapide, du partage de nombreuses caractéristiques cellulaires, anatomiques et physiologiques avec d'autres vertébrés, de la richesse des connaissances disponibles sur sa génétique moléculaire et sa biologie du développement (Pamanji et al., 2015).

4 MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.1 Zones d'étude et prélèvement d'échantillons

La région du Saguenay-Lac-St-Jean, située dans la province de Québec (voir figure 2), est caractérisée par un climat continental froid et humide. Elle représente d'ailleurs la limite nordique de l'agriculture québécoise. C'est une région agricole, étant donné ses sols et la disponibilité en eau, essentielle pour l'agriculture. Depuis des générations, les agriculteurs de la région ont développé des techniques adaptées aux conditions locales, notamment en production laitière (L'union des producteurs agricoles du Saguenay-Lac-Saint-Jean, 2025). La région compte environ 240 fermes laitières et plusieurs fromageries (Meunier, 2025).

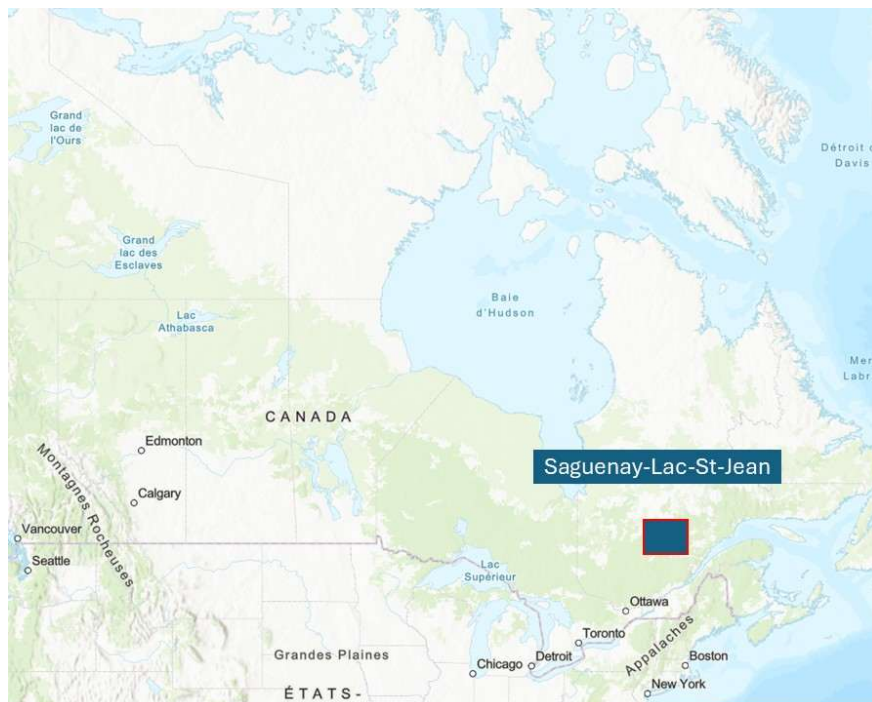


Figure 2 Localisation de la région du Saguenay-Lac-St-Jean sur la carte du Canada (Source : Esri)

Pour la récolte des échantillons d'eau, 7 sites ont été échantillonnés dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean (voir figure 3), dont deux sites témoins en région agricole sans paillage (rivière, Eusèbe et rivière Chasse). Toutefois, alors que le site de la Rivière Chasse n'avait jamais connu de production sous paillage oxodégradable dans son bassin versant avant 2023, de nouvelles parcelles ont été paillées pour la saison 2023, rendant ce site inutilisable en tant que site témoin.

Les sites d'échantillonnage ont été sélectionnés avec l'aide du professeur Olivier Morissette de l'UQAC qui a réalisé un suivi des parcelles sous paillage d'oxoplastique dans la région depuis plusieurs années et qui a aussi conduit un échantillonnage de poissons dans plusieurs rivières afin d'estimer les quantités d'oxoplastiques dans les contenus stomacaux. Le pH des cours d'eau se trouve en général entre 7 et 8 (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2018)

À partir de 3 points placés au hasard dans le cours d'eau, les échantillons ont été prélevés directement dans des bouteilles de 4 L préalablement nettoyées (trempage dans le détergent Contrex® AL 24h et plusieurs rinçages à l'eau ultrapure) et rincées 3x dans le milieu avant le remplissage. Les bouteilles ont ensuite été conservées à 4°C avant d'être filtrées (**voir section 4.3**).

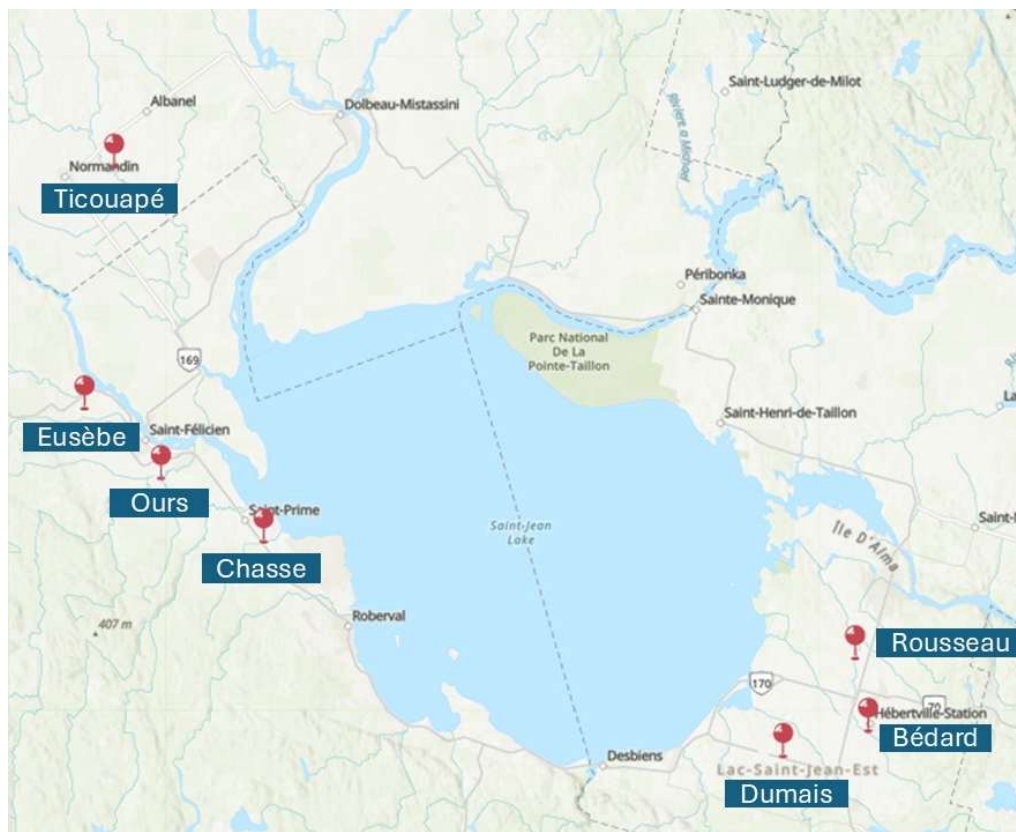


Figure 3 Localisation des cours d'eau échantillonnés sur la carte de la région du Saguenay-Lac-St-Jean (Source : Esri)

Les particules plastiques de faible densité telle que le LDPE flottent à la surface de la colonne d'eau tandis que les particules plastiques à haute densité avec des additifs ou du biofilm à la surface coulent dans les sédiments ou dans la partie profonde de la colonne d'eau (Bellasi et al., 2020). Afin de ne pas sous-estimer la quantité de particules plastique provenant des paillis de plastique agricoles, les sédiments en eau peu profonde ont aussi été analysés. Ainsi, sur ces mêmes 7 sites, 3 carottes de sédiments et 3 carottes de berge ont été prélevées avec une tarière à prélèvements, du côté droit et gauche de la rive à des points placés au hasard. Elles ont été analysées comme les carottes de sols (voir annexe I). Puisque très peu (ou même parfois aucun) débris de plastique ont été trouvés dans les échantillons de berges et de sédiments, ces résultats ne seront pas présentés.

Quelques carottes de sols ont aussi été récoltées dans les champs avoisinants, mais peu d'échantillons ont pu être prélevés à cause de la difficulté d'accès aux terres agricoles (permissions). En raison du faible nombre d'échantillons, cette partie du projet de maîtrise ne sera pas présentée dans le document principal du mémoire. Une brève revue de littérature, les résultats des analyses des quelques échantillons et une courte discussion à ce propos sont toutefois présentés en annexe I. Le tableau 1 rapporte les superficies des champs en oxoplastique autour des rivières échantillonnées (11 km de rayon). Les données ont été prises de Paré et al. (2024).

Tableau 1 Superficie des champs recouvert d'oxoplastique autour des rivières échantillonnées (11 km de rayon)

	2022		2023	
Site	Aire (ha)	%	Aire (ha)	%
Bédard	96,6	2,38	96,8	2,38
Dumais	114,2	2,81	108,2	2,66
Ticouapé	110,1	2,73	112,9	2,80
Eusèbe (Témoin)	0	0	0	0
Chasse	0	0	69,1	1,70
Rousseau	141,9	3,49	194,2	4,78
Ours	196,2	4,84	244,8	6,04

Source : (Paré et al., 2024)

4.2 Échantillons pour lixiviation

Six différents paillis de plastique agricole ont été utilisés dans le cadre de cette recherche pour la détermination de la composition des paillis de plastique (**voir section 4.5**) et pour les bioessais de toxicité (**voir les sections 4.6, 4.7 et 4.8**). Deux films noirs biodégradables composés à base de PLA ont été obtenus auprès de commerces (BIO 1 et BIO 2). Ces paillis sont disponibles dans les commerces de grande surface et peuvent être laissés au sol après la récolte. Leur épaisseur est de plus ou moins 15 µm. Des paillis d'oxoplastiques agricoles usés ont aussi été récoltés directement sur des champs agricoles dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean. Les échantillonnages de paillis usés ont été faits sur trois différents terrains agricoles, donnant ainsi lieu à trois types de paillis au niveau du degré de vieillissement, de la couleur et la composition (OXO 1, OXO 2, OXO 3). Finalement, un paillis oxodégradable neuf a été obtenu (OXO 4) d'un producteur agricole local. Les détails de ces échantillons sont rapportés dans le tableau 2. La figure 4 illustre les différents échantillons de paillis analysés durant la maîtrise.

Tableau 2 Descriptions des différents échantillons de paillis de plastique

Paillis de plastique	Nom complet	Nature du matériau	Fournisseur / endroit de collecte	Date de collecte ou de commande
Oxo 1	Oxoplastique No 1	Bleu très fragmenté	Annie Ménard	Été 2022
Oxo 2	Oxoplastique No 2	Transparent en gros morceaux, présence de terre	Chemin du plateau plastique récent	19 juillet 2023
Oxo 3	Oxoplastique No 3	Transparent très fragmenté	Champ 3	19 juillet 2023
Oxo 4	Oxoplastique No 4	Transparent, neuf	Contact anonyme	2023
Bio 1	Biodégradable No 1	À base de PLA, Neuf, Noir	Direct filet	4 mars 2024
Bio 2	Biodégradable No 2	Biopolyane+, à base de PLA, Neuf, Noir	Jardinet	23 mars 2024

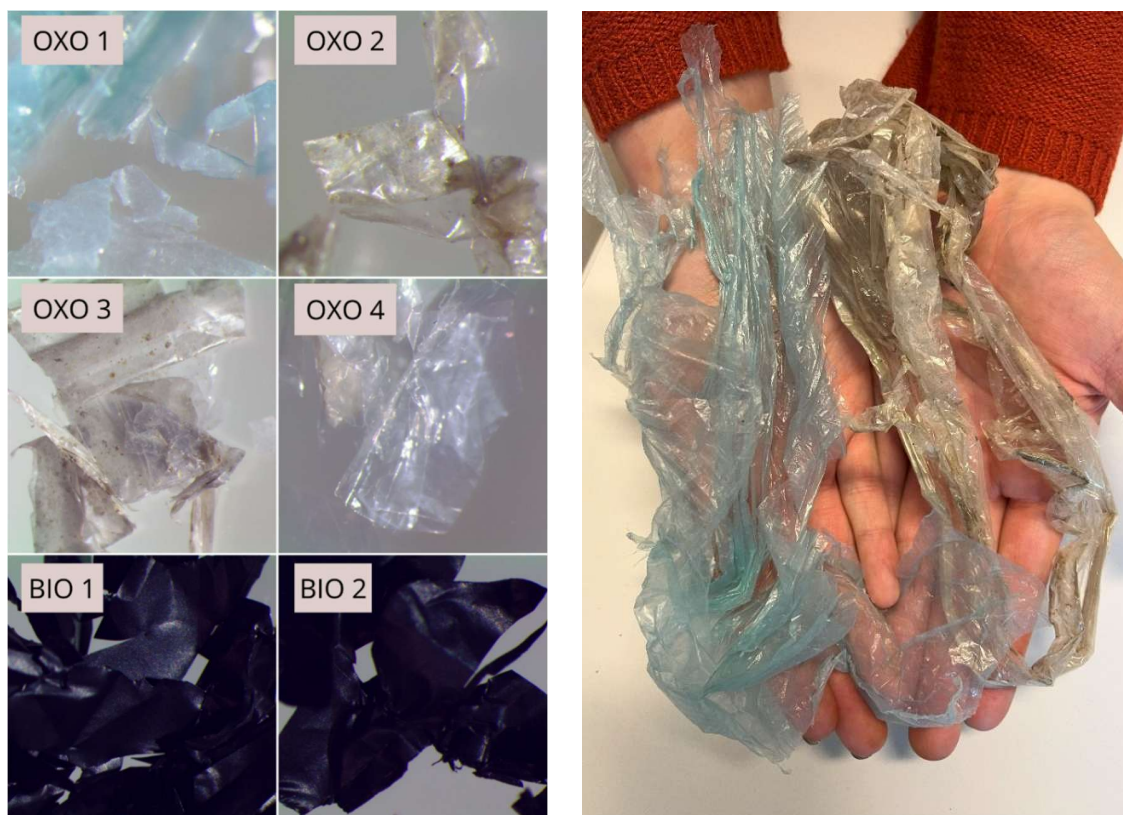


Figure 4 Gauche ; Les 6 différents échantillons de paillis de plastique, oxodégradables et biosourcés, Droite ; Paillis de plastique OXO 1 et OXO 2.

4.3 Ultrafiltration

L'ultrafiltration des échantillons d'eau de rivière a été effectuée à l'aide d'une cellule de filtration (figure 5) d'un volume de 400mL et d'un filtre de 150 kDa (Kilo Dalton, 1 Dalton (Da) = 1 g mol⁻¹). Le filtre a été préalablement rincé à l'eau milliQ et la cellule de filtration nettoyée à l'eau milliQ (3x) et à l'éthanol (2x). L'échantillon était constamment agité durant la filtration afin d'éviter une trop grande accumulation de matière organique sur le filtre. La filtration a été faite de manière à toujours conserver un rétentat de 100mL dans la cellule de filtration afin de concentrer tous les MP en suspension dans ce volume pour la suite de la préparation (figure 6)

Trois des bouteilles utilisées pour l'échantillonnage ont été remplies d'eau distillée et soumises à la filtration afin de déterminer les contaminations provenant des bouteilles (traces de détergent, etc.). De plus, un filtre humidifié dans une boîte de pétri de même diamètre que le réservoir à filtration était utilisé comme blanc d'exposition. Le couvercle de la boîte de pétri était toujours soulevé en même temps que le couvercle de la cellule de filtration afin d'identifier les sources de contamination lors des manipulations.

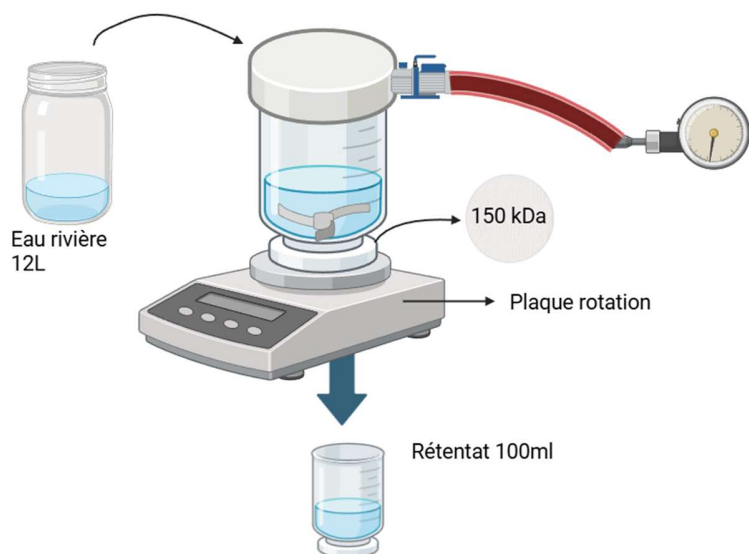


Figure 5 Schéma protocolaire de l'ultrafiltration d'eau de rivière



Figure 6 Cellule de filtration

Une fois les 12 L d'eau d'un site filtrés, le rétentat de 100 mL a été conservé dans une bouteille de verre, congelé et ensuite lyophilisé. Le produit lyophilisé a ensuite été ajouté à du KOH (hydroxyde de potassium) pour une digestion de 24h sous agitation. Cette digestion permet de détacher la matière organique du plastique, sans toutefois l'éliminer. Après avoir centrifugé le produit, le surnageant a ensuite été ajouté à du DCM (dichlorométhane) et sonifié pour 30 minutes. En raison de leur polarité, la plupart des composés de la matière organique se solubilisent dans la phase aqueuse alcaline (KOH), alors que les polymères plastiques, plus hydrophobes et lipophiles, s'extraient préférentiellement dans la phase organique au dichlorométhane (DCM). Le produit résultant a été utilisé pour la détection et la quantification des polymères (**voir section suivante**). La verrerie utilisée pour ces manipulations a été nettoyée par trempage dans le détergent Contrex® AL 24h et rincée plusieurs fois à l'eau ultrapure avant d'être recouverte de papier d'aluminium et carbonisée à 500°C durant 2h.

4.4 Détection et quantification des polymères plastiques dans l'eau de rivière par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse en tandem (Py-GC-MS/MS)

L'identification et la quantification du PE a été effectuée à l'aide d'un pyrolyseur à injections simple (PY-3030S ; Frontier Lab Ltd., Fukushima, Japon) et couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC) (8890 GC System) et un spectromètre de masse (MS) (5977B MSD) (Agilent Technologies Santa Clara, CA, USA). Les creusets pour la pyrolyse ont été remplis de 240 µL des solutions préparées précédemment et de 10 µL de standard interne (polystyrène deutérium) et injectées dans la pyrolyse à 600 °C durant 30 secondes. Afin d'identifier et de quantifier le polymère cible, des ions indicateurs spécifiques pour le PE ont été sélectionnés et identifiés (Ions 81, 83 et 85) (Tsuge et al., 2011). Ces ions ont été choisis, car ils sont majoritaires dans les trois molécules cibles (Alcane, Alcène et Alcadiène) et peu présents dans les autres molécules potentiellement présentes sur le chromatogramme. Des blancs procéduraux ont été analysés parallèlement aux échantillons afin d'évaluer le bruit de fond analytique. Tout ion détecté dans les blancs a été considéré comme une contamination potentielle et a été soustrait ou exclu des résultats des échantillons correspondants. La base de données *NIST Mass Spectral Library* (NIST 17), *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA* a été utilisée pour identifier les molécules du chromatogramme. Le PE a une structure spécifique sur les pyrogrammes, composée de plusieurs pics (figure 7).

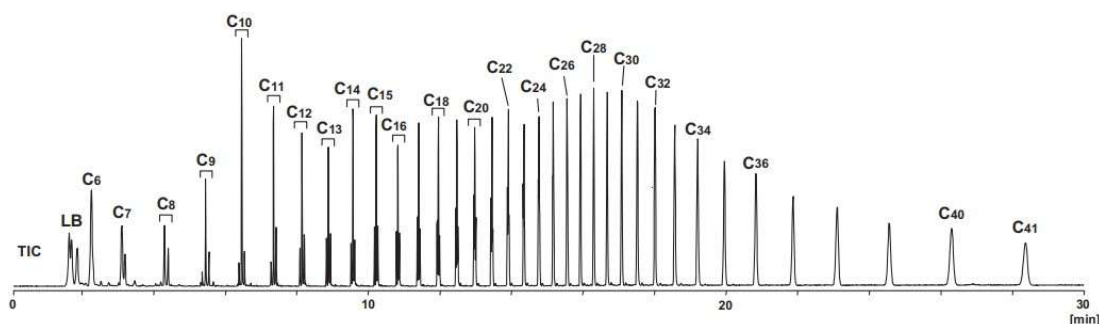


Figure 7 Pyrogramme Polyéthylène (haute densité); PE(HDPE), source : (Tsuge et al., 2011)

Le pic C12 a été sélectionné pour la quantification. Ce pic d'alcène est précis et peu affecté par la matière organique résiduelle. La quantification du PE a ensuite été faite en intégrant l'aire sous

la courbe au pic C12 avec le logiciel *MassHunter Workstation Quantitative Analysis Software, version 12.0* (Agilent Technologies Santa Clara, CA, USA). L'aire relative par rapport au standard interne (polystyrène deutérium) a ensuite été calculée, et connaissant la quantité de standard interne dans le creuset, la quantité de plastique par creuset a pu être déterminée à l'aide d'une droite d'étalonnage du pic C12 (équation 1). La même méthode a été répétée pour le polypropylène (PP) avec la molécule cible styrène (ion 104) et le polystyrène (PS), avec la molécule 2.4dimethylheptene (ions 70 et 126). Les limites de détection pour les différents polymères et les droites d'étalonnages sont présentées à l'annexe II.

Équation 1 Quantification du PE par étalonnage interne du pic C12

$$y = 0,000062x + 0,001696$$

Où :

x représente quantité de PE (ng) dans le creuset (240 μ L)

4.5 Détermination de la composition des lixiviats de paillis de plastique

Des lixiviats pour chacun des 6 échantillons (3 réplications par échantillon) de paillis agricoles ont été produits afin de déterminer leur composition. Pour ce faire, les paillis ont été coupés en morceaux plus petits que 5 mm à l'aide d'un scalpel. Les microplastiques ont ensuite été ajoutés dans de l'eau PURELAB® à une concentration de 1g/L dans des bouteilles de 250 mL (préalablement lavées par trempage dans le détergent Alconox® durant 24h et de plusieurs rinçages à l'eau milliQ). Les solutions ont été agitées sur un agitateur orbital à 180 tours/minute durant 24h et 72h. Par la suite, les lixiviats ont été filtrés sur des filtres à seringue PES 0.45 μ m (pour le dosage des métaux) ou centrifugés (pour le dosage des composés organiques). Les échantillons ont ensuite été soumis à deux différentes analyses non ciblées ; la chromatographie liquide-spectrométrie de masse (LC/MS) pour identifier les composés organiques et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP/MS) pour identifier les métaux traces. La lixiviation des plastiques pour la détermination des composés organiques n'a pas toujours produit suffisamment de composés pour les doser. Dans ces cas, une analyse de la composition

du paillis lui-même a été réalisée. Ainsi, 20 à 60 mg de MP ont été ajoutés dans 2 à 3 mL de dichlorométhane pour un trempage durant 24h. Le dichlorométhane a ensuite été analysé à la LC/MS.

La toxicité cumulative des métaux présents dans les lixiviats a été estimée à partir des concentrations mesurées après 24 h et 72 h d'agitation. Deux approches ont été utilisées, soit la méthode des *Cumulative Criterion Units* (CCU) et le calcul d'unités toxiques basé sur les concentrations prédites sans effet (*Predicted No Effect Concentration*, PNEC). Ces méthodes permettent d'évaluer la toxicité combinée de plusieurs contaminants, notamment les métaux, et d'estimer leur risque potentiel pour les écosystèmes aquatiques. Dans ce mémoire, ces approches représentent la somme des ratios des concentrations de métaux mesurées par rapport à leurs valeurs de référence respectives pour la qualité de l'eau, quantifiant ainsi efficacement la charge toxique globale. Ces unités toxiques permettent de prédire l'effet cocktail que ces métaux pourraient provoquer dans l'environnement.

La CCU est calculée en additionnant les ratios de concentration de chaque métal à son critère de qualité de l'eau correspondant (équation 2).

Équation 2 Calcul de la CCU (Cumulative Criterion Unit)

$$CCU = \sum \left(\frac{[i]_{\text{lixiviat}}}{Ci} \right)$$

Certains critères de qualité de l'eau sont ajustés en fonction de facteurs tels que la dureté de l'eau (par exemple, pour Ca^{2+} et Mg^{2+}), qui peuvent affecter la toxicité des métaux.

Pour la CCU, on considère une valeur inférieure à 1 comme sûre, sans effet indésirable attendu sur les organismes aquatiques. Lorsque la CCU est comprise entre 1 et 2 ($1 \leq CCU \leq 2$), il y a un potentiel d'effets indésirables et comprise entre 2 et 10 ($2 < CCU \leq 10$) il y a un risque de mortalité importante chez les espèces sensibles et une composition altérée de la communauté benthique. Finalement, une CCU supérieure à 10 correspond à des niveaux de toxicité élevés (Guasch et al., 2009; Morin et al., 2012).

L'autre unité toxique consiste au rapport entre la concentration en métal du lixiviat et la PNEC (*Predicted No Effect Concentration*), afin de déterminer le potentiel risque environnemental de chaque lixiviat. Ce risque environnemental est déterminé par le calcul de la somme des unités toxiques (équation 3).

Équation 3 Calcul des unités toxiques avec la PNEC

$$\text{Unités toxiques} = \sum \left(\frac{[i]_{\text{lixiviat}}}{PNEC_i} \right)$$

Où :

i représente un métal présent dans le lixiviat

$[i]$ la concentration du métal i dans le lixiviat analysé

$PNEC_i$ la valeur de la PNEC pour ce métal, dans les eaux douces (ECHA CHEM, 2025)

Lorsque l'unité toxique est supérieure à 1, on considère une potentielle toxicité dans le milieu (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 2001).

Des tests préliminaires (annexe III) ont permis d'identifier une lixiviation de 72h comme étant la durée entraînant le maximum de toxicité. Des lixiviats de cette durée ont été utilisés pour l'ensemble des bioessais décrits ci-dessous. Les lixiviats ont aussi été filtrés avec un tamis et le liquide a été filtré à nouveau sur une unité de filtration avec un filtre de 0.45µm.

- * Les tests sur bactéries, microalgues et larves de poisson ont d'abord été réalisés par moi-même lors de mon stage M1. Cependant, des erreurs expérimentales n'ont pas permis l'utilisation de ces données pour le mémoire. Les données présentées ont donc été obtenues par Mickael Dare, stagiaire M1 au laboratoire EPOC qui a repris les tests préalablement conduits.

4.6 Test sur bactéries *A. fischeri*

Ce bioessai a été choisi car il est simple, rapide et nécessite un faible volume d'échantillon. Les bactéries utilisées pour les tests Microtox sont lyophilisées et conservées à -20°C. Les conditions standardisées pour le test Microtox nécessitent d'ajouter du NaCl dans les lixiviats des différents échantillons pour obtenir une concentration de 2% et d'avoir un pH compris entre 6 et 8.5 pour les différentes solutions. Une fois remises en suspension dans de l'eau ultrapure, le temps de vie des bactéries est de 2 à 3 h. Ces bactéries sont conservées dans un puits réfrigéré à 5° C.

Dans le cadre du bioessai Microtox, un blanc bactérien (témoin) composé de solution de NaCl 2% et un témoin positif correspondant à une solution de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et de chlorure de sodium (NaCl) 2% (200mg/L) ont été utilisés. Un blanc d'extraction correspondant au témoin de lixiviation, ayant subi les mêmes manipulations que les lixiviats, a aussi été analysé afin de voir si la toxicité pouvait provenir des manipulations lors de la lixiviation (ex. : tubes mal nettoyés). Les tubes dans les puits du plateau contiennent 1 mL de la solution à tester et 20 µL de bactéries. Ils sont conservés à 15° C dans les puits. Les échantillons ont tout d'abord été testés à leur concentration maximale (100 %) et les dilutions nécessaires (50%, 25% et 12.5%) ont ensuite été effectuées en cascade et testées. La luminescence a été mesurée à 5, 15 et 30 minutes avec le luminomètre BioLight Toxy (Aqua Science LLC, Newark, DE). Ce test qui se complète en 30 minutes a été répété trois fois pour s'assurer de la faible variation des résultats. Les résultats ont été transformés en pourcentages d'inhibition en prenant en compte que la valeur obtenue pour les témoins bactériens est une luminescence maximale. La validité de ce test repose sur la conformité de la réponse de la bactérie aux contrôles positif et négatif. Le contrôle positif doit donc être une substance toxique ayant une CE50 sur *A. fischeri* connue.

4.7 Test sur microalgues *S. capricornum*

Ce bioessai a été choisi car il nécessite peu d'espace et les microalgues se multiplient rapidement. Pour débiter, le milieu de culture algale X10 a été préparé à l'aide d'eau osmosée et de quatre solutions mères nutritives. Ces derniers étaient compris dans le kit sous forme de petites fioles identifiées "Nutrient Stock" A, "Nutrient Stock" B, etc. Ces solutions mères nutritives correspondent à un agencement de micro et macronutriments, notamment du nitrate de sodium ($NaNO_3$), du chlorure de zinc ($ZnCl_2$), etc. Cette préparation doit être laissée sous agitation 30 minutes en contact avec l'air. Le milieu a été préparé en concentration X10 pour faciliter la

préparation des plaques. Comme le milieu de culture est utilisé seulement pour diluer le contenu des granules algales, il subit la même dilution que les algues (voir le paragraphe suivant) et doit donc être 10X plus concentré avant d'être ajouté aux puits. Le pH du milieu de culture doit être de 8.1 ± 0.2 . Afin de dé-immobiliser les algues, les granules algales ont été mélangées à 5 mL de "Matrix Dissolving Medium" et agitées à 150 rpm pendant 10 min sur une plaque d'agitation. Le tube a ensuite été centrifugé pendant 10 minutes à 3000 tr/min. Une fois le surnageant retiré, 10 mL d'eau osmosée ont été ajoutés et le tube a été agité. Le tube a été centrifugé une deuxième fois pendant 10 minutes à 3000 tr/min et le surnageant retiré à nouveau. Finalement, 10 mL de milieu de culture d'algues ont été ajoutés au tube et agités. Le test a commencé 30 minutes après la dé-immobilisation des microalgues.

L'inoculum d'algues doit avoir une concentration finale dans les puits de 2×10^4 algues/mL. Pour ce faire, l'inoculum introduit doit être à une certaine concentration pour contrer la dilution. Sachant que 225 µL de solution étaient introduits dans les puits (solution du contaminant ou témoin) pour 25 µL de l'inoculum, une dilution de facteur 10 de l'inoculum se produisait. La concentration de l'inoculum avant d'être introduite dans les puits devait donc être de 2×10^5 algues/mL. Les cellules de Malassez ont été utilisées afin de vérifier la concentration initiale en algues.

Tous les échantillons testés ont subi une vérification de leur pH. Les témoins négatifs étaient composés d'eau osmosée et les témoins positifs de différentes concentrations de bichromate de potassium ($C_1=1,8$; $C_2=0,9$; $C_3=0,45$; $C_4=0,225$ et $C_5=0,1125$ mg/L) en solution dans de l'eau osmosée. Une fois les 25 µL d'inoculum ajoutés dans chacun des puits et agités, les plaques ont été placées dans l'enceinte de germination à température ambiante (figure 8). Afin de limiter l'entrée de substances volatiles dans les puits, les plaques étaient recouvertes de pellicules plastiques.

Les puits des quatre bords de la plaque bords étaient remplis d'eau osmosée afin de limiter l'évaporation dans les autres puits. Tous les matins et soirs, les plaques ont été homogénéisées à la pipette. À 24h et 48h, la densité algale de trois puits témoins a été suivie. Le comptage des microalgues de tous les puits s'est fait avec une cellule de Malassez au microscope à 72h après avoir préalablement homogénéisé. Cinq rectangles de la cellule de Malassez étaient comptés par puits et trois puits par conditions étaient analysés.



Figure 8 Enceinte de germination

Les résultats récoltés ont permis de calculer les taux de croissance spécifiques moyens (μ) pour chaque culture d'essai avec l'équation 4.

Équation 4 taux de croissance spécifiques moyens

$$\mu = \frac{\ln x_L - \ln x_0}{t_L - t_0}$$

Où :

x_0 est la concentration cellulaire nominale initiale

x_L est la concentration cellulaire mesurée à l'instant t_L

t_0 est l'heure du début de l'essai

t_L est l'heure de fin d'essai

Les pourcentages d'inhibition ont ensuite été calculés en se basant sur les témoins avec l'équation 5.

Équation 5 Pourcentage d'inhibition

$$I_{\mu i} = \frac{\mu_c - \mu_i}{\mu_c}$$

Où :

$I_{\mu i}$ est le pourcentage d'inhibition (taux de croissance) pour la concentration d'essai i

μ_i est le taux de croissance moyen à la concentration d'essai i

μ_c est le taux de croissance moyen de la culture témoin

Le critère de validité pour ce test est l'obtention d'un taux de croissance algale spécifique moyen des cultures témoins d'au moins 0,92/jour.

4.8 Test sur microcrustacés *D. magna*

Ce bioessai a été choisi car les daphnies ont un cycle biologique court et nécessitent peu d'espace. Pour commencer, le pH des échantillons doit se retrouver entre 6 et 9. Le témoin négatif était une solution iso et le témoin positif, une dilution en cascade de bichromate de potassium de 5 mg/L à 0.3125 mg/L. Pour chaque répétition d'extraction, deux répétitions analytiques ont été produites. Le test est effectué en deux répétitions expérimentales, et trois extractions par paillis. Les récipients d'essais ont été remplis de 9 mL de l'échantillon testé ou des témoins, en plus de 1mL de solution iso contenant cinq individus. Une fois les daphnies introduites dans les récipients, le test de 48h a commencé et les récipients ont été maintenus à température pièce ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$). Après 24h et 48h, les daphnies immobiles ont été comptées. Les résultats ont été transformés en pourcentages d'immobilisation en prenant en compte le nombre de daphnies initialement dans le récipient d'essai. Le test n'est pas valide si plus de 10 % des organismes témoins sont immobiles.

4.9 Test sur embryons de *Danio rerio*

Ce bioessai a été sélectionné en raison du développement embryonnaire rapide du poisson-zèbre, permettant l'observation d'effets toxiques sur une courte période expérimentale. Cette espèce constitue également un modèle biologique reconnu pour sa sensibilité aux variations environnementales et aux contaminants. De plus, l'abondance de données toxicologiques et écotoxicologiques disponibles dans la littérature facilite l'interprétation et la comparaison des résultats. Le bioessai sur embryons de *D. rerio* commence avec la préparation de boîtes de Pétri servant de milieu d'éclosion pour les embryons, avec 15mL de lixiviat et du sel *Instant Ocean* (1/666 par rapport au volume final, Cf = 45 mg/L). Le test est effectué en trois répétitions expérimentales, mais une seule extraction par paillis (pseudo-réplication). Après la récupération des œufs de *Danio rerio*, le tri des œufs morts, sales ou vides est fait et les œufs sont partagés en parts égales pour chaque boîte de Pétri sous loupe binoculaire. Les boîtes avec œufs sont placées dans une enceinte thermostatée, sous agitation légère, avec une température de 24 ou 26°C et une photopériode de 14h jour pour 10h nuit. Chaque jour le décompte des embryons morts, éclos, et larves mortes après éclosion est fait et ces embryons sont ensuite retirés. Le milieu est renouvelé chaque jour. L'expérience prend fin après 96h, soit 4 jours.

4.10 Tests statistiques

Des tests statistiques ont été effectués sur les résultats des bioessais *A. fischeri*, *S. capricornum* et *D. rerio*. Une vérification de la normalité de la distribution a été faite avec un test de *Shapiro-Wilk* sur les résidus, et la vérification de l'homogénéité des variances des résidus par groupe distribution a été faite avec un test de *Levene*. Lorsque les conditions étaient respectées, une *Anova* a été effectuée, et dans le cas où une des conditions n'était pas respectée (normalité ou homogénéité des variances) le test non paramétrique de *Kruskal Wallis* a été réalisé, suivi d'un test *post-hoc de Dunn*. Pour ces tests, la valeur alpha (α) était fixée à 0,05.

5 RÉSULTATS

5.1 Présence de paillis de plastique dans les rivières avoisinantes

Les concentrations en PE, PP et PS dans l'eau récoltée aux différents sites, en plus des limites de détection et de quantification sont présentées au tableau 3.

Tableau 3 Concentration en PE, PP et PS (ng/L) dans les échantillons d'eau prélevés dans les sept rivières de la région du Saguenay-Lac-St-Jean. Les valeurs entre parenthèses sont sous la limite de quantification, mais au-dessus de la limite de détection.

	Concentration PE (ng / L)	Concentration PP (ng / L)	Concentration PS (ng / L)
Limite de détection*	442,37 à 739,88	9,20 à 15,38	2,77 à 4,64
Limite de quantification*	737,28 à 1233,14	30,81 à 51,52	9,20 à 15,38
Site			
Bédard	< L.Q (697,64)	< L. D	22,30
Dumais	987,24	< L. D	< L.Q (6,34)
Ticouapé	1316,52	< L. D	< L.Q (11,59)
Eusèbe (témoin)	< L. D	< L. D	< L.Q (3,44)
Chasse	2964,16	< L. D	33,34
Rousseau	< L.Q (624,11)	< L. D	< L. D
Ours	< L.Q (611,52)	< L. D	10,19

* Les limites de détection et de quantification en ng/L varient par sites, car les quantités d'échantillons analysés sont différentes.

Le tableau 3 montre que le site témoin (Eusèbe) présentait une concentration en PE trop faible pour être détectée, soit sous la limite de détection. Les concentrations en PE des autres sites se trouvent majoritairement entre 600 ng/L et 1300 ng/L, sauf pour le site Chasse qui a une

concentration beaucoup plus élevée que les autres sites, soit 2964 ng/L. Les sites ayant une concentration sous la limite de quantification contiennent assurément du PE, mais les concentrations indiquées dans le tableau sont à titre indicatif. Les pyrogrammes des deux sites ayant une plus grande concentration en PE (Ticouapé et Chasse) suggèrent que l'aire du pic C12 était surestimée par la présence de matière organique. Ainsi, les quantités de PE rapportées ici pour ces deux sites sont probablement plus élevées que les quantités de PE réelles. Malgré la défloculation au KOH, il est possible que des matières organiques soient encore présentes au moment de l'analyse. Les composés polaires et hydrophiles sont généralement éliminés, mais certaines matières organiques comme les acides gras peuvent encore être présents lors de la pyrolyse. Au niveau des autres polymères, aucun site ne présentait une concentration en PP au-dessus de la limite de détection. Pour le PS, les concentrations aux différents sites se trouvent majoritairement entre 3 ng/L et 22 ng/L, sauf pour le site Chasse qui encore une fois a une concentration beaucoup plus élevée que les autres sites, soit 33,34 ng/L. Tout comme le PE, la concentration de PS peut être surestimée par la présence de matière organique dans l'échantillon.

5.2 Composition des lixiviats de paillis de plastique

5.2.1 Métaux traces

Certains métaux étaient présents en plus grande quantité dans les lixiviats de 24 h issus des paillis de plastique. C'est le cas du manganèse, du cobalt, du cuivre et du zinc (Tableau 4). Le tableau 4 permet aussi de remarquer que le lixiviat du paillis OXO 1 est celui ayant toujours une concentration de métaux plus élevée. De plus, les trois paillis usagés (OXO 1, OXO 2 et OXO 3) relarguent généralement plus de métaux que les trois paillis de plastique neufs (OXO 4, BIO 1 et BIO 2). Les métaux présentés dans le tableau 5 ont aussi été analysés, mais sont présents en plus petites quantités dans les lixiviats.

Tableau 4 Concentrations moyennes (µg/L) en métaux dans les lixiviats de différent paillis de plastique (24h) (n=3) * Une teinte de bleu plus foncée indique une valeur plus élevée par rapport aux autres valeurs pour un même métal

		Manganèse	Cobalt	Cuivre	Zinc
Limite détection		0,0003	0,0008	0,0020	0,0040
Plastique	OXO 1	5,27 ± 1,13	12,363 ± 1,080	1,89 ± 0,98	82,49 ± 5,49
	OXO 2	4,71 ± 0,25	0,362 ± 0,029	0,27 ± 0,08	5,28 ± 0,46
	OXO 3	2,97 ± 0,41	0,144 ± 0,031	0,43 ± 0,15	0,11 ± 0,71
	OXO 4	2,16 ± 0,09	0,015 ± 0,003	0,17 ± 0,10	2,19 ± 0,79
	BIO 1	2,47 ± 1,68	0,006 ± 0,007	0,14 ± 0,06	0,19 ± 0,81
	BIO 2	0,46 ± 0,09	0,015 ± 0,025	0,38 ± 0,48	0,09 ± 0,85

Tableau 5 Concentrations moyennes (µg/L) en métaux dans les lixiviats des différents paillis de plastique (après 24h de lixiviation) (n=3) * Une teinte de bleu plus foncée indique une valeur plus élevée par rapport aux autres valeurs pour un même métal

		Lithium	Béryllium	Titane	Vanadium	Chrome
Limite détection		0,001	0,0007	0,003	0,0008	0,003
Plastique	OXO 1	0,044 ± 0,005	0,0059 ± 0,0005	0,62 ± 0,12	0,133 ± 0,010	0,113 ± 0,033
	OXO 2	0,029 ± 0,003	0,0001 ± 0,0001	0,80 ± 0,24	0,085 ± 0,005	0,106 ± 0,034
	OXO 3	0,054 ± 0,010	0,0005 ± 0,0002	0,85 ± 0,28	0,330 ± 0,037	0,045 ± 0,028
	OXO 4	0,013 ± 0,002	< 0.0007	0,09 ± 0,02	0,019 ± 0,001	0,001 ± 0,024
	BIO 1	0,005 ± 0,002	< 0.0007	0,05 ± 0,02	0,003 ± 0,001	0,000 ± 0,022
	BIO 2	0,001 ± 0,002	< 0.0007	0,04 ± 0,01	0,003 ± 0,001	0,000 ± 0,022
		Nickel	Arsenic	Molybdène	Argent	
Limite détection		0,0020	0,002	0,001	0,0003	
Plastique	OXO 1	0,184 ± 0,086	0,0303 ± 0,0015	0,0378 ± 0,0029	0,0019 ± 0,0001	
	OXO 2	0,135 ± 0,039	0,0153 ± 0,0005	0,0069 ± 0,0023	0,0002 ± 0,0001	
	OXO 3	0,057 ± 0,035	0,0159 ± 0,0012	0,0101 ± 0,0079	< 0.0003	
	OXO 4	0,027 ± 0,030	0,0017 ± 0,0006	0,0019 ± 0,0030	< 0.0003	
	BIO 1	0,013 ± 0,038	< 0.002	0,0052 ± 0,0047	0,0119 ± 0,0044	
	BIO 2	0,000 ± 0,021	< 0.002	0,0092 ± 0,0165	< 0.0003	
		Cadmium	Étain	Antimoine	Plomb	Uranium
Limite détection		0,0006	0,002	0,001	0,0009	0,0007
Plastique	OXO 1	0,0146 ± 0,0042	0,023 ± 0,012	0,0202 ± 0,0029	0,045 ± 0,044	0,0050 ± 0,0001
	OXO 2	0,0040 ± 0,0025	0,018 ± 0,007	0,0087 ± 0,0032	0,003 ± 0,045	0,0012 ± 0,0002
	OXO 3	0,0021 ± 0,0006	0,001 ± 0,006	0,0015 ± 0,0032	0,003 ± 0,060	0,0061 ± 0,0012
	OXO 4	0,0062 ± 0,0022	0,137 ± 0,009	0,0034 ± 0,0032	0,000 ± 0,040	< 0.0007
	BIO 1	0,0000 ± 0,0005	0,011 ± 0,006	0,0000 ± 0,0041	0,000 ± 0,036	< 0.0007
	BIO 2	0,0000 ± 0,0004	0,031 ± 0,008	0,0000 ± 0,0051	0,000 ± 0,037	< 0.0007

Le tableau 6 contient les concentrations moyennes en métaux dans les lixiviats de différent paillis de plastique après 72h pour le manganèse, le cobalt, le cuivre et le zinc, et le tableau 7 contient les concentrations moyennes pour les autres métaux.

Tableau 6 Concentrations moyennes ($\mu\text{g/L}$) en métaux dans les lixiviats des différents paillis de plastique (après 72h de lixiviation) (n=3) * Une teinte de bleu plus foncée indique une valeur plus élevée par rapport aux autres valeurs pour un même métal

		Manganèse	Cobalt	Cuivre	Zinc
Limite détection		0,0005	0,0007	0,003	0,0040
Plastique	OXO 1	2,989 $\pm$ 0,066	13,167 $\pm$ 0,493	0,831 $\pm$ 0,113	113,538 $\pm$ 12,740
	OXO 2	5,436 $\pm$ 0,315	0,519 $\pm$ 0,063	0,234 $\pm$ 0,127	5,838 $\pm$ 0,718
	OXO 3	8,789 $\pm$ 0,797	1,740 $\pm$ 0,177	0,383 $\pm$ 0,104	0,808 $\pm$ 0,828
	OXO 4	1,172 $\pm$ 0,043	0,013 $\pm$ 0,002	0,160 $\pm$ 0,121	1,301 $\pm$ 0,280
	BIO 1	0,767 $\pm$ 0,669	0,008 $\pm$ 0,005	0,118 $\pm$ 0,247	0,327 $\pm$ 0,267
	BIO 2	0,281 $\pm$ 0,014	0,015 $\pm$ 0,011	0,000 $\pm$ 0,088	0,452 $\pm$ NA

En comparant les concentrations des quatre métaux du tableau 6, il est possible de voir que la concentration de l'OXO 1 est la plus élevée pour le cobalt, cuivre et zinc, mais est plus faible que l'OXO 2 et 3 pour le manganèse. Tout comme la lixiviation de 24h (tableau 4), les trois paillis usagés (OXO 1, OXO 2 et OXO 3) relarguent généralement plus de métaux que les trois paillis de plastique neufs (OXO 4, BIO 1 et BIO 2). Maintenant, en comparant les concentrations obtenues à la suite d'une lixiviation de 24h et 72h (tableau 4 et tableau 6), pour le manganèse, l'OXO 2 et 3 ont une concentration plus élevée après 72h, mais les autres paillis ont une concentration plus faible à 72h. Pour le cobalt, l'OXO 1, 2 et 3, ainsi que le BIO 1 ont une concentration plus élevée après 72h. Pour le cuivre, aucun des paillis n'est présent en concentration plus élevée après 72h de lixiviation. Finalement, pour le zinc, seulement l'OXO 4 n'est pas présent en concentration plus élevée après 72h. Compte tenu de l'hétérogénéité des résultats lors de la variation de la durée de lixiviation (24h versus 72h), aucune tendance répétitive n'est observable et aucune conclusion ne peut être faite concernant la quantité de métaux libérés en fonction de la durée de lixiviation.

Tableau 7 Concentrations moyennes (µg/L) en métaux dans les lixiviats de différent paillis de plastique (72h) (n=3) * une teinte de bleu plus foncée indique une valeur plus élevée par rapport aux autres valeurs pour un même métal

		Lithium	Béryllium	Titane	Vanadium	Chrome
Limite détection		0,002	0,0008	0,004	0,0009	0,002
Plastique	OXO 1	0,056 ± 0,005	0,008 ± 0,000	0,243 ± 0,058	0,123 ± 0,004	0,147 ± 0,003
	OXO 2	0,044 ± 0,007	0,001 ± 0,000	0,807 ± 0,446	0,159 ± 0,012	0,117 ± 0,008
	OXO 3	0,055 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,358 ± 0,085	0,298 ± 0,030	0,084 ± 0,009
	OXO 4	0,017 ± 0,003	< 0.0008	0,040 ± 0,018	0,017 ± 0,003	0,016 ± 0,003
	BIO 1	0,003 ± 0,002	< 0.0008	0,034 ± 0,014	0,003 ± 0,001	0,007 ± 0,001
	BIO 2	0,002 ± 0,001	< 0.0008	0,039 ± 0,004	0,002 ± 0,001	0,005 ± 0,001
		Nickel	Arsenic	Molybdène	Argent	
Limite détection		0,002	0,002	0,002	0,0005	
Plastique	OXO 1	0,186 ± 0,024	0,036 ± 0,002	0,033 ± 0,003	0,001 ± 0,000	
	OXO 2	0,237 ± 0,015	0,022 ± 0,001	0,008 ± 0,000	< 0.0005	
	OXO 3	0,165 ± 0,022	0,021 ± 0,001	0,008 ± 0,002	< 0.0005	
	OXO 4	0,077 ± 0,027	0,002 ± 0,001	0,000 ± 0,001	< 0.0005	
	BIO 1	0,065 ± 0,020	0,001 ± 0,000	0,000 ± 0,001	0,002 ± 0,001	
	BIO 2	0,456 ± 0,474	0,001 ± 0,000	< 0.002	< 0.0005	
		Cadmium	Étain	Antimoine	Plomb	Uranium
Limite détection		0,0006	0,002	0,001	0,0009	0,0007
Plastique	OXO 1	0,006 ± 0,001	0,008 ± 0,006	0,037 ± 0,035	0,020 ± 0,004	0,007 ± 0,000
	OXO 2	0,004 ± 0,001	0,005 ± 0,001	0,011 ± 0,002	0,006 ± 0,005	0,004 ± 0,001
	OXO 3	0,007 ± 0,001	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,002	0,003 ± 0,002	0,015 ± 0,001
	OXO 4	0,003 ± 0,001	0,062 ± 0,007	0,005 ± 0,003	0,003 ± 0,008	< 0.0009
	BIO 1	0,001 ± 0,001	0,021 ± 0,009	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,007	< 0.0009
	BIO 2	0,001 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,000 ± 0,001	0,000 ± 0,004	< 0.0009

Tout comme pour les tableaux 4 et 6, les concentrations en métaux présentes dans le tableau 7 lorsque comparées à celles du tableau 5 (24h versus 72h) montrent aussi une hétérogénéité de variation et ainsi aucune tendance n'est observable.

Les concentrations en métaux des lixiviats des différents paillis de plastique obtenus dans les tableaux 4,5,6 et 7, ont permis de calculer la toxicité cumulative de chacun des lixiviats (tableau 8).

Tableau 8 rapports de toxicité cumulative (selon la PNEC et la CEC) pour les différents paillis de plastique après 24h et 72h de lixiviation (Moyenne $\pm$ écart type)

Échantillon	24 h de lixiviation		72 h de lixiviation	
	Unité toxique	CCU	Unité toxique	CCU
OXO 1	18,09 $\pm$ 1,66	86,89 $\pm$ 6,84	20,67 $\pm$ 1,38	117,62 $\pm$ 13,18
OXO 2	1,04 $\pm$ 0,12	6,15 $\pm$ 0,72	1,28 $\pm$ 0,16	6,83 $\pm$ 0,91
OXO 3	0,40 $\pm$ 0,16	0,76 $\pm$ 1,04	2,26 $\pm$ 0,29	1,66 $\pm$ 1,01
OXO 4	0,33 $\pm$ 0,10	2,45 $\pm$ 1,02	0,21 $\pm$ 0,06	1,63 $\pm$ 0,45
BIO 1	0,16 $\pm$ 0,16	0,35 $\pm$ 0,93	0,10 $\pm$ 0,11	0,52 $\pm$ 0,56
BIO 2	0,10 $\pm$ 0,16	0,49 $\pm$ 1,37	0,06 $\pm$ 0,11	0,45 $\pm$ 0,57

Dans le tableau 8, les valeurs en noir (<1) sont considérées comme sans effets indésirables attendus sur les organismes aquatiques, les valeurs en jaune ($1 \leq X \leq 2$), représentent un potentiel d'effets indésirables, les valeurs en orange ($2 < X \leq 10$) représentent un risque de mortalité importante chez les espèces sensibles et une composition altérée de la communauté benthique et finalement, les valeurs en rouge (>10) représentent un niveau de toxicité élevé. Certains métaux (lithium, titane, vanadium, manganèse, cobalt) n'avaient aucune valeur de CMC déterminée et le calcul a dû être fait sans prendre en compte leur concentration. Les valeurs de CCU sont donc conservatrices.

Ces unités de toxicité cumulative permettent de montrer que les différents métaux présents dans les paillis de plastique biodégradables 1 et 2 ne représentent pas un risque d'effets indésirables attendus sur les organismes aquatiques. Cependant, l'OXO 1 correspond, selon tous les indices à toutes les durées de lixiviation, à un niveau de toxicité élevé. L'OXO 2 est considéré comme potentiellement toxique par tous les indices, mais le niveau de toxicité est variable selon les indices et les durées de lixiviation. L'OXO 3 quant à lui a une potentielle toxicité seulement après une lixiviation de 72h, et l'OXO 4 est considéré comme potentiellement toxique seulement par l'indice CCU. Finalement, en comparant les indices aux différentes durées de lixiviation, l'OXO 1, 2 et 3 montrent des valeurs d'indices plus élevées pour la lixiviation de 72h que pour celle de 24h.

5.2.2 Composés organiques

Les analyses des lixiviats des six paillis de plastique à la LC/MS n'ont abouti à aucune détection pour les oxoplastiques (OXO1- OXO2- OXO3 - OXO4). Trois composés ont été détectés pour les plastiques biodégradables, dont un non identifiable. Comme la détermination de la composition

des lixiviats de paillis de plastique pour les composés organiques n'a pas donné les résultats escomptés, une autre analyse a été effectuée pour caractériser la composition du matériel lui-même et de ce qui se trouve à sa surface (voir tableaux 9 et 10). Malgré l'utilisation d'un solvant fort, aucune détection de composés organiques n'a été obtenue pour OXO 1 et OXO 2. Il est important de préciser qu'il n'y a pas eu dissolution complète lors de l'extraction de ces paillis oxodégradables dans le dichlorométhane. Cela peut expliquer pourquoi très peu de composés organiques ont été détectés dans les paillis oxodégradables.

À titre de rappel, les paillis oxodégradables comprennent trois échantillons usagés récoltés au champ (OXO 1, OXO 2, et OXO 3), présentant divers degrés de fragmentation allant de très fragmenté à gros morceaux avec présence de sol, ainsi qu'un échantillon neuf (OXO 4). L'OXO 1 se distingue notamment par sa couleur bleue, alors que les autres oxoplastiques sont transparents. Les paillis biodégradables (BIO 1 et BIO 2), quant à eux, sont des produits commerciaux neufs à base d'acide polylactique (PLA), de couleur noire, provenant de fournisseurs spécialisés.

Dans le cadre de ce mémoire, la présence de composé ayant un pourcentage de probabilité $\geq 75\%$ sera considérée probable mais à confirmer.

Tableau 9 Composés organiques présents dans les paillis de plastique de type OXO après digestion au dichlorométhane

Échantillon	Composé	% Probabilité	Type	Groupe
OXO 1				
	Aucun			
OXO 2				
	Aucun			
OXO 3				
	Benzoic acid, 3,5-dicyclohexyl-4-hydroxy-, methyl ester	50,8	Antioxydant	Esters d'acide benzoïque
OXO 4				
	Methylenebis(2,4,6-triisopropylphenylphosphine)	59	Stabilisant	Phosphines (organophos.)
	Phenol, 2,5-bis(1,1-dimethylethyl) -	50,6	Stabilisant	Alkylphénol

Le tableau 9 montre les composés détectés dans la composition du matériel et de ce qui se trouve à sa surface pour les paillis de plastiques oxodégradables. Seulement 3 composés ont été identifiés, et pour les paillis OXO 3 et OXO 4 seulement. De plus, les pourcentages de fiabilité des résultats sont faibles et ainsi, les identifications faites sont peu fiables. Le tableau 10 montre les composés détectés dans la composition du matériel utilisé pour la fabrication de paillis de plastiques biodégradables. Des phtalates ont été identifiés à plusieurs reprises. Des macrolactones et lactones ont aussi été fréquemment identifiées. La majorité des composés retrouvés sont utilisés comme plastifiant dans la fabrication de plastique.

Tableau 10 Composés organiques présents dans les différents paillis de plastique biodégradables après digestion au dichlorométhane

Échantillon	Composé	% Probabilité	Type	Groupe
BIO 1				
	1,4-Dioxane-2,5-dione, 3,6-dimethyl-	83,4		Lactones
	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	86,5	Plastifiant	Macrolactones
	13-Docosenamide, (Z)-	78,4	Glissement	Amides d'acides gras
	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	61	Plastifiant	Macrolactones
	Phthalic acid, nonyl oct-3-yl ester	50,6	Plastifiant	Phthalate
	Dineopentyl phthalate	53,1	Plastifiant	Phthalate
BIO 2				
	1,4-Dioxane-2,5-dione, 3,6-dimethyl-	90,8		Lactones
	Hexane, 1,6-diisocyanato-	91,3		Diisocyanates
	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	84,9	Plastifiant	Macrolactones
	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	89,4	Plastifiant	Phthalate
	13-Docosenamide, (Z)-	83,1	Glissement	Amides d'acides gras
	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	61	Plastifiant	Macrolactones
	Phthalic acid, nonyl oct-3-yl ester	51,9	Plastifiant	Phthalate
	Dineopentyl phthalate	52,8	Plastifiant	Phthalate

5.3 Test sur bactéries *A. fischeri*

La figure 9 permet de voir que les oxoplastiques OXO 1 et OXO 3 sont considérés comme toxiques (inhibition >20%), tandis BIO 1 et OXO 4 présente une inhibition de la luminescence modérée et finalement, OXO 2 et BIO 2 une faible inhibition. L'OXO 1 est statistiquement différents des échantillons BIO 2 et OXO 2, et OXO 1 et OXO 3 sont statistiquement différents du contrôle négatif.

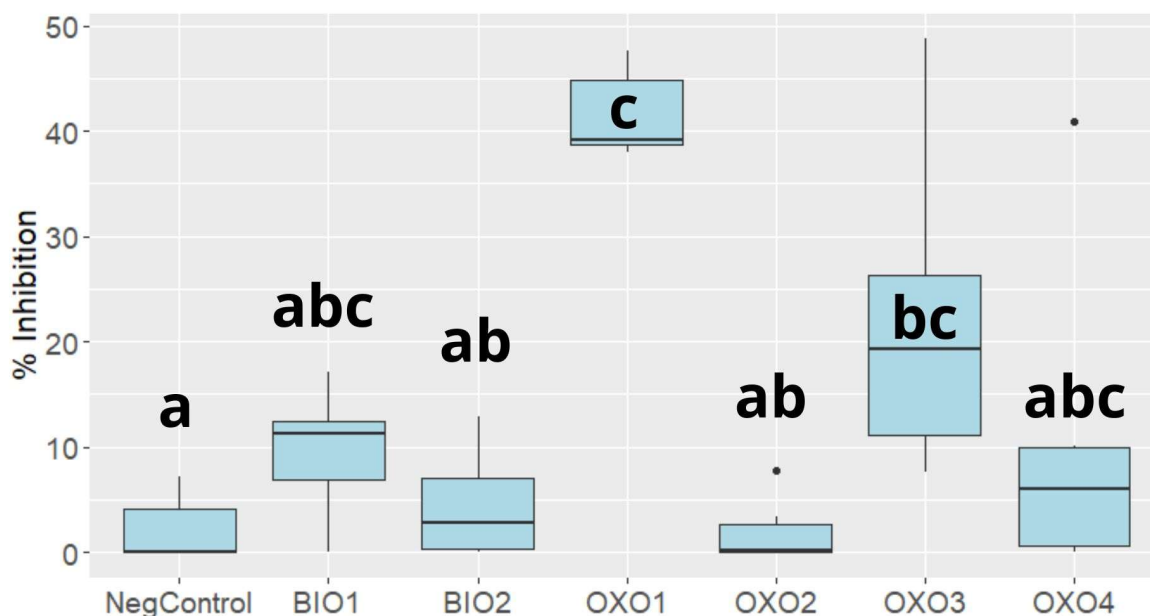


Figure 9 Représentation graphique de la distribution des données des pourcentages d'inhibition corrigés de la luminescence de la bactérie *A. fischeri* pour les différents paillis de plastique à 1g/L à 30 min. (Médiane, 1er et 3e quartile, valeurs extrêmes et valeurs aberrantes, $n=6$ pour les plastiques, et $n=12$ pour le NegControl)

Les courbes dose-réponse pour l'OXO 1 et OXO 3 sont représentées sur la figure 10. La CE50 n'a pas pu être déterminée comme l'inhibition n'a pas atteint un pourcentage assez près de 50% et la CE20 n'a pas pu être déterminée à cause d'un problème lié au modèle ou aux données. Il est cependant possible de visuellement identifier la CE20. Pour OXO 1, la CE20 semble se trouver à une concentration d'environ 35% soit 0,35 g/L (gramme de plastique par litre d'eau), et pour OXO 3, la CE20 semble se trouver à une concentration d'environ 87,5% soit 0,87 g/L.

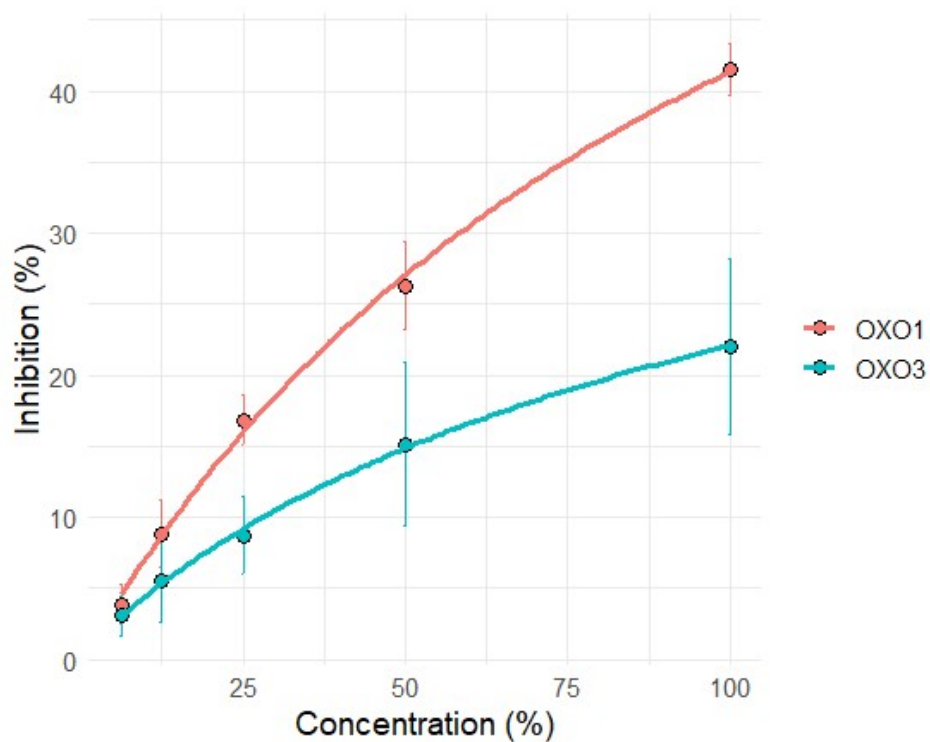


Figure 10 Courbes dose-réponse de l'inhibition moyenne de la luminescence de la bactérie *A. fischeri* à 30 min pour les échantillons OXO 1 et OXO 3, selon le modèle ajusté sigmoïde à 4 paramètres. Moyennes des réplicats $\pm$ erreur standard ($n = 5$)

La figure 10 permet de voir que l'OXO 1 engendre une plus grande inhibition de la luminescence que l'OXO 3, et ce à toutes les concentrations testées. Les barres d'erreur (erreur standard) sont plus grandes pour OXO3, surtout à forte concentration, ce qui suggère une variabilité importante entre réplifications. Ni OXO1 ni OXO3 n'atteignent un plateau d'inhibition maximal.

5.4 Test sur microalgues *S. capricornum*

La figure 11 permet de voir que les oxoplastique 1 (OXO 1), 2 (OXO 2) et BIO 2 sont considérés comme toxiques (inhibition >20%), et sont statistiquement différents du contrôle négatif.

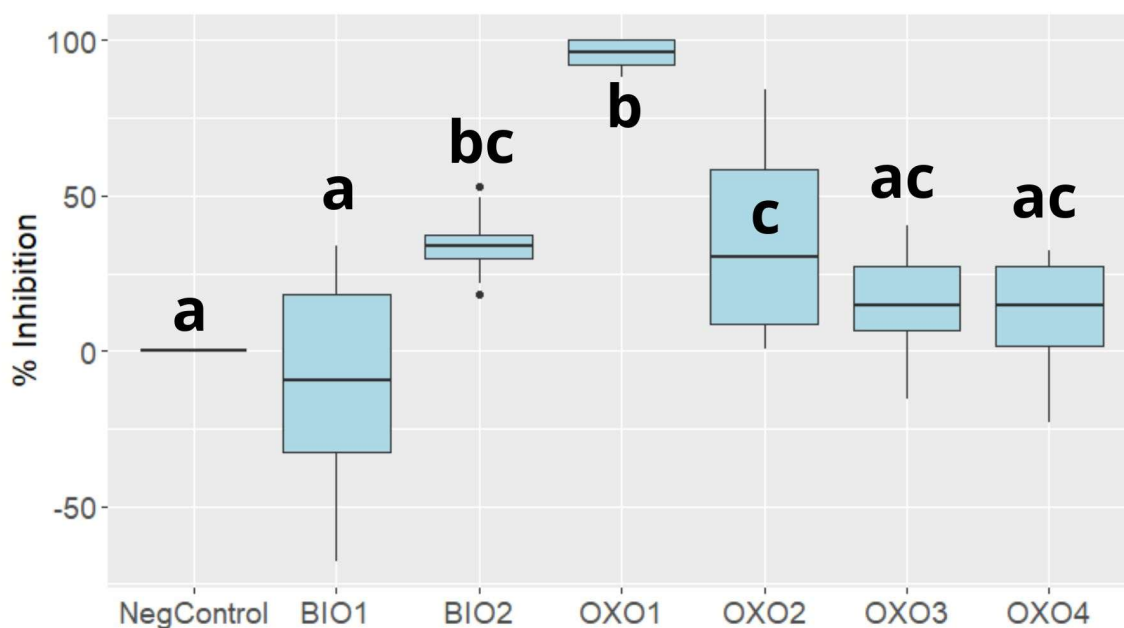


Figure 11 Représentation graphique de la distribution des données des pourcentages d'inhibition de l'algue *S. capricornum* pour les différents paillis de plastique à 1g/L à 72h (Médiane, 1er et 3e quartile, valeurs extrêmes et valeurs aberrantes, $n=18$ et exception=17 pour BIO 1 et BIO 2).

Les courbes dose-réponse pour OXO 1, BIO 2 et OXO 2 sont représentées sur la figure 12. La CE50 a pu être déterminée seulement pour l'OXO 1, comme les autres paillis n'ont pas atteint un pourcentage d'inhibition assez près de 50%. Ainsi, la CE50 moyenne pour un lixiviat de l'OXO 1 pour la bactérie *A. fischeri* est de 0,38 g/L et pour un intervalle de confiance de 95% (IC95), se trouve entre 0,31 et 0,45 g/L. La CE20 des trois paillis a cependant pu être déterminée. Pour OXO 1, la CE20 est de 0,24 g/L (IC95 : 0,17 - 0,30 g/L), pour OXO 2, la CE20 est de 0,44 g/L (IC95 : 0,12 - 0,77 g/L), et finalement pour BIO 2, la CE20 est de 0,23 g/L (IC95 : 0,04 - 0,42 g/L).

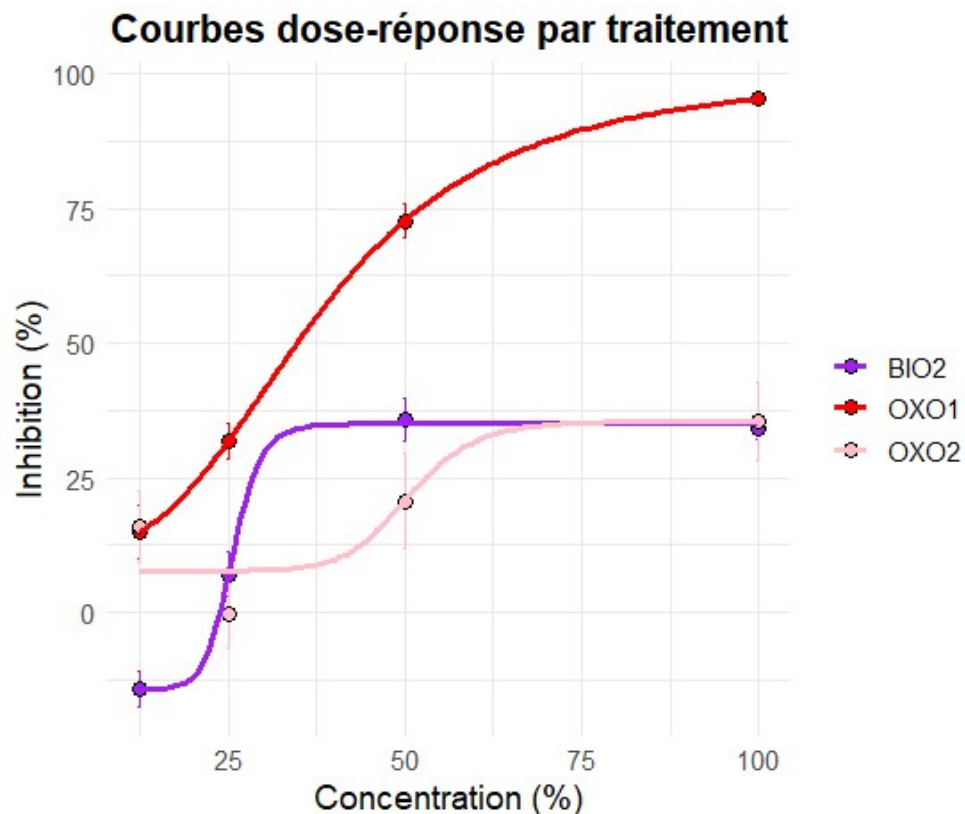


Figure 12 Courbes dose-réponse de l'inhibition moyenne de l'algue *S. capricornum* à 72h pour les échantillons OXO 1, OXO 2 et BIO 2 selon le modèle ajusté sigmoïde à 4 paramètres. Moyennes des réplicats $\pm$ erreur standard ($n = 18$)

Il est possible d'observer sur la figure 12 un plateau d'inhibition pour BIO 2 et OXO 2 autour de 35-40 % et un plateau près de 100% pour OXO 1. Les barres d'erreur standard sont petites et illustrent une faible variabilité de l'inhibition entre les réplications.

5.5 Test sur microcrustacés *D. magna*

Le bioessai sur daphnies a été effectué, mais des erreurs expérimentales font en sorte que les résultats ne sont pas exploitables. Les résultats de ce test ne seront donc pas présentés dans ce mémoire.

5.6 Test sur embryons de *Danio Rerio*

La figure 13 montre les taux d'éclosion des embryons de *Danio rerio* lorsqu'exposés aux lixiviats des différents paillis de plastiques durant 96 h. Les embryons exposés à BIO 2, OXO 2, OXO 3 et OXO 4 ont tous éclos. Cependant, le contrôle négatif, BIO 1 et OXO 1 n'ont pas un taux d'éclosion de 100 %. Tous les échantillons sont statistiquement non différents du contrôle et entre eux.

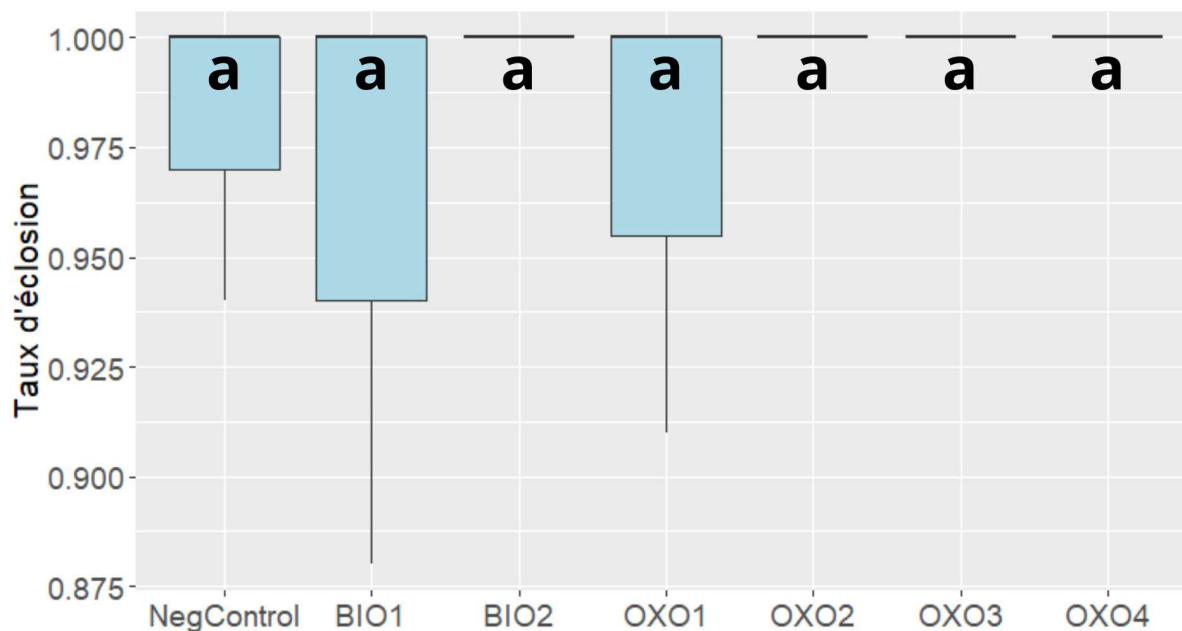


Figure 13 Représentation graphique de la distribution des données des taux d'éclosion des embryons de *Danio rerio* pour les différents paillis de plastique à 1g/L après 96h (médiane, 1er et 3e quartile, valeurs extrêmes et valeurs aberrantes, n=3).

La figure 14 montre les taux de mortalité des embryons de *Danio rerio* lorsqu'exposés aux différents paillis de plastiques. Le contrôle négatif induit une mortalité plus faible que les paillis de plastique. Cependant, tous les traitements sont statistiquement non différents les uns des autres.

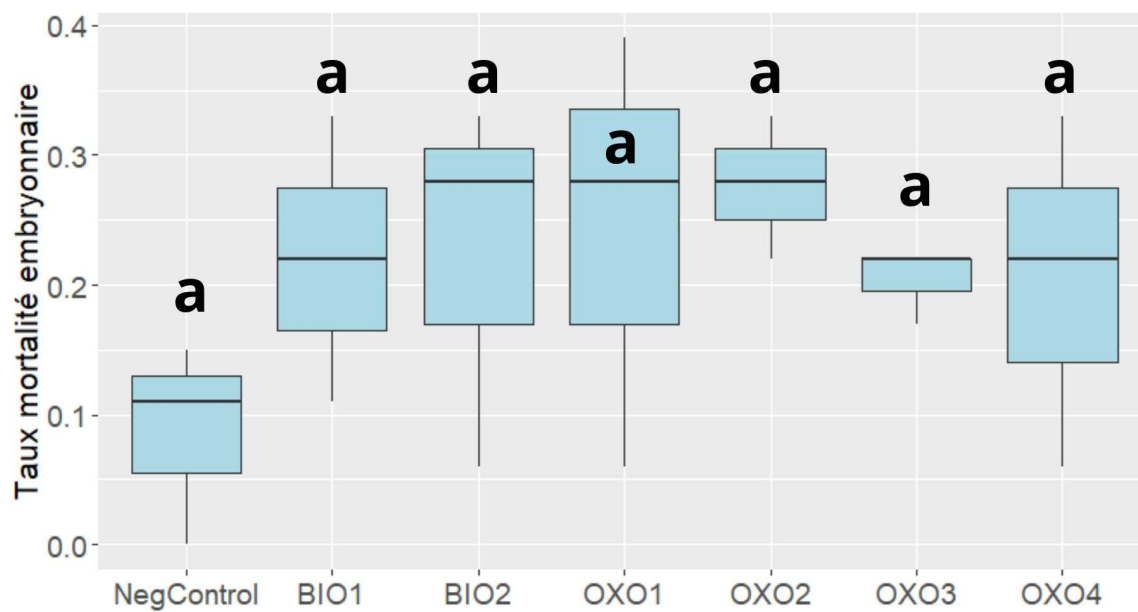


Figure 14 Représentation graphique de la distribution des données des taux de mortalité des embryons de *Danio rerio* pour les différents paillis de plastique à 1g/L. (Médiane, 1er et 3e quartile, valeurs extrêmes et valeurs aberrantes, n=3).

6 DISCUSSION

Cette étude visait à évaluer le devenir environnemental et les effets écotoxicologiques potentiels associés à l'utilisation de paillis plastiques oxodégradables en culture de maïs dans la région du Saguenay-Lac-Saint-Jean. Plus précisément, elle avait pour objectifs de déterminer la présence et l'abondance de particules plastiques dans les cours d'eau adjacents aux parcelles agricoles, d'en caractériser la composition polymérique afin d'en préciser l'origine, d'analyser la composition chimique des lixiviats générés par la dégradation de ces plastiques, ainsi que d'évaluer leur toxicité à l'aide de bioessais sur des organismes aquatiques modèles de différents niveaux trophiques. Ensemble, ces approches visaient à documenter le potentiel de transfert des contaminants issus des paillis oxodégradables vers les milieux aquatiques et les risques écotoxicologiques qui y sont associés.

6.1 Présence de paillis de plastique dans les rivières à proximité de champs agricoles sous paillis de plastique oxodégradable

Le site chasse (Rivière Chasse) qui a une concentration beaucoup plus élevée en plastique que les autres sites, soit 2964 ng/L, peut s'expliquer par la proximité des parcelles paillées à la station d'échantillonnage. De plus, la station chasse est positionnée dans le sens des vents dominants, ce qui peut induire un plus grand apport en paillis de plastique dans le cours d'eau (Olivier Morissette, communication personnelle). Les superficies paillées dans les bassins versants des rivières sélectionnées ne semblent pas expliquer les concentrations de plastique mesurées dans l'eau. Bien qu'aucune raison évidente ne permette d'expliquer les quantités de polyéthylène plus faibles dans certains sites (sous la limite de quantification), certaines hypothèses peuvent néanmoins contribuer à éclairer partiellement cette observation. Premièrement, il est possible qu'en amont du cours d'eau plus de végétation (ex. bande riveraine) soit présente et agisse comme filtre naturel en piégeant les débris de plastique. De plus, si le ruissellement est limité sur les terres agricoles à cause de la topographie du secteur, moins de fragments de plastique peuvent atteindre la rivière. Finalement, les fragments de plastique peuvent ne pas être uniformément répartis dans l'eau. Ainsi, il est possible que l'échantillonnage n'ait pas permis de récolter les particules (hétérogénéité spatiale/temporelle). Il est important de souligner qu'il est difficile d'approfondir davantage la discussion, car un suivi de ce type est réalisé pour la première fois ici et il n'existe donc pas de référence bibliographique permettant une comparaison. De plus,

les résultats s'appuient sur une seule campagne d'échantillonnage en juillet. Des résultats différents auraient peut-être été observés à la suite d'un échantillonnage en automne lorsque les paillis sont davantage dégradés.

La présence de PP et PS, en plus du PE, dans les échantillons d'eau peut être expliquée par les différentes sources de MP susceptibles d'atteindre les environnements aquatiques, notamment l'agriculture. Outre les paillis de plastique, l'agriculture fait usage de plusieurs autres matériaux plastiques pouvant aussi contaminer les milieux environnants en PE. L'accumulation de MP (PE, PP, PS) dans les milieux aquatiques à proximité des terres agricoles n'est pas non plus seulement due aux paillis de plastiques ou aux plastiques agricoles. En effet, l'épandage de biosolides (boues d'épuration) contenant des microplastiques sur les terres agricoles et l'application d'engrais et de graines enrobés de plastique (figure 15) peut entraîner leur accumulation dans la couche arable et leur transport vers les plans d'eau par le ruissellement de surface (Corradini et al., 2019; Zubris & Richards, 2005). Cet apport en plastique peut expliquer la présence de PS et de PP, mais aussi augmenter la concentration en PE dans nos échantillons. En 2015, le Saguenay-Lac-St-Jean était la deuxième région du Québec utilisant les plus grandes quantités de biosolides. Au total, 5 514 hectares de superficie cultivée ont reçu des biosolides (papetiers mixtes, biosolides municipaux et résidus agroalimentaires (Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques, 2016). Ce grand apport d'épandage sur les terres du Saguenay-Lac-St-Jean peut en partie expliquer la présence de PP, PS et PE dans les échantillons d'eau.



Figure 15 Engrais enrobés de plastique (Image : Radio-Canada, 2025)

Le dosage et la détermination des composés plastiques dans les échantillons sont sujets à divers biais d'analyse. Par exemple, la contamination par les microplastiques provenant des environnements d'échantillonnage et de laboratoire est un problème majeur dans l'analyse des MP dans les échantillons environnementaux, ce qui peut interférer avec la détermination qualitative et quantitative de ces contaminants. Lorsqu'une extraction par solvant organique est utilisée, le rendement de l'extraction est difficile à estimer, bien qu'il soit important à des fins de quantification. L'extraction dépend du type de solvant, du polymère et de son niveau de dégradation (La Nasa et al., 2020). Les concentrations en plastique déterminées dans cette étude sont donc approximatives et ont pu être surestimées par la contamination des échantillons, ou sous-estimées par une extraction non complète. Bien que d'autres plastiques aient pu contribuer à la concentration de polyéthylène (PE) dans les cours d'eau, la forte abondance de PE observée dans les échantillons, toujours au moins 10x plus grande que la concentration des autres polymères, suggère un lien probable avec l'utilisation de paillis plastiques en agriculture. Toutefois, cette prédominance peut également s'expliquer par l'usage massif du polyéthylène dans les applications agricoles et commerciales. La contamination sur le terrain et lors des manipulations en laboratoire ne semble pas significative puisque le site témoin est effectivement plutôt faible en PE, PS et PP.

6.2 Composition des lixiviats de paillis de plastique

6.2.1 Métaux traces

Pour les lixiviations sur 24h, l'OXO 1 était le paillis ayant toujours une quantité de métaux plus élevée dans le lixiviat en comparaison aux autres paillis testés. De plus, les trois paillis usagés (OXO 1, OXO 2 et OXO 3) ont relargué en générale plus de métaux que les trois paillis de plastique neufs (OXO 4, BIO 1 et BIO 2). Ce résultat laisse croire que les paillis de plastique usés, possiblement plus dégradés, relarguent plus facilement les métaux ou encore que des métaux sont adsorbés sur les plastiques. Concernant l'OXO 1, il est probable que sa forte concentration en métaux provienne en fait de sa couleur bleue. En effet, la couleur bleue du paillis a probablement été obtenue en utilisant des ions métalliques comme colorant. Parmi les exemples commerciaux de colorants, on trouve le bleu aluminates de cobalt (C.I. Pigment Blue 28) (Christie, 1994) et des pigments à base de cuivre (Elvers, 1991; Herbst & Hunger, 1997). Le zinc n'est pas utilisé comme colorant, mais il est utilisé comme stabilisant des plastiques colorés (Al-Malaika, 2003). Ainsi, les concentrations plus élevées en métaux (cobalt, cuivre, zinc) seraient explicables

par l'ajout d'ions métalliques au paillis pour obtenir la couleur bleue. Le cobalt et le manganèse sont aussi fréquemment présents dans les additifs pro-dégradants, permettant la dégradation des oxoplastiques. Ce processus de dégradation est initié par l'oxygène et accéléré par la lumière et/ou la chaleur (Deconinck & De Wilde, 2013).

Trois des quatre métaux dosés dans les lixiviats étaient à des concentrations pouvant affecter les organismes vivants. En effet, selon l'étude de Stubblefield et al (2020), le **cobalt** (concentration de 12,36 µg/L pour OXO 1) peut provoquer une diminution du taux de croissance de 10% chez la lentille d'eau (*Lemna minor*) à une concentration de 4,9 µg/L, et chez la grande limnée (*Lymnaea stagnalis*) à une concentration de 9,61 µg/L. À une concentration de 11,08 µg/L, le cobalt peut aussi réduire la reproduction de la puce d'eau (*Ceriodaphnia dubia*) de 20%. Brix et al. (2011) ont montré qu'à une concentration de 1,8 µg/L de **cuivre** (concentration de 1,89 µg/L pour OXO 1), la croissance de la grande limnée (*L. stagnalis*) peut diminuer jusqu'à 20%. Concernant le **zinc** (concentration de 82,49 µg/L pour OXO 1), sa biodisponibilité pour les organismes aquatiques varie considérablement en fonction des valeurs de pH. Dans une étude de Li et al (2019), cinq espèces indigènes de Chine et quatre espèces couramment utilisées dans les tests internationaux ont été exposées au zinc sous différents pH. Les concentrations de zinc considérées comme dangereuses à court terme sont de 80,34 µg/L pour un pH de 6, et de 230,6 µg/L pour un pH de 7. Pour terminer, le **manganèse** ne se retrouve pas en concentration assez élevée pour causer des effets toxiques chez certains organismes aquatiques (concentration de 5,27 µg/L pour OXO 1). En effet, à titre d'exemple, la LC50 de *D. magna* lorsqu'elle est exposée durant 48h à du manganèse est de 10,28 mg/L (Teodorovic et al., 2009).

Pour les lixiviations sur 72h, tout comme pour la lixiviation de 24h, l'OXO 1 est généralement le paillis ayant les plus grandes concentrations en métaux, et les trois paillis usagés (OXO 1, OXO 2 et OXO 3) relarguent plus de métaux que les trois paillis de plastique neufs (OXO 4, BIO 1 et BIO 2). Comme les concentrations après une lixiviation de 72h n'étaient pas toujours plus élevées que celles de 24h, et même parfois plus faibles, aucune tendance répétitive n'est observable et aucune conclusion ne peut être faite concernant la quantité de métaux libérés en fonction de la durée de lixiviation. Les concentrations en cobalt et en cuivre présentent dans le lixiviat de l'OXO 1 après 72h auraient aussi pu affecter les organismes vivants aquatiques mentionnés dans le paragraphe précédent (*Lemna minor*, *Lymnaea stagnalis*, *Ceriodaphnia dubia*).

Les unités toxiques cumulatives calculées permettent de confirmer que les métaux présents dans les paillis de plastique biodégradables (pouvant être laissés au sol après la récolte) sont moins à

risque de causer une toxicité chez un organisme aquatique comme ils contiennent moins de métaux que les paillis oxodégradables. Cette concentration en métaux plus élevée dans les paillis oxodégradables peut s'expliquer, comme mentionné précédemment, par les ions métalliques utilisés comme additifs pro-dégradants. Les unités toxiques calculées permettent aussi de confirmer qu'en prenant compte seulement des métaux, l'OXO 1 est le paillis représentant le plus de risque de toxicité.

Le tableau 11 comporte les CE50 (concentration efficace médiane) rapportées dans la littérature pour la bactérie *A. fischeri* pour chacun des métaux et les concentrations en métaux obtenus dans les lixiviats OXO 1 après 24 et 72h. Ces concentrations peuvent causer une inhibition de 50% de la luminescence de la bactérie.

Tableau 11 Valeurs CE50 de la bactérie luminescente *A. fischeri* (mg/L) signalées par d'autres auteurs pour des métaux divalents uniques à 15 minutes (pH de 6)

Métal	CE50 mg/L	Concentration dans le lixiviat OXO 1 à 24h mg/L	Concentration dans le lixiviat OXO 1 à 72h mg/L
Cobalt (1)	45,9	0,0124	0,0132
Cuivre (1)	0,35	0,0019	0,0008
Zinc (1)	0,86	0,0825	0,1135
Manganèse (2)	88,0	0,0053	0,0030

Toxicité des ions Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Mn^{2+}

(1) Fulladosa et al 2005)

(2) (Pour une dureté de 100 mg/L CaCO_3)

Les valeurs de CE50 obtenues dans la littérature pour la toxicité des métaux sur la bactérie *A. fischeri* sont beaucoup plus élevées que les concentrations présentes dans les lixiviats de l'OXO 1. Cependant, les contaminants présents dans les lixiviats sont nombreux et peuvent interagir ensemble. En effet, les risques réels liés à l'exposition à plusieurs contaminants simultanément peuvent être différents (Cedergreen, 2014), de là l'avantage de calculer également les unités toxiques cumulatives.

6.2.2 Composés organiques

L'analyse des lixiviats des paillis de plastique n'ayant pas donné de résultats concluants, la discussion s'est appuyée sur ceux obtenus après l'extraction au dichlorométhane. La méthode employée a permis uniquement la détection des composés, sans possibilité de dosage. Les résultats obtenus sont donc qualitatifs et non quantitatifs, et ne sont pas représentatifs des processus de lixiviation en milieu naturel dans l'eau. Un des composés détectés dans l'OXO 4 est un alkylphénol, utilisé comme stabilisant dans la composition des plastiques. La littérature ne rapporte pour le moment pas de potentiels effets toxiques de cet alkylphénol précisément, cependant, les nonylphénol et octylphénol, provenant du même groupe, peuvent causer un stress oxydatif chez un large éventail d'organismes aquatiques (Gao et al., 2017). Contre toute attente, aucun pesticide n'a été identifié dans les composés présents sur les paillis de plastique usagés (OXO 1, OXO 2 et OXO 3). Certains pesticides, comme l'atrazine, sont hydrosolubles et ne restent donc pas en surface du plastique. Ils peuvent être facilement lessivés par la pluie. Cette caractéristique de l'atrazine peut expliquer son absence dans l'extraction du matériel malgré l'utilisation dans la région d'étude.

Plusieurs composés ont été détectés pour les paillis biodégradables, dont les phtalates. Les phtalates consistent en un polluant organique persistant pouvant facilement migrer des paillis vers l'environnement par évaporation, lessivage et abrasion. Ils peuvent causer du stress oxydatif, des troubles métaboliques et endocriniens, ainsi que de la génotoxicité et de l'immunosuppression chez différents organismes aquatiques (Zhang et al., 2021). De plus, les phtalates de di-2-éthyl-hexyle (DEHP), présents dans BIO 2, sont classés comme très dangereux par le gouvernement du Canada et par l'organisme ECHA qui réglemente les substances chimiques dans l'Union européenne (ECHA, 2025; Environnement et Changement climatique Canada, 2020). La présence de phtalates dans les paillis de plastique biodégradables est cohérente avec la littérature, puisque ces composés sont couramment utilisés comme additifs

dans la majorité des plastiques (Pivnenko et al., 2016). De plus, la présence de phtalate dans des sols agricoles suite à l'application de paillage conventionnel et biodégradable a déjà été rapportée dans des études antérieures (Kong et al., 2012; Scopetani et al., 2024).

De l'hexane, 1,6-diisocyanato-, a aussi été détecté dans le lixiviat du paillis BIO 2. Ce composé a provoqué une toxicité aiguë modérée chez les poissons et les invertébrés aquatiques (LC50 de 1 à 100 mg/L), et une toxicité chronique modérée pour les algues (CE10 de 0,1 mg/L) (Environnement et Changement climatique Canada, 2024). Le gouvernement du Canada affirme que le rapport entre la concentration minimale d'effet et la concentration réelle dans l'environnement n'est pas susceptible de causer d'effets nocifs sur l'environnement au Canada.

Comme il n'y a pas eu dissolution complète lors de l'extraction des paillis oxodégradables dans le dichlorométhane, il est possible que ce soit la cause du faible nombre de composés détectés pour les paillis oxodégradables, contrairement aux paillis biodégradables. Cependant, dans une étude de Reay et al. (2025), la lixiviation des additifs organiques était aussi plus élevée dans les films biodégradables que dans les films LDPE, ce qui concorde avec nos résultats. Les films biodégradables sont suggérés comme solution de rechange potentielle aux films de plastiques conventionnels, mais ils peuvent présenter une source plus importante de contaminants en raison de leur dégradation qui augmente les taux de composés rejetés. Certains des composés retrouvés dans les paillis biodégradables sont toxiques pour les organismes aquatiques, et plusieurs sont des esters acides de phtalates (PAE). L'article de Cui et al. (2024) montre que les paillis de plastique biodégradables peuvent libérer plus d'esters acides de phtalates (PAE), et donc provoquer une plus grande contamination par les phtalates dans les sols que les polymères conventionnels.

6.3 Test sur bactéries *A. fischeri*

Tel que mentionné précédemment, l'OXO 1 a engendré une réponse statistiquement différente de celles de tous les autres échantillons sauf l'OXO 3. Les traitements OXO 1 et OXO 3 sont statistiquement différents du contrôle négatif. Il est probable que cette toxicité induite par l'OXO 1 soit explicable par son usure (récolté en 2022 et très dégradé) et sa couleur bleue comme mentionné précédemment. En effet, la couleur bleue du paillis a été obtenue en utilisant des ions métalliques comme colorant, ce qui peut induire une toxicité plus forte. La courbe dose réponse et la CE20 approximative montre bien que l'OXO 1 est plus toxique que l'OXO 3. Le fait que le paillis OXO 3 soit usagé peut expliquer la toxicité plus importante de l'OXO 3 vis-à-vis les paillis

OXO 4, BIO 1 et BIO 2. Cependant, il n'existe aucune différence marquée entre les réponses observées pour OXO 3 et OXO 2, malgré des différences dans la composition en composé organique et en métaux de ces paillis. Ce qui a été observé dans les études précédentes, pour les polymères oxodégradables, est une inhibition de la lumière de plus de 50% pour un rapport de 10 liquide/solide (liquide/solide = 10, équivalent 10ml pour 1g) (Schiavo et al., 2020). Bien que OXO 1 ait été lixivié à une concentration de rapport 1000 liquide/solide, soit 100 fois moins concentré que lors de l'étude de Schiavo et al., l'inhibition induite était tout de même près du 50%.

Concernant la CE20 approximative déterminée dans cette étude pour un lixiviat de MP de l'OXO 1 pour la bactérie *A. fischeri* (0,35 g/L), vis-à-vis d'études antérieures, la valeur de CE20 semble faible. En effet, une CE20 de 2.6 g/L a été observée lors d'une étude exposant la bactérie *A. fischeri* à des billes de PE de 1-3 µm mises directement dans les puits (Gagné, 2017). Il en est de même pour l'étude de Zimmermann et al. (2021) qui a permis de déterminer une CE20 d'approximativement 18.87g/L pour le lixiviat (10 jours) d'une pellicule de plastique alimentaire en PE basse densité. Comparativement à ces billes de PE utilisées dans l'étude de Gagné (2017), et la pellicule plastique alimentaire dans l'étude de Zimmermann et al. (2021), le paillis de plastique oxodégradable OXO 1 a une composition différente, notamment la présence d'ions métalliques pour la couleur bleue. De plus, l'exposition des bactéries aux MP a été faite de manière directe par Gagné (2017) alors qu'une approche par lixiviation a été préconisée pour cette maîtrise de recherche. Ainsi, l'OXO 1 peut provoquer une toxicité supplémentaire provenant d'additifs oxodégradables ou de pesticides adsorbés. De plus, la lixiviation permet une plus grande période pour la désorption des additifs présents dans les MP. Il est donc difficile de comparer ces valeurs de concentrations d'effets pour deux échantillons différents. Cependant, à titre informatif, la CE20 calculée lors de cette maîtrise de recherche est au moins 7x moins élevée que celle calculée par Gagné en (2017). En d'autres termes, la toxicité de l'OXO 1 est au moins 7x plus élevée que celle des billes de PE. Il est possible que les raisons mentionnées précédemment expliquent cette toxicité.

Finalement, il est important de prendre en considération la salinité utilisée lors de ce bioessai. En effet, la bactérie luminescente *A. fischeri* est une espèce d'eau marine. De ce fait même, du NaCl a été ajouté aux lixiviats juste avant le début de l'exposition. Cependant, la biodisponibilité des contaminants, comme les métaux, varie selon la nature spécifique des contaminants et des conditions environnementales, y compris la salinité de l'eau (Hall & Anderson, 1995; Noyes et al., 2009; Wang et al., 2001; Waring & Moore, 2004). Cette biodisponibilité représente la capacité du polluant à entrer en contact avec les organismes, et peut donc modifier la toxicité induite (Gourlay-

Francé et al., 2010). Ainsi, ces résultats ne sont pas représentatifs des milieux d'eau douce, et la toxicité induite sur *A. fischeri* pourrait être différente en eau douce.

6.4 Test sur microalgues *S. capricornum*

Les paillis OXO 1, OXO 2 et BIO 2 sont considérés comme toxiques (inhibition >20%) pour la microalgue *S. capricornum*, et sont statistiquement différents du contrôle négatif. De plus, OXO 1 est très toxique et atteint son plateau sur la courbe dose réponse près du 100%. Cette toxicité provenant de l'OXO 1 n'est pas étonnante puisque comme mentionné précédemment, les colorants utilisés pour la couleur bleue engendrent la lixiviation d'une plus grande concentration en métaux. Comme aucune explication satisfaisante n'a été trouvée pour expliquer la toxicité de l'OXO 2 et BIO 2 (sauf peut-être la présence de métaux), ces résultats soulignent la complexité du phénomène étudié et suggèrent que d'autres facteurs, non considérés ici, pourraient être en cause.

Dans les études précédentes, les algues exposées au plastique ont subi très peu ou pas d'inhibition de la croissance. Aucun effet n'a été observé chez l'algue d'eau douce *S. capricornum* lorsque soumise à des lixiviats de paillis de plastique biodégradable dans l'étude de Sforzini et al., (2016), et aucun effet n'a été observé chez l'algue marine *P. tricornutum* lorsque soumise à des lixiviats de poudre de PE dans l'étude de Gambardella et al., (2019). L'étude de Miloloža et al., (2021) a montré une inhibition de la croissance de la microalgue d'eau douce *Chlorella sp.* de 3,85 % lorsqu'exposée à une concentration de 1 g/L de particules de PE (400 µm) durant trois jours. Dans cette précédente étude, l'inhibition de la croissance était proportionnelle aux concentrations de PE. Il semble donc que les expositions aux lixiviats faits dans le cadre de cette maîtrise provoquent plus d'effet que les expositions précédemment réalisées sur des algues d'eau douce. Cela peut s'expliquer par les additifs présents dans les paillis de plastique, contrairement au PE pur, et la période permettant la désorption des additifs présents dans les plastiques. La littérature ne semble pas (à ce jour) fournir de valeurs publiées pour les CE20 et les CE50 de l'algue *S. capricornum* exposée à du PE ou des paillis de plastiques agricoles.

6.5 Test sur microcrustacés *D. magna*

Le bioessai sur daphnies a été effectué, mais des erreurs expérimentales font en sorte que les résultats ne sont pas exploitables. En effet, le test n'était pas valide à cause de la mortalité élevée dans plusieurs témoins. Cela a pu être causé par l'utilisation de vaisselle mal rincée et ayant encore à sa surface des traces de détergent. Une autre cause potentielle de cette mortalité peut être la contamination de l'eau utilisée pour ce bioessai avec du bichromate de potassium (utilisé comme témoin positif). De plus, une erreur expérimentale au moment de la mise en puits des daphnies, ou encore au moment de l'ajout du liquide dans lequel reposent les daphnies, a pu causer la mortalité dans quelques témoins.

6.6 Test sur embryons de *Danio rerio*

Concernant *Danio rerio*, il n'y a aucune différence significative entre les taux d'éclosion des embryons et les taux de mortalité des embryons en fonction des traitements. Il a tout de même été observé que le contrôle négatif, BIO 1 et OXO 1 n'ont pas un taux d'éclosion de 100 %. De plus, le contrôle négatif a un taux de mortalité plus faible que les paillis de plastique. Il est complexe de comparer les taux d'éclosion à des recherches antérieures puisque le contrôle négatif semble problématique.

Dans une étude de Li et al. (2023), des embryons de poisson-zèbre ont été exposés à des lixiviats (60h) de certains films de paillage agricole après un vieillissement aux UV pendant 60 heures. Le lixiviat de microplastiques (6,8 g/L, concentration massique mesurée par rapport au poids de plastique) a augmenté les taux de mortalité et de malformation, et a réduit le taux d'éclosion, la fréquence cardiaque et la longueur du corps des larves de poisson-zèbre au cours de la période de développement précoce de 96 heures. De Marco et al. (2022) ont aussi réalisé un test de toxicité embryonnaire sur le poisson-zèbre en les exposant à des MP de polystyrène de 10 µm à 200 particules/mL. Après 120h d'exposition, aucun impact sur la survie des poissons-zèbres en développement n'a été constaté, mais un retard modéré de l'éclosion a été observé. Des altérations du développement larvaire et un stress oxydatif ont aussi été constatés. L'absence de mortalité et de défaut d'éclosion dans cette étude peut s'expliquer par l'utilisation de PS pur, sans additif, et l'exposition aux plastiques plutôt qu'aux lixiviats (la période de lixiviation permettant la désorption des additifs présents dans les plastiques). Finalement, lors d'une étude de Walpitagama et al. (2019), de jeunes poissons-zèbres ont été exposés à des extraits de

plastiques d'impression 3D (SLA : $CL_{50} = 22,25 \text{ \% v/v}$, Photo-initiateur 1-HCHPK : $CL_{50} = 60 \text{ mg/L}$) et des effets ont été observés comme de la mortalité et tératogénicité (malformations) dans les 48 h suivant l'exposition, du stress oxydatif, de l'apoptose (mort cellulaire programmée) et finalement de la neurotoxicité. Il est ainsi possible que des effets toxicologiques autres que l'éclosion et la mortalité aient été provoqués, mais n'aient pas été observés lors des tests toxicologiques effectués pour cette maîtrise. Les résultats de ces trois études mentionnées plus haut sont donc différents de ceux obtenus dans le cadre de ce mémoire et montrent la variabilité de réponse de *Danio rerio* en fonction du type de plastique, de la concentration et de la durée d'exposition. La comparaison des résultats obtenus lors de cette maîtrise à ceux présentés dans la littérature est complexe, mais en accord avec l'étude de Li et al. (2023), tous les paillis de plastique testés ici ont causé un taux de mortalité plus élevé que le témoin négatif malgré une différence non significative.

7 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

7.1 Résultats principaux

Dans le contexte de cette maîtrise de recherche, la détection et la quantification des polymères plastiques se trouvant dans différents échantillons d'eau de rivière de la région du Saguenay-Lac-St-Jean ont été réalisées, en plus de la détermination de la composition des lixiviats de différents paillis de plastique (neufs, usagés, biodégradables et oxodégradables) en métaux traces. L'analyse des lixiviats des paillis de plastique n'ayant pas donné de résultats concluants pour les composés organiques, une extraction au dichlorométhane a été effectuée sur les plastiques. Dans le cadre de cette étude, seule une analyse qualitative des composés organiques a été réalisée ; aucune quantification de ces composés n'a été effectuée. Finalement, cette recherche fournit les premiers résultats concernant la toxicité des paillis de plastique oxodégradables chez certaines espèces aquatiques. En effet, les seules études préalablement conduites sur la toxicité des plastiques oxodégradables en milieux aquatiques n'ont pas été réalisées avec des paillis agricoles.

Les six échantillons de paillis de plastique analysés se distinguent par leur nature (oxodégradable ou biodégradable), leur état de dégradation, leur apparence physique ainsi que leur provenance. Les paillis oxodégradables comprennent trois échantillons usagés récoltés au champ (OXO 1 à OXO 3), présentant divers degrés de fragmentation, ainsi qu'un échantillon neuf (OXO 4). L'OXO

1 se distingue notamment par sa couleur bleue, alors que les autres oxoplastiques sont transparents. Les paillis biodégradables (BIO 1 et BIO 2), quant à eux, sont des produits commerciaux neufs à base d'acide polylactique (PLA), de couleur noire, provenant de fournisseurs spécialisés. Ainsi, l'ensemble des échantillons couvre à la fois différents types de matériaux, états d'usure (neufs vs usagés) et conditions environnementales d'exposition, permettant une comparaison représentative de leurs comportements et de leurs impacts potentiels.

Les résultats démontrent que les différentes rivières à proximité des champs agricoles comportaient en majorité du PE. Seulement quelques-unes contenaient du PS et aucune d'entre elles ne comportait du PP à une quantité supérieure à la limite de détection. Les concentrations en PE des différents sites se trouvaient majoritairement entre 600 ng/L et 1000 ng/L, sauf pour le site Chasse (le site ayant la plus grande concentration) et le site Ticouapé pour lesquels les concentrations se trouvaient au-dessus de 1000 ng/L. Bien que les paillis de plastique soient en général composés de PE, les concentrations mesurées dans le cadre de ce mémoire ne peuvent être entièrement attribuées à leur utilisation. D'autres sources de plastiques contribuent certainement également aux quantités de PE détectées. Cependant, les quantités de PE mesurées sont beaucoup plus grandes que celles des autres polymères. Ainsi, les résultats présentés offrent une référence indicative permettant d'évaluer l'ampleur de la pollution plastique dans les milieux aquatiques liée aux paillis agricoles.

Après 24h de lixiviation, quatre métaux étaient présents en concentrations plus élevées dans les lixiviats des paillis de plastiques oxodégradables usés, en particulier dans le paillis OXO 1, identifiable par sa teinte bleue résultant de l'ajout d'ions métalliques dans sa composition. En revanche, les autres métaux détectés dans les lixiviats des six types de paillis étudiés présentaient généralement de faibles concentrations. Trois des quatre métaux présents en grande quantité dans les paillis oxodégradables usés (cobalt, cuivre et zinc) étaient présents dans les lixiviats OXO 1 à des concentrations ayant affecté certaines espèces aquatiques lors de précédentes études. Les plus fortes concentrations de ces trois métaux dans l'OXO 1 peuvent aussi être liées à la couleur bleutée de ce paillis puisque ces métaux sont utilisés pour la fabrication de colorants ou pigments qui donnent la couleur bleue au plastique ou encore dans certains composés auxiliaires/stabilisants utilisés dans la formulation des plastiques colorés. Tout comme pour la lixiviation de 24h, à 72h, l'OXO 1 était généralement le paillis ayant les plus grandes concentrations en métaux, suivi des deux autres paillis usagés (OXO 2 et OXO 3). Même après 72h de lixiviation, les concentrations en métaux présentes dans les lixiviats étaient

beaucoup plus faibles que la CE50 de la bactérie exposée à ces différents métaux. Cependant, les unités toxiques cumulatives ont permis de montrer que les métaux présents dans les paillis sont nombreux et peuvent interagir ensemble. La toxicité cumulative des différents métaux présents dans les paillis oxodégradables représente un risque de toxicité sur les organismes aquatiques. Cette concentration en métaux plus élevée dans les paillis oxodégradables peut s'expliquer par les ions métalliques utilisés comme additifs pro-dégradants.

Pour les composés organiques, à la suite de l'extraction au dichlorométhane, un composé (alkylphénol) potentiellement toxique pour les espèces aquatiques a été détecté dans le paillis de plastique oxodégradable neuf (OXO 4) et plusieurs phtalates ont été détectés pour les paillis biodégradables. Bien que la méthode de lixiviation à l'eau n'ait pas permis de détecter de composés organiques, la dégradation de ces plastiques dans les sols engendre une contamination qu'il convient également de considérer comme un risque environnemental.

Finalement, de façon générale, les résultats sont variables entre les espèces exposées, mais montre que le paillis de plastique oxodégradable 1 (OXO1) sous forme de lixiviat est toxique pour *A. fischeri* et *S. capricornum*. Il est probable que cette toxicité induite par l'OXO 1 soit explicable principalement par la couleur bleue du paillis, obtenue en utilisant des ions métalliques comme colorant et pouvant induire une toxicité plus forte. Le paillis OXO 3 était aussi toxique pour *A. fischeri*, et les paillis OXO 2 et BIO 2 étaient eux aussi toxiques pour *S. capricornum*. Les tests sur les embryons de *D. Rerio* n'ont pas permis d'identifier de différence significative entre les traitements. Finalement, des erreurs expérimentales font en sorte que les résultats des tests sur *D. magna*, n'étaient pas exploitables.

7.2 Limites

Le projet comportait quelques limites. En effet, même si sept rivières ont pu être échantillonnées, il aurait été souhaitable de récolter de l'eau dans un plus grand nombre de rivières, principalement pour avoir plus d'un site témoin. En revanche, le temps nécessaire pour réaliser l'étape d'ultrafiltration des 12 L d'eau est un aspect limitant de la méthode. Il serait pertinent de reproduire les tests toxicologiques effectués durant cette maîtrise, afin de tester la fiabilité et la reproductibilité des résultats, et d'avoir des résultats utilisables pour *D. magna*. Des études supplémentaires pourraient aussi être intéressantes afin d'étudier la toxicité des paillis oxodégradables chez ces organismes aquatiques à des expositions prolongées (toxicité chronique).

7.3 Recommandations

En ce qui concerne les mesures de protection environnementales adéquates, il serait idéal d'arrêter complètement l'utilisation des paillis de plastique oxodégradables, et surtout ceux contenant des pigments métalliques. Comme ils se fragmentent très rapidement, ils se retrouvent partout dans l'environnement et peuvent relarguer des additifs toxiques. Il serait préférable d'utiliser une alternative sécuritaire pour l'environnement ou encore des paillis de plastique conventionnels, mais avec la réduction, la collecte, la réutilisation et le recyclage comme mesures additionnelles qui devraient être mises en place pour réduire la pollution plastique. En revanche, la réutilisation et le recyclage des plastiques ne sont possiblement pas une alternative envisageable dans la culture du maïs étant donné les superficies très importantes sous paillage, la complexité du recyclage et les coûts associés.

Bien que les paillis de plastiques biodégradables semblent être une solution potentielle de remplacement, il est nécessaire de les étudier davantage afin de s'assurer qu'ils ne sont pas nuisibles à long terme. Lors de cette recherche, il a été démontré que les paillis biodégradables analysés contenaient des phtalates (polluant organique persistant). Ce résultat ne permet pas de valider l'idée selon laquelle l'utilisation des paillis biodégradables serait plus sécuritaire pour l'environnement.

Le 22 juin 2022, le gouvernement du Canada a publié le Règlement interdisant les plastiques à usage unique. Il interdit la fabrication, l'importation et la vente de six catégories d'articles en plastique à usage unique. L'agriculture est cependant exclue de cette réglementation. Il serait intéressant de compléter ce règlement avec un aspect agricole, en contrôlant l'utilisation des paillis de plastique agricole ou les fertilisants à libération contrôlée, qui sont à usage unique. À la suite des résultats obtenus, il est logique de croire que l'interdiction des plastiques à usage unique en agriculture serait favorable pour les écosystèmes terrestres et aquatiques.

Au-delà des recommandations de gestion, cette étude met en évidence plusieurs pistes de recherche qui mériteraient d'être approfondies afin de mieux caractériser les impacts environnementaux des paillis de plastique agricoles. Premièrement, l'échantillonnage spatial et temporel des rivières pourrait être élargi afin d'obtenir un portrait plus représentatif de la contamination régionale, notamment par l'ajout de sites témoins éloignés des activités agricoles et par des suivis saisonniers permettant d'évaluer l'influence des périodes d'épandage de biosolides et des événements de ruissellement. Deuxièmement, la quantification des composés organiques extraits des plastiques, plutôt que leur seule identification qualitative, permettrait de mieux estimer les risques écotoxicologiques associés aux additifs libérés. L'intégration

d'analyses ciblées et non ciblées pourrait également améliorer la détection de contaminants émergents. Troisièmement, des essais toxicologiques chroniques et multi-générationnels seraient nécessaires afin d'évaluer les effets sublétaux et cumulatifs des lixiviats, notamment sur la reproduction, la croissance et les fonctions physiologiques des organismes aquatiques. L'étude des effets combinés des métaux et des composés organiques, ainsi que des interactions entre microplastiques et contaminants adsorbés, représenterait aussi une avenue pertinente. De plus, l'évaluation du devenir environnemental des fragments de paillis, incluant leur fragmentation en micro- et nanoplastiques, leur transport dans les sols et les eaux de surface ainsi que leur potentiel de bioaccumulation, permettrait de mieux comprendre les risques à long terme.

Finalement, la comparaison systématique de différentes alternatives agricoles (paillis biodégradables, biosourcés ou pratiques sans paillage plastique) selon une approche d'analyse de cycle de vie contribuerait à identifier des solutions réellement plus durables d'un point de vue environnemental.

8 BIBLIOGRAPHIE

Accinelli, C., Abbas, H. K., Shier, W. T., Vicari, A., Little, N. S., Aloise, M. R., & Giacomini, S. (2019). Degradation of microplastic seed film-coating fragments in soil. *Chemosphere*, 226, 645-650. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.161>

Al-Malaika, S. (2003). Oxidative degradation and stabilisation of polymers. *International Materials Reviews*, 48(3), 165-185.

Arif, Y., Mir, A. R., Zieliński, P., Hayat, S., & Bajguz, A. (2024). Microplastics and nanoplastics : Source, behavior, remediation, and multi-level environmental impact. *Journal of Environmental Management*, 356, 120618. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120618>

Au, S., Bruce, T., Bridges, W., & Klaine, S. (2015). Responses of *Hyaella azteca* to acute and chronic microplastic exposures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(11), 2564-2572. <https://doi.org/10.1002/etc.3093>

Bandopadhyay, S., Sintim, H. Y., & DeBruyn, J. M. (2020). Effects of biodegradable plastic film mulching on soil microbial communities in two agroecosystems. *PeerJ*, 8, e9015. <https://doi.org/10.7717/peerj.9015>

Bao, X., Gu, Y., Chen, L., Wang, Z., Pan, H., Huang, S., Meng, Z., & Chen, X. (2024). Microplastics derived from plastic mulch films and their carrier function effect on the environmental risk of pesticides. *Science of The Total Environment*, 924, 171472. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171472>

Bellasi, A., Binda, G., Pozzi, A., Galafassi, S., Volta, P., & Bettinetti, R. (2020). Microplastic Contamination in Freshwater Environments : A Review, Focusing on Interactions with Sediments and Benthic Organisms. *Environments*, 7(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/environments7040030>

Billings, A., Jones, K. C., Pereira, M. G., & Spurgeon, D. J. (2021). Plasticisers in the terrestrial environment : Sources, occurrence and fate. *Environmental Chemistry*, 18(3), 111-130.

Boots, B., Russell, C. W., & Green, D. S. (2019). Effects of Microplastics in Soil Ecosystems : Above and Below Ground. *Environmental Science & Technology*, 53(19), 11496-11506. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03304>

- Boyer, J., Rubalcava, K., Booth, S., & Townsend, H. (2022). Proof-of-concept model for exploring the impacts of microplastics accumulation in the Maryland coastal bays ecosystem. *Ecological Modelling*, 464, 109849. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2021.109849>
- Briassoulis, D., Babou, E., Hiskakis, M., & Kyrikou, I. (2015). Analysis of long-term degradation behaviour of polyethylene mulching films with pro-oxidants under real cultivation and soil burial conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2584-2598. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3464-9>
- Briassoulis, D., & Giannoulis, A. (2018). Evaluation of the functionality of bio-based plastic mulching films. *Polymer Testing*, 67, 99-109.
- Brix, K. V., Esbaugh, A. J., & Grosell, M. (2011). La toxicité et les effets physiologiques du cuivre sur l'escargot pulmoné d'eau douce, *Lymnaea stagnalis*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 154(3), 261-267. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2011.06.004>
- Bronner, G., & Goss, K.-U. (2011). Sorption of organic chemicals to soil organic matter : Influence of soil variability and pH dependence. *Environmental science & technology*, 45(4), 1307-1312.
- Campanale, C., Stock, F., Massarelli, C., Kochleus, C., Bagnuolo, G., Reifferscheid, G., & Uricchio, V. F. (2020). Microplastics and their possible sources : The example of Ofanto river in southeast Italy. *Environmental Pollution*, 258, 113284. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113284>
- Cao, D., Wang, X., Luo, X., Liu, G., & Zheng, H. (2017). Effects of polystyrene microplastics on the fitness of earthworms in an agricultural soil. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 61(1), 012148. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/61/1/012148>
- Capolupo, M., Rafiq, A., Coralli, I., Alessandro, T., Valbonesi, P., Fabbri, D., & Fabbri, E. (2023). Bioplastic leachates characterization and impacts on early larval stages and adult mussel cellular, biochemical and physiological responses. *Environmental Pollution*, 319, 120951. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120951>
- Cedergreen, N. (2014). Quantifying Synergy : A Systematic Review of Mixture Toxicity Studies within Environmental Toxicology. *PLOS ONE*, 9(5), e96580. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0096580>
- Christie, R. M. (1994). Pigments, dyes and fluorescent brightening agents for plastics : An overview. *Polymer international*, 34(4), 351-361.

Comité français des plastiques en agriculture. (2024, mars). Plasticulture les films de paillage sont au service de la production végétale. Les produits plastiques en agriculture. <https://www.plastiques-agricoles.com/les-plastiques-pour-la-culture/plasticulture-les-films-de-paillage/>

Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., & Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of the total environment*, 671, 411-420.

Cui, J., Bai, R., Ding, W., Liu, Q., Liu, Q., He, W., Yan, C., & Li, Z. (2024). Potential agricultural contamination and environmental risk of phthalate acid esters arrived from plastic film mulching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(1), 111785. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111785>

De Marco, G., Conti, G. O., Giannetto, A., Cappello, T., Galati, M., Iaria, C., Pulvirenti, E., Capparucci, F., Mauceri, A., Ferrante, M., & Maisano, M. (2022). Embryotoxicité des microplastiques de polystyrène chez le poisson zèbre *Danio rerio*. *Environmental Research*, 208, 112552. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112552>

Deconinck, S., & De Wilde, B. (2013). Final report benefits and challenges of bio-and oxo-degradable plastics a comparative literature study. <https://bioplastics.org.au/wp-content/uploads/2020/06/Benefits-and-challenges-of-Bio-and-Oxo-Degradable-Plastics.pdf>

Deng, Y., Zeng, Z., Feng, W., Liu, J., & Yang, F. (2024). Characteristics and Migration Dynamics of Microplastics in Agricultural Soils. *Agriculture*, 14(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/agriculture14010157>

Diepens, N. J., & Koelmans, A. A. (2018). Accumulation of Plastic Debris and Associated Contaminants in Aquatic Food Webs. *Environmental Science & Technology*, 52(15), 8510-8520. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02515>

Ding, F., Li, S., Lu, J., Penn, C. J., Wang, Q.-W., Lin, G., Sardans, J., Penuelas, J., Wang, J., & Rillig, M. C. (2023). Consequences of 33 Years of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilization on Maize Growth and Soil Quality. *Environmental Science & Technology*, 57(25), 9174-9183. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c08878>

Ding, W., Li, Z., Qi, R., Jones, D. L., Liu, Qiuyun, Liu, Q., & Yan, C. (2021). Effect thresholds for the earthworm *Eisenia fetida*: Toxicity comparison between conventional and biodegradable

microplastics. *Science of The Total Environment*, 781, 146884.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146884>

Du, C., Zhou, J., & Shaviv, A. (2006). Release Characteristics of Nutrients from Polymer-coated Compound Controlled Release Fertilizers. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(3), 223-230. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0025-4>

Du, Q. Z., Fu, X.W., & Xia, H. L. (2009). Uptake of di-(2-ethylhexyl)phthalate from plastic mulch film by vegetable plants. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 26(9), 1325-1329. <https://doi.org/10.1080/02652030903081952>

ECHA. (2025). Substance Information—Bis(2-ethylhexyl) phthalate. <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.829>

ECHA CHEM. (2025, octobre 10). <https://chem.echa.europa.eu/>

Elvers, B. (1991). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Vol. 17). Verlag Chemie Hoboken, NJ.

Environnement Canada. (1992). Méthode d'essai biologique : essai de toxicité sur la bactérie luminescente.

Environnement Canada. (2007). Méthode d'essai biologique : Essai d'inhibition de la croissance d'une algue d'eau douce.

Environnement Canada. (2016). Méthode d'essai biologique : Méthode de référence pour la détermination de la létalité aiguë d'effluents chez *Daphnia magna*.

Environnement et Changement climatique Canada. (2020, décembre 4). Approche de gestion des risques pour le phtalate de bis (2-éthylhexyle) [DEHP] [Évaluations]. <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/evaluation-substances-existantes/approche-gestion-risques-phtalate-bis-2-ethylhexyle-dehp.html>

Environnement et Changement climatique Canada. (2024, août 12). Substances nouvelles : Résumé de l'évaluation des risques, déclaration de substances nouvelles n° 21182 [Évaluations]. <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/gestion-pollution/evaluation-substances-nouvelles/chimiques-polymeres/resumes-evaluation-risques/declaration-substances-nouvelles-21182.html>

European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. (2001). *Aquatic Toxicity of Mixtures—Technical Report 80*.

Fan, W., Qiu, C., Qu, Q., Hu, X., Mu, L., Gao, Z., & Tang, X. (2023). Sources and identification of microplastics in soils. *Soil & Environmental Health*, 1(2), 100019. <https://doi.org/10.1016/j.seh.2023.100019>

FAO. (2021). Assessment of agricultural plastics and their sustainability. A call for action. <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/d1b18314-562a-48bc-83d6-90610cdd6257/content>

Ferreira-Filipe, D. A., Paço, A., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T., & Patrício Silva, A. L. (2021). Are Biobased Plastics Green Alternatives?—A Critical Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(15), Article 15. <https://doi.org/10.3390/ijerph18157729>

Ferreira-Filipe, D. A., Paço, A., Pinho, B., Silva, R., Silva, S. A. M., Jesus, F., Pereira, J. L., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T. A. P., & Patrício-Silva, A. L. (2024). Microplastics from agricultural mulch films : Biodegradation and ecotoxicity in freshwater systems. *Science of The Total Environment*, 912, 169287. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169287>

Fulladosa, E., Murat, J.-C., & Villaescusa, I. (2005). Etude de toxicité de mélanges équitoxiques binaires de métaux utilisant la bactérie luminescente *Vibrio fischeri* comme cible biologique. *Chemosphere*, 58(5), 551-557. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.007>

Gagné, F. (2017). Toxicity and disruption of quorum sensing in *Aliivibrio fischeri* by environmental chemicals : Impacts of selected contaminants and microplastics. *Journal of Xenobiotics*, 7(1), 7101. <https://doi.org/10.4081/xeno.2017.7101>

Gall, S. C., & Thompson, R. C. (2015). The impact of debris on marine life. *Marine Pollution Bulletin*, 92(1), 170-179. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.041>

Gambardella, C., Piazza, V., Albentosa, M., Bebianno, M. J., Cardoso, C., Faimali, M., Garaventa, F., Garrido, S., González, S., Pérez, S., Sendra, M., & Beiras, R. (2019). Microplastics do not affect standard ecotoxicological endpoints in marine unicellular organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 143, 140-143. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.055>

Gao, B., Yao, H., Li, Y., & Zhu, Y. (2021). Microplastic Addition Alters the Microbial Community Structure and Stimulates Soil Carbon Dioxide Emissions in Vegetable-Growing Soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(2), 352-365. <https://doi.org/10.1002/etc.4916>

- Gao, Q. T., Wong, Y. S., & Tam, N. F. Y. (2017). Antioxidant responses of different microalgal species to nonylphenol-induced oxidative stress. *Journal of Applied Phycology*, 29(3), 1317-1329. <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1065-y>
- Gao, S., Li, Z., & Zhang, S. (2024). Trophic transfer and biomagnification of microplastics through food webs in coastal waters : A new perspective from a mass balance model. *Marine Pollution Bulletin*, 200, 116082. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116082>
- Gao, S., Yan, K., Liang, B., Shu, R., Wang, N., & Zhang, S. (2023). The different ways microplastics from the water column and sediment accumulate in fish in Haizhou Bay. *Science of The Total Environment*, 854, 158575. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158575>
- Gastaldi, E. (2021). Que signifie « biodégradable » ? Etat des lieux des normes actuelles et à venir en matière de biodégradabilité des plastiques.
- Gourlay-Francé, C., Delmas, F., Mazzella, N., & Tusseau-Vuillemin, M. H. (2010). Que sait-on de la biodisponibilité des contaminants dissous dans le milieu aquatique ? *Sciences Eaux & Territoires*, (1), Article 1. <https://doi.org/10.14758/SET-REVUE.2010.1.02>
- Green, D. S., Boots, B., Sigwart, J., Jiang, S., & Rocha, C. (2016). Effects of conventional and biodegradable microplastics on a marine ecosystem engineer (*Arenicola marina*) and sediment nutrient cycling. *Environmental Pollution*, 208, 426-434. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.010>
- Guasch, H., Leira, M., Montuelle, B., Geiszinger, A., Roulier, J. L., Tornés, E., & Serra, A. (2009). Use of multivariate analyses to investigate the contribution of metal pollution to diatom species composition : Search for the most appropriate cases and explanatory variables. *Hydrobiologia*, 627(1), 143-158.
- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (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, 179-199.
- Hall, L. W., & Anderson, R. D. (1995). The Influence of Salinity on the Toxicity of Various Classes of Chemicals to Aquatic Biota. *Critical Reviews in Toxicology*, 25(4), 281-346. <https://doi.org/10.3109/10408449509021613>
- Han, N., Zhao, Q., Ao, H., Hu, H., & Wu, C. (2022). Horizontal transport of macro- and microplastics on soil surface by rainfall induced surface runoff as affected by vegetations. *Science of The Total Environment*, 831, 154989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154989>

Herbst, W., & Hunger, K. (1997). *Industrial Organic Pigments: Production, Properties. Applications.* Verlagsgesellschaft, 201-205.

Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127-141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>

Huang, Y., Liu, Q., Jia, W., Yan, C., & Wang, J. (2020). Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. *Environmental Pollution*, 260, 114096. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114096>

Ibna Hafiz, A. M., Ahmadisharaf, E., Salehi, M., Farner, J., White, J. C., Zeng, E. Y., & Nazari, B. (2025). A Review of Processes and Models for the Export of Microplastics From Terrestrial to Aquatic Systems. *WIREs Water*, 12(1), e70004. <https://doi.org/10.1002/wat2.70004>

International Organization for Standardization. (2007). Water quality—Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test)—Part 3: Method using freeze-dried bacteria (ISO 11348-3).

International Organization for Standardization. (2012a). Water quality—Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Cestacea)—Acute toxicity test. (ISO 6341).

International Organization for Standardization. (2012b). Water quality—Fresh water algal growth inhibition test with unicellular green algae (ISO 8692).

Jia, W., Karapetrova, A., Zhang, M., Xu, L., Li, K., Huang, M., Wang, J., & Huang, Y. (2022). Automated identification and quantification of invisible microplastics in agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 844, 156853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156853>

Jian, J., Xiangbin, Z., & Xianbo, H. (2020). Un aperçu de la synthèse, des propriétés et des applications du poly(butylène-adipate-co-téréphtalate)-PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(1), 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.001>

Johnson, A. C., Ball, H., Cross, R., Horton, A. A., Jürgens, M. D., Read, D. S., Vollertsen, J., & Svendsen, C. (2020). Identification and Quantification of Microplastics in Potable Water and Their Sources within Water Treatment Works in England and Wales. *Environmental Science & Technology*, 54(19), 12326-12334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03211>

- Kasavan, S., Yusoff, S., Rahmat Fakri, M. F., & Siron, R. (2021). Plastic pollution in water ecosystems : A bibliometric analysis from 2000 to 2020. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127946. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127946>
- Khalid, N., Aqeel, M., Noman, A., & Fatima Rizvi, Z. (2023). Impact of plastic mulching as a major source of microplastics in agroecosystems. *Journal of Hazardous Materials*, 445, 130455. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130455>
- Kim, D., Cui, R., Moon, J., Kwak, J. I., & An, Y.-J. (2019). Soil ecotoxicity study of DEHP with respect to multiple soil species. *Chemosphere*, 216, 387-395. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.163>
- Kim, S. W., & An, Y.-J. (2019). Soil microplastics inhibit the movement of springtail species. *Environment International*, 126, 699-706. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.067>
- Koitabashi, M., Noguchi, M. T., Sameshima-Yamashita, Y., Hiradate, S., Suzuki, K., Yoshida, S., Watanabe, T., Shinozaki, Y., Tsushima, S., & Kitamoto, H. K. (2012). Degradation of biodegradable plastic mulch films in soil environment by phylloplane fungi isolated from gramineous plants. *AMB Express*, 2(1), 40. <https://doi.org/10.1186/2191-0855-2-40>
- Kong, S., Ji, Y., Liu, L., Chen, L., Zhao, X., Wang, J., Bai, Z., & Sun, Z. (2012). Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China. *Environmental Pollution*, 170, 161-168. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.06.017>
- Kyrikou, I., & Briassoulis, D. (2007). Biodegradation of Agricultural Plastic Films : A Critical Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(2), 125-150. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0053-8>
- La Nasa, J., Biale, G., Fabbri, D., & Modugno, F. (2020). A review on challenges and developments of analytical pyrolysis and other thermoanalytical techniques for the qualitative determination of microplastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149, 104841. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104841>
- Lagnet, C., Monlau, F., Jacquet, C., Cazaudehore, G., Gastaldi, E., Touchaleaume, F., Cesar, G., Copin, D., Deroine, M., & Lallement, A. (2020). Revue des normes sur la biodégradabilité des plastiques. ADEME, 20 avenue du Grésillé, 49004 Angers; APESA; POLYBIOAID.
- Lan, T., Cao, F., Cao, L., Wang, T., Yu, C., & Wang, F. (2022). A comparative study on the adsorption behavior and mechanism of pesticides on agricultural film microplastics and straw

degradation products. Chemosphere, 303, 135058.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135058>

Lei, L., Wu, S., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Fu, Z., Shi, H., Raley-Susman, K. M., & He, D. (2018). Microplastic particles cause intestinal damage and other adverse effects in zebrafish *Danio rerio* and nematode *Caenorhabditis elegans*. *Science of The Total Environment*, 619-620, 1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.103>

Li, B., Liang, W., Liu, Q.-X., Fu, S., Ma, C., Chen, Q., Su, L., Craig, N. J., & Shi, H. (2021). Fish Ingest Microplastics Unintentionally. *Environmental Science & Technology*, 55(15), 10471-10479.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01753>

Li, H., Lu, X., Wang, S., Zheng, B., & Xu, Y. (2021). Vertical migration of microplastics along soil profile under different crop root systems. *Environmental Pollution*, 278, 116833.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116833>

Li, Shitong, Ding, F., Flury, M., Wang, Z., Xu, L., Li, Shuangyi, Jones, D. L., & Wang, J. (2022). Macro- and microplastic accumulation in soil after 32 years of plastic film mulching. *Environmental Pollution*, 300, 118945. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118945>

Li, X. F., Wang, P. F., Feng, C. L., Liu, D. Q., Chen, J. K., & Wu, F. C. (2019). Acute toxicity and hazardous concentrations of zinc to native freshwater organisms under different pH values in China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 103, 120-126.

Liu, J., Liu, Y., Chen, S., Xu, R., Liu, H., Wang, Z., Lin, X., Li, Y., & Liu, M. (2026). Bioaccumulation and trophic transfer of phthalate esters in mangrove food web. *Marine Pollution Bulletin*, 222, 118644. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.118644>

López-Royo, N., Pérez, J., Alonso, A., Correa-Araneda, F., & Boyero, L. (2020). Microplastics have lethal and sublethal effects on stream invertebrates and affect stream ecosystem functioning. *Environmental Pollution*, 259, 113898. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113898>

Lü, H., Mo, C.-H., Zhao, H.-M., Xiang, L., Katsoyiannis, A., Li, Y.-W., Cai, Q.-Y., & Wong, M.-H. (2018). Soil contamination and sources of phthalates and its health risk in China : A review. *Environmental research*, 164, 417-429.

L'union des producteurs agricoles du Saguenay-Lac-Saint-Jean. (2025). Portrait agroalimentaire du Saguenay–Lac-Saint-Jean – UPA. <https://saguenay-lac-saint-jean.upa.qc.ca/citoyen/apprendre/portrait-agroalimentaire-du-saguenay-lac-saint-jean>

- Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salánki, T., van der Ploeg, M., Besseling, E., Koelmans, A. A., & Geissen, V. (2016). Microplastics in the Terrestrial Ecosystem : Implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Environmental Science & Technology*, 50(5), 2685-2691. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05478>
- Lwanga, E. H., Beriot, N., Corradini, F., Silva, V., Yang, X., Baartman, J., Rezaei, M., van Schaik, L., Riksen, M., & Geissen, V. (2022). Review of microplastic sources, transport pathways and correlations with other soil stressors : A journey from agricultural sites into the environment. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 9(1), 20. <https://doi.org/10.1186/s40538-021-00278-9>
- Ma, T., Chen, L., Wu, L., Zhang, H., & Luo, Y. (2016). Oxidative Stress, Cytotoxicity and Genotoxicity in Earthworm *Eisenia fetida* at Different Di-n-Butyl Phthalate Exposure Levels. *PLOS ONE*, 11(3), e0151128. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0151128>
- Ma, T., Teng, Y., Christie, P., & Luo, Y. (2015). Phytotoxicity in seven higher plant species exposed to di-n-butyl phthalate or bis (2-ethylhexyl) phthalate. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9, 259-268.
- Ma, T., Zhou, W., Chen, L., Wu, L., Christie, P., Zhang, H., & Luo, Y. (2017). Toxicity effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate to *Eisenia fetida* at enzyme, cellular and genetic levels. *PLoS One*, 12(3), e0173957.
- Mak, C. W., Ching-Fong Yeung, K., & Chan, K. M. (2019). Acute toxic effects of polyethylene microplastic on adult zebrafish. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182, 109442. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109442>
- Mandal, R. (2024). A critical review on microplastics in edible fruits and vegetables : A threat to human health. *Multidisciplinary Reviews*, (| Accepted Articles). <https://malque.pub/ojs/index.php/mr/article/view/5902>
- Marí, A. I., Pardo, G., Cirujeda, A., & Martínez, Y. (2019). Economic Evaluation of Biodegradable Plastic Films and Paper Mulches Used in Open-Air Grown Pepper (*Capsicum annum* L.) Crop. *Agronomy*, 9(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/agronomy9010036>
- Maurizi, L., Iordachescu, L., Kirstein, I. V., Nielsen, A. H., & Vollertsen, J. (2023). It matters how we measure—Quantification of microplastics in drinking water by μ FTIR and μ Raman. *Heliyon*, 9(9). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20119>

Meng, F., Yang, X., Riksen, M., & Geissen, V. (2022). Effect of different polymers of microplastics on soil organic carbon and nitrogen – A mesocosm experiment. *Environmental Research*, 204, 111938. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111938>

Mickaël Meunier. (2025, mars 13). Les producteurs de lait régionaux font «front commun» pour protéger leur industrie. *Le Quotidien*. <https://www.lequotidien.com/actualites/actualites-locales/2025/03/13/les-producteurs-de-lait-regionaux-front-front-commun-pour-protger-leur-industrie-GIILEJF5VAFFKKJLZHDO7JYSU/>

Miloloža, M., Bule, K., Ukić, Š., Cvetnić, M., Bolanča, T., Kušić, H., Bulatović, V. O., & Grgić, D. K. (2021). Ecotoxicological Determination of Microplastic Toxicity on Algae *Chlorella* sp.: Response Surface Modeling Approach. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(8), 327. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05267-0>

Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. (2018). Atlas de l'eau du Québec. Gouvernement du Québec. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/atlas/index.htm>

Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques. (2016). Bilan 2015 du recyclage des matières résiduelles fertilisantes.

Monkley, C., K. Reay, M., L. Whelton, H., P. Evershed, R., & M. Lloyd, C. E. (2025). Characterisation of the unknown chemical composition of a commercial biodegradable agricultural plastic mulch film using complementary spectrometric and spectroscopic techniques. *Analyst*, 150(15), 3319-3332. <https://doi.org/10.1039/D5AN00423C>

Morin, S., Cordonier, A., Lavoie, I., Arini, A., Blanco, S., Duong, T. T., Tornés, E., Bonet, B., Corcoll, N., & Faggiano, L. (2012). Consistency in diatom response to metal-contaminated environments. *Dans Emerging and priority pollutants in rivers: Bringing science into river management plans* (p. 117-146). Springer.

Mukotaka, A., Kataoka, T., & Nihei, Y. (2021). Rapid analytical method for characterization and quantification of microplastics in tap water using a Fourier-transform infrared microscope. *Science of The Total Environment*, 790, 148231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148231>

Muroi, F., Tachibana, Y., Kobayashi, Y., Sakurai, T., & Kasuya, K. (2016). Influences of poly(butylene adipate-co-terephthalate) on soil microbiota and plant growth. *Polymer Degradation and Stability*, 129, 338-346. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.018>

- Nayab, G., Zhou, J., Jia, R., Lv, Y., Yang, Y., Brown, R. W., Zang, H., Jones, D. L., & Zeng, Z. (2022). Climate warming masks the negative effect of microplastics on plant-soil health in a silt loam soil. *Geoderma*, 425, 116083. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116083>
- Noyes, P. D., McElwee, M. K., Miller, H. D., Clark, B. W., Van Tiem, L. A., Walcott, K. C., Erwin, K. N., & Levin, E. D. (2009). The toxicology of climate change : Environmental contaminants in a warming world. *Environment International*, 35(6), 971-986. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.02.006>
- OCDE. (2004). Essai n° 202 : *Daphnia* sp., essai d'immobilisation immédiate. <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/9789264069954-fr>
- OCDE. (2025). Essai n° 210 : Poisson, essai de toxicité aux premiers stades de la vie. Éditions OCDE. <https://doi.org/10.1787/9789264203792-fr>
- O'Connor, D., Pan, S., Shen, Z., Song, Y., Jin, Y., Wu, W.-M., & Hou, D. (2019). Microplastics undergo accelerated vertical migration in sand soil due to small size and wet-dry cycles. *Environmental Pollution*, 249, 527-534. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.092>
- Okoffo, E. D., Rauert, C., & Thomas, K. V. (2023). Mass quantification of microplastic at wastewater treatment plants by pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry. *Science of The Total Environment*, 856, 159251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159251>
- Okoffo, E. D., & Thomas, K. V. (2024). Quantitative analysis of nanoplastics in environmental and potable waters by pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 464, 133013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133013>
- Olivatto, G., Lourenço, A., Souza, A., & Tornisiello, V. (2024). Oxy-biodegradable plastics in freshwater environments : Degradation and biofouling. *Water Emerging Contaminants & Nanoplastics*, 3(2), null-null. <https://doi.org/10.20517/wecn.2023.62>
- Pamanji, R., Yashwanth, B., Bethu, M. S., Leelavathi, S., Ravinder, K., & Venkateswara Rao, J. (2015). Toxicity effects of profenofos on embryonic and larval development of Zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 39(2), 887-897. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.02.020>
- Paré, M., Morissette, O., Boivin, M., Piochon, M., & Pichette, A. (2024). Augmentation significative des superficies recouvertes par du paillis de plastique au Saguenay-Lac-Saint-Jean, Québec, Canada. *Canadian Journal of Soil Science*.

- Pedra, F., Inácio, M. L., Fareleira, P., Oliveira, P., Pereira, P., & Carranca, C. (2024). Long-Term Effects of Plastic Mulch in a Sandy Loam Soil Used to Cultivate Blueberry in Southern Portugal. *Pollutants*, 4(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/pollutants4010002>
- Pérez-Reverón, R., Álvarez-Méndez, S. J., Kropp, R. M., Perdomo-González, A., Hernández-Borges, J., & Díaz-Peña, F. J. (2022). Microplastics in Agricultural Systems: Analytical Methodologies and Effects on Soil Quality and Crop Yield. *Agriculture*, 12(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/agriculture12081162>
- Pivnenko, K., Eriksen, M. K., Martín-Fernández, J. A., Eriksson, E., & Astrup, T. F. (2016). Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry. *Waste Management*, 54, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.014>
- Publication de l'Union Européenne. (2019). Directive (UE) 2019 relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement.
- Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., & Yan, C. (2020). Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of The Total Environment*, 703, 134722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722>
- Qi, R., Tang, Y., Jones, D. L., He, W., & Yan, C. (2023). Occurrence and characteristics of microplastics in soils from greenhouse and open-field cultivation using plastic mulch film. *Science of The Total Environment*, 905, 166935. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166935>
- Qi, Y., Ossowicki, A., Yang, X., Huerta Lwanga, E., Dini-Andreote, F., Geissen, V., & Garbeva, P. (2020). Effects of plastic mulch film residues on wheat rhizosphere and soil properties. *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121711. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121711>
- Qi, Y., Yang, X., Pelaez, A. M., Huerta Lwanga, E., Beriot, N., Gertsen, H., Garbeva, P., & Geissen, V. (2018). Macro- and micro- plastics in soil-plant system: Effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth. *Science of The Total Environment*, 645, 1048-1056. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.229>
- Radio-Canada (Réalisateur). (2025, avril 26). Des engrais enrobés de plastique subventionnés [Broadcast]. Dans *La semaine verte*. CBC/Radio-Canada. <https://ici.radio-canada.ca/tele/la-semaine-verte/site/segments/reportage/2054873/engrais-plastique-polymeres>
- Ramanayaka, S., Vithanage, M., Zhang, H., & Semple, K. T. (2023). Role of soil organic matter on the retention and mobility of common plastic additives, Di (2-ethylhexyl) phthalate, bisphenol A and benzophenone, in soil. *Environmental Research*, 236, 116725.

- Ramanayaka, S., Zhang, H., & Semple, K. (2024). Environmental fate of microplastics and common polymer additives in non-biodegradable plastic mulch applied agricultural soils. *Environmental Pollution*, 125249. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125249>
- Ramanayaka, S., Zhang, H., & Semple, K. T. (2023). Plastic Mulch-Derived Microplastics in Agricultural Soil Systems. *Microplastics in the Ecosphere: Air, Water, Soil, and Food*, 233-247.
- Ramos, L., Berenstein, G., Hughes, E. A., Zalts, A., & Montserrat, J. M. (2015). Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina. *Science of The Total Environment*, 523, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.142>
- Reay, M. K., Graf, M., Murphy, M., Li, G., Yan, C., Bhattacharya, M., Osbahr, H., Ma, J., Chengtao, W., & Shi, X. (2025). Higher potential leaching of inorganic and organic additives from biodegradable compared to conventional agricultural plastic mulch film. *Journal of Hazardous Materials*, 488, 137147.
- Recyc-Québec. (2019). Étude sur les plastiques agricoles générés au Québec. Recyc-Québec. <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/etude-plastiques-agricoles-rapport.pdf>
- Rehse, S., Kloas, W., & Zarfl, C. (2016). Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 153, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.133>
- Reimer, P. S. (1999). Environmental effects of manganese and proposed freshwater guidelines to protect aquatic life in British Columbia. Department of Chemical & Bio-Resource Engineering, University of British Columbia.
- Requejo, B. A., & Pajarito, B. B. (2017). Effect of degrading yellow oxo-biodegradable low-density polyethylene films to water quality. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 201(1), 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/201/1/012004>
- Rillig, M. C., Ziersch, L., & Hempel, S. (2017). Microplastic transport in soil by earthworms. *Scientific Reports*, 7(1), 1362. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01594-7>
- Robert, L. (2014). Grandes cultures : Le maïs sous paillis de plastique. *Journal Vision agricole*.
- Rochman, C. M., Langenfeld, D., Cable, R. N., Covernton, G. A., Hermabessiere, L., McNamee, R., Veneruzzo, C., Munno, K., Omer, M., & Paterson, M. J. (2025). Where Is All the Plastic ? How Microplastic Partitions across Environmental Compartments within a Large Pelagic In-Lake Mesocosm. *Environmental Science & Technology*, 59(19), 9768-9778.

- Salam, M., Zheng, H., Liu, Y., Zaib, A., Rehman, S. A. U., Riaz, N., Eliw, M., Hayat, F., Li, H., & Wang, F. (2023). Effects of micro(nano)plastics on soil nutrient cycling : State of the knowledge. *Journal of Environmental Management*, 344, 118437. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118437>
- Schiavo, S., Oliviero, M., Chiavarini, S., & Manzo, S. (2020). Adverse effects of oxo-degradable plastic leachates in freshwater environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(8), 8586-8595. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07466-z>
- Schöpfer, L., Menzel, R., Schnepf, U., Ruess, L., Marhan, S., Brümmer, F., Pagel, H., & Kandeler, E. (2020). Microplastics Effects on Reproduction and Body Length of the Soil-Dwelling Nematode *Caenorhabditis elegans*. *Frontiers in Environmental Science*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00041>
- Scopetani, C., Pellinen, J., & Selonen, S. (2024). Phthalates and other organic chemicals in agricultural soils after use of different types of conventional and biodegradable plastics. *Environmental Research*, 255, 119177. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119177>
- Serrano-Ruiz, H., Martin-Closas, L., & Pelacho, A. M. (2018). Application of an in vitro plant ecotoxicity test to unused biodegradable mulches. *Polymer Degradation and Stability*, 158, 102-110.
- Sforzini, S., Oliveri, L., Chinaglia, S., & Viarengo, A. (2016). Application of Biotests for the Determination of Soil Ecotoxicity after Exposure to Biodegradable Plastics. *Frontiers in Environmental Science*, 4. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2016.00068>
- Shah, F., & Wu, W. (2020). Chapter Five—Use of plastic mulch in agriculture and strategies to mitigate the associated environmental concerns. Dans D. L. Sparks (Éd.), *Advances in Agronomy* (Vol. 164, p. 231-287). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.06.005>
- Sharma, Prabhakar, Sharma, Prateek, & Abhishek, K. (2024). Sampling, separation, and characterization methodology for quantification of microplastic from the environment. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 14, 100416. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100416>
- Siegel, H., Fischer, F., Lenz, R., Fischer, D., Jekel, M., & Labrenz, M. (2021). Identification and quantification of microplastic particles in drinking water treatment sludge as an integrative approach to determine microplastic abundance in a freshwater river. *Environmental Pollution*, 286, 117524. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117524>

- Silva, C. J. M., Beleza, S., Campos, D., Soares, A. M. V. M., Patrício Silva, A. L., Pestana, J. L. T., & Gravato, C. (2021). Immune response triggered by the ingestion of polyethylene microplastics in the dipteran larvae *Chironomus riparius*. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125401>
- Sin, L. T. (2012). *Polylactic Acid : PLA Biopolymer Technology and Applications*. William Andrew.
- Sintim, H. Y., Bandopadhyay, S., English, M. E., Bary, A., Lique y González, J. E., DeBruyn, J. M., Schaeffer, S. M., Miles, C. A., & Flury, M. (2021). Four years of continuous use of soil-biodegradable plastic mulch : Impact on soil and groundwater quality. *Geoderma*, 381, 114665. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114665>
- Sørensen, L., Zammite, C., Igartua, A., Christensen, M. M., Haraldsvik, M., Creese, M., Gomes, T., & Booth, A. M. (2024). Towards realism in hazard assessment of plastic and rubber leachates – methodological considerations. *Journal of Hazardous Materials*, 136383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136383>
- Steinmetz, Z., & Schröder, H. (2022). Plastic debris in plastic-mulched soil—A screening study from western Germany. *PeerJ*, 10, e13781. <https://doi.org/10.7717/peerj.13781>
- Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Buchmann, C., David, J., Tröger, J., Muñoz, K., Frör, O., & Schaumann, G. E. (2016). Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of The Total Environment*, 550, 690-705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.153>
- Stubblefield, W. A., Van Genderen, E., Cardwell, A. S., Heijerick, D. G., Janssen, C. R., & De Schamphelaere, K. A. C. (2020). Acute and Chronic Toxicity of Cobalt to Freshwater Organisms : Using a Species Sensitivity Distribution Approach to Establish International Water Quality Standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(4), 799-811. <https://doi.org/10.1002/etc.4662>
- Teodorovic, I., Planojevic, I., Knezevic, P., Radak, S., & Nemet, I. (2009). Sensitivity of bacterial vs. Acute *Daphnia magna* toxicity tests to metals. *Central European Journal of Biology*, 4(4), 482-492. <https://doi.org/10.2478/s11535-009-0048-7>
- Tiwari, E., & Sistla, S. (2024). Agricultural plastic pollution reduces soil function even under best management practices. *PNAS Nexus*, 3(10), pgae433. <https://doi.org/10.1093/pnasnexus/pgae433>

Tsuge, S., Ohtani, H., & Watanabe, C. (2011). Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers : Pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates. Elsevier.

US EPA, O. (2015, septembre 3). National Recommended Water Quality Criteria—Aquatic Life Criteria Table [Data and Tools]. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>

Van Grinsven, S., & Schubert, C. (2023). Soil-biodegradable plastic films do not decompose in a lake sediment over 9 months of incubation. *Biogeosciences*, 20(19), 4213-4220. <https://doi.org/10.5194/bg-20-4213-2023>

Wahl, A., Le Juge, C., Davranche, M., El Hadri, H., Grassl, B., Reynaud, S., & Gigault, J. (2021). Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere*, 262, 127784. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127784>

Walpitagama, M., Carve, M., Douek, A. M., Trestrail, C., Bai, Y., Kaslin, J., & Wlodkowic, D. (2019). Les additifs migrés à partir de plastique imprimé en 3D induisent une toxicité développementale et des altérations neurocomportementales chez les poissons zèbres (*Danio rerio*) en début de vie. *Aquatic Toxicology*, 213, 105227. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.105227>

Wang, F., Wang, Q., Adams, C. A., Sun, Y., & Zhang, S. (2022). Effects of microplastics on soil properties : Current knowledge and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127531.

Wang, F., Zhang, X., Zhang, Shuqi, Zhang, Shuwu, & Sun, Y. (2020). Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil. *Chemosphere*, 254, 126791. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126791>

Wang, J., Gisle, S., & Schlenk, D. (2001). Effects of Salinity on Aldicarb Toxicity in Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) and Striped Bass (*Morone saxatilis* × *chrysops*). *Toxicological Sciences*, 64(2), 200-207. <https://doi.org/10.1093/toxsci/64.2.200>

Wang, J., Luo, Y., Teng, Y., Ma, W., Christie, P., & Li, Z. (2013). Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film. *Environmental Pollution*, 180, 265-273.

Wang, J., Lv, S., Zhang, M., Chen, G., Zhu, T., Zhang, S., Teng, Y., Christie, P., & Luo, Y. (2016). Effects of plastic film residues on occurrence of phthalates and microbial activity in soils. *Chemosphere*, 151, 171-177.

- Wang, Lijun, Liu, M., Tao, W., Zhang, W., Wang, Li, Shi, X., Lu, X., & Li, X. (2018). Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in urban soil in the typical semi-arid city of Xi'an, Northwest China. *Chemosphere*, 191, 467-476.
- Wang, S., Yu, H., Xi, B., Tian, Z., Wang, G., & Tan, W. (2021). Change in the bio-uptake of soil phthalates with increasing mulching years : Underlying mechanism and response to temperature rise. *Journal of Cleaner Production*, 287, 125049.
- Wang, X., Wang, G., Guo, T., Xing, Y., Mo, F., Wang, H., Fan, J., & Zhang, F. (2021). Effects of plastic mulch and nitrogen fertilizer on the soil microbial community, enzymatic activity and yield performance in a dryland maize cropping system. *European Journal of Soil Science*, 72(1), 400-412. <https://doi.org/10.1111/ejss.12954>
- Wang, Y., Wang, F., Xiang, L., Gu, C., Redmile-Gordon, M., Sheng, H., Wang, Z., Fu, Y., Bian, Y., & Jiang, X. (2021). Risk assessment of agricultural plastic films based on release kinetics of phthalate acid esters. *Environmental science & technology*, 55(6), 3676-3685.
- Waring, C. P., & Moore, A. (2004). The effect of atrazine on Atlantic salmon (*Salmo salar*) smolts in fresh water and after sea water transfer. *Aquatic Toxicology*, 66(1), 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.001>
- Wei, X.-F., Bohlén, M., Lindblad, C., Hedenqvist, M., & Hakonen, A. (2021). Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater. *Water Research*, 198, 117123. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117123>
- Wiesinger, H., Wang, Z., & Hellweg, S. (2021). Deep Dive into Plastic Monomers, Additives, and Processing Aids. *Environmental Science & Technology*, 55(13), 9339-9351. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976>
- Wrigley, O., Braun, M., & Amelung, W. (2024). Global soil microplastic assessment in different land-use systems is largely determined by the method of analysis : A meta-analysis. *The Science of the Total Environment*, 177226. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177226>
- Wu, Lihong, Quan, H., Feng, H., Ding, D., Wu, Lina, Liu, D. L., & Wang, B. (2025). Delaying sowing time and increasing sowing rate with plastic mulching can enhance wheat yield and water use efficiency under future climate change. *Agricultural and Forest Meteorology*, 362, 110383. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2025.110383>
- Xu, B., Liu, F., Cryder, Z., Huang, D., Lu, Zhijiang, He, Y., Wang, H., Lu, Zhenmei, Brookes, P. C., Tang, C., Gan, J., & Xu, J. (2020). Microplastics in the soil environment : Occurrence, risks,

interactions and fate – A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(21), 2175-2222. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>

Xu, Y., Ou, Q., Jiao, M., Liu, G., & van der Hoek, J. P. (2022). Identification and Quantification of Nanoplastics in Surface Water and Groundwater by Pyrolysis Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 56(8), 4988-4997. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07377>

Yang, C., & Gao, X. (2022). Impact of microplastics from polyethylene and biodegradable mulch films on rice (*Oryza sativa* L.). *Science of The Total Environment*, 828, 154579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154579>

Yang, W., Cheng, P., Adams, C. A., Zhang, S., Sun, Y., Yu, H., & Wang, F. (2021). Effects of microplastics on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in a soil spiked with ZnO nanoparticles. *Soil Biology and Biochemistry*, 155, 108179. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108179>

Yu, L., Zhang, J., Liu, Y., Chen, L., Tao, S., & Liu, W. (2021). Distribution characteristics of microplastics in agricultural soils from the largest vegetable production base in China. *Science of The Total Environment*, 756, 143860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143860>

Zhang, D., Liu, H., Hu, W., Qin, X., Ma, X., Yan, C., & Wang, H. (2016). The status and distribution characteristics of residual mulching film in Xinjiang, China. *Journal of Integrative Agriculture*, 15(11), 2639-2646. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(15\)61240-0](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(15)61240-0)

Zhang, G. S., Zhang, F. X., & Li, X. T. (2019). Effects of polyester microfibers on soil physical properties : Perception from a field and a pot experiment. *Science of The Total Environment*, 670, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.149>

Zhang, S., Liu, X., Hao, X., Wang, J., & Zhang, Y. (2020). Distribution of low-density microplastics in the mollisol farmlands of northeast China. *Science of The Total Environment*, 708, 135091. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135091>

Zhang, Y., Jiao, Y., Li, Z., Tao, Y., & Yang, Y. (2021). Hazards of phthalates (PAEs) exposure : A review of aquatic animal toxicology studies. *Science of The Total Environment*, 771, 145418. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145418>

Zhang, Z., Peng, W., Duan, C., Zhu, X., Wu, H., Zhang, X., & Fang, L. (2022). Microplastics pollution from different plastic mulching years accentuate soil microbial nutrient limitations. *Gondwana Research*, 108, 91-101. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.07.028>

Zhao, S., Zhang, Z., Chen, L., Cui, Q., Cui, Y., Song, D., & Fang, L. (2022). Review on migration, transformation and ecological impacts of microplastics in soil. *Applied Soil Ecology*, 176, 104486. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2022.104486>

Zhou, J., Gui, H., Banfield, C. C., Wen, Y., Zang, H., Dippold, M. A., Charlton, A., & Jones, D. L. (2021). The microplastisphere: Biodegradable microplastics addition alters soil microbial community structure and function. *Soil Biology and Biochemistry*, 156, 108211. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108211>

Zhu, J., Dong, G., Feng, F., Ye, J., Liao, C.-H., Wu, C.-H., & Chen, S.-C. (2023). Microplastics in the soil environment: Focusing on the sources, its transformation and change in morphology. *Science of The Total Environment*, 896, 165291. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165291>

Zimmermann, L., Bartosova, Z., Braun, K., Oehlmann, J., Völker, C., & Wagner, M. (2021). Plastic Products Leach Chemicals That Induce In Vitro Toxicity under Realistic Use Conditions. *Environmental Science & Technology*, 55(17), 11814-11823. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01103>

Zubris, K. A. V., & Richards, B. K. (2005). Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental pollution*, 138(2), 201-211.

9 ANNEXE I : Quantification des débris de paillis de plastiques dans les carottes de sols

9.1 Quantification des microplastiques dans l'environnement : sols agricoles

Les méthodes de quantification des MP dans les sols sont plutôt semblables à travers les publications scientifiques. En général, la méthode commence avec un prétraitement de séchage des sols suivi d'un tamisage pour cibler les MP. Une digestion est ensuite faite afin d'éliminer la matière organique, puis une extraction par flottation, de sorte que les particules de sol se déposent sur le fond. Les MP flottants sont récoltés. Après la séparation par densité, il est suggéré que des solutions chimiques soient ajoutées aux surnageants afin de dégrader toute matière organique restante. Une autre option recommandée est d'éliminer la matière organique avant la séparation de densité (Pérez-Reverón et al., 2022). Par la suite, la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) ou la pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (Py-GC/MS) sont utilisées à des fins d'identification et de quantification (Pérez-Reverón et al., 2022; Steinmetz & Schröder, 2022). Il est aussi possible d'identifier et de quantifier à l'œil nu les MP de taille visible, c'est-à-dire des particules ayant une taille plus grande qu'environ 500 µm. Toutefois, l'identification à l'œil nu ne garantit pas que la particule soit de matière plastique. Ces méthodes d'analyse sont généralement accompagnées d'informations sur le type de sol et d'analyses de divers paramètres tels que la matière organique du sol (MOS), la texture, le pH, la force ionique, la capacité d'échange cationique, la stabilité des agrégats et la densité apparente ; ceux-ci pourraient influencer l'efficacité de la séparation des MP puisque les particules de plastique sont fortement associées aux agrégats du sol (Pérez-Reverón et al., 2022).

Plusieurs études ont présenté des résultats concernant l'abondance de microplastiques dans les sols agricoles sous film de paillage conventionnel. Pour commencer, une étude réalisée en Allemagne a permis de récolter 89 à 206 fragments de macroplastiques/ha pour les sites agricoles utilisant des paillis de plastiques, et 75 fragments/ha pour les sites témoins. Plus de 80 % des particules extraites ont été identifiées comme étant des résidus de films plastiques bleus, blancs et noirs. Les teneurs moyennes en MP des sols paillés (0,43 mg/kg) étaient significativement plus élevées que le traitement témoin.

Une étude réalisée dans des fermes de la côte centrale de la Californie a permis de montrer que les champs échantillonnés présentaient une contamination à la surface du sol par des macroplastiques et des microplastiques (Tiwari & Sistla, 2024). Cette étude a aussi permis

d'affirmer que la présence de macroplastiques était positivement corrélée au niveau de contamination par les microplastiques, et que l'accumulation de macroplastiques était négativement corrélée à l'humidité du sol, à l'activité microbienne, au phosphate disponible et à la taille du réservoir de carbone dans le sol. Le paillis PE représentait plus de 99 % du total des macroplastiques rencontrés, tant en nombre qu'en concentration massique. La contamination par les macroplastiques variait de $(3,70 \pm 1,01) \times 10^4$ à $(21,5 \pm 7,95) \times 10^4$ particules par ha. Une contamination microplastique a été observée sur tous les sites étudiés, avec une concentration moyenne de 175 ± 116 particules par kg. Les filaments constituaient la fraction la plus dominante (63,9 % du total des microplastiques), suivis des films (32,2 %) (Tiwari & Sistla, 2024).

Finalement, la Chine est la région la plus étudiée pour la contamination des sols agricoles par les paillis de plastique alors que la majorité des publications sur le sujet porte sur des suivis de sols agricoles chinois. Qi et al. (2023) ont quantifié l'abondance de microplastiques dans un sol agricole sous film de paillage conventionnel recouvert pendant plus de 10 ans. En moyenne $3,01 \times 10^4$ particules/kg de sol ont été retrouvées. Dans des champs de coton du Xinjiang (avec un nombre d'années de paillage différent), Jia et al. (2022) ont retrouvé en moyenne, pour les MP allant de 10 μm à 5 mm, $(2,13 \pm 0,72) \times 10^5$ particules/kg de sol. Les microplastiques de plus petite taille (10 à 500 μm) représentaient 96,5 % à 99,9 % des particules dans les sols agricoles. Les abondances de microplastiques étaient de $(1,98 \pm 0,41) \times 10^5$, $(1,57 \pm 0,28) \times 10^5$, $(1,78 \pm 0,27) \times 10^5$ et $(3,20 \pm 0,41) \times 10^5$ particules/kg de sol dans les champs de coton avec respectivement 5, 10, 20 et >30 ans de paillage de film plastique (Jia et al., 2022). Huang et al. (2020) ont constaté une corrélation linéaire significative entre les quantités de films de paillis utilisées et les résidus de films dans les sols des différentes régions de Chine, indiquant que l'application de films de paillis de plastique agricole est l'une des principales sources de MP de type film avec une composante dominante de PE dans les sols agricoles. Même lorsqu'elles sont soumises aux meilleures pratiques d'application et d'enlèvement du paillage plastique sur plusieurs années, les terres agricoles présentent une accumulation de résidus de paillis de plastique (Tiwari & Sistla, 2024).

Il est important de noter que les comparaisons quantitatives entre les sites sont biaisées par la méthodologie choisie pour les analyses des MP. En plus des incohérences dans la profondeur d'échantillonnage et la taille des particules de MP tamisées, dans tous les sites et les traitements, les quantités de MP les plus importantes ont souvent été observées lors de l'utilisation de solutions à haute densité pour la séparation, plutôt qu'à faible densité, et lorsque l'élimination de

la matière organique du sol a été effectuée après et non avant l'étape de séparation de densité (Wrigley et al., 2024).

9.2 Impact des paillis de plastique sur les sols agricoles

Après avoir pénétré dans l'environnement du sol, les débris de plastiques fragmentés, dont les MP, sont dispersés dans la matrice du sol sous l'effet des cycles secs et humides, des mesures de gestion des sols et des perturbations biologiques (O'Connor et al., 2019). L'étude de Wahl et al (2021) souligne la présence de nanoplastiques dans un sol contaminé par des débris plastiques provenant d'amendements de déchets municipaux effectués 15 à 30 ans auparavant, démontrant ainsi que la dégradation des plastiques en nanoplastiques peut se produire directement dans le sol. Les effets du paillage plastique sur les sols et sur les organismes qu'ils abritent sont largement étudiés dans la littérature scientifique. Les paillis de plastique peuvent provoquer une réduction de la reproduction, de la croissance et de la biomasse des organismes du sol (Boots et al., 2019; Cao et al., 2017; Ding et al., 2021; Lwanga et al., 2016). L'accumulation des particules de paillis de plastique dans le sol peut également provoquer une diminution du rendement des cultures. En effet, la présence de MP modifie la structure physique du sol, entraînant alors des effets sur le mouvement de l'eau et des nutriments, la rétention d'eau, l'aération du sol, l'érosion du sol, la porosité et la densité apparente, ce qui peut affecter directement ou indirectement la croissance et le développement des plantes (Boots et al., 2019; Ding et al., 2023; Ding et al., 2021; Khalid et al., 2023). De plus, selon ces auteurs, le paillage plastique affectait significativement la production d'enzymes extracellulaires dans le sol. Les enzymes du sol jouent un rôle important dans la catalyse des réactions impliquées dans la décomposition de la matière organique et l'absorption des nutriments par les cultures du sol (Wang et al., 2021). Les MP et NP de paillis peuvent même être absorbés dans les plantes (Qi et al., 2020; Yang et al., 2021; Zhang et al., 2022), et donc représenter une menace pour la santé humaine lors de la consommation de plantes comestibles (Mandal, 2024). Il a été démontré que cette absorption a pour effet d'inhiber la photosynthèse et la croissance, de provoquer un stress oxydatif et de réduire la teneur en protéines solubles (Khalid et al., 2023). Les paramètres physico-chimiques du sol, comme le pH, peuvent aussi être modifiés par la présence de MP de paillis (Boots et al., 2019). Finalement, la qualité du sol sous les paillis de plastique peut aussi être réduite par l'augmentation de la dégradation biologique de la litière et de la matière organique du sol qui épuise rapidement les nutriments du sol et les stocks de carbone (Steinmetz et al., 2016). Par

exemple, dans une étude de Pedra et al. (2024), des sols recouverts de paillis de polyéthylène haute densité depuis 10 ans ont été étudiés. Dans ces sols, l'azote total, les concentrations de carbone organique, la conductivité électrique et l'activité microbienne ont été considérablement réduits par rapport au sol nu sans paillage.

Comme mentionné précédemment, les additifs et les composantes des paillis de plastique peuvent être lessivés et représentent ensuite un risque de toxicité pour les organismes du sol. La contamination par des MP peut donc influencer négativement l'activité microbienne dans le sol par les additifs qui sont libérés (Khalid et al., 2023; Shah & Wu, 2020). Ces additifs peuvent être toxiques pour les micro-organismes du sol et réduisent leur activité, ce qui a un impact sur la qualité du sol et, ultimement, sur le rendement et la qualité des cultures. En plus de libérer des substances toxiques, les plastiques sont également des vecteurs pour certains contaminants. En effet, les MP ont une grande surface spécifique et une hydrophobicité élevée. En général, les MP de petite taille (biodégradables ou conventionnels) ont un plus grand potentiel de sorption (Bao et al., 2024), faisant en sorte qu'ils peuvent adsorber facilement des substances et agir comme des vecteurs de contaminants. La toxicité induite par les plastiques peut donc être augmentée par cette sorption de contaminants, comme des pesticides (Bao et al., 2024; Horton et al., 2017; Lan et al., 2022; Ramos et al., 2015).

À l'été 2023, 4 sites ont été visités (voir tableau 12 et figure 16) pour la collecte de carottes de sols dans les champs, dont un site témoin (Champ 3) étant un champ de cultures biologiques sans utilisation de paillis de plastique. Dans chaque champ, 3 carottes de sols (figure 17) ont été prélevées aléatoirement avec une tarière à une profondeur totale de 40 cm lorsque possible. Les échantillons ont ensuite été emballés séparément, dans des contenants d'aluminium, selon les intervalles de profondeur suivants : 0-10 cm, 10-20 cm, et 20-30 cm et 30-40 cm, afin de permettre un dénombrement des MP des différentes couches du sol. Les carottes de sol, de sédiments et de berges ont ensuite été séchées durant une semaine dans un four à 50°C et conservées au sec jusqu'aux analyses.

Tableau 12 Informations sur les champs agricoles échantillonnés

Champs agricoles	Culture	Dernière année de paillage
1	Canola (colza)	2020
2	Maïs	2019
3	Maïs	Jamais (Témoin)
4	Maïs	En cours (2023)

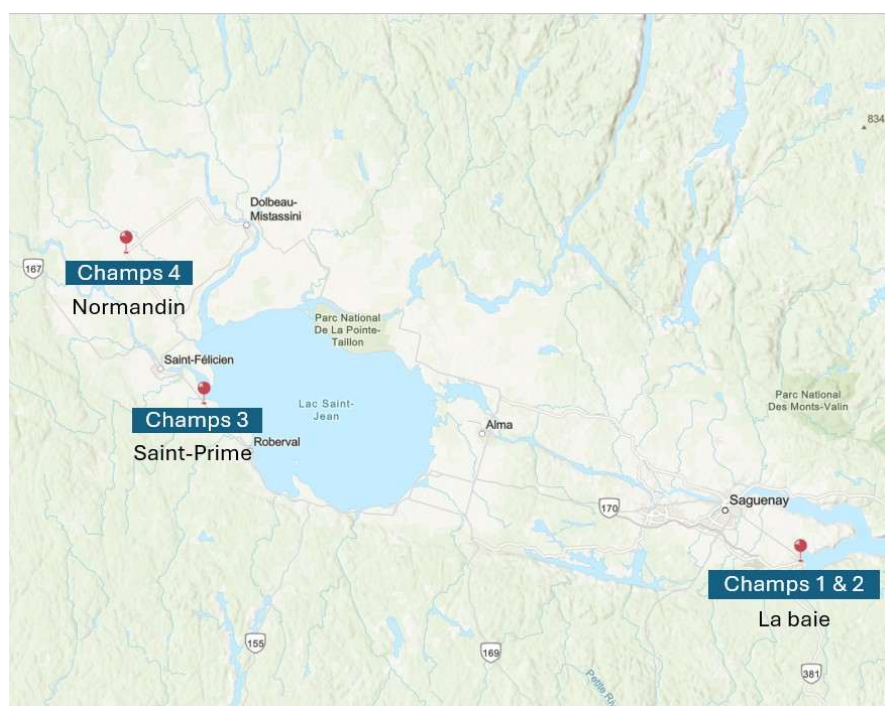


Figure 16 Localisation approximative des champs agricoles échantillonnés dans la région du Saguenay-Lac-St-Jean (Source : Esri)



Figure 17 Carotte de sol récoltée dans un champ agricole du Saguenay-Lac-St-Jean

Pour quantifier les particules de paillis de plastique présentes dans les carottes échantillonnées (sol, sédiments et berges), les échantillons ont tout d'abord été mis sous forme de solution. Pour ce faire, les carottes ont été mélangées dans l'eau chaude pour ramollir les amas de terre. La solution de terre a ensuite été passée sur des tamis de mailles de 4mm, 2mm et 1mm. Pour la fraction plus petite (1mm), le tamis était souvent surchargé par les particules du sol qui empêchaient ainsi un tamisage efficace. Lorsque c'était le cas, le contenu du tamis a été transféré dans un grand béccher rempli d'eau afin de faire une séparation par densité. Le contenu n'ayant pas sédimenté était ensuite versé sur le tamis. Cette technique était répétée 6 fois. Ainsi, le gravier ne se retrouvait pas sur le tamis et les particules flottantes étaient séparées des amas de sols pour ensuite être récupérées sur le tamis. Les tamis ont ensuite été observés sous loupe avec lumière afin de récupérer les débris de paillis de plastique en fonction de la taille des débris et de la profondeur de récoltes de l'échantillon (figure 18).

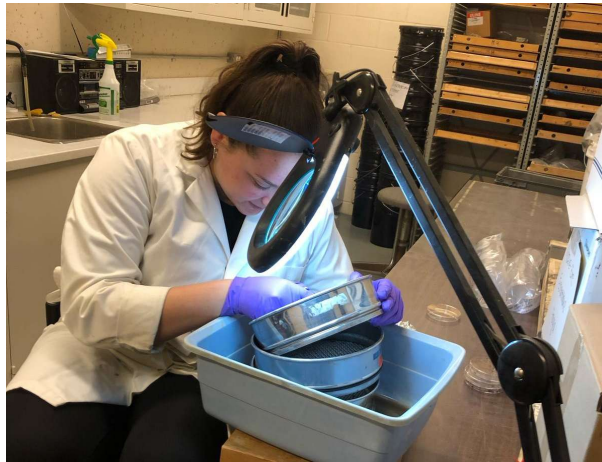


Figure 18 Observation des tamis sous loupe pour la récolte manuelle de plastique

Les particules de paillis de plastique présentes dans les carottes échantillonnées (sol, sédiments et berges) ont été quantifiées. Très peu de morceaux de paillis ont été retrouvés dans les carottes prélevées dans les sédiments et les berges. Les résultats ne seront ainsi pas présentés. Mettre le paragraphe sur l'étude de Crew ici avec l'explication possible de pourquoi nous n'avons pas trouvé de plastique dans les sédiments.

Les carottes de sols de champs agricoles ont permis de récolter plusieurs morceaux de paillis. La figure 19 présente les quantités de morceaux de paillis retrouvés par réplique par champ en fonction de la taille de tamis et de la profondeur de la carotte.

	CHAMP 1			CHAMP 2			CHAMP 3	CHAMP 4		
	A	B	C	A	B	C		A	B	C
0-10 cm	1 4 mm 2 2 mm 1 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	1 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 1 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 1 1 mm		2 4 mm 1 2 mm 4 1 mm	1 4 mm 4 2 mm 4 1 mm	3 4 mm 6 2 mm 7 1 mm
10-20 cm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	38 4 mm 50 2 mm 35 1 mm	4 4 mm 3 2 mm 4 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 2 2 mm 1 1 mm	0 4 mm 1 2 mm 0 1 mm	Aucun plastique récolté	2 4 mm 2 2 mm 7 1 mm	2 4 mm 0 2 mm 3 1 mm	2 4 mm 3 2 mm 6 1 mm
20-30 cm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	8 4 mm 12 2 mm 7 1 mm	6 4 mm 3 2 mm 3 1 mm	1 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 2 1 mm	1 4 mm 2 2 mm 2 1 mm		1 4 mm 3 2 mm 1 1 mm	5 4 mm 7 2 mm 8 1 mm	0 4 mm 1 2 mm 1 1 mm
30-40 cm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 1 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 1 2 mm 0 1 mm	0 4 mm 0 2 mm 1 1 mm		Aucun échantillon récolté		

Figure 19 Quantité de morceaux de pailis de plastique retrouvés dans les carottes de sols des différents champs agricoles échantillonnés selon la réplication (A, B, C) et en fonction de la taille de tamis et de la profondeur de l'échantillon

Le champ 3 étant le site témoin, l'absence de morceaux de pailis dans la carotte était attendue. Les champs 1 et 2 avaient moins de morceaux de pailis à la surface que le champ 4. Le champ 1B à la profondeur de 10-20 cm présente des grandes quantités de fragments de pailis de plastique, soit au moins 10x plus élevées que tous les autres échantillons. Des morceaux ont été retrouvés même à la plus grande profondeur, soit 30-40 cm pour les champs 1 et 2. Il est important de préciser que les fragments de pailis récoltés avec le tamis de taille de mailles de 4mm étaient parfois très grands. La figure 20 montre deux morceaux de pailis de plastique de plusieurs centimètres.

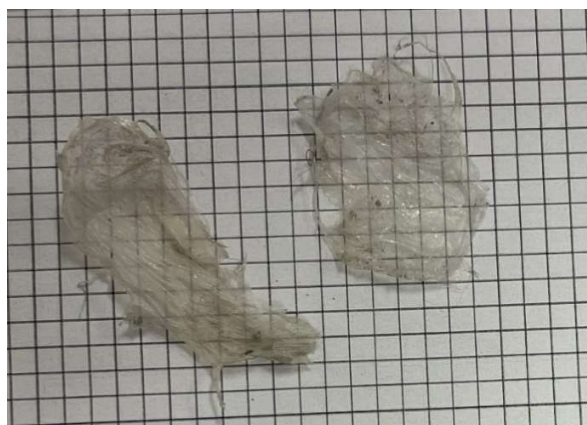


Figure 20 Exemple de débris de paillis de grande taille. Champ 3A, profondeur 0-10 cm, tamis de 4mm (les carrés ont une dimension de 5 mm x 5 mm)

Il n'est pas possible d'exclure la possibilité que certains petits morceaux de paillis de plastique, en particulier ceux recouverts de terre, aient été négligés et confondus avec des débris de sol. Ainsi, le nombre rapporté dans la figure 19 est plutôt conservateur. Aussi, plusieurs MP de couleur rose ou bleue (Figure 21) ont été retrouvés dans le champ 4. Ils sont en fait probablement des pellicules utilisées pour recouvrir les graines de maïs ou encore les engrais ou pesticides. Ces particules n'ont pas été incluses dans la figure 19. Finalement des MP divers, n'étant pas des paillis de plastique, ont aussi été retrouvés dans les carottes de sol.



Figure 21 Pellicules de plastique vides pour le pelliculage des graines et d'engrais retrouvées dans les carottes de sol du champ 4

La plus petite quantité de morceaux de paillis à la surface pour les champs 1 et 2 comparativement au champ 4 peut s'expliquer par l'arrêt du paillage depuis quelques années pour les champs 1 (2020) et 2 (2019). Ainsi, au cours des dernières années, les morceaux de paillis ont pu migrer plus profondément dans le sol par l'effet de l'infiltration d'eau ou le brassage mécanique de la machinerie agricole. Le champ 1B à la profondeur de 10-20 cm présente des grandes quantités de fragments de paillis de plastique, soit au moins 10x plus élevées que tous

les autres échantillons. Il est possible que les caractéristiques du champ agricole aient mené à l'accumulation particulièrement importante de paillis dans la zone de carottage. Par exemple, une faible pente peut avoir mené au ruissellement de l'eau de pluie et d'arrosage, et l'accumulation de fragments de paillis dans cette zone. Il est intéressant de voir que des morceaux ont été retrouvés même à la plus grande profondeur, soit 30-40 cm.

Comme mentionné dans la revue de la littérature en début de document, d'autres études ont rapporté des résultats portant sur la quantification des microplastiques dans les sols agricoles sous film de paillage conventionnel. Cependant, toutes ces études expriment leurs résultats en fragments/ha ou mg/kg de sol alors qu'ici les résultats reflètent plutôt le nombre de particules par portion de carotte d'environ 10 cm. La comparaison entre les résultats obtenus dans cette étude et les valeurs rapportées dans la littérature est donc complexe et n'a pas été effectuée ici. En effet, les résultats présentés dans ce rapport ont été exprimés en nombre de particules par carotte de sol puisqu'obtenir le poids des débris de paillis aurait été complexe étant donné qu'ils étaient remplis de terre, et leur nettoyage aurait été nécessaire pour déterminer leur poids. Comme les paillis de plastiques sont fragiles et fragmentables, leur nettoyage représentait un risque de perte de matériel. Une analyse du type de sol aurait aussi été nécessaire puisque la composition affecte la densité du sol et ainsi le poids des échantillons. Il n'apparaît ainsi pas pertinent de comparer des données en termes de kg de sol puisque ceci peut grandement dépendre des régions.

Les différences entre les quantités (ou masses) de plastiques retrouvés dans des sols agricoles de différentes régions du monde peuvent aussi être attribuées aux différentes épaisseurs de film utilisées. La majorité des études sur le sujet ont été réalisées en Chine, où les paillis peuvent être aussi minces que 6 à 8 μm (Zhang et al., 2016). Ces films minces sont généralement moins durables et peuvent favoriser la formation de débris plastiques. Pour ce qui est de l'Allemagne, la réglementation de l'UE exige une épaisseur minimale de film de paillis de 20 μm (EN 13655, 2018). Au Québec, l'épaisseur des films peut varier entre 22,86 μm et 58,42 μm dépendamment de la durée d'utilisation (Recyc-Québec, 2019). Les paillis de plastique étant plus épais au Québec, ils risquent probablement de moins se fragmenter vis-à-vis des autres produits utilisés dans d'autres régions du monde. Il serait donc attendu que les quantités obtenues dans le cadre de cette recherche soient moins élevées que ce qui est rapporté dans d'autres études ailleurs dans le monde. Les résultats exprimés dans ce rapport sont donc à titre comparatif et permettent de montrer qu'après plusieurs années sans paillage, des débris de paillis de plastiques sont encore enfouis dans le sol, et d'autant plus que le site témoin ne contenait pas de particules de

plastiques > 2mm comparativement aux sites où le paillage a fait ou fait actuellement partie des pratiques agricoles.

D'autres MP, n'étant pas de type paillis, ont été retrouvés dans les carottes prélevées. Ils peuvent provenir de diverses sources de pollution MP dans les sols. Comme mentionné précédemment, l'épandage de boues d'épuration contenant des contaminants sur les terres agricoles peut entraîner l'accumulation de microplastiques dans la couche arable (Corradini et al., 2019; Zubris & Richards, 2005). La région du Saguenay-Lac-St-Jean utilise d'ailleurs beaucoup de matières résiduelles fertilisantes. Aussi, le pelliculage des graines est une pratique fréquente et permet d'inclure des pesticides dans le polymère qui recouvre les semences. Cette méthode permet d'améliorer la germination des graines et de les protéger contre des maladies et les insectes. Le pelliculage comprenant des pesticides, des polymères, des charges et des colorants, peut se détacher en fragments par abrasion. Cela entraîne l'introduction de quantités variables de fragments détachés dans le sol (Accinelli et al., 2019). Le pelliculage d'engrais est conçu pour libérer les éléments nutritifs de manière progressivement contrôlée (Du et al., 2006). Ces engrais recouverts de plastique peuvent réduire considérablement les pertes par lessivage des nutriments, mais contribuent largement à la pollution par les MP dans les agroécosystèmes. Ces deux techniques rendant possible la libération lente des engrais permettent aussi aux agriculteurs de faire une seule application en début de saison, et ainsi réduire les coûts et la main-d'œuvre nécessaire (Radio-Canada, 2025).

L'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture considère que l'utilisation d'engrais enrobés est la pratique qui risque le plus de polluer les sols avec du plastique. Les produits en plastique agricoles identifiés comme ayant un potentiel élevé de dommages à l'environnement et qui devraient être ciblés en priorité sont les engrais non biodégradables enrobés de polymères et les paillis de plastique. L'Union européenne bannira les enrobages d'engrais faits de polymère non biodégradable à compter de 2026 (FAO, 2021).

Pour conclure, comparativement au champ actuellement paillé au moment de l'échantillonnage, les champs sans paillage depuis 3 ou 4 ans présentaient moins de débris de paillis à leur surface. Des morceaux ont été retrouvés jusqu'à 40 cm de profondeur dans le sol. Ces données soulignent la persistance des débris de paillis de plastique dans les sols agricoles, même après plusieurs années sans paillage. L'échantillonnage terrain des carottes de sol n'a pas été fait de manière assez méthodique pour pouvoir comparer les résultats à de précédentes études. Entre autres, le nombre de champs/carottes était plutôt faible, principalement expliqué par la difficulté d'obtenir des permissions pour l'échantillonnage sur les propriétés privées.

10 ANNEXE II : Détection et quantification des polymères

Équations des droites d'étalonnages

PE : $y=0,000062x+0,001696$

- Limite de détection : 303ng
- Limite de quantification : 505ng

PS : $y=0,03976x+0,107302$

- Limite de détection : 1,9ng
- Limite de quantification : 6,3ng

PP : $y=0,001527x+0,019387$

- Limite de détection : 6,3ng
- Limite de quantification : 21,1ng

11 ANNEXE III : Cinétique de lixiviation

Ces tests préliminaires ont été effectués par le stagiaire Mickael Dard.

Les courbes dose-réponse de deux échantillons ont été modélisées à partir de l'inhibition de bioluminescence de *Aliivibrio fischeri*, et les CE20 ont été déterminées et reportées dans la figure 22. Le maximum de toxicité (CE20 le plus bas) est obtenu pour une durée de lixiviation de 72h.

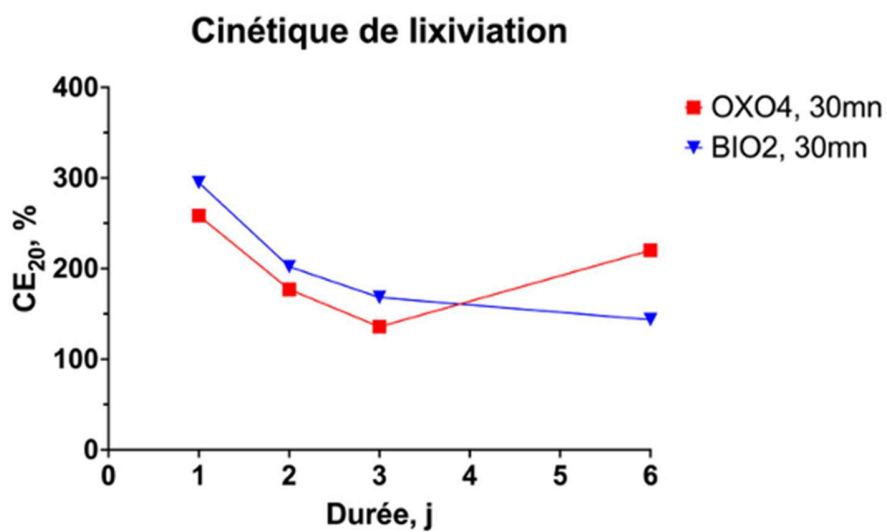


Figure 22 Cinétique de lixiviation de l'OXO 4 et de BIO 2

12 ANNEXE IV : Calcul des unités toxiques

Tableau 13 Calcul des unités toxiques

Échantillon	Concentration métallique des lixiviats (en µg/L) - 24 h de lixiviation											Unités toxiques
	Li	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
OXO 1	0,044	0,620	0,133	0,113	5,270	12,363	0,184	1,890	82,490	0,015	0,045	18,09
OXO 2	0,029	0,800	0,085	0,106	4,710	0,362	0,135	0,270	5,280	0,004	0,003	1,04
OXO 3	0,054	0,850	0,330	0,045	2,970	0,144	0,057	0,430	0,110	0,002	0,003	0,40
OXO 4	0,013	0,090	0,019	0,001	2,160	0,015	0,027	0,170	2,190	0,006	.	0,33
BIO 1	0,005	0,050	0,003	.	2,470	0,006	0,013	0,140	0,190	.	.	0,16
BIO 2	0,001	0,040	0,003	.	0,460	0,015	.	0,380	0,090	.	.	0,10
PNEC* (µg/L)	1650	76	17,8	6,5	22	1,06	6,1	6,3	14,4	0,19	3,3	
Échantillon	Concentration métallique des lixiviats (en µg/L) - 24 h de lixiviation											Unités toxiques
	Li	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
OXO 1	0,044	0,620	0,133	0,113	5,270	12,363	0,184	1,890	82,490	0,015	0,045	86,89
OXO 2	0,029	0,800	0,085	0,106	4,710	0,362	0,135	0,270	5,280	0,004	0,003	6,15
OXO 3	0,054	0,850	0,330	0,045	2,970	0,144	0,057	0,430	0,110	0,002	0,003	0,76
OXO 4	0,013	0,090	0,019	0,001	2,160	0,015	0,027	0,170	2,190	0,006	.	2,45
BIO 1	0,005	0,050	0,003	.	2,470	0,006	0,013	0,140	0,190	.	.	0,35
BIO 2	0,001	0,040	0,003	.	0,460	0,015	.	0,380	0,090	.	.	0,49
CMC** (µg/L)	NA	NA	NA	0,316	NA	NA	0,998	0,96	0,978	1,39	2,47	
Échantillon	Concentration métallique des lixiviats (en µg/L) - 72 h de lixiviation											Unités toxiques
	Li	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
OXO 1	0,056	0,243	0,123	0,147	2,989	13,167	0,186	0,831	113,538	0,006	0,020	20,67
OXO 2	0,044	0,807	0,159	0,117	5,436	0,519	0,237	0,234	5,838	0,004	0,006	1,28
OXO 3	0,055	0,358	0,298	0,084	8,789	1,740	0,165	0,383	0,808	0,007	0,003	2,26
OXO 4	0,017	0,040	0,017	0,016	1,172	0,013	0,077	0,160	1,301	0,003	0,003	0,21
BIO 1	0,003	0,034	0,003	0,007	0,767	0,008	0,065	0,118	0,327	0,001	0,001	0,10
BIO 2	0,002	0,039	0,002	0,005	0,281	0,015	0,456	-0,008	0,452	0,001	-0,004	0,06
PNEC* (µg/L)	1650	76	17,8	6,5	22	1,06	6,1	6,3	14,4	0,19	3,3	
Échantillon	Concentration métallique des lixiviats (en µg/L) - 72 h de lixiviation											Unités toxiques
	Li	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	
OXO 1	0,056	0,243	0,123	0,147	2,989	13,167	0,186	0,831	113,538	0,006	0,020	117,62
OXO 2	0,044	0,807	0,159	0,117	5,436	0,519	0,237	0,234	5,838	0,004	0,006	6,83
OXO 3	0,055	0,358	0,298	0,084	8,789	1,740	0,165	0,383	0,808	0,007	0,003	1,66
OXO 4	0,017	0,040	0,017	0,016	1,172	0,013	0,077	0,160	1,301	0,003	0,003	1,63
BIO 1	0,003	0,034	0,003	0,007	0,767	0,008	0,065	0,118	0,327	0,001	0,001	0,52
BIO 2	0,002	0,039	0,002	0,005	0,281	0,015	0,456	-0,008	0,452	0,001	-0,004	0,45
CMC** (µg/L)	NA	NA	NA	0,316	NA	NA	0,998	0,96	0,978	1,39	2,47	

*PNEC (ECHA CHEM, 2025)

**CEC (US EPA, 2015)

13 ANNEXE V : Tests statistiques

13.1 Microtox

- Comparaison de moyennes pour plusieurs échantillons indépendants
- **Test de Kruskal-Wallis + Post-Hoc de Dunn, $p < 0.05$**

1. Vérification de la normalité de la distribution

Test de Shapiro-Wilk sur les résidus (Si $p > 0.05$ la loi est normale)

- $p\text{-value} = 6.747\text{e-}06$
- Donc pas de normalité

2. Test de Kruskal Wallis

- $p\text{-value} = 0.000108$
- Significatif à $p < 0.05$ et donc test post hoc

3. Post-Hoc de Dunn

13.2 Algues

- Comparaison de moyennes pour plusieurs échantillons indépendants
- **Test de Kruskal-Wallis + Post-Hoc de Dunn, $p < 0.05$**

4. Vérification de la normalité de la distribution

Test de Shapiro-Wilk sur les résidus (Si $p > 0.05$ la loi est normale)

- $p\text{-value} = 0.0001853$
- Donc pas de normalité

5. Test de Kruskal Wallis

- p-value = p-value 2.767e-16
- Significatif à $p < 0.05$ et donc test post hoc

6. Post-Hoc de Dunn

13.3 Zebra fish Taux mortalité embryonnaire

- Comparaison de moyennes pour plusieurs échantillons indépendants
- **Anova**

7. Vérification de la normalité de la distribution

Test de Shapiro-Wilk sur les résidus (Si $p > 0.05$ la loi est normale)

- p-value = 0.3448
- Donc normalité

8. Vérification de l'homogénéité des variances des résidus par groupe distribution

Test de Levene

- p-value = p-value = 0.7481
- Significatif à $p < 0.05$ donc homogénéité ok

9. ANOVA

- p-value = 0.568
- Significatif à $p < 0.05$
- Non significatif arrêt

13.4 Zebra fish Taux éclosion

- Comparaison de moyennes pour plusieurs échantillons indépendants
- **Test de Kruskal-Wallis**

10. Vérification de la normalité de la distribution

Test de Shapiro-Wilk sur les résidus (Si $p > 0.05$ la loi est normale)

- p-value = p-value = 0.000791
- Donc non-normalité

11. Test de Kruskal Wallis

- p-value = p-value = 0.6147
- Significatif à $p < 0.05$ et donc non significatif ARRET