



19^e journée d'information du Cedre
*Les pollutions accidentelles par produits
chimiques*

Le point en matière de Recherche sur les Substances Chimiques

Stephane.le.floch@cedre.fr

715, rue Alain Colas - CS 41836 - 29218 BREST CEDEX 2 -
FRANCE

Tél. : +33 2 98 33 10 10 - Fax : +33 2 98 44 91 38

<http://www.cedre.fr>

contact@cedre.fr

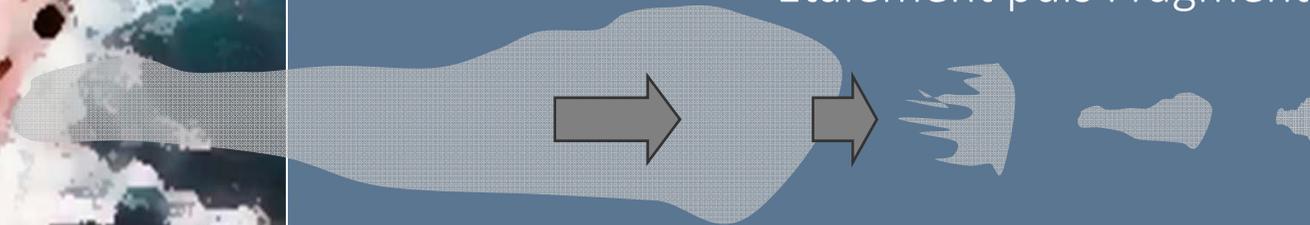
Intérêts de la recherche

Le produit chimique dans la sphère marine :

- ✓ Quel comportement (réactivité, **transfert**)
- ✓ Quelle toxicité

Exemples des produits flottants

Etalement puis Fragmentation



Source : *Marine Nationale*

ALLEGRA (1997)



Nature du polluant : Huile de palmiste

Quantité transportée : 15 000 tonnes

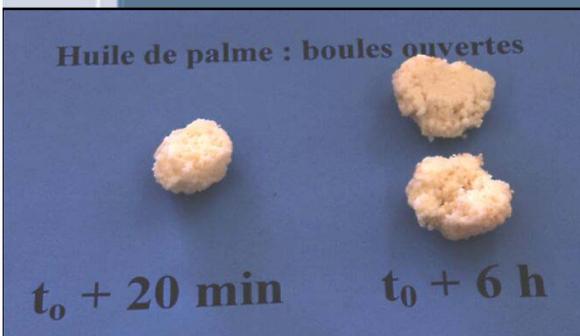
Quantité déversée : 900 tonnes d'huile de palmiste

Quantité ramassée : 30 tonnes (manuellement, chalutage)

- Impact sur l'écosystème (oiseaux, benthos...)
- Diversité des huiles végétales = Fp, F, FD et FE...
- Est-ce qu'une intervention est envisageable (confinement et récupération, chalutage, dispersant...)



Variété de produits flottants persistants (viscosité, tension de surface...) et existence de produits pouvant se solidifier



Accident de Brindisi (2002)
DMI (ou Diphenyl methane diisocyanate)



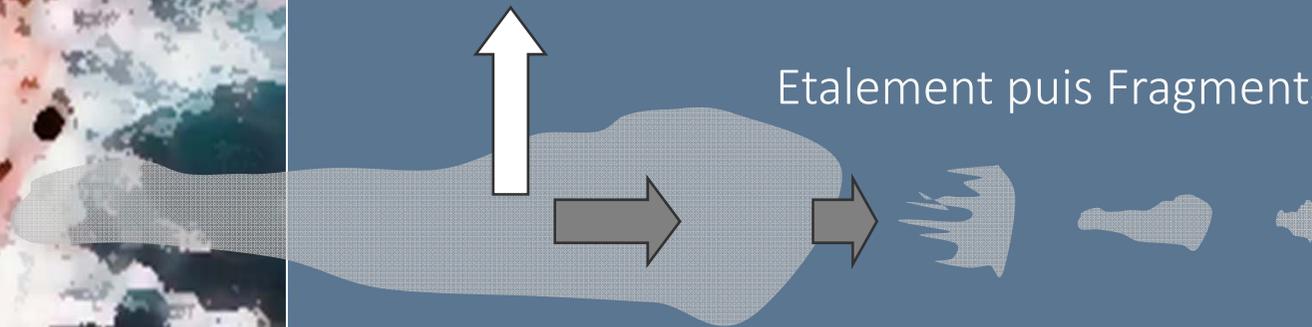
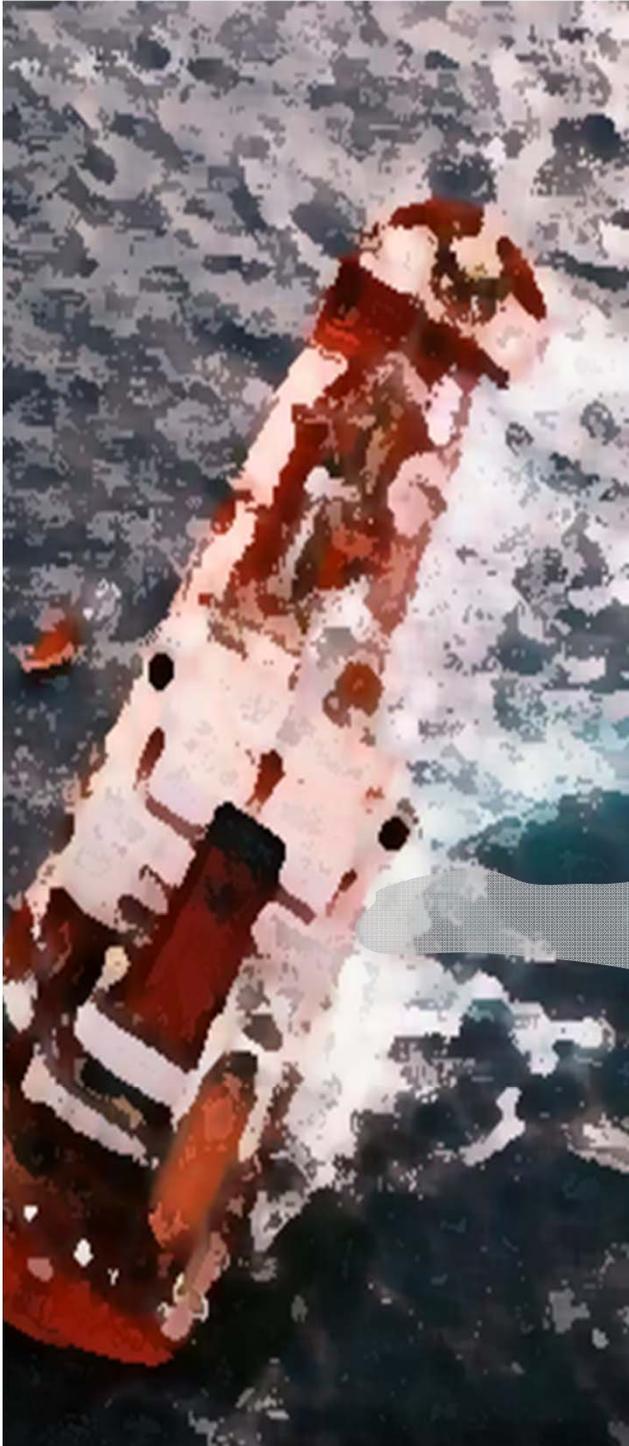
Intérêts de la recherche

Le produit chimique dans la sphère marine :

- ✓ Quel comportement (réactivité, transfert)
- ✓ Quelle toxicité

Evaporation

Etalement puis Fragmentation





BOW EAGLE (2002)



Source: *Marine Nationale*

Une cuve contenant du cyclohexane est percée, le produit est libéré progressivement en mer.

Quel devenir, quels risques associés?

Densité = 0.8 \Rightarrow Solubilité = 55 mg/L \Rightarrow Pression de vapeur = 12.7 kPa \Rightarrow Densité de vapeur / à l'air
 $< 0.1 \%$ à 20°C ; > 3 kPa 2.9

Risque associé à un nuage toxique (cyclohexane est neurotoxique)

La PM décide de le stopper au mouillage à 5 N de l'entrée du port de Dunkerque en attendant la fin des processus d'évaporation puis direction Rotterdam.

Comment se forme un nuage gazeux à partir d'une nappe et quel est son devenir, influence des conditions météorologiques ?

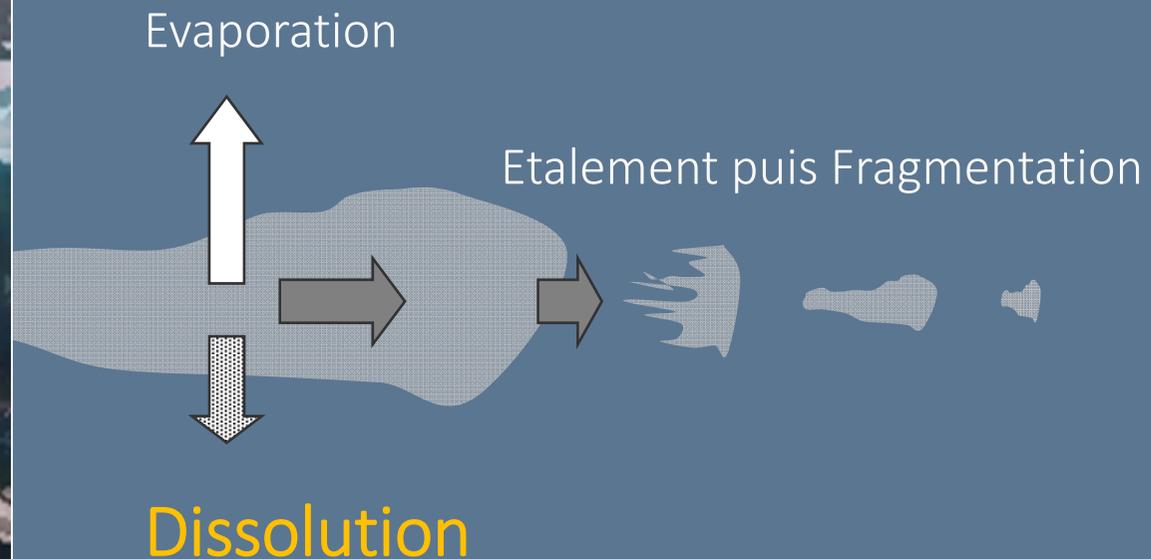




Intérêts de la recherche

Le produit chimique dans la sphère marine :

- ✓ Quel comportement (réactivité, transfert)
- ✓ Quelle toxicité



ECE (2006)

10 000 tonnes d'acide phosphorique qui, selon la FDS, est totalement hydrosoluble

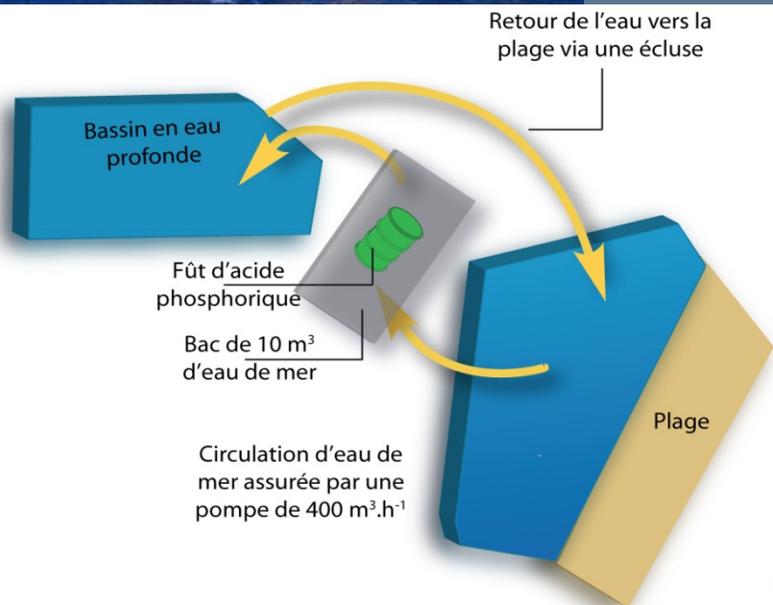


Source : Marine Nationale



Solubilité non immédiate, nécessité d'injecter de l'eau dans le fond du fût

Question de la cinétique de solubilisation des produits de densité différente de celle de l'eau de mer



© Cedre

Méthanol qui, en subsurface, s'évapore pour former un nuage toxique

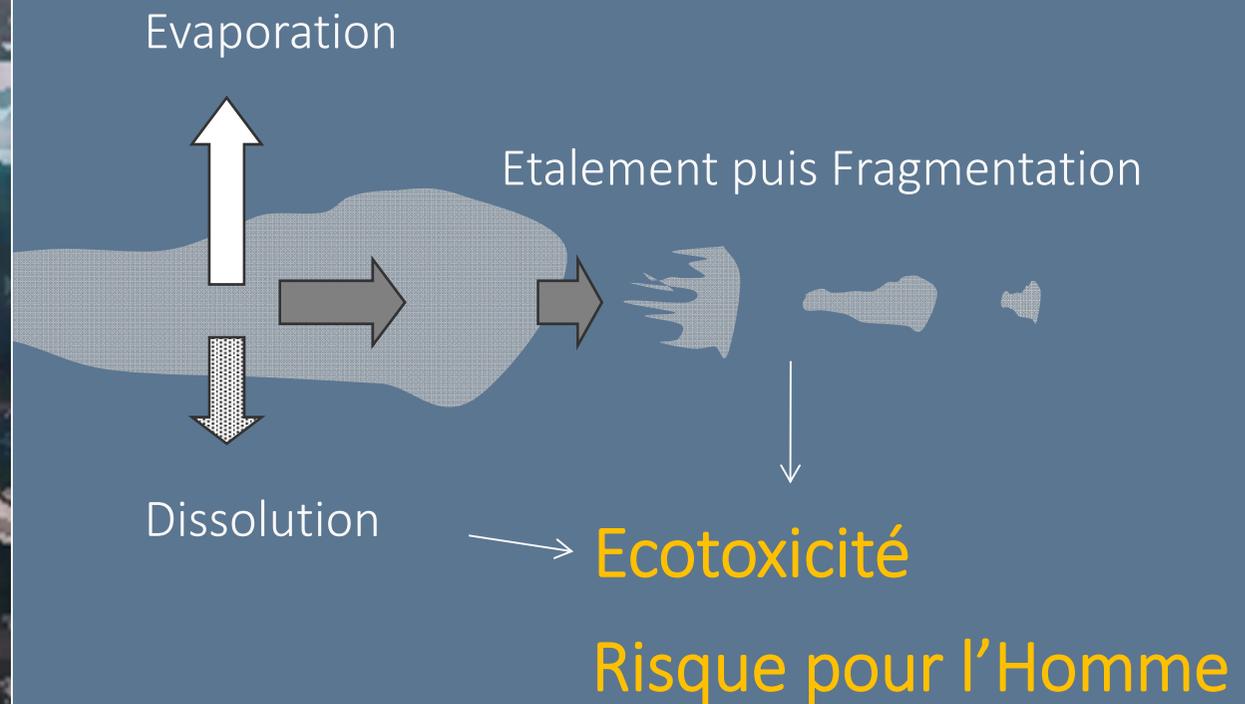




Intérêts de la recherche

Le produit chimique dans la sphère marine :

- ✓ Quel comportement (réactivité, transfert)
- ✓ Quelle toxicité



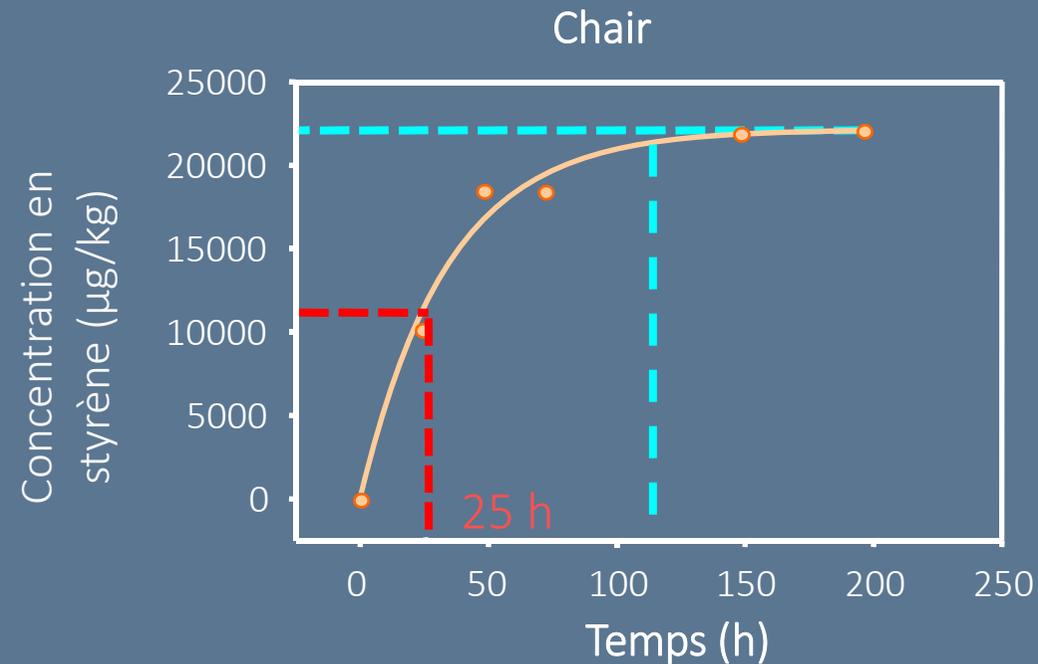


Source : Marine Nationale



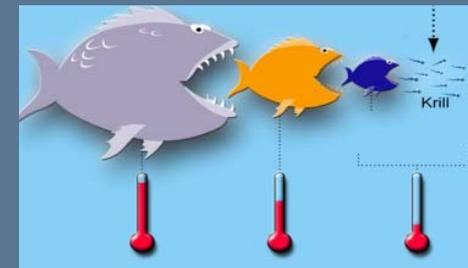
IEVOLI SUN (2000)

Produits et quantités transportées
Styrène (3998 t), MEC (1027 t), IPA (996 t)



Deux questions

- Devenir du produit dans la colonne d'eau
- Sécurité alimentaire



Axes de recherche

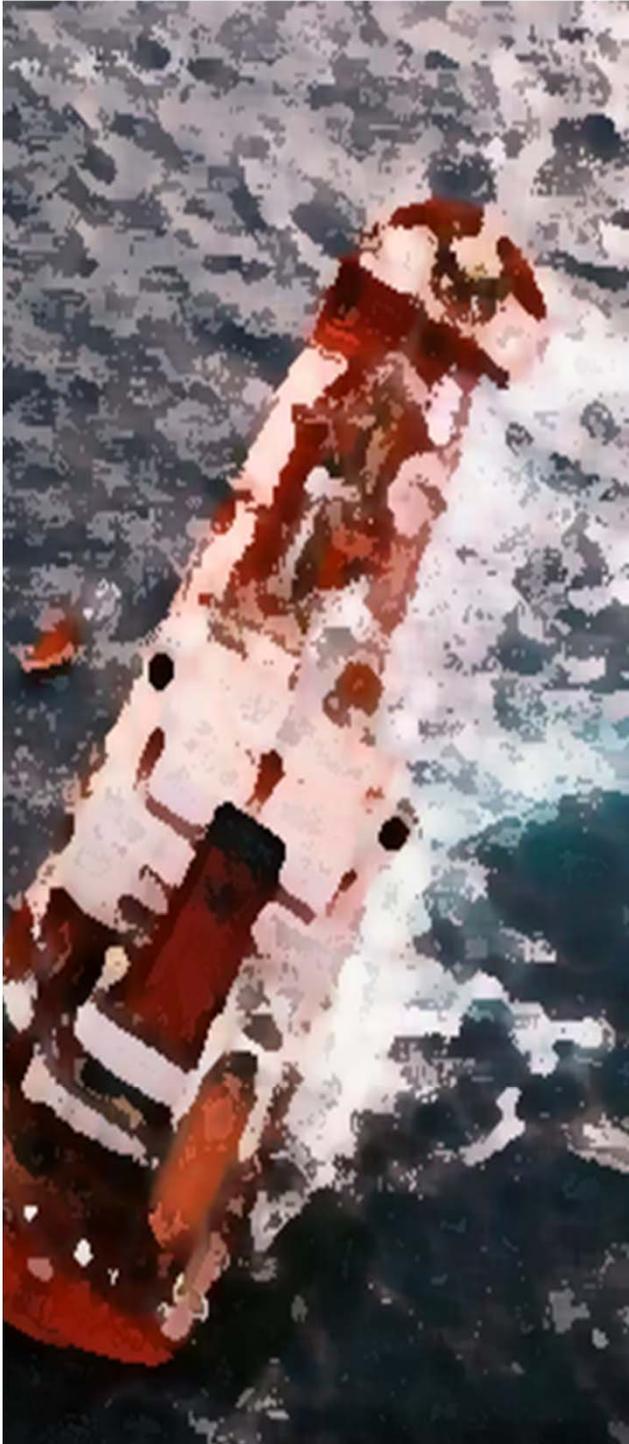
Comportement des produits chimiques

- ✓ Nappe flottante
- ✓ Libération à partir d'une épave coulée



Impact sur l'environnement, Ecotoxicité

- ✓ Aiguë
- ✓ Effets subléthaux



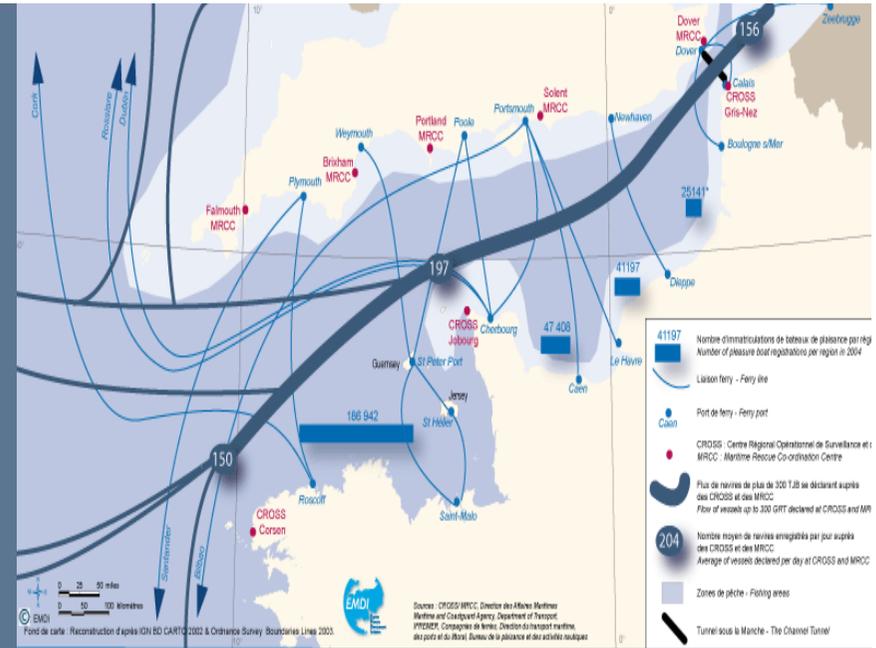


www.cedre.fr
contact@cedre.fr

Identification d'un besoin en amont

Sur quels produits faut-il travailler ?

- Le trafic (Hasrep, Clara...)
- L'accidentologie (White paper (Interspill), veille technologique)
- La dangerosité (Arcopol)
- Produits transportés en vrac, liquides et flottants
 - Gesamp (1404 substances)
 - MIDSIS-TROCS/Rempec (672 substances)
 - MAIA
- **Rapports de l'OMI** → top 10 des substances déversées





Devenir d'un produit à partir d'une nappe en surface

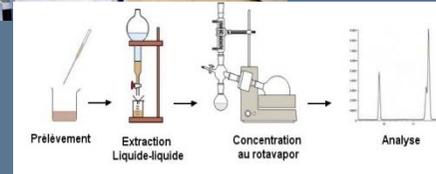
Persistence de la nappe, Evaporation, Solubilisation, Influence de la météo



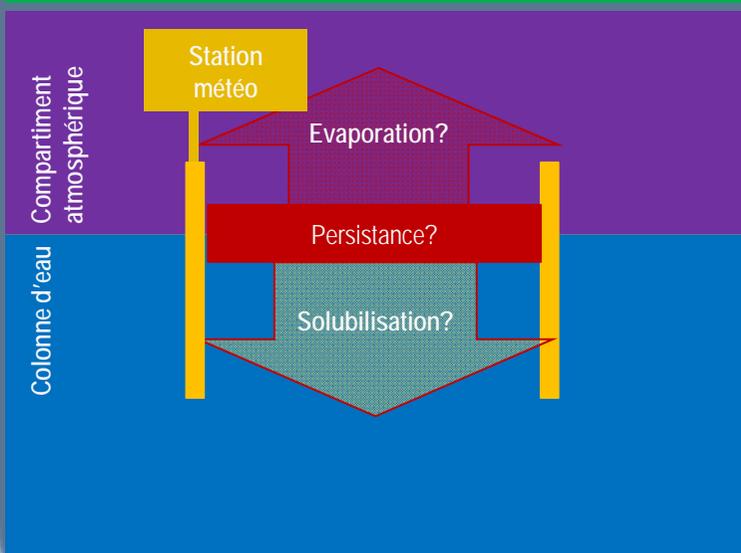
Partie terrain → suivit sur 5 jours



Partie analyse laboratoire



Dispositif Cellules Flottantes



Dispositif de mesures in situ

PID
En continu

OBSERVATIONS

SF-UV

Si détection possible

Echantillons

Analyse de laboratoire

Persistence

- Méthode d'étalonnage
- Analyse GC/MS-FID

Caractérisation

- Teneur en eau
- Viscosité
- Densité
- Tension interfaciale

Solubilisation

- Prélèvements à 0,5m, 1m et 2m de profondeur
- Extraction des échantillons (technique SBSE, technique liquide-liquide...)
- analyse GC/MS-FID, GC/MS ou HPLC

Produit	Surface				Eau	Air
	GC-FID	Densité	Teneur en eau	Viscosité		
Octanol	16	12	9	17	270	continu
Octane	6	6	6	6	243	continu
Pentanone	16	12	12	6	297	continu

VME = valeur moyenne d'exposition (sur 8h)
 LIE = limite inférieure d'explosivité

Produit	N°CAS	Classification SEBC	Conditions météo	Persistance	Observations	Opérations d'intervention
Octane	111-65-9	FE Caractéristiques physico-chimiques: Densité : 0.702 (20°C) Pression de vapeur :	-Vent moyen : 5- 7m.s ⁻¹ - Vent max : 12m.s ⁻¹ -Radiation maximale : 150mW/cm ² - Mer peu agitée. -Température _{eau} : 12°C -Température _{air} :9-12°C	1h-1h20 (pour 16L sur 9m ³)	- Pas d'émulsification ou de solidification - Evaporation forte (moy :50-90ppm ; max:400ppm) ; → Limite VME atteinte → Limite d'explosivité non atteinte - Solubilisation faible : Non détectée	→ Nappe nocive incolore qui s'évapore rapidement si le vent est suffisant (5-7m.s ⁻¹). → Le nuage de gaz au-dessus de la nappe est toxique et inflammable → La durée de demi-vie de la nappe étant de l'ordre de 30 minutes

Produit	N°CAS	Classification SEBC	Conditions météo	Persistance	Observations	Opérations d'intervention
Pentanone	96-22-0	FED Caractéristiques physico-chimiques: Densité : 0.806 (20°C)	- Vent moy. :3-5m.s ⁻¹ . -Vent max : 10m.s ⁻¹ -Radiation maximale : 150mW/cm ² -Mer peu agitée. -Température _{eau} :12°C -Température _{air} : 13-17°C.	50min-1h30 (pour 16L sur 9m ³)	- Pas d'émulsification ou de solidification - Evaporation faible (moy : 25ppm-135ppm ; max :700ppm) ; → Limite VME atteinte → Limite d'explosivité non atteinte	→ Nappe nocive incolore qui s'évapore et de dissout rapidement si le vent est suffisant (5-7m.s ⁻¹). → Le nuage de gaz au-dessus de la nappe est toxique et inflammable

Produit	N°CAS	Classification SEBC	Conditions météo	Persistance	Observations	Opérations d'intervention
Octanol	111-87-5	Fp Caractéristiques physico-chimiques: Densité : 0.827(20°C) Pression de vapeur : 3.2Pa (20°C) Solubilité : 530mg/L (15°C) Viscosité : 12cps mPa.s (13 °C)	- Vent moyen : 5- 7m.s ⁻¹ - Vent max : 17m.s ⁻¹ -Radiation maximale : 150mW/cm ² - Mer peu agitée - Température _{eau} : 12°C - Température _{air} :9-12°C	45h-50h (pour 16L sur 9m ³)	- Pas d'émulsification ou de solidification - Malgré sa classification SEBC Fp, l'octanol a disparu en 45h-50h - Evaporation faible (moy : 10ppm ; max : 25ppm) ; → Limite VME non atteinte → Limite d'explosivité non atteinte - Solubilisation faible (moy : <2mg.L ⁻¹ ; max :5.5mg.L ⁻¹) → limites de toxicités connues non atteintes. - CE50 poisson 13mg.L ⁻¹ - CE50 algue 14mg.L ⁻¹	→ Nappe nocive incolore et odorante qui dérive à la surface poussée par le vent (moins de 5m.s ⁻¹). → Si des opérations de récupération sont envisagées (fonction des quantités déversées, des conditions météorologiques, de la situation géographique) il est possible de confiner et d'utiliser des absorbants inertes. Tenant compte de la faible viscosité de la nappe, des moyens de pompage peuvent être utilisés, mais nécessité de veiller à ce que les limites d'explosivité ne soient pas atteintes.  Nappe d'octanol = Nuage de gaz toxique (VME : 30ppm) et inflammable (LIE : 11000ppm ; LSE :80000)

ATTENTION : dans les conditions météo océaniques du moment

Libération à partir d'une épave coulée



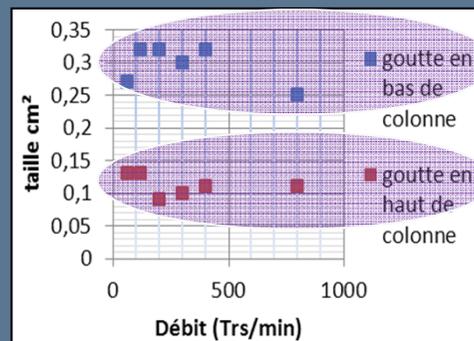
Objectifs des essais

- Etude de la remontée de produits chimiques dans la colonne d'eau
- Risque de formation d'une nappe en surface

→ Vitesse de remontée des gouttes

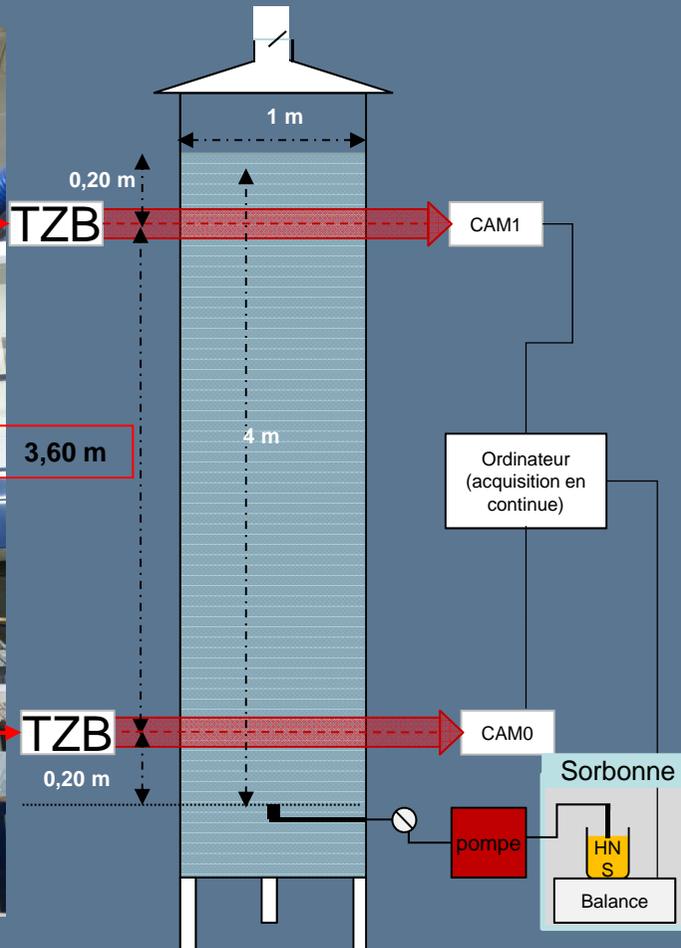
→ Vitesse de solubilisation

→ Granulométrie



Perte de volume lors de la remontée

Libération à partir d'une épave coulée



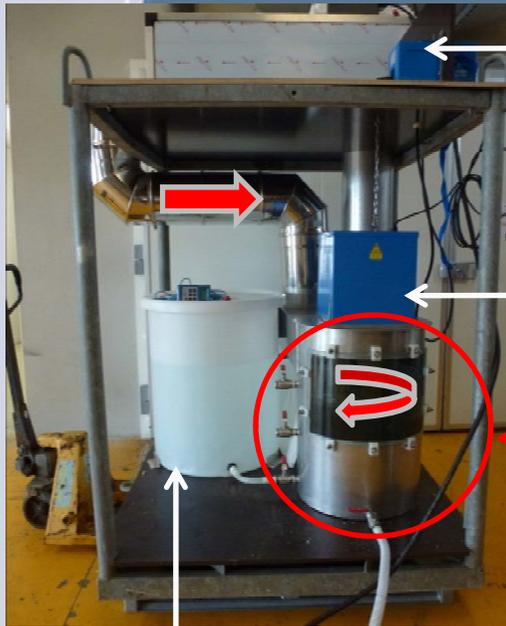
→ 2 caméras à haute fréquence d'acquisition positionnées à 3,60m de distance verticale.

→ Validation de la technique utilisée: l'ombroscopie

→ Automatisation de l'analyse des images (Logiciel Ni vision assistant)

Perspectives

Caractériser le devenir dans sa globalité (simultanéité des processus) en contrôlant les paramètres environnementaux



Générateur de vent
(0 à 5 m.s⁻¹
ou
0 à 10 m.s⁻¹)

Lampe simulant le
rayonnement
solaire

Cuve d'essai

Réserve d'eau à température contrôlée
(5 à 10°C)



Suivi de l'évaporation

Suivi de la dissolution

AFIN d'obtenir des données qui vont alimenter des bases de données (MAIA) ou des modèles de prévision



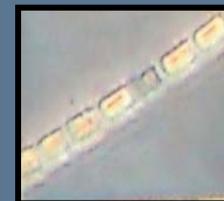
Impact sur l'environnement

Dans un contexte accidentel, la recherche est très « pragmatique », i.e. *levoli Sun*

Hors crise, l'écotoxicité est souvent étudiée dans un cadre réglementaire, i.e. selon OSPAR (CL50)



Algues marines *Skeletonema costatum*
72h d'exposition



Copépodes *Acartia tonsa*
48 h d'exposition



Amphipodes *Corophium Volutator*
10 jours d'exposition, Bioessai sur sédiment



Poissons *Scophtalmus maximus*
96 h d'exposition



Impact sur l'environnement

La recherche sur les effets subléthaux se fait via des programmes menés en partenariat avec le monde universitaire et financés par l'EU, l'ANR ou l'industrie.



Le Cedre est habilité à travailler sur le vivant (numéro d'agrément)
Personnel habilité à expérimenter
Soumission des projets au Comité d'éthique



Combinaison des projets sur le comportement et sur la toxicité des substances

EXPOSURE EVENTS

OBSERVATIONS PARAMETERS

Exposure	<i>Body Burden</i>
General stress	<i>NRRT (180 min)</i>
Immune	<i>Phagocytosis rate</i> <i>Phagocytosis intensity</i> <i>Cell count</i> <i>ROS production capacity</i> <i>ROS activation capacity</i> <i>Phenoloxidase</i> <i>cell viability</i>
Histology	<i>digestive gland</i> <i>Neutral Lipid</i> <i>Epithelial cell height</i> <i>Eosin bodies</i> <i>gonad</i> <i>Development stage</i> <i>ADG</i> <i>Atresia</i> <i>Apoptosis/Necrosis</i> <i>Parasite *</i> <i>gill</i> <i>Brown cells</i> <i>kidney</i> <i>Lipofuscin</i>
General condition	<i>CI</i>

* *Steinhausia mytilorum*

EtB			Cumene		
days			days		
3	9	22	2	8	21
Red	Blue	Blue	Light Blue	Orange	Orange
Blue	Blue	Blue	Light Blue	Light Blue	Light Blue
Red	Blue	Blue	Light Blue	Light Blue	Light Blue
Red	Blue	Blue	Orange	Light Blue	Light Blue
Red	Blue	Blue	Light Blue	Light Blue	Light Blue
Red	Red	Red	Light Blue	Orange	Light Blue
Blue	Blue	Blue	Orange	Light Blue	Light Blue
-	Blue	-	-	Light Blue	-
-	Red	-	-	Light Blue	-
-	Blue	-	-	Light Blue	-
-	Blue	-	-	Light Blue	-
-	Blue	-	-	Orange	-
-	Blue	-	-	Light Blue	-
-	Blue	-	-	Orange	-
-	Blue	-	-	Light Blue	-
-	Blue	-	-	Light Blue	-
-	-	Blue	-	-	Light Blue

■ significant difference to control ■
■ no difference to control ■
■ no data/not measured ■

Conclusion

- La recherche vise à
 - Caractériser le devenir des produits dans l'environnement de façon aussi réaliste que possible
 - Leur impact potentiel

=> Avec pour objectif final l'**intervention**

- Projets multi partenaires (universités, industriels...)
- Différentes sources de financement (ANR, EU, DEB, MN, Total, Arkema...)
- Nécessité d'un **laboratoire** doté d'équipements analytiques performants (GC-FID, GC-MS, GC-MS-MS, HPLC...) et de **possibilités d'essais in situ**



www.cedre.fr
contact@cedre.fr



MERCI

