

**AVIS**  
**de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,**  
**de l'environnement et du travail**

**Saisine relative aux polymères de synthèse**  
**intégrés dans les produits destinés**  
**à finir leur vie dans les sols agricoles**

---

*L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.*

*L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.*

*Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.*

*Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).*

*Ses avis sont rendus publics.*

---

L'Anses a été saisie par la Direction générale des politiques agricole, agroalimentaire et des territoires (DGPAAT) d'une étude relative aux polymères de synthèse intégrés dans les produits destinés à finir leur vie dans les sols agricoles (Saisine 2009-SA-0001).

## **1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE**

Actuellement de nombreux polymères sont utilisés pour des usages agricoles. Certains produits font l'objet d'une évaluation préalable par l'Anses et d'une décision d'homologation (article R. 255-1-1 du Code rural et de la pêche maritime), c'est notamment le cas des additifs ajoutés dans des supports de culture en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières (rétention d'eau, perméabilité, etc.), d'autres sont commercialisés et peuvent répondre à une norme, comme par exemple les films de paillage et peuvent être accompagnés d'une information portant sur leur biodégradabilité dans le sol ou après compostage. Il est à noter que le terme « biodégradable » n'est pas fixé par la réglementation, seules les normes constituent un moyen de différenciation des matériaux et des produits. Par ailleurs, une étude du CEMAGREF-ADEME-AGRICE<sup>1</sup> de 2006 a mis en évidence des phénomènes d'accumulation de résidus des matériaux testés sans que l'impact sur l'environnement et l'écotoxicité de ces résidus soient clairement déterminés.

---

<sup>1</sup> CEMAGREF : devenu IRSTEA (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) en novembre 2011 ; ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) ; AGRICE (Agriculture pour la chimie et l'énergie).

La DGPAAT a saisi l'Anses sur une analyse critique des méthodes d'évaluation des impacts environnementaux et des méthodes d'évaluation de l'écotoxicité des polymères de synthèse intégrés dans les produits plastiques à usage agricole en France. Cette analyse doit porter sur les normes utilisées en France, en Europe et à l'international. Le champ d'application de la saisine couvre les plastiques de paillage et petits articles de maraîchage comme les ficelles et clips de fixation, les additifs pour matières fertilisantes comme les résines et enrobage pour les engrais, les impuretés et indésirables issus des plastiques en fin de vie susceptibles de se retrouver dans les composts à usage agricole et les rétenteurs d'eau introduits dans les litières animales ou dans les engazonnements. Par ailleurs, la DGPAAT a demandé que l'Anses soit associée au suivi d'une étude portant sur l'écotoxicité des matériaux et produits les plus représentatifs du marché réalisée par le Centre Régional pour l'Innovation et le Transfert Technologique (CRITT) RITTMO-AgroEnvironnement. Cette étude a pour objectif la détermination de l'impact environnemental des réactifs intermédiaires issus des mécanismes de dégradation dans des conditions les plus proches de la réalité.

Le travail d'analyse de l'Anses s'est porté sur l'étude d'une part, des polymères les plus pertinents au regard de leur utilisation dans les matières fertilisantes et supports de culture soumis à homologation et d'autre part, sur les polymères constituant les plastiques de paillage.

La présente saisine pourra venir alimenter la note technique rédigée<sup>2</sup> par l'Anses relative à la méthodologie de l'évaluation des bénéfices et des risques liés aux matières fertilisantes et supports de culture soumis à homologation.

## **2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE**

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise collective a été conduite sur la base de rapports réalisés par les unités d'évaluation de la Direction des Produits réglementés, et avec la collaboration d'experts du Comité d'Experts Spécialisé « Matières Fertilisantes et Supports de Culture » (CES MFSC).

La méthode d'expertise mise en œuvre s'est appuyée sur une étude bibliographique portant sur le devenir des polymères dans l'environnement et sur l'analyse des méthodes normalisées de biodégradabilité des polymères.

Le CES MFSC a été consulté le 12 avril 2012.

## **3. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE<sup>3</sup> ET DES NORMES RELATIVES A L'ANALYSE DES POLYMERES**

### **I. POLYMERES RETENUS POUR L'ANALYSE**

Les principales familles chimiques des polymères de synthèse à usage agricole identifiées sont :

<sup>2</sup> Note d'information aux pétitionnaires concernant l'homologation des MFSC. Etat des exigences scientifiques. Anses - Direction des Produits réglementés. 1 juin 2011.

<sup>3</sup> L'analyse bibliographique s'est appuyée sur une série de mots-clés cités dans la partie bibliographie.

- les polyacrylamides employés dans les stations d'épuration lors de l'étape d'épuration de l'eau (étape de floculation/coagulation) et lors du séchage des boues. Ces polymères sont aussi utilisés comme rétenteur d'eau ;
- les polyoxyéthylènes et polyoxypropylènes employés comme conditionneur de sol ;
- les résines d'enrobage (type isocyanate + huile végétale = polyuréthane) employées dans les engrais minéraux pour obtenir un effet retard ;
- les films de paillage dit « biodégradables » tels que les films à base d'amidon (type Mater Bi) ;
- Les films de paillage à base de polymère de synthèse (type Polyéthylène) dit « oxodégradables ».

En ce qui concerne les principaux polymères utilisés dans les matières fertilisantes et supports de culture soumis à homologation et à évaluation préalable de l'Anses, deux groupes ont été identifiés :

- les produits composés essentiellement de polymères de synthèse tels que les rétenteurs d'eau/conditionneurs de sol ;
- les composés contenant des polymères en quantité plus ou moins importante tels que les boues de station d'épuration valorisées en matière fertilisante et les engrais enrobés.

En conséquence, l'étude du devenir dans l'environnement et de l'impact environnemental des polymères dans le cadre de la présente saisine porte sur les cinq familles chimiques de polymères citées préalablement. Les polymères de synthèse sont constitués de macromolécules de tailles différentes, leur composition peut présenter une certaine variabilité. Par ailleurs, ces polymères peuvent être formulés, en fonction de leurs usages, et contenir des additifs. C'est le cas pour les films de paillage à base de polymères de synthèse qui ne sont pas soumis à l'homologation. Pour les polymères de synthèse utilisés comme rétenteur d'eau ou conditionneur de sol, l'ajout d'additif est moins important voire négligeable.

Le devenir dans l'environnement de ces additifs via la dégradation des polymères est très complexe notamment en raison de la grande diversité fonctionnelle et structurale de ces substances. Cette diversité ne sera pas abordée dans le cadre de cette saisine et devrait faire l'objet d'une étude spécifique. Au niveau européen, le projet « Ecopac<sup>4</sup> » en cours de réalisation depuis septembre 2010, a pour objectif d'évaluer le potentiel des emballages alimentaires et des plastiques utilisés en agriculture à être valorisés dans les composts industriels. Ce projet intègre un volet concernant l'impact sur l'environnement et sur la santé humaine des additifs et des produits de dégradation de ces matériaux.

## **II. DESCRIPTION DES POLYMERES**

### **1/ Définitions**

Contrairement aux molécules chimiques simples, les polymères ne peuvent pas être définis strictement par une masse molaire dans la mesure où un polymère donné contient des macromolécules de tailles différentes et donc de masses molaires différentes<sup>5</sup>.

Ces polymères peuvent être linéaires, branchés ou réticulés en fonction de la nature chimique des monomères utilisés. Pour des monomères présentant seulement deux groupes fonctionnels (ex : un diol), les polymères obtenus auront une structure linéaire ou

<sup>4</sup> [www.ecopac-label.eu](http://www.ecopac-label.eu)

<sup>5</sup> Traité des matériaux, 13, Chimie des polymères, Synthèses, réactions et dégradations, JP Mercier et E Maréchal, Presse polytechnique et universitaire romande, 1996

ramifiée. Pour des monomères multifonctionnels (ex : un polyol), les polymères obtenus auront une structure tridimensionnelle (polymères réticulés).

Un polymère issu de l'enchaînement répétitif de monomères présentant la même structure (ex : polyacrylamide issu de la polymérisation de l'acrylamide seul) est désigné sous le nom d'homopolymère et un polymère issu de l'enchaînement répétitif de monomères présentant des structures différentes (ex : copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique) est nommé copolymère.

## 2/ Caractéristiques

Un polymère est un mélange de macromolécules. Il se caractérise par des masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ )<sup>6</sup> ou en nombre ( $M_n$ )<sup>7</sup> et par un indice de polydispersité qui correspond au rapport  $M_w/M_n$ .

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) définit les caractéristiques du matériau à l'état solide alors que la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) définit les caractéristiques du matériau à l'état fondu. Pour les polymères réticulés, la masse molaire entre les nœuds de réticulation ( $M_c$ ) qui représente la densité du réseau, est une donnée caractéristique.

La distribution des masses molaires est liée à la polymérisation, compte tenu des réactions croisées pouvant intervenir lors de la polymérisation et conduisant à l'arrêt de la croissance de la chaîne. Elle est décrite par l'indice de polydispersité. Celui-ci donne une indication sur la largeur de la distribution.

En fonction de la structure physique et chimique des chaînes macromoléculaires, les propriétés physico-chimiques vont varier. Ainsi, un polymère linéaire ou branché a, en général, des masses molaires moyennes élevées et est fusible. Il peut être amorphe ou semi-cristallin. Il est soluble dans certains solvants organiques. En revanche, un polymère réticulé a des masses molaires moyennes très élevées et est infusible et insoluble, mais peut être gonflé par des solvants judicieusement choisis qui établissent des interactions chimiques avec les groupements fonctionnels contenus dans le polymère. Ainsi, un polymère tridimensionnel contenant des fonctions polaires établira des interactions fortes avec des solvants polaires.

En fonction de l'usage souhaité et des propriétés physico-chimiques recherchées, le polymère se présentera sous forme linéaire, branchée ou réticulée, et sera polaire ou apolaire, « ionisable » ou pas.

---

<sup>6</sup>  $M_w$  : Somme du produit du nombre de macromolécules  $N_i$  constituées de  $i$  unités monomère et de la masse molaire d'une unité monomère  $M_i$  au carré pondéré par la somme du produit du nombre de macromolécules  $N_i$  constituées de  $i$  unités monomère et de la masse molaire d'une unité monomère  $M_i$  :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

<sup>7</sup>  $M_n$  : Somme du produit du nombre de macromolécules  $N_i$  constituées de  $i$  unités monomère et de la masse molaire d'une unité monomère  $M_i$  pondéré par la somme du nombre de macromolécules  $N_i$  :

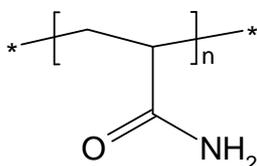
$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

### 3/ Les flocculants, desséchants et conditionneurs de sol

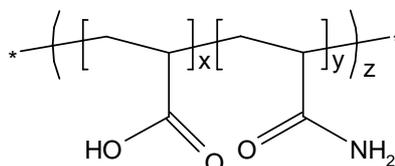
- **Les polyacrylamides**

Les polyacrylamides sont des polymères qui peuvent être utilisés comme flocculant (forme linéaire cationique), desséchant (forme linéaire anionique), ou rétenteur d'eau (forme réticulée neutre ou anionique), en fonction de leur structure chimique.

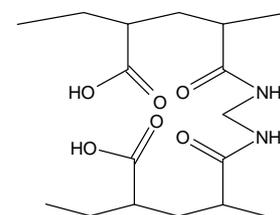
Les polyacrylamides sont constitués d'acrylamide (AAm) (Figure 1) ou d'une combinaison d'acrylamide et d'un autre monomère comme l'acide acrylique (Figure 2) [1]. Ils peuvent être réticulés ou non (Figure 3), anioniques (Figure 4), cationiques (Figure 5) ou non-ioniques (Figure 1). Le co-monomère anionique le plus couramment utilisé est l'acide acrylique, et le co-monomère cationique le plus couramment utilisé est le chlorure d'acryloyloxyéthyl-triméthyl ammonium [4]. Les agents réticulants rencontrés dans la littérature sont du N,N'-méthylènebisacrylamide (BIS), du N,N'-méthylènebisméthacrylamide (mBIS) et du Bisacryloyl-pipérazine (PIP) (Figure 6) [3].



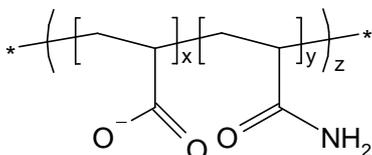
**Figure 1 : Polyacrylamide non-ionique**



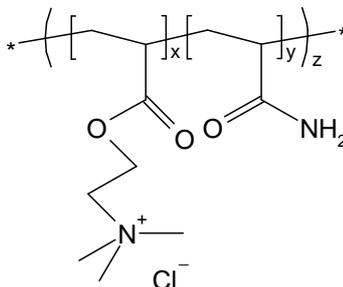
**Figure 2 : Copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique**



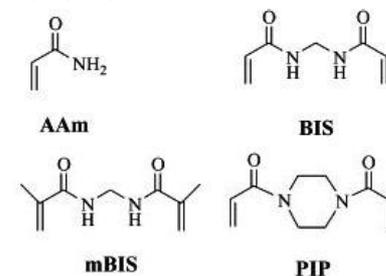
**Figure 3 : Copolymère réticulé**



**Figure 4 : Copolymère anionique**



**Figure 5 : Copolymère cationique**



**Figure 6 : Réactifs [3]**

La masse molaire moyenne<sup>8</sup> des polyacrylamides linéaires est de l'ordre du million de grammes par mole [2].

Les polyacrylamides cationiques sont utilisés sous forme linéaire comme flocculants. En effet, les particules en suspension dans les eaux usées ont la capacité de former des entités anioniques, qui peuvent être adsorbées par les polyacrylamides cationiques, formant un ensemble de charge neutre. De plus, le haut poids moléculaire du polyacrylamide lui confère la capacité d'agglomérer un grand nombre de particules et ainsi de flocculer.

Les polyacrylamides, sous forme linéaire anionique, jouent le rôle de tensio-actifs et facilitent la diffusion de l'eau au sein d'une matrice. Ainsi, ajoutés à une boue, les

<sup>8</sup> Dans la littérature, il n'est pas précisé s'il s'agit d'une masse molaire moyenne en nombre ou en poids.

polyacrylamides permettent un meilleur séchage de la boue en favorisant la diffusion de l'eau au travers de celle-ci.

Les polyacrylamides, sous forme réticulée, se présentent sous la forme d'un gel, chargé ou non, permettant une meilleure fixation de l'eau dans les sols. Ce gel est insoluble et peut être assimilé à un matériau.

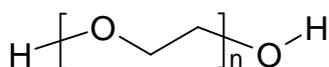
- **Les polyoxyéthylènes et polyoxypropylènes**

Les polyoxyéthylènes peuvent se nommer PEO ou PEG (Figure 7). La distinction se fait en fonction de l'unité monomère de départ. En effet, le PEO est issu de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène (Figure 8) alors que le PEG est issu de la polymérisation de l'éthylène glycol (Figure 9).

Bien que ces polymères ont le même enchaînement de monomères et donc les mêmes propriétés chimiques, ils présentent des propriétés physiques différentes liées notamment à la différence de masse molaire moyenne. Celle-ci varie de 300 à 20 000 g/mol pour le PEG et de 20 000 à 8 000 000 g/mol pour le PEO [16].

Il en va de même pour le polyoxypropylène (PPO) et le polypropylène glycol (PPG) (Figure 10) dont les monomères sont respectivement l'oxyde de propylène (Figure 11) et le propylène glycol (Figure 12).

Le PEO et le PPO sont des polymères linéaires et/ou branchés non-ioniques, présentant une polarité importante par la présence de fonction éther au sein de la chaîne macromoléculaire. Cette fonction les rend solubles dans l'eau et leur confère des propriétés tensio-actives utilisées pour favoriser l'infiltration de l'eau dans les sols [17,18,19].



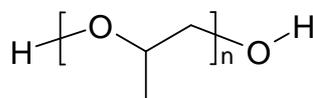
**Figure 7 : Polyéthylène glycol (PEG)/  
Polyoxyéthylène (PEO)**



**Figure 8 : Oxyde d'éthylène (EO)**



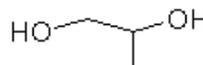
**Figure 9 : Éthylène glycol (EG)**



**Figure 10 : Polypropylène glycol (PPG)/  
Polyoxypropylène (PPO)**



**Figure 11 : Oxyde de propylène (PO)**



**Figure 12 : Propylène glycol (PG)**

#### **4/ Les agents d'enrobage les plus couramment utilisés : les polyuréthanes**

Afin de mieux étaler dans le temps la diffusion des éléments nutritifs pour les plantes, des engrais à effet retard sont utilisés en agriculture. Pour obtenir cet effet retard, les engrais sont enrobés dans une résine polymérique qui limite plus ou moins la diffusion des éléments nutritifs.

Les résines les plus couramment utilisées pour l'enrobage des engrais sont des résines polyuréthane.

Les polyuréthanes (PU) (Figure 13) résultent de la réaction d'un diisocyanate avec un polyol [36]. En fonction de la taille du diisocyanate, du polyol et du nombre de fonctions hydroxyles portées par le polyol, il est possible d'obtenir des polyuréthanes plus ou moins flexibles et plus ou moins réticulés, respectivement [36].

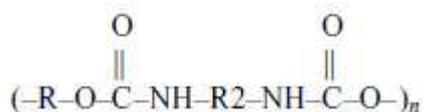


Figure 13 : Formule d'une molécule de polyuréthane simple [36]

Dans le cas des polyuréthanes segmentés rencontrés ici, la structure se compose d'un polyol, d'un diisocyanate et d'un extenseur de chaîne (exemple : éthylène glycol) (Figure 14) [37]. Ce dernier est une molécule de faible masse molaire présentant deux fonctions alcools qui a pour but de rigidifier le polymère [37]. Le couple extenseur de chaîne et diisocyanate est appelé « segment cristallin » alors que la partie polyol, dont la chaîne carbonée est souvent longue, est appelée « segment amorphe » (Figure 14) [37].

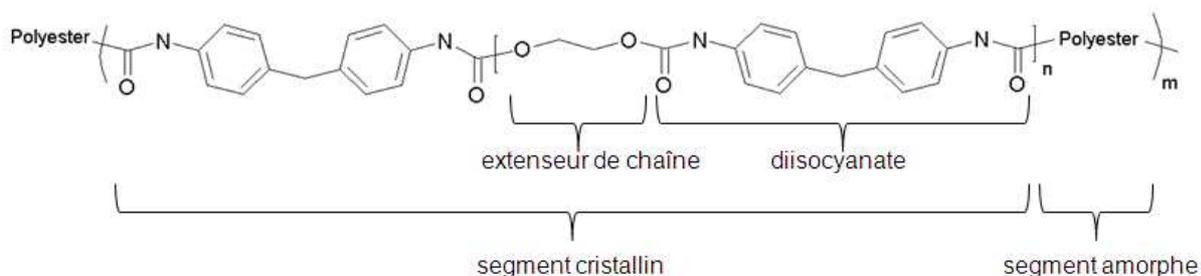


Figure 14 : Molécule de polyuréthane segmenté

Les résines utilisées pour les engrais enrobés sont constituées d'huile végétale, comme l'huile de ricin, qui tient le rôle du polyol, et du 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (MDI). Ces résines présentent une structure tridimensionnelle à la fois flexible qui permet l'enrobage des granulés d'engrais et une structure légèrement cristalline permettant d'obtenir l'effet retard recherché.

Très peu de publications abordent ce type de polyuréthanes qui, selon leur constitution, peuvent servir de film plastique, de revêtement de protection de surfaces ou encore, dans le cas qui nous concerne plus particulièrement, de revêtement de matières fertilisantes pour une diffusion contrôlée des éléments nutritifs pour les plantes [42,43,44].

## 5/ Les films de paillage

### • Les films dits « biodégradables »

Les films plastiques à base d'amidon ont été développés dans le but de réduire la quantité de déchets de films plastiques, notamment en agriculture où ceux-ci sont utilisés en grande quantité comme films de paillage [51]. Ils doivent ainsi avoir de bonnes propriétés mécaniques tout au long de leur période d'utilisation, tout en étant dégradables à au moins 70% selon la norme NF U 52-001[51]. Parmi eux, le Mater-Bi® de classe Z (ex : ZI01U : « biodégradable » et « compostable » [52]), commercialisé par Novamont, est l'un des plus utilisés et des plus étudiés.

Le Mater-Bi® ZI01U est composé de particules d'amidon thermoplastique (amidon modifié) dispersé dans une matrice continue de poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), un polyester

synthétique (Figure 15) [52]. Ce matériau est en fait un mélange de deux polymères qui ne présentent pas de liaisons covalentes entre eux. La compatibilité des deux matériaux passe, soit par une modification d'un des deux matériaux, soit par l'ajout d'additif compatibilisant.

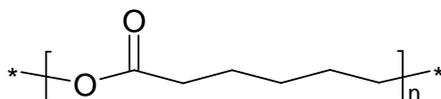


Figure 15 : Poly(ε-caprolactone)

- **Les films dits « oxo » dégradables**

Le polyéthylène (PE) est un polymère linéaire branché constitué d'enchaînements de groupements éthylène. Ce matériau est très largement utilisé dans la fabrication de récipients alimentaires, de films plastiques à usage variés, de sacs et d'emballages divers. Qu'il soit de haute ou basse densité, HDPE et LDPE respectivement (la densité étant liée au taux de cristallinité), son hydrophobie et sa masse molaire élevée le rendent difficilement assimilable par les microorganismes [61]. C'est la raison pour laquelle des matériaux dits « oxodégradables » ont été développés.

Afin d'obtenir les propriétés souhaitées, le polyéthylène est « additivé » notamment d'agents antioxydants qui le rendent très résistant aux attaques physiques (ultra-violet – UV -, température) et chimiques (O<sub>2</sub>) extérieures [61] et lui confèrent une grande stabilité. Pour limiter cette stabilité, des agents pro-oxydants sont ajoutés pour faciliter la rupture des chaînes carbonées lors de l'exposition au soleil, ce qui a pour effet de réduire la masse molaire du polymère, qui devient ainsi assimilable par les microorganismes si les chaînes sont suffisamment courtes [61].

Les propriétés, recherchées par le fabricant, sont conférées par la proportion entre anti-oxydants et pro-oxydants, permettant une bonne tenue du matériau pendant son utilisation et une bonne dégradabilité après utilisation.

Ces agents pro-oxydants sont des complexes organiques d'ions de métaux de transition comme des stéarates de Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup> [62]. Les métaux les plus efficaces sont ceux capables de former deux ions de stabilité comparable dont le degré d'oxydation diffère d'une unité [63]. Parmi eux, Fe<sup>3+</sup> induit plutôt la photodégradation alors que Mn<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> induisent plutôt l'oxydation thermique [62]. Certaines études utilisent aussi du PE contenant du TDPA (totally degradable plastic additive), un additif fabriqué par EPI Environmental Plastics Inc. dont la structure n'est pas connue [63,64].

### **III. COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT**

Dans cette partie sont renseignés successivement les phénomènes de dégradation physico-chimiques puis biologiques des polymères retenus dans le cadre de la saisine.

Les données utilisées dans cette analyse sont principalement issues de la littérature scientifique.

Les études expérimentales sont souvent réalisées dans des conditions de laboratoire qui visent à étudier les phénomènes de dégradation et qui peuvent s'avérer peu représentatives de la dégradation dans les conditions réelles rencontrées dans le contexte agricole.

## **1/ Dégradation physico-chimique des polymères**

D'un point de vue physico-chimique, deux voies de dégradation ont été étudiées et rapportées dans la littérature pour ces cinq familles de polymères : la dégradation par photolyse et la dégradation par oxydation. Ces deux voies de dégradation sont souvent complémentaires et seront donc abordées de façon concomitante.

### **A. Les flocculants, desséchants et conditionneurs de sol**

#### **• Les polyacrylamides**

Les polyacrylamides anioniques linéaires et réticulés ne sont pas sensibles à la lumière visible (400-800 nm) [3]. En revanche, les rayonnements UV (ici,  $\lambda = 254$  nm) provoquent des ruptures radicalaires de la chaîne polymère principale et provoquent la formation d'acrylamide dont la quantité dépend de la voie de synthèse du polymère (amorceur, température, durée de synthèse) et de la présence ou non d'agents de réticulation lors de la synthèse [3,9,10]. Cependant, d'autres études rapportent l'absence de formation d'acrylamide lors d'une exposition au rayonnement UV. Cet effet peut être lié à la structure différente des polymères étudiés ou à la prise en compte de la teneur en acrylamide résiduel présent dans le polymère avant l'exposition [7].

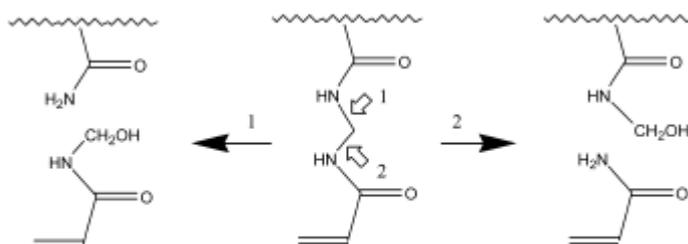
À température élevée (95°C) et en solution aqueuse faiblement concentrée (1% w/w), les polyacrylamides anioniques linéaires ne forment pas d'acrylamide, même après 15 jours [3]. En revanche, les fonctions amides sont hydrolysées en acides carboxyliques, puis en carboxylates jusqu'à 10% en 5 jours, en fonction du type d'amorçage utilisé [3].

Les polymères réticulés peuvent former de l'acrylamide. Cette formation est possible en présence d'agents réticulants possédant une double liaison qui n'a pas été utilisée lors de la polymérisation (Figure 16).

Par ailleurs, les fonctions amides des polyacrylamides réticulés sont environ deux fois moins hydrolysées que celles des polyacrylamides linéaires [10] et sont donc susceptibles d'être libérées lors de la dégradation.

Lorsque ces gels sont incubés pendant 22 semaines en solution aqueuse à différentes températures après différentes durées d'utilisation dans les sols (utilisation réelle), l'acrylamide devient détectable (limite de détection : 1 µg/L dans l'eau) après 22 semaines d'incubation à 20°C, et 18 mois d'utilisation [7]. Ces teneurs en acrylamide sont bien inférieures aux teneurs mesurées sur le polymère initial. Par ailleurs, en absence d'incubation du polymère, les teneurs en monomères mesurées sur des gels mis dans le sol pendant 72 mois, sont inférieures aux limites de détection. La présence de monomères (acrylamide et acide acrylique) dans ces gels de polyacrylamide semble surtout résulter du procédé de fabrication et non de la dégradation du polymère dans le sol.

Il est peu probable que ces conditions physico-chimiques soient rencontrées dans l'environnement et conduisent à la formation d'acrylamide.



**Figure 16 : Deux voies d'hydrolyse possibles pour le méthylène bisacrylamide dont une des deux insaturations seulement intègre la chaîne [10]**

Par ailleurs, les polyacrylamides réticulés se présentent notamment sous forme de granulés insolubles. Dans ce cas, la dégradation des chaînes de polymères engendrerait une fragmentation de ces granulés insolubles avant d'atteindre un stade ultime de dégradation. Néanmoins, il est probable que la faible sensibilité des polyacrylamides à la lumière visible et à l'oxydation limite cette fragmentation dans les conditions environnementales.

- **Les polyoxyéthylènes et polyoxypropylènes**

Les PEO se dégradent sous le rayonnement d'UV (300 nm). Cette dégradation radicalaire engendre la formation d'extrémité de chaîne formate, de fonction ester et d'ion formate. Elle se traduit également par une chute de masse molaire moyenne quelle que soit la masse molaire initiale du polymère. Par ailleurs, les pH acides et la présence d'ions Fe(III), utilisés comme accepteurs d'électrons, favorisent la cinétique de dégradation. D'autres sels métalliques ont été testés comme  $\text{CoCl}_2$  ou  $\text{NiCl}_2$  à une longueur d'onde de 254 nm, et il a été démontré que ces sels présentent les mêmes propriétés catalytiques, avec l'efficacité décroissante suivante :  $\text{FeCl}_3 > \text{NiCl}_2 > \text{CoCl}_2$  [27].

De même que pour la photolyse, la thermo-oxydation du PEO et du PPO est favorisée par un pH faible. Pour un pH avoisinant 3, la dégradation du polymère peut atteindre 90% après 700 heures d'exposition. Cette réaction d'oxydoréduction est également favorisée par la présence d'ions Fe(III) qui jouent alors le rôle d'oxydant [32].

Pour les polymères présentant des masses molaires moyennes plus faibles (ex : PEG et PPG), une influence de la position du groupement méthyle dans la chaîne polymère sur leur dégradabilité a été mise en évidence. En effet, les PPG semblent plus réactifs que les PEG. Cette dégradation entraîne la formation d'acide formique et de formaldéhyde [33]. Ces études ont été réalisées dans des conditions optimales permettant d'observer une dégradation. Néanmoins il est peu probable de rencontrer dans l'environnement la combinaison simultanée de ces paramètres de température, pH et irradiation.

## **B. Les agents d'enrobages les plus couramment utilisés : les polyuréthanes**

Lorsqu'un revêtement transparent en polyuréthane à base de MDI (4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène) et d'huile de ricin est exposé à des rayonnements UV ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ), de nombreuses réactions d'isomérisation et de réarrangement ont lieu au sein de la chaîne polyol [42]. Cependant, les radiations sont absorbées principalement par le groupe phényle du MDI qui subit des réarrangements de photo-Fries (fixation radicalaire d'un morceau de chaîne sur le phényle), du photo-clivage et de l'oxydation [42]. Ces réactions de dégradation se traduisent aussi par le dégagement de gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) [47]. Ainsi, il a été observé après 200 heures d'exposition dans des conditions de vieillissement accéléré ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ), une perte de 2,5% en masse conduisant à des modifications des

propriétés physico-chimiques (modification de la tension de surface et de la rugosité) et mécaniques du matériau (variation de la température de transition vitreuse) [47]. Ces modifications traduisent une évolution structurale complexe du polyuréthane, impliquant des ruptures de chaînes par oxydation et des formations de liaisons intermoléculaires pouvant conduire à une fragmentation de ce revêtement [47]. Néanmoins, ce type de revêtement est utilisé pour enrober les engrais, ce qui implique un enfouissement. De ce fait, la faible exposition à la lumière va limiter cette fragmentation et, par conséquent, une dégradation ultime du polymère n'est pas attendue dans l'environnement.

### C. Les films de paillage

- Les films plastiques à base d'amidon

L'exposition à des rayonnements UV (310 et 340 nm) sous 65% d'humidité et à 63°C d'un film de Mater Bi induit une modification de ses propriétés mécaniques induites par la chute de la masse molaire moyenne en nombre du polycaprolactone (PCL) présent dans le Mater Bi. Cette dégradation des fonctions ester se fait indifféremment sur les zones cristallines et non cristallines [51, 59].

En revanche, les films type Mater-Bi ne semblent pas sensibles à la thermooxydation. L'exposition dans l'air à 60°C ou l'immersion dans l'eau pendant 3 jours n'a eu aucun effet sur leurs propriétés physiques et, par extension, sur leur intégrité structurale [51]. Toutefois, une autre étude précise que pour du Mater-Bi® immergé dans une solution tampon (pH 7,2) de phosphate, stérilisée par  $\text{NaN}_3$ , à 25°C pendant 1 an, l'amidon est hydrolysé à 11% alors que le PCL reste intact [57].

Ces phénomènes de dégradation du matériau ne permettent pas d'atteindre à eux seuls une disparition du film. Ils facilitent sa fragmentation et favorisent ainsi l'action des micro-organismes (cf 2-D).

- Les films polyéthylène oxodégradables

Les films polyéthylène oxodégradables sont par définition sensibles à la lumière puisque la fonction même « oxodégradable » dépend de cette phase de photoinitiation pour permettre la thermooxydation et par la suite la biodégradation du polyéthylène. Cette phase est donc une étape primordiale dans le processus de biodégradation du film et a été étudiée en même temps que l'étape de thermooxydation.

Des films PEHD et PEBD exposés pendant 120 heures à de la lumière UV ( $\lambda \geq 300$  nm) à 60°C, correspondant à 3 mois d'exposition extérieur e sur une période de mars à octobre, puis mis dans un four aéré à 60°C pendant 300 heures, ce qui correspond à 2 à 3 ans de thermo-oxydation à température ambiante dans le noir [72], montrent une diminution de leur masse molaire moyenne en poids et la formation d'acide formique, d'éthanol et de composés organiques non identifiés.

La température se révèle être un facteur décisif en matière de vitesse de dégradation et de formation d'oxydes, contrairement au taux d'oxygène qui n'a que peu d'influence [63,65]. L'humidité influe également sur la cinétique de dégradation, qui est optimale dès qu'elle est supérieure à 60% [67].

Des essais réalisés sur des polyéthylènes « additivés » et « non additivés » ont mis en évidence une augmentation de la cristallinité dans les polyéthylènes oxodégradables et une diminution dans les autres échantillons, ce qui indique que l'additif pro-oxydant est surtout efficace sur les zones amorphes du polymère [71].

Les produits de la dégradation des polyéthylènes « additivés » sont essentiellement des aldéhydes, des esters, de l'acide carboxylique et des  $\gamma$  lactones. Pour du PE sans pro-oxydant, seuls les produits oxydés sont formés et non des chaînes hydrocarbonées courtes [75].

Ces études ont été réalisées dans des conditions optimales permettant d'observer une dégradation. Il est peu probable de rencontrer dans l'environnement la combinaison simultanée de ces paramètres optimaux de température, pH et irradiation permettant d'atteindre une dégradation ultime du polymère. Dans les conditions environnementales cette dégradation partielle entraîne une modification des propriétés mécaniques favorisant la fragmentation du film [88].

## **2/ Dégradation biologique des polymères**

### **A. Les flocculants, desséchants et conditionneurs de sol**

#### **• Polyacrylamides**

La dégradation biologique des polyacrylamides passerait par une étape d'hydrolyse des fonctions amides, puis d'oxydation de la chaîne principale suivie par une rupture oxydante de cette dernière, et ainsi de suite jusqu'à obtenir des morceaux de chaîne suffisamment courts pour être absorbés par les cellules microbiennes, puis minéralisés. Les taux de minéralisation des polyacrylamides linéaires anioniques par les microorganismes présentés dans la littérature sont peu nombreux, variables, et avoisinent 10% de minéralisation par an dans le sol et 70% en 96 h en solution aqueuse contenant deux souches de bactéries (bacilles) [5,6,13]. L'écart de 60% s'explique sans doute par l'adsorption du polymère sur certaines phases du sol qui le rend moins accessible aux microorganismes [15]. Il est important de noter que, dans la littérature consultée, aucune recherche de produits de dégradation autres que l'acrylamide n'a été réalisée.

La faible dégradation du polyacrylamide pourrait donc conduire à son accumulation dans les sols traités par des produits contenant ce polymère. Des phénomènes d'adsorption sont rapportés dans la littérature pour les polyacrylamides non réticulés. La disponibilité plus ou moins importante de ces polymères dans les sols pourrait conduire à une infiltration dans les eaux souterraines.

Le transfert vers les eaux souterraines du monomère résiduel, l'acrylamide, est peu probable compte tenu de sa demi-vie dans le sol (DT50) qui est de l'ordre de 18 à 45 h. Par contre, une étude a mis en évidence la formation dans le sol d'acide acrylique à partir de l'acrylamide, monomère très toxique pour les organismes aquatiques [8].

#### **• Polyoxyéthylène et polyoxypropylène**

Dans des expérimentations menées en eau de rivière, les PEG de masse molaire moyenne en nombre inférieure à 15 000 ont été totalement dégradés en moins de 20 jours par les microorganismes [25,26]. D'autres études ont présenté des taux de dégradation assez élevés mais dépendant fortement du milieu de dégradation et de la biomasse microbienne présente [20,21,22,31].

D'après le peu de publications parues sur la dégradation de ces polymères dans le sol, les taux de dégradation obtenus sont bien plus faibles que dans l'eau, avec 50% de dégradation en 735 jours. Cette différence pourrait s'expliquer par l'adsorption du polymère dans le sol qui le rend moins disponible aux microorganismes [35].

## **B. Les agents d'enrobages les plus couramment utilisés : les polyuréthanes**

Il est difficile de comparer les résultats d'études de dégradation des résines de polyuréthanes trouvés dans différentes sources tant la variété structurale des polyuréthanes est grande, même en se limitant aux revêtements de surface. Le diisocyanate, le segment amorphe et l'extenseur de chaîne peuvent en effet être des molécules totalement différentes d'un polyuréthane à l'autre.

Les microorganismes étudiés n'ont pas démontré une grande capacité à dégrader les polyuréthanes à base de MDI (4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène) et d'huiles végétales, avec des taux de l'ordre de 20% en 6 mois. En effet, les polymères à base d'huile de ricin sont moins dégradés que d'autres molécules comme les PEG car l'huile de ricin peut réticuler le polymère et le rendre ainsi moins dégradable [43,44,48,50]. Par ailleurs, le MDI peut former du MDA (4,4'-méthylène dianiline), molécule classée très toxique (neurotoxique, cancérigène suspecté). Cependant, cette formation dépend du type de microorganismes auxquels le polyuréthane est exposé et de la nature du segment amorphe. Il est également très probable que du MDI résiduel soit à l'origine de la formation de MDA détecté dans ces études [36,38,39,45,46].

## **C. Les films de paillage**

### **• Films plastiques à base d'amidon**

Les films plastiques à base d'amidon sont très sensibles aux UV [51,59]. En fin de vie, le film est enterré et certains microorganismes peuvent alors dégrader l'amidon. Les résultats rapportés dans la littérature varient de l'absence de dégradation à une dégradation quasi totale en 6 mois [51,52,54,55,57,58,60]. Toutefois, aucune publication ne fait état de la nature et des quantités des produits de dégradation formés.

### **• Polyéthylène oxodégradable**

Le polyéthylène est un polymère extrêmement stable, difficile à dégrader, qui présente une longueur de chaîne telle qu'il est difficile d'atteindre par la fragmentation une taille permettant une assimilation par les microorganismes. L'ajout d'additif prooxydant à ce polyéthylène permet d'atteindre une minéralisation rarement supérieure à 20% quelles que soient l'intensité du prétraitement et les conditions d'incubation, même en présence de microorganismes. D'autres métaux (Mn, Co, Fe) sont susceptibles d'être ajoutés en tant qu'agents prooxydants, mais peu d'information est disponible sur les quantités de ces métaux contenues dans les films et susceptibles d'être relarguées. Toutefois, la dégradation optimale peut être obtenue en compostage, sur un polyéthylène fortement préoxydé (effet de la température et de la lumière), avec une agitation fréquente et des apports occasionnels en microorganismes [61,64,66,69,73,75]. Ponctuellement, des taux de minéralisation allant jusqu'à 60% ont été observés [65].

## **3/ Conclusion**

Les données disponibles dans la littérature ne permettent pas de renseigner avec précision la dégradation physico-chimique et biologique des polymères de synthèse dans les sols. Lorsqu'elles existent ces données portent essentiellement sur des expériences réalisées en conditions contrôlées qui sont souvent très éloignées des conditions au champ. En conséquence, le devenir des différents matériaux à base de polymères de synthèse demeure actuellement difficilement prévisible.

#### **4/ Adsorption des polymères dans les sols**

##### **A. Les flocculants, desséchants et conditionneurs de sol**

- **Polyacrylamides**

L'adsorption des polyacrylamides sur certaines phases du sol décroît dans cet ordre : cationiques (interactions électrostatiques avec les surfaces négatives) > non-ioniques (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène) > anioniques (ponts cationiques) [2]. Une fois adsorbés, les polyacrylamides se désorbent très difficilement car la probabilité pour que toutes les fonctions cationiques de la chaîne se détachent simultanément est très faible [2].

- **Polyoxyéthylène/polyoxypropylène**

Les polyoxyéthylènes/polyoxypropylènes peuvent s'adsorber fortement sur les sédiments, avec des coefficients de partage entre la phase liquide et solide (Kd) pouvant atteindre 336 mL/g sur des sédiments riches en argile [35]. Cette forte capacité d'adsorption est liée aux nombreux atomes d'oxygène présents dans la chaîne pouvant interagir avec le support [35].

##### **B. Les agents d'enrobages les plus couramment utilisés : les polyuréthanes**

Compte tenu de leur structure, ni les polyuréthanes, ni le MDI à partir duquel ils sont formés, ne sont capables de s'adsorber sur le sol.

Dans le sol, les diisocyanates sont rapidement transformés en amines du type 4,4'-méthylène dianiline (MDA). Ces composés peuvent avoir des structures moléculaires totalement différentes, susceptibles de présenter des gammes d'adsorption variées.

#### **5/ Synthèse sur les phénomènes de dégradation physico-chimique et biologique des polymères**

Cette synthèse présente les premières indications sur les composés majoritaires susceptibles d'être retrouvés dans les sols après application de produits contenant des polymères. Elle repose sur les données actuellement disponibles et révèle des incertitudes. Une actualisation pourrait s'avérer nécessaire afin de prendre en compte de nouvelles données.

Composés majoritaires susceptibles d'être retrouvés dans le sol :

1/ Polyacryamide :

Polyacrylamide dit linéaire sous forme libre, ou sous forme adsorbé dans le sol ;  
Polyacrylamide dit réticulé sous forme libre (matériau).

2/ Polyoxyéthylène et polyoxypropylène :

Polyoxyéthylène et polyoxypropylène sous forme libre ou sous forme adsorbé.

3/ Polyuréthane :

Polyuréthane dit réticulé sous forme libre (matériau).

4/ Polymère biodégradable :

Polycaprolactone sous forme libre (particules de matériau).

5/ Polymère oxodégradable :

Polyéthylène sous forme libre (particules de matériau), des composés organiques tels que des aldéhydes ou des acides carboxyliques.

#### **IV. BILAN DES METHODES DE DEGRADATION EXISTANTES**

La biodégradabilité des polymères est un phénomène peu étudié. Cette partie recense dans un premier temps les méthodes normalisées existantes permettant d'évaluer la biodégradabilité des composés organiques dans le milieu aqueux et le milieu terrestre. Dans un second temps, elle fait un état des lieux des méthodes développées dans les laboratoires de recherche.

##### **1/ Méthodes normalisées**

Il existe un grand nombre de méthodes normalisées permettant d'évaluer la biodégradabilité ultime des substances organiques par les microorganismes, en milieu aqueux et en milieu terrestre. Elles estiment la biodégradabilité des composés par un moyen indirect consistant en la mesure du CO<sub>2</sub> dégagé ou de l'O<sub>2</sub> consommé pouvant être attribué à la respiration par les microorganismes. Quelques méthodes ont été développées spécifiquement pour les polymères naturels ou synthétiques et pour les matériaux d'emballage :

- en milieu aqueux, il s'agit des méthodes NF EN 14047, NF EN ISO 14852 pour celles basées sur les mesures de dégagement de CO<sub>2</sub>, et NF EN 14048, NF EN ISO 14851 pour celles basées sur la consommation d'oxygène ;
- en milieu terrestre, le projet de norme prNF EN ISO 17556 est basé sur la consommation d'oxygène ou le dégagement de CO<sub>2</sub>.

Les protocoles sont détaillés en annexe. Ils sont assez proches des protocoles utilisés pour évaluer la biodégradabilité facile des substances organiques. La durée de l'essai est cependant plus longue, les essais classiques s'étalant sur 28 jours, ceux développés pour les polymères sur 6 mois.

Cependant, compte tenu de la structure des polymères il est peu probable que ceux ayant des masses molaires élevées se dégradent facilement.

Par ailleurs, ces normes (destinées à la caractérisation des propriétés intrinsèques des matériaux dans des conditions contrôlées) simulent des conditions peu représentatives du milieu naturel. Des conditions d'extrapolation devraient être établies pour permettre de transposer les résultats obtenus à différentes conditions de sol et de climat [89].

De plus, ces méthodes renseignent sur le potentiel de dégradation ultime des molécules, mais n'ont pas pour objectif d'identifier les produits de dégradation formés lors du processus de dégradation primaire. Pour les polymères soumis à homologation, ces normes ne peuvent donc pas être utilisées pour identifier les produits de dégradation éventuels, qui devraient faire l'objet d'une évaluation des risques suite à l'utilisation de ces polymères en milieu agricole.

Enfin, plusieurs normes ont également été développées pour étudier la biodégradation des polymères et matériaux d'emballage en conditions contrôlées de compostage. Il s'agit des normes NF EN 14046, NF EN ISO 14855-1, NF EN ISO 14855-2 et EN 13432. Elles sont toutes basées sur le dégagement de CO<sub>2</sub>. Le protocole des trois premières est décrit en annexe. Ces normes spécifiques au compostage font l'objet d'un article de synthèse qui propose des adaptations afin de les rendre plus représentatives des conditions de compostage à la ferme [90].

## **2/ Méthodes de recherche**

Les méthodes disponibles dans la littérature scientifique permettant d'évaluer la dégradation des polymères sont peu nombreuses et ne portent pas nécessairement sur des utilisations agricoles.

Les méthodes de recherche prennent en compte une dimension supplémentaire à la biodégradabilité : le devenir des polymères et de leurs produits de dégradation. Pour ce faire, ces méthodes ont nécessité l'emploi d'outils de marquage ou de conditions d'expérimentation permettant d'évaluer le devenir du polymère.

### **A. Le radiomarquage**

Cette méthode de marquage à l'aide d'un isotope radioactif permet un meilleur traçage des polymères et un suivi de leur devenir dans l'environnement.

Les substances organiques sont couramment radiomarquées au C<sup>14</sup> dans les essais de dégradation. Les polymères sont le plus souvent enrichis avec un isotope de l'hydrogène, le tritium, par titration. La méthode consiste à confiner le polymère avec du tritium gazeux en présence d'un catalyseur métallique (palladium) dans des conditions de température et de pression favorables (90°C, 550 mbar, Pd CaCO<sub>3</sub>). Ainsi, le polymère peut voir son enrichissement en tritium mesurable [83,84].

Il est plus facile d'introduire l'isotope lors de la fabrication du polymère qu'une fois celui-ci synthétisé [85,86].

Le traçage par des isotopes radioactifs permet d'accéder au devenir de ces derniers, ce que ne peuvent faire les méthodes indirectes (CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) [84]. L'usage d'isotopes présente l'avantage de ne pas modifier la structure moléculaire du composé et son devenir (à la différence d'un marquage par un atome inclus dans la molécule). La difficulté dans le radiomarquage est la qualité de l'ancrage de l'isotope sur la molécule qui, s'il n'est pas suffisant, ne permettrait pas de suivre la dégradation de la molécule dans sa totalité.

Pour les travaux de détermination du devenir des polymères, des conditions expérimentales et un modèle simple sont nécessaires, mais ce modèle est loin de reproduire la complexité du milieu naturel dans lequel devrait être évalué le devenir du polymère [84].

### **B. La bioassimilation**

Cette méthode permet de savoir si le polymère peut être bioassimilé. Il est ainsi mélangé au substrat dans des essais sur des vers de terre dont il constitue la seule source alimentaire. Les effets sur les vers sont ensuite observés en suivant leur gain de poids corporel : si leur poids augmente, on en conclut que le polymère peut être assimilé [84].

## **3/ Conclusion**

Les méthodes normalisées et les méthodes utilisées en recherche qui visent à évaluer la biodégradabilité ne permettent pas actuellement de connaître avec précision le devenir dans l'environnement des polymères de synthèse utilisés dans les sols.

## V. ECOTOXICITE DES POLYMERES UTILISES EN MILIEU AGRICOLE

### 1/ Traitement des plastiques (étude de RITTMO)<sup>9</sup>

Une synthèse bibliographique a été réalisée par RITTMO sur l'écotoxicité des plastiques dits "biodégradables" utilisés en milieu agricole [87]. Il ressort de cette synthèse que peu d'études portent sur la toxicité des matériaux testés pour les organismes vivants, mais étudient leur potentiel de biodégradation.

Les essais d'écotoxicité aigus ou chroniques décrits dans cette étude sur les organismes terrestres sont réalisés sur végétaux (norme Pr NF ISO DIS 11269-2:2010 ; ligne directrice OCDE 208) ou vers de terre (normes NF EN ISO 11268-1:1993 et 11268-2:1998), en mélangeant le produit testé avec le substrat d'essai.

En ce qui concerne les organismes aquatiques, les essais sont réalisés sur un lixiviat préparé à partir du mélange produit/substrat terrestre, en exposition aiguë sur bactéries luminescentes (test microtox, norme NF EN ISO 11348:2009 et ISO DIS 21338:2009 sur extraits aqueux) et sur daphnies (norme Pr NF EN ISO 6341:2011), et en exposition chronique sur céridaphnies (norme NF ISO 20665:2009) et algues (norme NF EN ISO 8692:2005).

Les résultats obtenus, bien que mettant en évidence une faible toxicité des matériaux testés sur les organismes sélectionnés, sont assez hétérogènes et montrent l'importance de la nature du substrat utilisé pour les essais terrestres et les mélanges avant lixiviation.

Une seule étude concerne les films de paillage *in situ*, dans les conditions d'usage. Pour toutes les autres, les produits ont été broyés avant d'être ajoutés au substrat. Ce protocole est identifié comme présentant un biais dans l'interprétation des résultats, car les essais ne sont pas réalisés dans des conditions réalistes. L'impact que peuvent avoir ces matériaux dans l'environnement dans des conditions normales d'utilisation est donc difficile à évaluer.

Certaines études montrent qu'en fonction du temps, des niveaux de toxicité différents sont observés sur les organismes vivants. En effet, la dégradation progressive des matériaux peut entraîner une libération de produits de dégradation ayant une toxicité différente, plus ou moins importante comparée à celle du produit d'origine.

Enfin, les méthodes normalisées telles que la norme EN 13432, relative aux emballages valorisables par compostage, ne permettent pas de mettre en évidence une toxicité potentielle pour les organismes vivants liée aux étapes de dégradation des matériaux.

La norme NF U52-001, relative aux films de paillage, intègre une approche succincte de l'écotoxicité des films de paillage sur vers de terre, végétaux supérieurs et algues. Ces essais sont réalisés sur un mélange sol/film de paillage avec une quantité de film 100 fois supérieure à la quantité utilisée à l'hectare et après 3 mois de vieillissement.

Une étude expérimentale est en cours de réalisation par RITTMO sur l'impact des films de paillage sur l'activité microbologique du sol. Le rapport d'étude n'était pas disponible au moment de la rédaction de l'avis.

### 2/ Polymères soumis à homologation

Il existe très peu d'essais d'écotoxicité disponibles sur les polymères soumis à homologation. Les rares données concernent les polyacrylamides et montrent une faible

<sup>9</sup> L'ensemble des normes citées dans le paragraphe sont celles mentionnées dans l'étude de RITTMO (Ref 87)

toxicité aiguë de ces derniers pour les organismes aquatiques et terrestres. A notre connaissance, aucune donnée à long terme n'est disponible.

Les essais cités dans l'étude bibliographique réalisée par RITMO pourraient être appliqués à ces polymères moyennant des adaptations (méthode, mode opératoire).

## **VI. CONCLUSION**

La photodégradation joue un rôle majeur dans la dégradation des polymères. Cependant pour les films plastiques d'épaisseur importante et les polymères incorporés au sol, ce processus est limité. L'adsorption de ces composés est non seulement variable entre les différentes familles mais également au sein d'une même famille.

Les données rapportées dans la littérature ne permettent pas d'estimer avec précision le devenir des polymères et de leurs monomères résiduels dans le sol et l'eau. En effet, les polymères utilisés en agriculture possèdent des taux de dégradation et une mobilité dans l'environnement très variables, dépendant essentiellement de leur structure et de leur masse molaire et dans une moindre mesure, des conditions pédoclimatiques. La plupart sont susceptibles de s'accumuler dans le sol, sous forme particulière de taille variable, ou sous forme moléculaire. D'autres pourraient être transférés dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Cependant, ces phénomènes d'accumulation et de transfert sont très peu étudiés et renseignés.

Des données sont disponibles sur l'écotoxicité de certains polymères ainsi que sur des monomères, en revanche, on note un manque d'informations relatives à la nature des produits de dégradation potentiels et leur toxicité pour les organismes vivants. De ce fait, il n'est pas possible de conclure avec précision sur les risques pour l'environnement terrestre et aquatique engendrés par leur utilisation en agriculture.

Enfin, il a été montré pour les films de paillage, que leur écotoxicité pouvait évoluer au cours du temps en fonction de la libération de produits de dégradation différents.

Par ailleurs, les méthodes normalisées qui permettent de suivre le potentiel de dégradation ultime des polymères dans les sols et dans l'eau ne sont pas développées pour identifier les produits de dégradation éventuels.

## **4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE**

Le comportement des différentes formes de polymères utilisés en agriculture est peu étudié et leurs impacts à long terme sur l'environnement restent mal connus. Seuls certains produits de dégradation de polymères utilisés dans l'industrie alimentaire font l'objet de suivis dans l'eau pour la consommation humaine. Le monomère d'acrylamide fait également l'objet de mesures de suivi de la qualité de l'eau. Cependant, la formation des monomères d'acrylamide dans l'environnement à partir des polymères d'acrylamide est peu probable. Il ne constitue donc pas un indicateur pertinent pour le suivi du devenir de ces molécules dans l'environnement.

Par ailleurs, des projets européens et nationaux sont en cours de réalisation. « Ecopac » et « Bioplastox »<sup>10</sup> ont notamment pour objectif d'évaluer le potentiel des emballages

<sup>10</sup> Projet « Bioplastox » : Ademe, RITMO, CRT

alimentaires et des plastiques utilisés en agriculture à être valorisés dans les composts industriels. Le projet « Bioplastox » intègre un volet concernant l'impact sur l'environnement et sur la santé humaine des produits de dégradation de ces matériaux. Toutefois, il ne prend pas en compte l'évaluation des polymères qui sont incorporés au sol lors de leur utilisation tels que les conditionneurs de sol ou les rétenteurs d'eau, et qui ne peuvent donc pas être valorisés par le compostage.

Afin de mieux évaluer l'impact sur le milieu naturel de l'utilisation à long terme de ces polymères, il est donc nécessaire de mettre en place des études spécifiques.

Pour l'ensemble des polymères abordés dans cette saisine, il conviendrait de conduire une action de recherche en réalisant des études qui permettraient de suivre leur devenir et caractériser leurs produits de dégradation dans le temps. Ces études pourraient être réalisées en laboratoire, dans des conditions de vieillissement accéléré dans le sol, pour chaque grande famille de polymères les plus communément utilisés, aux doses d'apport cumulées des polymères concernés sur plusieurs années. Le marquage isotopique pourrait permettre d'obtenir un suivi du comportement plus précis des polymères. Pour les polymères d'acrylamide, principaux polymères utilisés pour la formulation des produits soumis à homologation, l'Anses étudie actuellement la possibilité de faire réaliser cette étude.

Dans l'attente de la réalisation et de la disponibilité des études recommandées ci-dessus par l'Anses, deux options sont identifiées pendant cette période transitoire pour les polymères constituant tout ou partie des produits soumis à évaluation préalable de l'Anses et à homologation.

Une première option serait de considérer que le risque ne pourrait être évalué et en conséquence, l'Agence émettrait un avis défavorable pour les produits soumis à homologation contenant des polymères. Cette option repose essentiellement sur le fait que l'évaluation est incomplète et reste qualitative car les risques, notamment ceux liés à l'accumulation potentielle dans les sols, ne peuvent être exclus sans être avérés cependant. Par ailleurs, cette mesure ne serait pertinente au regard de la protection de l'environnement que si l'ensemble des produits et composés concernés, notamment les boues de station d'épuration pouvant contenir des polymères, était également soumis à cette restriction.

Dans ce contexte, l'Anses soumet également au gestionnaire du risque une seconde option, qui repose sur une double approche :

- identification des dangers, sur certains organismes, liés à l'apport du produit faisant l'objet de la demande, tel qu'intégré dans le sol et après une période en relation avec la dégradation du polymère. Sur ce dernier point, les protocoles envisagés devront faire l'objet d'une soumission préalable à l'Anses ;
- suivi annuel des polymères dans les sols après application ou épandage des produits en contenant. Les protocoles développés devront faire l'objet d'une validation par l'Anses avant la soumission des études.

Les organismes et essais retenus pour l'identification des dangers potentiels sont les suivants :

- pour les organismes du sol : essais de toxicité chronique sur les vers de terre (norme NF EN ISO 11268-2) et les collemboles (norme ISO 11267).
- pour les organismes aquatiques :
  - des études de toxicité directe sur les organismes vivant dans la colonne d'eau : daphnies (norme NF EN ISO 6341), céridaphnies (norme NF ISO

20665), algues (norme NF EN ISO 8692) et si nécessaire poissons (norme NF EN ISO 7346-1) ;

- o des essais effectués sur des éluats des échantillons de sol utilisés pour les essais terrestres. Ces essais pourraient être réalisés sur daphnies (norme NF EN ISO 6341), cériodaphnies (norme NF ISO 20665) et algues (norme NF EN ISO 8692). L'exposition aiguë et à long terme des organismes à ces éluats pourrait permettre d'évaluer l'impact à court et long terme des substances et de leurs produits de dégradation potentiellement mobiles et transférés vers le milieu aquatique par des phénomènes de lixiviation.

Des études additionnelles pourraient également être effectuées, si nécessaire, afin de connaître l'impact des mêmes échantillons sur l'activité microbiologique des sols exposés et/ou sur leur structure.

Cette seconde option, bien que ne permettant pas une évaluation complète permettrait d'identifier certains dangers et de mieux connaître les teneurs résiduelles présentes dans les sols. Elle pourra être affinée sur la base des résultats de l'étude relative au devenir et à la caractérisation des produits de dégradation des polymères.

Par ailleurs, l'Agence souligne que, en fonction de la nature des produits de dégradation identifiés dans l'étude sur le devenir des polymères, l'impact sur la santé humaine via une exposition à des eaux superficielles et souterraines potentiellement contaminées mériterait également d'être évalué.

**Marc Mortureux**

#### **MOTS-CLES**

Polymères, polyacrylamide, polyoxyéthylène, polyoxypropylène, polyuréthane, film de paillage plastique, produits de dégradation, méthode normalisées de mesure de la biodégradabilité.

## **BIBLIOGRAPHIE**

La recherche bibliographique a été réalisée par interrogation des bases de données Scopus et Sciencedirect. Le présent avis, fait référence aux études majeures rapportées dans la littérature. Cependant, la liste exhaustive des références étudiées lors de cette recherche bibliographique est reportée ci-dessous. Les numéros reportés en gras correspondent aux références citées dans l'avis. Les mots clés utilisés pour la recherche bibliographique sont les suivants :

<b>Famille de polymères</b>	<b>Mots-clés</b>
Toutes	polymer, biodegradable, degradable, degradation, photodegradation, biodegradation, photooxidation, oxidation, temperature, light, UV, ultraviolet, pH, pKA, moisture, heat, oxygen, aerobic, anaerobic, salts, stability, deterioration, biodeterioration, soil, environment, environmental, agriculture, treatment, residual, microorganisms, fungus, bacteria, assimilation, mineralization, irradiation, kinetic
I/ Polyacrylamides	polyacrylamide, linear, anionic, cationic, cross-linked, gel, acrylamide
II/ PEO & PPO	polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyurethane, polyethylene oxide, polypropylene oxide, PEO, PEG, PPO, PPG, POE, POP, ethylene glycol, propylene glycol
III/ Polyuréthanes revêtements de fertilisants	polyurethane, coating, fertilizer, vegetable oil, castor oil, MDI, methylene diphenyl diisocyanate, MDA, methylene dianiline
IV/ Films de type Mater-Bi	film, starch, modified, mater-bi, polycaprolactone, caprolactone, novamont, compatibilisation
V/ PE oxodégradable / oxobiodégradable	polyethylene, LDPE, HDPE, oxobiodegradable, oxo-biodegradable, oxodegradable, oxo-degradable, pro-oxidant, prooxidant
VI/ PHMB	polyhexamethylene biguanide, PHMB, polihexanide, polyhexanide, cationic

- [1] Smith, E. A.; Prues, S. L. & Oehme, F. W. Environmental Degradation of Polyacrylamides. 1. Effects of Artificial Environmental Conditions: Temperature, Light, and pH, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **1996**, *35*, 121 - 135
- [2] Seybold, C. Polyacrylamide review: Soil conditioning and environmental fate, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **1994**, *25*, 2171-2185
- [3] Caulfield, M. J.; Hao, X.; Qiao, G. G. & Solomon, D. H., Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamides, *Polymer*, **2003**, *44*, 1331 - 1337
- [4] Sojka, R.; Bjorneberg, D.; Entry, J.; Lentz, R. & Orts, W., Sparks, D. L. (Ed.), Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management, *Academic Press*, **2007**, *92*, 75 - 162
- [5] Lentz, R.D. , Andrawes, F.F. , Barvenik, F.W. , Koehn, A.C., Acrylamide monomer leaching from polyacrylamide-treated irrigation furrows, *Journal of Environmental Quality*, **2008**, *37*, 2293-2298
- [6] Entry, J. A.; Sojka, R. E. & Hicks, B. J., Carbon and nitrogen stable isotope ratios can estimate anionic polyacrylamide degradation in soil, *Geoderma*, **2008**, *145*, 8 - 16
- [7] Holliman, P. J.; Clark, J. A.; Williamson, J. C. & Jones, D. L., Model and field studies of the degradation of cross-linked polyacrylamide gels used during the revegetation of slate waste, *Science of The Total Environment*, **2005**, *336*, 13 - 24
- [8] Bologna, L.S. , Andrawes, F.F. , Barvenik, F.W. , Lentz, R.D. , Sojka, R.E., Analysis of residual acrylamide in field crops, *Journal of Chromatographic Science*, **1999**, *37*, 240-244
- [9] Smith, E. A.; Prues, S. L. & Oehme, F. W., Environmental Degradation of Polyacrylamides, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **1997**, *37*, 76 - 91
- [10] Caulfield, M. J.; Hao, X.; Qiao, G. G. & Solomon, D. H., Degradation on polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide gels, *Polymer*, **2003**, *44*, 3817 - 3826
- [11] Bao, M.; Chen, Q.; Li, Y. & Jiang, G., Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, *184*, 105 - 110
- [12] Lu, J., W. L., Spectrophotometric determination of substrate-borne polyacrylamides, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**, *50*, 5038-5041
- [13] Wen, Q.; Chen, Z.; Zhao, Y.; Zhang, H. & Feng, Y., Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, *175*, 955 - 959
- [14] Kay-Shoemaker, J. L.; Watwood, M. E.; Lentz, R. D. & Sojka, R. E., Polyacrylamide as an organic nitrogen source for soil microorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil, *Soil Biology and Biochemistry*, **1998**, *30*, 1045 - 1052
- [15] Sojka, R.; Entry, J. A. & Fuhrmann, J. J., The influence of high application rates of polyacrylamide on microbial metabolic potential in an agricultural soil, *Applied Soil Ecology*, **2006**, *32*, 243 - 252

- [16] Vrandecic, N. S.; Erceg, M.; Jakic, M. & Klaric, I., Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, *Thermochimica Acta*, **2010**, 498, 71 - 80
- [17] Hassouna, F.; Mailhot, G.; Morlat-Thérias, S. & Gardette, J.-L., Photochemical behaviour of poly(ethylene oxide) (PEO) in aqueous solution: Influence of iron salts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2008**, 195, 167 - 174
- [18] Morlat, S. & Gardette, J.-L., Phototransformation of water-soluble polymers. Part II: photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution, *Polymer*, **2003**, 44, 7891 - 7897
- [19] Vijayalakshmi, S.; Senapati, D. & Madras, G., Pulsed laser degradation of polyethylene oxide and polyacrylamide in aqueous solution, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 87, 521 - 526
- [20] Huang, Y.-L.; Li, Q.-B.; Deng, X.; Lu, Y.-H.; Liao, X.-K.; Hong, M.-Y. & Wang, Y., Aerobic and anaerobic biodegradation of polyethylene glycols using sludge microbes, *Process Biochemistry*, **2005**, 40, 207 - 211
- [21] Zgola-Grzeskowiak, A.; Grzeskowiak, T.; Zembruska, J. & Lukaszewski, Z., Comparison of biodegradation of poly(ethylene glycol)s and poly(propylene glycol)s, *Chemosphere*, **2006**, 64, 803 - 809
- [22] Zgola-Grzeskowiak, A.; Grzeskowiak, T.; Zembruska, J.; Franska, M.; Franski, R.; Kozik, T. & Lukaszewski, Z., Biodegradation of poly(propylene glycol)s under the conditions of the OECD screening test, *Chemosphere*, **2007**, 67, 928 - 933
- [23] Su, C.-C. & Shen, Y.-H., Adsorption of poly(ethylene oxide) on smectite: Effect of layer charge, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 332, 11 - 15
- [24] Hassouna, F.; Morlat-Thérias, S.; Mailhot, G. & Gardette, J., Influence of water on the photodegradation of poly(ethylene oxide), *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 2042 - 2050
- [25] Bernhard, M.; Eubeler, J. P.; Zok, S. & Knepper, T. P., Aerobic biodegradation of polyethylene glycols of different molecular weights in wastewater and seawater, *Water Research*, **2008**, 42, 4791 - 4801
- [26] Obradors, N., Aguilar, J., Efficient biodegradation of high-molecular-weight polyethylene glycols by pure cultures of *Pseudomonas stutzeri*, *Applied and Environmental Microbiology*, **1991**, 57, 2383-2388
- [27] Kaczmarek, H.; Sionkowska, A.; Kaminska, A.; Kowalonek, J.; Swiatek, M. & Szalla, A., The influence of transition metal salts on photo-oxidative degradation of poly(ethylene oxide), *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 73, 437 - 441
- [28] Dwyer, D.F., Tiedje, J.M., Degradation of ethylene glycol and polyethylene glycols by methanogenic consortia, *Applied and Environmental Microbiology*, **1983**, 46, 185-190
- [29] Schramm, E., Schink, B., Ether-cleaving enzyme and diol dehydratase involved in anaerobic polyethylene glycol degradation by a new *Acetobacterium* sp., *Biodegradation*, **1991**, 2, 71-79

- [30] Dwyer, D.F., Tiedje, J.M., Metabolism of polyethylene glycol by two anaerobic bacteria, *Desulfovibrio desulfuricans* and a *Bacteroides* sp., *Applied and Environmental Microbiology*, **1986**, 52, 852-856
- [31] Abdalla, A.; Regitano, J.; Tornisielo, V.; Marchese, L.; Peçanha, M.; Vitti, D. & Smith, T., Biodegradation of polyethylene glycol (PEG) in three tropical soils using radio labelled PEG, *Animal Feed Science and Technology*, **2005**, 122, 187 - 193
- [32] Hassouna, F.; Mailhot, G.; Morlat-Thérias, S. & Gardette, J.-L., Photochemical behaviour of poly(ethylene oxide) (PEO) in aqueous solution: Influence of iron salts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, **2008**, 195, 167 - 174
- [33] Glastrup, J., Stabilisation of polyethylene and polypropylene glycol through inhibition of a [beta]-positioned hydroxyl group relative to an ether group. A study of modified triethylene and tripropylene glycols, *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 81, 273 - 278
- [34] White, G.F. ,Russell, N.J. ,Tidswell, E.C., Bacterial scission of ether bonds, *Microbiological Reviews*, **1996**, 60, 216-232
- [35] Bailey, R., Biological activity of polyoxyalkylene block copolymers in the environment, *Dekker*, **1996**, 60, 15
- [36] Kim, Y. D. & Kim, S. C., Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions, *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 62, 343 - 352
- [37] Santerre, J.; Woodhouse, K.; Laroche, G. & Labow, R., Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials, *Biomaterials*, **2005**, 26, 7457 - 7470
- [38] Umare, S.S., Chandure, A.S., Synthesis, characterization and biodegradation studies of poly(ester urethane)s, *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 142, 65-77
- [39] Tang, Y. W.; Labow, R. S. & Santerre, J. P., Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes, *Biomaterials*, **2003**, 24, 2805 - 2819
- [40] Darby RT, Kaplan AM., Pioneering Research Laboratory, U. A. N. L. N. M. 01760., Fungal susceptibility of polyurethanes., *Appl Microbiol.*, **1968**, Jun, 16(6), 900-905
- [41] Howard, G. T., Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2002**, 49, 245 - 252
- [42] Singh, R.P., Tomer, N.S., Bhadraiah, S.V., Photo-oxidation studies on polyurethane coating: Effect of additives on yellowing of polyurethane, *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 73, 443-446
- [43] Ge, J., Wu, R., Shi, X., Yu, H., Wang, M., Li, W., Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. II. Coating material for controlled-release fertilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 2948-2952

- [44] Oprea, S., Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 2396 - 2404
- [45] Tosin, M.; Degli-Innocenti, F. & Bastioli, C., Detection of a Toxic Product Released by a Polyurethane-Containing Film Using a Composting Test Method Based on a Mineral Bed, *Journal of Polymers and the Environment, Springer Netherlands*, **1998**, 6, 79-90
- [46] Degli-Innocenti, F.; Bellia, G.; Tosin, M.; Kapanen, A. & Itävaara, M., Detection of toxicity released by biodegradable plastics after composting in activated vermiculite, *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 73, 101 - 106
- [47] Rosu, D.; Ciobanu, C.; Rosu, L. & Teaca, C.-A., The influence of polychromic light on the surface of MDI based polyurethane elastomer, *Applied Surface Science*, **2009**, 255, 9453-9457
- [48] Petrović, Z.S. , Xu, Y. , Milić, J. , Glenn, G. , Klamczynski, A., Biodegradation of thermoplastic polyurethanes from vegetable oils, *Journal of Polymers and the Environment*, **2010**, 18, 94-97
- [49] Hoyle, C.E., Ezzell, K.S., No, Y.G., Malone, K., Thames, S.F., Investigation of the photolysis of polyurethanes based on 4,4'-methylene bis(phenyldiisocyanate) (MDI) using laser flash photolysis and model compounds, *Polymer Degradation and Stability*, **1989**, 25, 325-343
- [50] Darby, R.T. ,Kaplan, A.M., Pioneering Research Laboratory, U. A. N. L. N. M. 01760., Fungal susceptibility of polyurethanes., *Appl Microbiol.*, **1968**, Jun;16(6):, 900-5.
- [51] Briassoulis, D., Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1115 - 1132
- [52] Bastioli, C., Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials, *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 59, 263 - 272
- [53] Cho, H.; Moon, H.; Kim, M.; Nam, K. & Kim, J., Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment, *Waste Management*, **2011**, 31, 475 - 480
- [54] Pagga, U.; Schäfer, A.; Müller, R.-J. & Pantke, M., Determination of the aerobic biodegradability of polymeric material in aquatic batch tests, *Chemosphere*, **2001**, 42, 319 - 331
- [55] César, M.E.F.a, M. P. I.-M. L. C. E., Particle size and concentration of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and adipate modified starch blend on mineralization in soils with differing textures, *Polymer Testing*, **2009**, 28, 680-687
- [56] Singh, R. P.; Pandey, J. K.; Rutot, D.; Degée, P. & Dubois, P., Biodegradation of poly( $\epsilon$  -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer, *Carbohydrate Research*, **2003**, 338, 1759 - 1769

- [57] di Franco, C. R.; Cyras, V. P.; Busalmen, J. P.; Ruseckaite, R. A. & Vázquez, A., Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre, *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 86, 95 - 103
- [58] Scarascia-Mugnozza, G.; Schettini, E.; Vox, G.; Malinconico, M.; Immirzi, B. & Pagliara, S., Mechanical properties decay and morphological behaviour of biodegradable films for agricultural mulching in real scale experiment, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 2801 - 2808
- [59] Tsuji, H.; Echizen, Y. & Nishimura, Y., Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly([var epsilon]-caprolactone), *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1128 - 1137
- [60] Avella, M.; Errico, M. E.; Laurienzo, P.; Martuscelli, E.; Raimo, M. & Rimedio, R., Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites, *Polymer*, **2000**, 41, 3875 - 3881
- [61] Corti, A.; Muniyasamy, S.; Vitali, M.; Imam, S. H. & Chiellini, E., Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 1106 - 1114
- [62] Abrusci, C.; Pablos, J.; Corrales, T.; López-Marín, J.; Marín, I. & Catalina, F., Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2011**, *In Press, Corrected Proof*
- [63] Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S. & Baciú, R., Oxo-biodegradable carbon backbone polymers - Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 2739 - 2747
- [64] Chiellini, E.; Corti, A. & Swift, G., Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 81, 341 - 351
- [65] Jakubowicz, I., Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE), *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 80, 39 - 43
- [66] Kawai, F.; Watanabe, M.; Shibata, M.; Yokoyama, S.; Sudate, Y. & Hayashi, S., Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi, *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 86, 105 - 114
- [67] Jakubowicz, I.; Yarahmadi, N. & Petersen, H., Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1556 - 1562
- [68] Albertsson, A.-C.; Barenstedt, C.; Karlsson, S. & Lindberg, T., Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene, *Polymer*, **1995**, 36, 3075 - 3083
- [69] Chiellini, E.; Corti, A. & D'Antone, S., Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers - biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1378 - 1383

- [70] Ojeda, T. F.; Dalmolin, E.; Forte, M. M.; Jacques, R. J.; Bento, F. M. & Camargo, F. A., Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, *94*, 965 - 970
- [71] Ojeda, T.; Freitas, A.; Birck, K.; Dalmolin, E.; Jacques, R.; Bento, F. & Camargo, F., Degradability of linear polyolefins under natural weathering, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, *In Press, Corrected Proof*, -
- [72] Koutny, M.; Sancelme, M.; Dabin, C.; Pichon, N.; Delort, A.-M. & Lemaire, J., Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, *91*, 1495 - 1503
- [73] Fontanella, S.; Bonhomme, S.; Koutny, M.; Husarova, L.; Brusson, J.-M.; Courdavault, J.-P.; Pitteri, S.; Samuel, G.; Pichon, G.; Lemaire, J. & Delort, A.-M., Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, *95*, 1011 - 1021
- [74] Muthukumar, T.; Aravinthan, A. & Mukesh, D., Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, *95*, 1988 - 1993
- [75] Roy, P.; Titus, S.; Surekha, P.; Tulsii, E.; Deshmukh, C. & Rajagopal, C., Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium, *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 1917 - 1922
- [76] Koutný, M.; Václavková, T.; Matisová-Rychlá, L. & Rychlý, J., Characterization of oxidation progress by chemiluminescence: A study of polyethylene with pro-oxidant additives, *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 1515 - 1519
- [77] Pablos, J.; Abrusci, C.; Marín, I.; López-Marín, J.; Catalina, F.; Espí, E. & Corrales, T., Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, *95*, 2057 - 2064
- [78] Koutny, M.; Lemaire, J. & Delort, A.-M., Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives, *Chemosphere*, **2006**, *64*, 1243 - 1252
- [79] O'Malley, L.P., Shaw, C.H., Collins, A.N., Microbial degradation of the biocide polyhexamethylene biguanide: Isolation and characterization of enrichment consortia and determination of degradation by measurement of stable isotope incorporation into DNA, *Journal of Applied Microbiology*, **2007**, *103*, 1158-1169
- [80] Kaehn, K., Polihexanide: A safe and highly effective biocide, *Skin Pharmacology and Physiology*, **2010**, *23*, 7-16
- [81] O'Malley, L.; Collins, A. & White, G., Biodegradability of end-groups of the biocide polyhexamethylene biguanide (PHMB) assessed using model compounds, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, Springer Berlin / Heidelberg, **2006**, *33*, 677-684
- [82] Zollner, H., Kramer, A., Youssef, P., Youssef, U., Adrian, V., Preliminary investigations on the biodegradability of selected microbicidal agents, *Hygiene + Medizin*, **1995**, *20*, 401-407

[83] Benard, A.C., Thèse : Devenir de polymères hydrosolubles dans l'environnement: Etude de modèles de boues activées. **2010**

[84] Vert M., Dos Santos I., Ponsart S., Alauzet N., Morgat J.L., Coudane J., Garreau H., Degradable polymers in a living environment: where do you end up?, *Polymer International*, **2002**, 51, 840-844.

[85] Shemilt G., Newby M., Kitson S.L., The design of radiolabeled carbon-14 polymers, *Journal of labelled compounds & radiopharmaceuticals*, ISSN 0362-4803

[86] ASTM D6692-01 Standard Test Method for Determining the Biodegradability of Radiolabeled Polymeric Plastic Materials in Seawater (Withdrawn **2010**)

[87] Chenon P., Nassr N., Badin A.L., Écotoxicité des polymères organiques de synthèse placés en fin de vie dans les sols agricoles - Partie I : Synthèse bibliographique sur l'écotoxicité des plastiques dits "biodégradables", RITMO, Juin **2011**, 115 p.

[88] Ioanna K., Demetres B., Miltiadis H., Epifaneia B., Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching film with pro-oxidants, *Polymer degradation and stability*, 96 (2011), 2237-2252

[89] Briassoulis D., Dejean C., Critical Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part I. Biodegradation in Soil, *J Polym Environ* (2010) 18:384–400

[90] Briassoulis D., Dejean C., Picuno P., Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part II: Composting, *J Polym Environ* (2010) 18:364–383

ANNEXE

Méthodes normalisées de biodégradabilité

Biodégradabilité en milieu aqueux

Référence de la méthode	OCDE 301B	NE EN 14047	NF EN ISO 14852
Domaine d'application	Substances chimiques solubles, faiblement solubles et adsorbables	Matériaux d'emballage	Polymères naturels et/ou synthétiques; copolymères; matériaux plastiques contenant des additifs (plastifiants, colorants...)
Paramètre mesuré	Dégagement de CO <sub>2</sub>	Dégagement de CO <sub>2</sub>	Dégagement de CO <sub>2</sub>
Concentration de substance / matériau d'essai	10 – 20 mg/l en CO	Référence à la norme ISO 14852	100 – 2000 mg/l en COT (2000 mg/l milieu optimisé)
Durée de l'essai	28 j		< 6 mois
Conditions environnementales	22 ± 2°C obscurité		20 – 25°C obscurité
Milieu / substrat d'essai	Milieu minéral synthétique		Milieu minéral synthétique (normal ou optimisé)
Récepteur d'essai	Récepteurs en verre 2–5 litres		Non défini
Inoculum	Boue activées, effluent secondaire, eau de surface, sol, ou mélange  10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup> cell/ml  ≤ 100 ml effluent/l  Solides en suspension ≤ 30 mg/l		Boues activées; sol ; compost ou mélange  Au moins 10 <sup>6</sup> cfu/ml  Solides en suspension entre 30 et 1000 mg/l
Dispositif	- 2 récepteurs contenant la substance d'essai et l'inoculum, - 2 récepteurs contenant uniquement l'inoculum, - 1 récepteur contenant la		- 2 récepteurs contenant le matériau d'essai et l'inoculum, - 2 récepteurs contenant uniquement l'inoculum, - 2 récepteurs contenant

	<p>substance de référence et l'inoculum. Et de préférence</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 récipient contenant la substance d'essai et l'agent stérilisant,</li> <li>- 1 récipient contenant la substance d'essai, la substance de référence et l'inoculum.</li> </ul>		<p>le matériau de référence et l'inoculum. Et de préférence</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 récipient contenant le matériau d'essai et l'agent stérilisant,</li> <li>- 1 récipient contenant un polymère non biodégradable (e.g. polyéthylène) et l'inoculum</li> <li>- 1 récipient contenant le matériau d'essai, le matériau de référence et l'inoculum.</li> </ul>
<b>Substance/matériau de référence</b>	Aniline, Sodium acetate, Sodium benzoate		Aniline; poudre de cellulose microcristalline ; filtres de cellulose; poly-β-hydroxybutyrate

#### Biodégradabilité en milieu aqueux

Référence de la méthode	OCDE 301F	NE EN 14048	NF EN ISO 14851
<b>Domaine d'application</b>	Substances chimiques solubles, faiblement solubles, adsorbables et partiellement volatiles	Matériaux d'emballage	Polymères naturels et/ou synthétiques; copolymères; matériaux plastiques contenant des additifs (plastifiants, colorants...)
<b>Paramètre mesuré</b>	Consommation O <sub>2</sub>	Référence à la norme ISO 14851	Consommation O <sub>2</sub>
<b>Concentration de substance/matériau d'essai</b>	100 mg/l de substance (soit DThO comprise entre 50 et 100 mg/l)		Au minimum 100 mg/l de matériau (170 mg/l DThO ou 60 mg :l COT) max 2000 mg/l en COT (milieu optimisé)
<b>Durée de l'essai</b>	28 j		< 6 mois
<b>Conditions environnementales</b>	22 ± 2°C obscurité		20 – 25°C obscurité
<b>Milieu / substrat d'essai</b>	Milieu minéral synthétique		Milieu minéral synthétique (normal ou optimisé)
<b>Récipient d'essai</b>	Non défini		Non défini

<b>Inoculum</b>	Boue activées, effluent secondaire, eau de surface, sol, ou mélange  $10^4 - 10^5$ cell/ml  $\leq 100$ ml effluent/l  Solides en suspension $\leq 30$ mg/l		Boues activées; sol ; compost ou mélange  Au moins $10^6$ cfu/ml  Solides en suspension entre 30 et 1000 mg/l
<b>Dispositif</b>	- 2 récipients contenant la substance d'essai et l'inoculum, - 2 récipients contenant uniquement l'inoculum, - 1 récipient contenant la substance de référence et l'inoculum. Et de préférence - 1 récipient contenant la substance d'essai et l'agent stérilisant, 1 récipient contenant la substance d'essai, l'inoculum et l'agent stérilisant, - 1 récipient contient la substance d'essai, la substance de référence et l'inoculum.		- 2 récipients contenant le matériau d'essai et l'inoculum, - 2 récipients contenant uniquement l'inoculum, - 2 récipients contenant le matériau de référence et l'inoculum. Et de préférence - 1 récipient contenant le matériau d'essai et l'agent stérilisant, - 1 récipient contenant un polymère non biodégradable (e.g. polyéthylène) et l'inoculum - 1 récipient contient le matériau d'essai, le matériau de référence et l'inoculum.
<b>Substance/matériau de référence</b>	Aniline; acétate de sodium; benzoate de sodium		Aniline; poudre de cellulose microcristalline; filtres de cellulose; poly- $\beta$ -hydroxybutyrate

### Biodégradabilité dans le sol

<b>Référence de la méthode</b>	OCDE 307		prNF EN ISO 17556
<b>Domaine d'application</b>	Substances chimiques solubles, non solubles, non volatiles et légèrement volatiles		Polymères naturels et/ou synthétiques; copolymères; matériaux plastiques contenant des additifs (plastifiants, colorants...)
<b>Paramètre mesuré</b>	Disparition de la substance (dosage) ;  Dégagement du CO <sub>2</sub> dégagé (produits		Consommation O <sub>2</sub> ou dégagement de CO <sub>2</sub>

	radiomarqués)		
<b>Concentration de substance/matériau d'essai</b>	Non précisée		Consommation O <sub>2</sub> : 100 – 300 mg (généralement 200 mg)  Dégagement CO <sub>2</sub> : jusqu'à 2500 mg
<b>Durée de l'essai</b>	N'excède généralement pas 120 jours		N'excède généralement pas 6 mois ; prolongation possible jusqu'à 2 ans
<b>Conditions environnementales</b>	Températures représentatives de l'utilisation et/ou rejet (20 ± 2°C pour les régions tempérées ; 10 ± 2°C hiver ou pays nordique) ;  Humidité du sol : pF 2,0 – 2,5  Obscurité  Aérobiose maintenue au cours de l'essai		20 – 28°C (à ±2°C) ; de préférence 25°C  Humidité du sol : 40 – 60% de CRE
<b>Milieu / substrat d'essai</b>	Sol naturel tamisé à 2 mm  Sol de type : limon sableux, limon fin, limon ou sable limoneux  pH : 5,5 – 8,0  Carbone organique : 0,5 – 2,5 %.  50 – 200 g de sol		Sol naturel tamisé à 5 mm et de préférence à 2 mm  Sol « normalisé » : sable 70%, argile kaolinique 10%, sol naturel 16%, compost mature (1 an) 4% + milieu minéral  100 – 300 g de sol (généralement 200 g)
<b>Réceptif d'essai</b>	Flacons de volume non défini, pouvant contenir 50 à 200 g de sol		Respiromètre Flacons en verre de volume non défini
<b>Inoculum</b>	Sol		Sol ; sol + compost
<b>Dispositif</b>	1 sol utilisé pour la voie de transformation ; 3 sols supplémentaires pour étudier la vitesse de transformation		- 3 récipients contenant le matériau d'essai et le sol, - 3 récipients contenant uniquement le sol, - 3 récipients contenant le matériau de référence

	<p>Pas de dispositif précis 2 flacons par temps de prélèvement</p> <p>1 prélèvement par semaine le premier mois puis 2 par mois les mois suivants</p>		<p>et le sol. Et s'il y a lieu</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 récipient contenant uniquement le matériau d'essai,</li> <li>- 1 récipient contenant le matériau d'essai, le matériau de référence et le sol,</li> <li>- 1 récipient contenant un polymère non biodégradable (e.g. polyéthylène) et le sol.</li> </ul>
<b>Substance/matériau de référence</b>	Pas de précision		Poudre de cellulose microcristalline; filtres de cellulose; poly-β-hydroxybutyrate

**Biodégradabilité en conditions contrôlées de compostage**

Référence de la méthode	NE EN 14046	NF EN ISO 14855-1	NF EN ISO 14855-2
<b>Domaine d'application</b>	Matériaux d'emballage	Polymères naturels et/ou synthétiques; copolymères; matériaux plastiques contenant des additifs (plastifiants, colorants...)	Polymères naturels et/ou synthétiques; copolymères; matériaux plastiques contenant des additifs (plastifiants, colorants...)
<b>Paramètre mesuré</b>	Dégagement de CO <sub>2</sub>  Perte de poids et désintégration en fin d'essai	Dégagement de CO <sub>2</sub>  Désintégration en fin d'essai	Dégagement de CO <sub>2</sub> (par mesure gravimétrique de l'absorbant)
<b>Concentration de substance/matériau d'essai</b>	100 g équivalent sec	100 g équivalent sec  50 g dans le cas de la vermiculite	10 g équivalent sec
<b>Durée de l'essai</b>	45 j ; prolongation possible	< 6 mois	45 j ; prolongation possible jusqu'à 6 mois
<b>Conditions environnementales</b>	58 ± 2°C obscurité ou lumière diffuse  Flux d'air saturé en eau  Humidité du mélange d'essai : 50 %.(teneur en eau)	58 ± 2°C obscurité ou lumière diffuse  Flux d'air saturé en eau  Humidité du mélange d'essai : 50 %.(teneur en eau)	58 ± 2°C  Flux d'air saturé en eau  Humidité du mélange d'essai : environ 90 % de CRE

<b>Milieu / substrat d'essai</b>	Mélange compost mature/eau déminéralisé 1/5 : 600g équivalent sec	Mélange compost mature/eau déminéralisé 1/5 : 600g équivalent sec Vermiculite activée avec un extrait de compost : 200 g équivalent sec	Mélange compost mature/eau déminéralisé 1/5 : 60 g équivalent sec ajouté à 320 g de sable marin  Possibilité d'utiliser la vermiculite (Cf NF EN ISO 14855-1)
<b>Réceptif d'essai</b>	Minimum 2 litres;	Minimum 2 litres; généralement 3 litres	Environ 0,5 litre
<b>Inoculum</b>	Compost d'installation de compostage de la fraction organique des déchets municipaux solides (2 – 4 mois)	Compost d'installation de compostage de la fraction organique des déchets municipaux solides (2 – 4 mois)	Compost d'installation de compostage aérobie
<b>Dispositif</b>	- X récipients contenant le matériau d'essai et l'inoculum de compost, - X récipients contenant le matériau de référence et l'inoculum, - X récipients uniquement contenant uniquement l'inoculum	- 3 récipients contenant le matériau d'essai et l'inoculum de compost, - 3 récipients contenant le matériau de référence et l'inoculum, - 3 récipients uniquement contenant uniquement l'inoculum	- 2 récipients contenant le matériau d'essai et l'inoculum de compost, - 2 récipients contenant le matériau de référence et l'inoculum, - 2 récipients uniquement contenant uniquement l'inoculum
<b>Substance/matériau de référence</b>	Cellulose de qualité CCM (granulométrie < 20 µm)	Cellulose de qualité CCM (granulométrie < 20 µm)	Cellulose de qualité CCM (granulométrie < 20 µm)