



Etudes et Expérimentations visant à caractériser

le **comportement** et l'**impact**
de substances dangereuses

Journée technique 2013

Sophie Van Ganse, Andréa Leroy, Matthieu Dussauze et Stéphane Le Floch

Apports de la Recherche

En temps de crise, elle répond aux besoins des opérationnels en charge de l'intervention.



Evaporation

Toxique?



Dissolution
Sédimentation



Hors temps de crise, elle prépare à l'intervention.

Où, Impacts et Risques associés



En première approche , apports de la littérature avec notamment

- FDS, propriétés physico-chimiques et Ecotoxicité
- SEBC code, Devenir à court terme
- Classification GESAMP, combine effet et devenir
- Littératures scientifiques

MAIS, le devenir est déduit à partir de propriétés physicochimiques produites au laboratoire, sans considérer

- L'effet des paramètres environnementaux (salinité, température, agitation de surface...)
- Les cinétiques des processus (évaporation, dissolution)
- Les interactions entre processus

Et, l'impact est bien souvent déduit de données « eaux intérieures »

Recherche d'une réalité de terrain

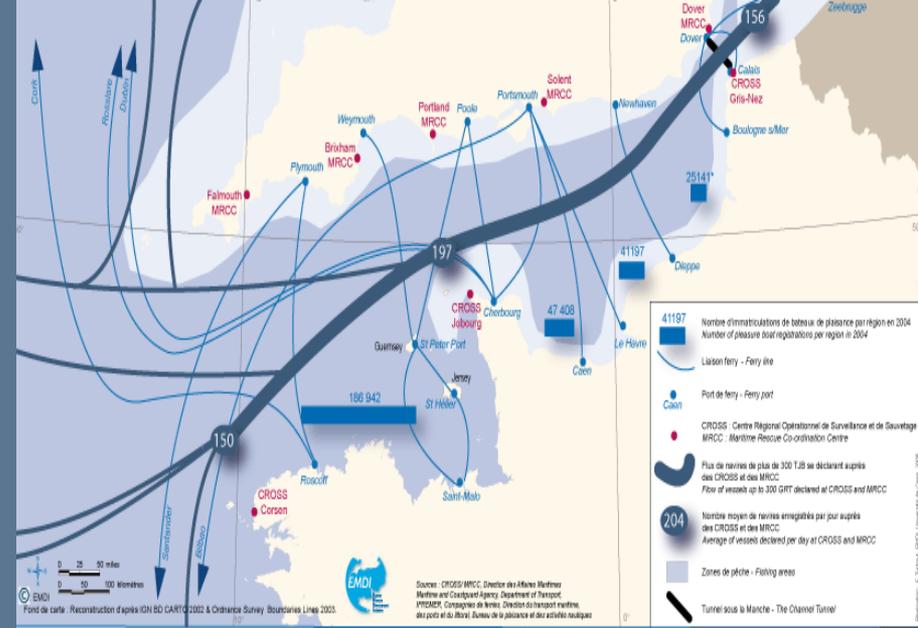
Les études impliquent l'identification

- des substances présentant un risque de déversement accidentel
- d'un scénario d'accident



www.cedre.fr
contact@cedre.fr

Les substances dangereuses



- Le trafic (Hasrep, 2006...)
- L'accidentologie (Base de données « accidents », rapports techniques de l'OMI...)
- Produits transportés en vrac, liquides et, de préférence, flottants
- Les caractéristiques physico-chimiques des produits

Nécessité de croiser les données

Rapports techniques de l'OMI, Mai 2011

information sharing. Notwithstanding this increase, such accidents are more efficiently managed than in the past, with 50 per cent of accidents occurring today resulting in a spill, compared to practically twice as many in the past. This can partly be explained by the decrease in average ship age, as well as an improvement in spill prevention procedures.

3 The main causes of HNS accidents were shown to be adverse weather conditions (17%) and structural damage (16%), followed by collisions (14%) and groundings (14%). Often, the latter two categories of navigational errors are the result of not adhering to established shipping routes or a lack of communication. In fifth place, we find explosion and fire (11%), and finally errors during loading and unloading operations (6%).

4 The top ten most spilled substances were calculated by weighing the frequency by the quantity spilled, resulting in the following ranking:

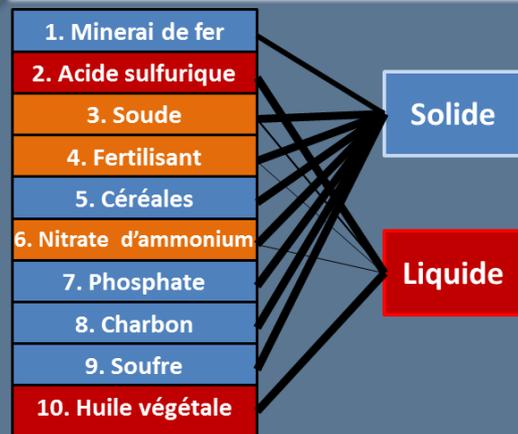
- | | |
|------------------|--------------------|
| 1 iron ore | 6 ammonium nitrate |
| 2 sulphuric acid | 7 phosphate |
| 3 caustic soda | 8 coal |
| 4 fertilisers | 9 sulphur |
| 5 cereals | 10 vegetable oils |

5 The statistics showed that 51% of accidents involved bulk substances (solids and liquids), and 47% involved packaged substances (containers, drum, etc.), while the remaining 2% was unknown. In addition to the threat of an HNS spill in the event of an incident, the release of the ship's bunker fuel must also be considered. In this case, two distinct response strategies will be implemented.

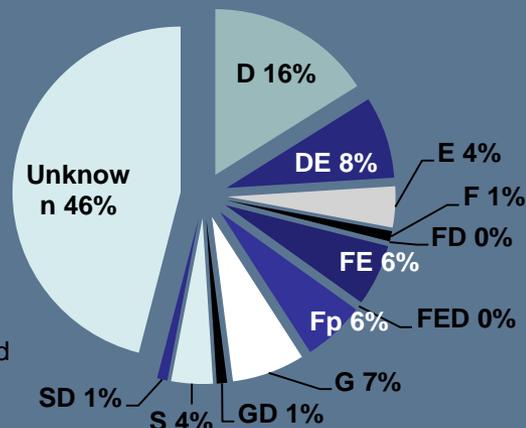
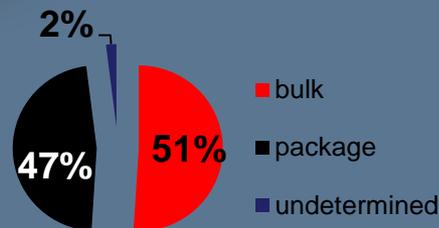
6 Response to chemical spills long remained rudimentary, or even non-existent.

Le top 10

des substances déversées sur 315 accidents entre 1917-2009 classés en fonction des fréquences et volumes déversés



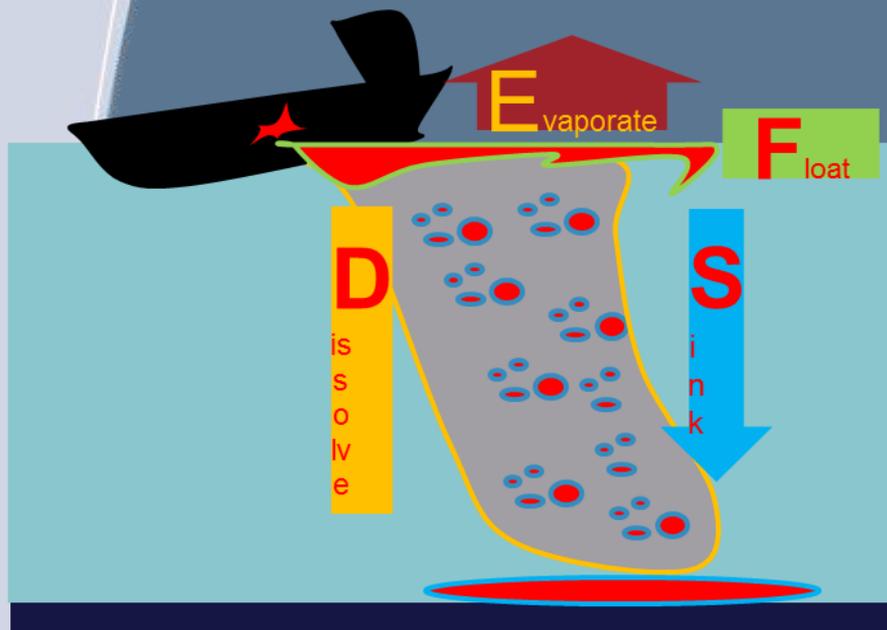
51% des accidents HNS, concernent des produits en vrac



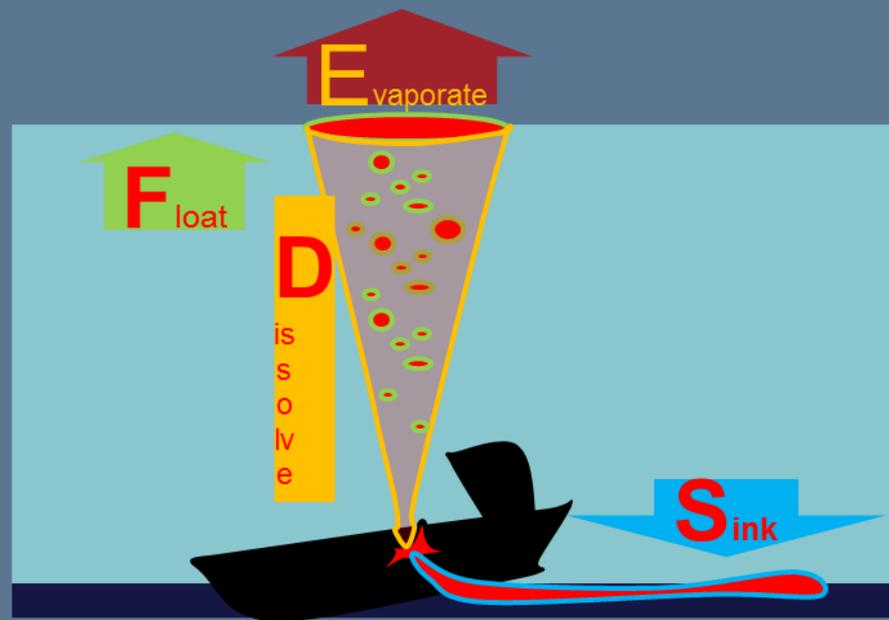
Les 2 principaux scénarios étudiés



Cas d'un déversement à la surface

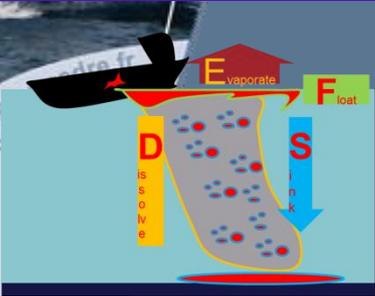


Cas d'un relargage à partir d'une épave coulée



Comportements des produits chimiques

Devenir d'une nappe à la surface

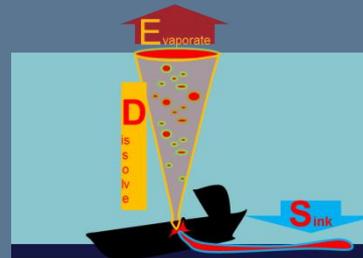


- Evaluation de la réactivité en termes de changement d'état
- Evaluation du temps de persistance à la surface
- Dissolution et conséquences
- Evaporation et risques associés → nuage toxique ou explosif?

Campagne d'essais en cellules flottantes



Devenir d'un produit au fond de l'eau



- Evaluation du taux de dissolution, y aura-t-il une nappe à la surface?
- Evaluation de la vitesse de remontée
- Modélisation du comportement dans la colonne d'eau :
 - Fonction du flux de produit
 - Fonction de la distribution de taille des gouttes

Campagne d'essais dans la Colonne d'expérimentations

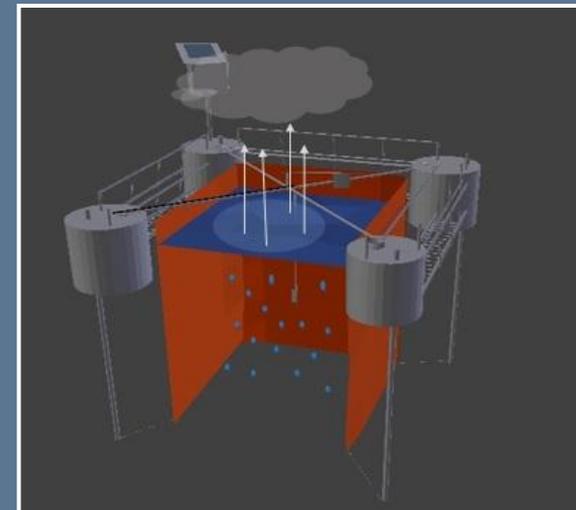
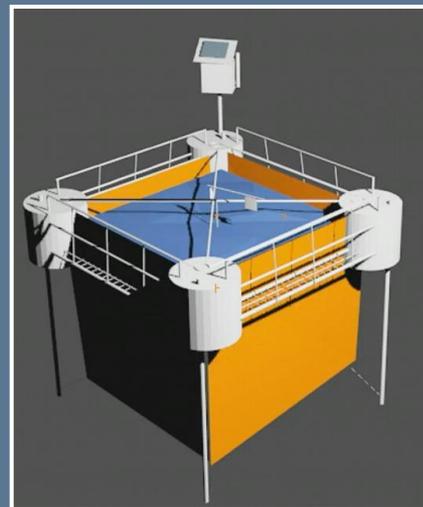
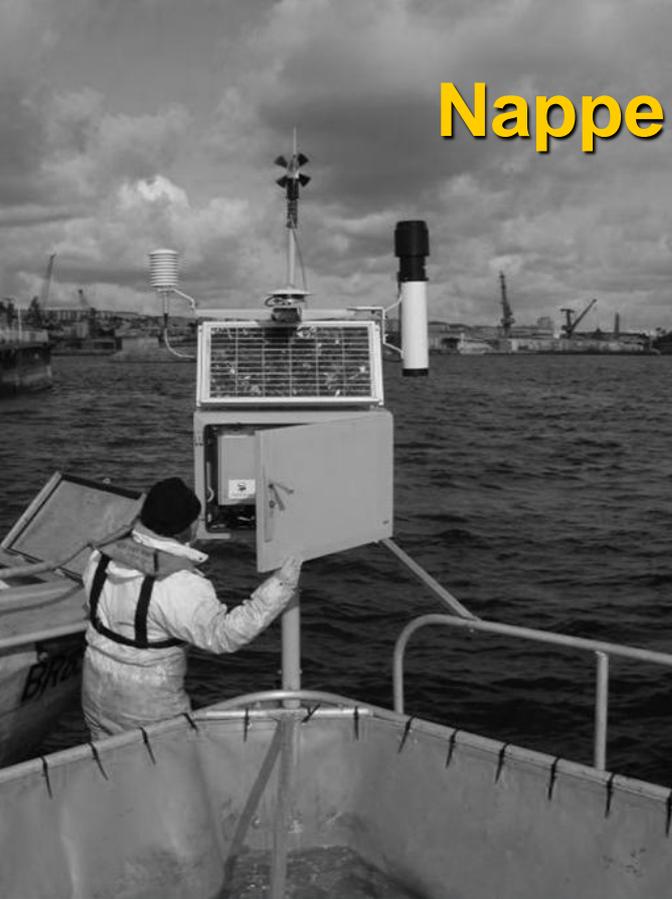


Nappe en surface: Cellules Flottantes

Unités qui permettent d'étudier le devenir des produits dans des conditions « naturelles »

- Persistance
- Évaporation
- Solubilisation

Et, de relier ce devenir aux conditions météo océaniques du moment.



Protocole d'un essai

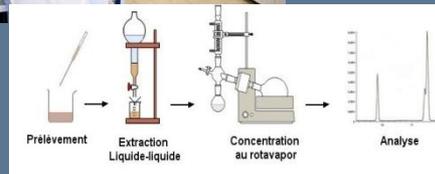


www.cedre.fr
contact@cedre.fr

Partie terrain → suivi sur 5 jours



Partie analyse laboratoire



Dispositif Cellules Flottantes

Compartment atmosphérique

Station météo

Evaporation?

Persistence?

Solubilisation?

Colonne d'eau

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

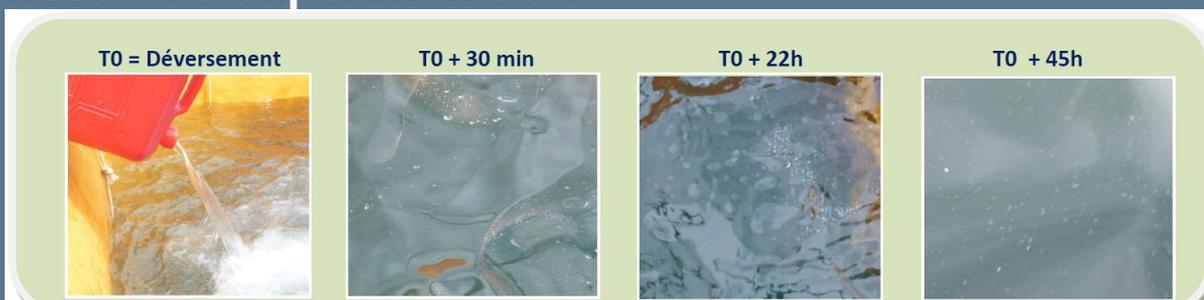
Exemple de résultats (Octanol, campagne 2013)



Données issues de la littérature

Octanol: **catégorie Fp** (classification SEBC)

Résultats expérimentaux



Octanol		Persistance à la surface : 45h à 50h pour 16L de produit		
		Colonne d'eau	Atmosphère	Surface
Concentrations mesurées	Moyenne	<2mg.L ⁻¹	10ppm	-
	Maximale	5.5 mg.L ⁻¹	25ppm (LEI=8000ppm)	-
Système de détection utilisé		GC-FID Extraction dans le dichloromethane	PID (facteur de correction de l'heptanol)	Observations d'irisations à la surface (nappe incolore)
Conditions météorologiques		Vent moyen entre 5 et 7m.s ⁻¹ avec des rafales à 17m.s ⁻¹ . Radiation maximale de 150mW.cm ² ⁻¹ . Mer peu agitée de 12°C.		

Dans les conditions de cet essai

Fp → FD, voire FED



Pistes d'amélioration

Avec le dispositif en l'état

Etagement, caméra

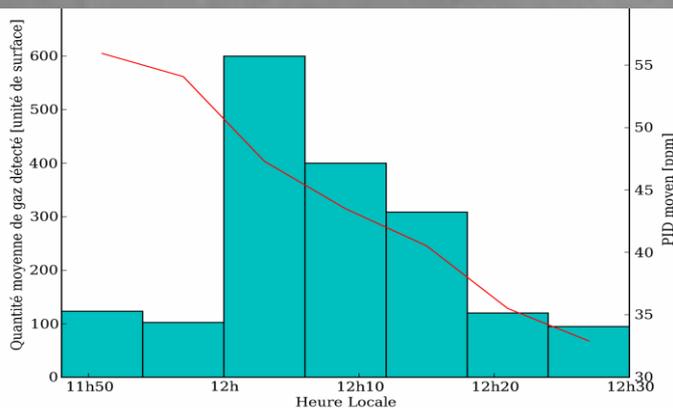
Dissolution, nouvelle sonde (projet REMANTAS, Ifremer)

Evaporation, détection et suivi du nuage gazeux (projet POLLUPROOF, Onera)

Adaptation du dispositif

Aux produits de densité élevée ($> d_{\text{H}_2\text{O mer}}$)

A une libération à partir du fond



Libération à partir du fond: C.E.C.

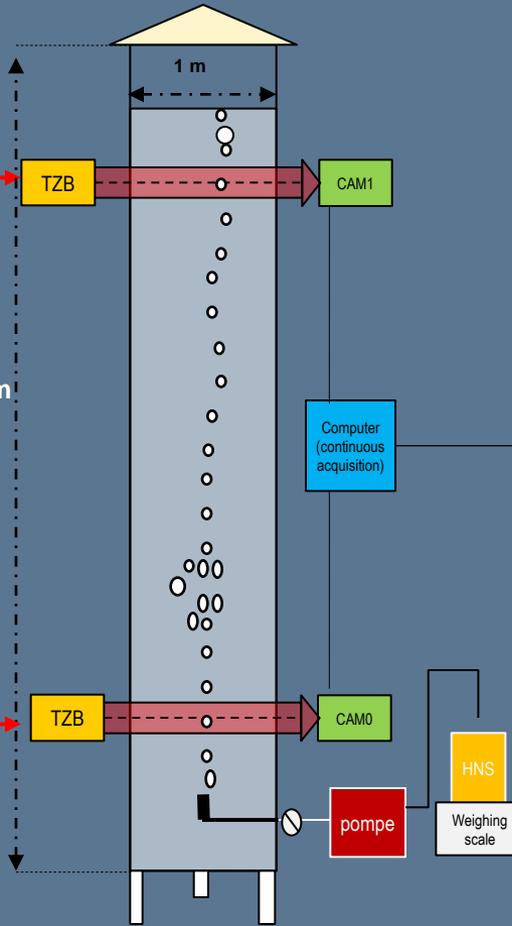
(Colonne d'Expérimentations du Cedre)

Objectif: Evaluer le risque de formation d'une nappe à la surface de la mer afin d'adapter l'intervention



$\Delta h = 3,60 \text{ m}$

5 m



Protocole

- 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)

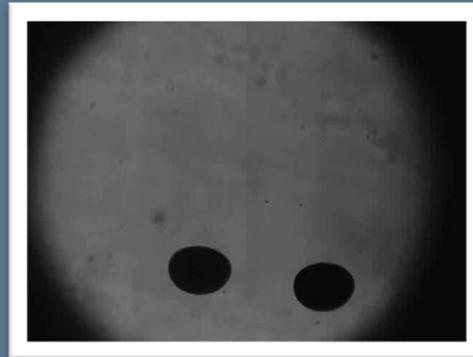
CEC: Exemple de résultat

Injection de pétrole et de mélange pétrole dispersant

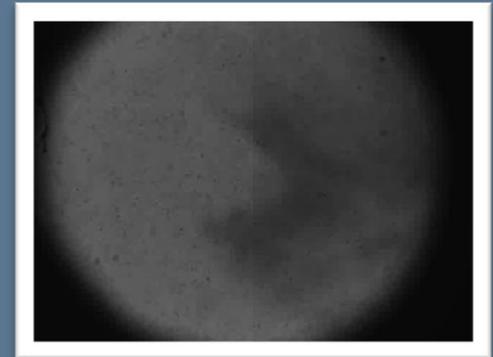
www.cedre.fr
contact@cedre.fr



Pétrole



Pétrole + Dispersant



3,6m

Même débit, même diamètre d'injection

En présence de dispersant

- Forme des gouttes est différente (apparition d'un sillage)
- Diamètre plus petit

C.E.C.: Exemple de résultat

Injection de gaz (même débit, différents diamètres d'orifice)

$$U_T = \frac{R\mu}{\rho d}$$

Régime sphérique

$$D_c = 9,52 \mu^{2/3} / (g \rho \Delta \rho)^{1/3}$$

Diamètre critique

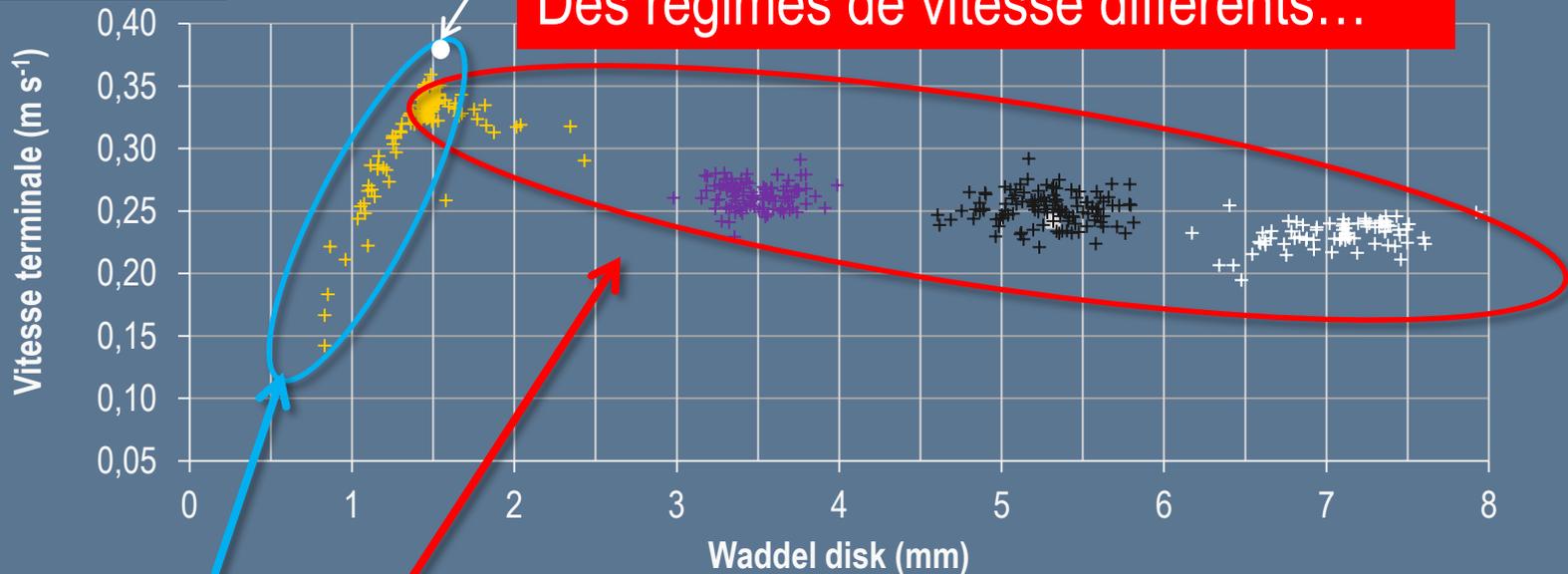
$$U_T = 0.711 \sqrt{g d_e \Delta \rho / \rho}$$

Régime capillaire

$$U_T = \frac{\mu}{\rho d_e} M^{-0.149} (J - 0.857)$$

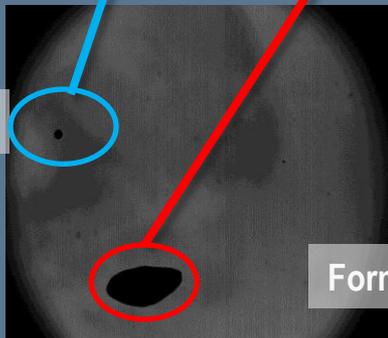
Régime ellipsoïdales

Des régimes de vitesse différents...



...dépendant de la forme...

Forme sphérique



Forme ellipsoïdale

Nouvelles équations de simulation → Clift

Développements potentiels

- Poursuite des campagnes sur le devenir des substance chimiques libérées à partir du fond (cinétique de solubilisation versus vitesse de remontée), élaboration d'une base de données
- Cinétique de solubilisation d'une goutte isolée versus cinétique de solubilisation d'une goutte au sein d'un panache de gouttes
- Caractérisation des interactions bulles de gaz – gouttes de produits chimiques lors de leur remontée au sein d'une colonne d'eau
- Etude visant à caractériser le transfert d'une substance depuis la colonne d'eau vers l'atmosphère (à l'interface eau – air)
- Poursuite des collaborations avec des « modélisateurs »

Activités sur l'impact des substances dangereuses

www.cedre.fr
contact@cedre.fr



Evaluation de l'impact

Ecotoxicité aiguë

CL₅₀

Effets sublétaux

Bio accumulation

Biomarker

Effets sur le long terme

Effets sur la population

CL₅₀: EVALUATION DE L'ECOTOXICITÉ DE PRODUITS CHIMIQUES

Ecotoxicité déterminée selon

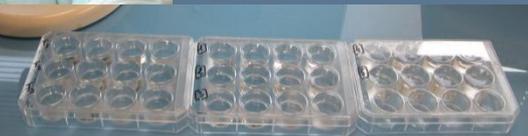
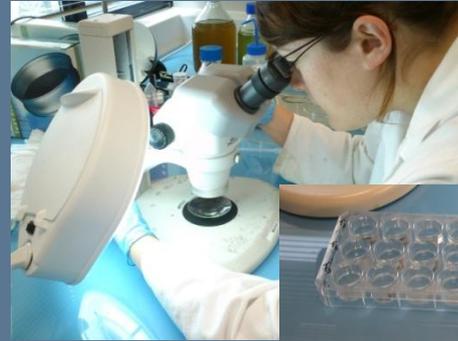
1. des normes françaises & internationales
2. des recommandations OSPAR

➔ Plusieurs niveaux trophiques sont concernés

Algues marines *Skeletonema costatum*
72h d'exposition



Copépodes *Acartia tonsa*
48 h d'exposition





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



Utilisation du BANC D'ÉCOTOXICOLOGIE

Crevettes marines *Palaemon Serratus*
6 h d'exposition



Poissons *Scophthalmus maximus*
96 h d'exposition



Effets sublétaux

IEVOLI SUN, 30-31 Octobre 2001, Manche



www.cedre.fr
contact@cedre.fr

Inspection de l'épave montre

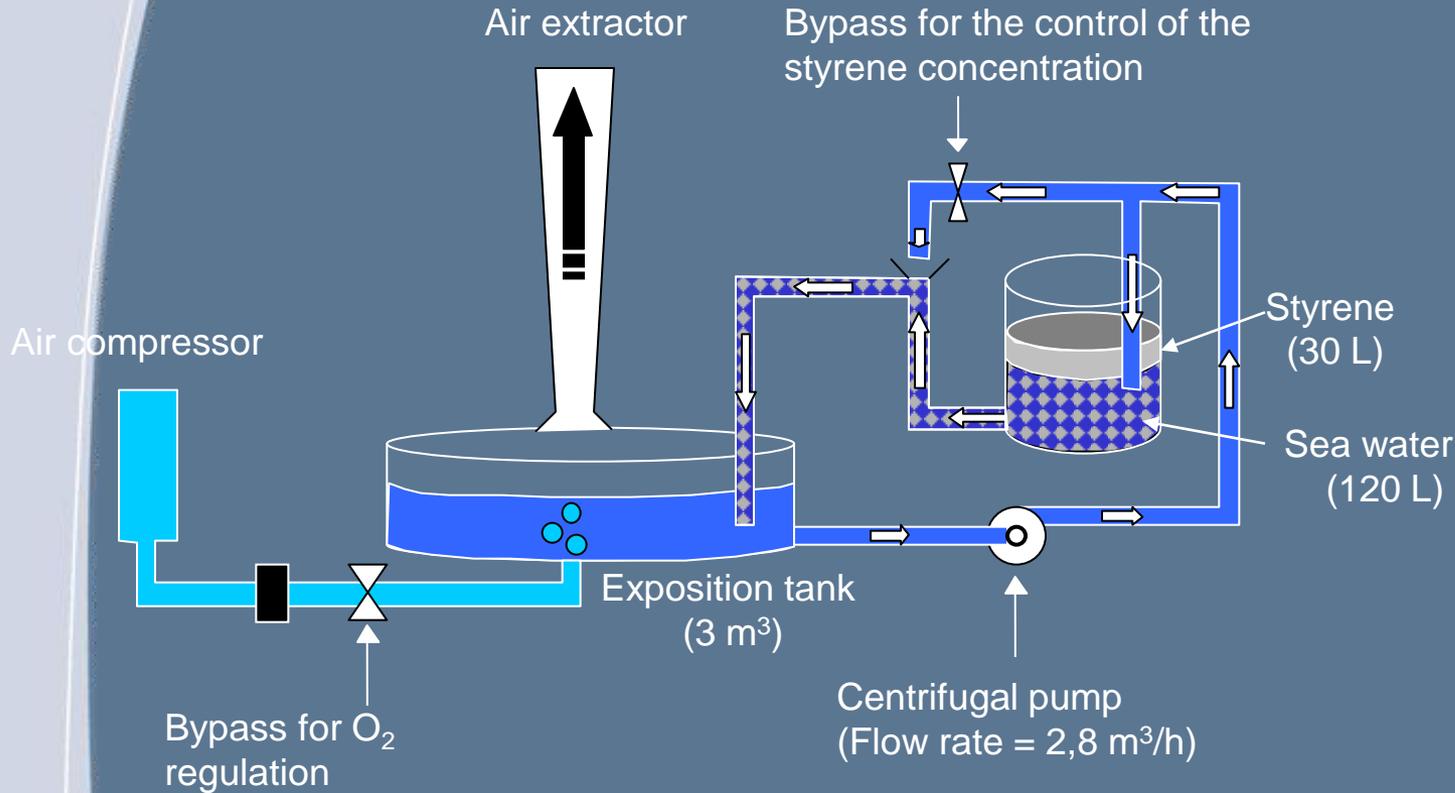


Fuite de styrene

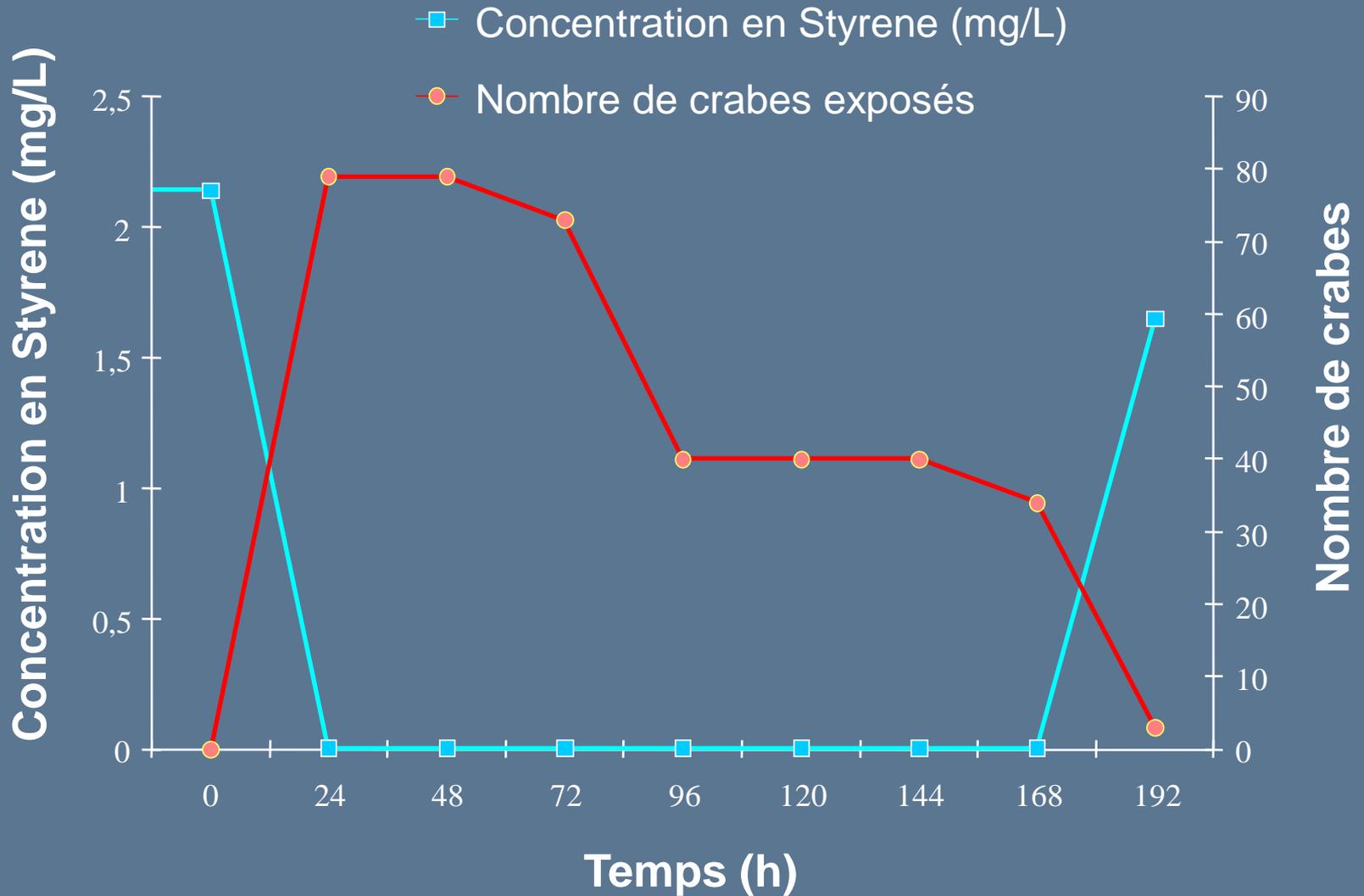
Pêche de crustacés contaminés (crabes: 230 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dans les tissus & 340 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dans les branchies)

Définition d'un protocole

www.cedre.fr
contact@cedre.fr



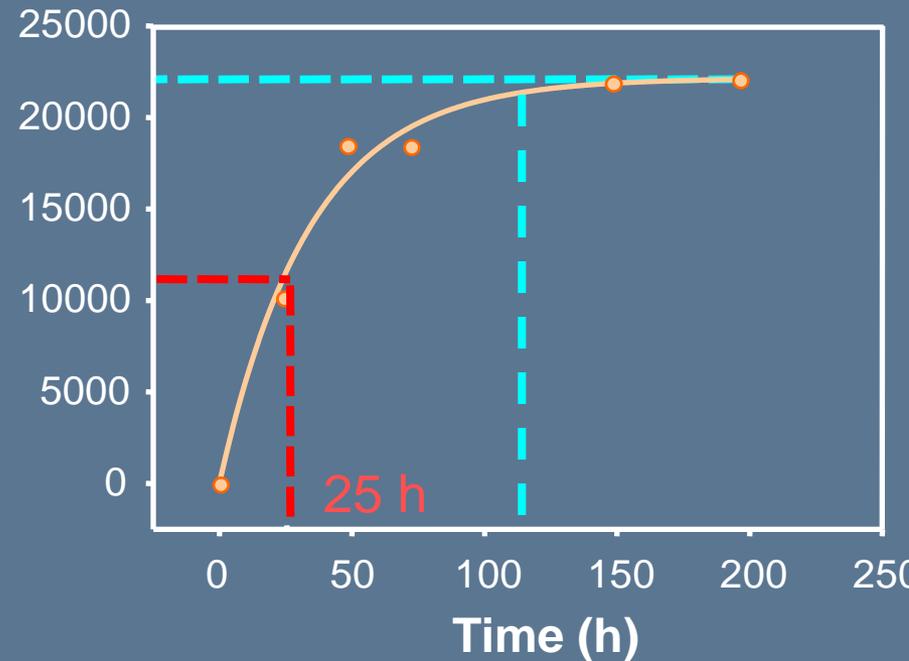
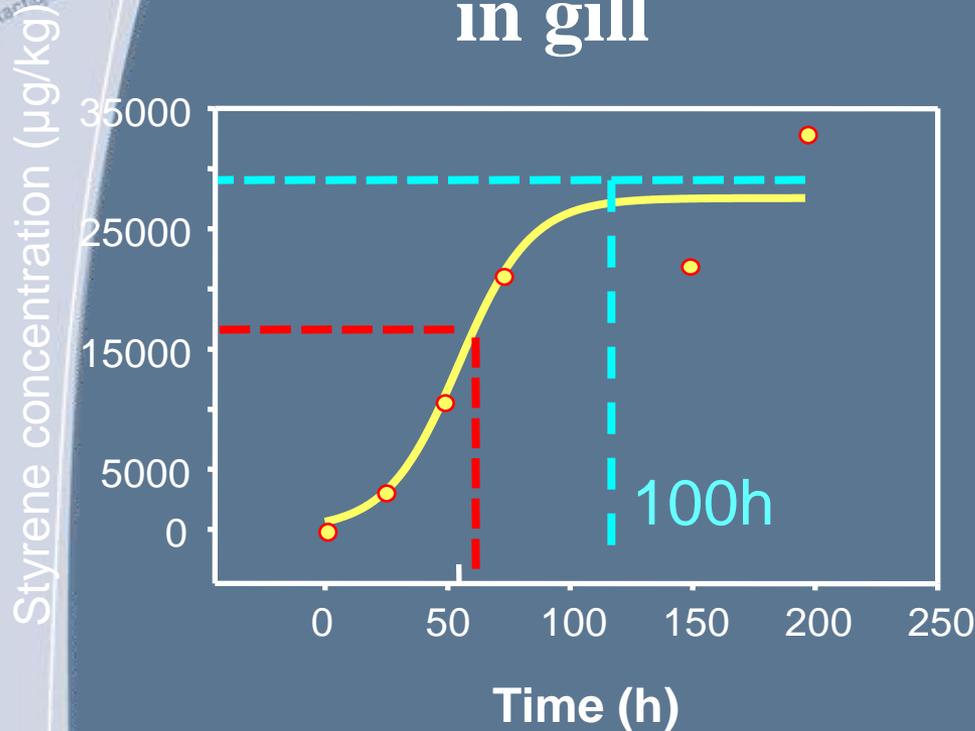
Concentration dans l'eau



Styrene concentration in crabs

in gill

in tissue



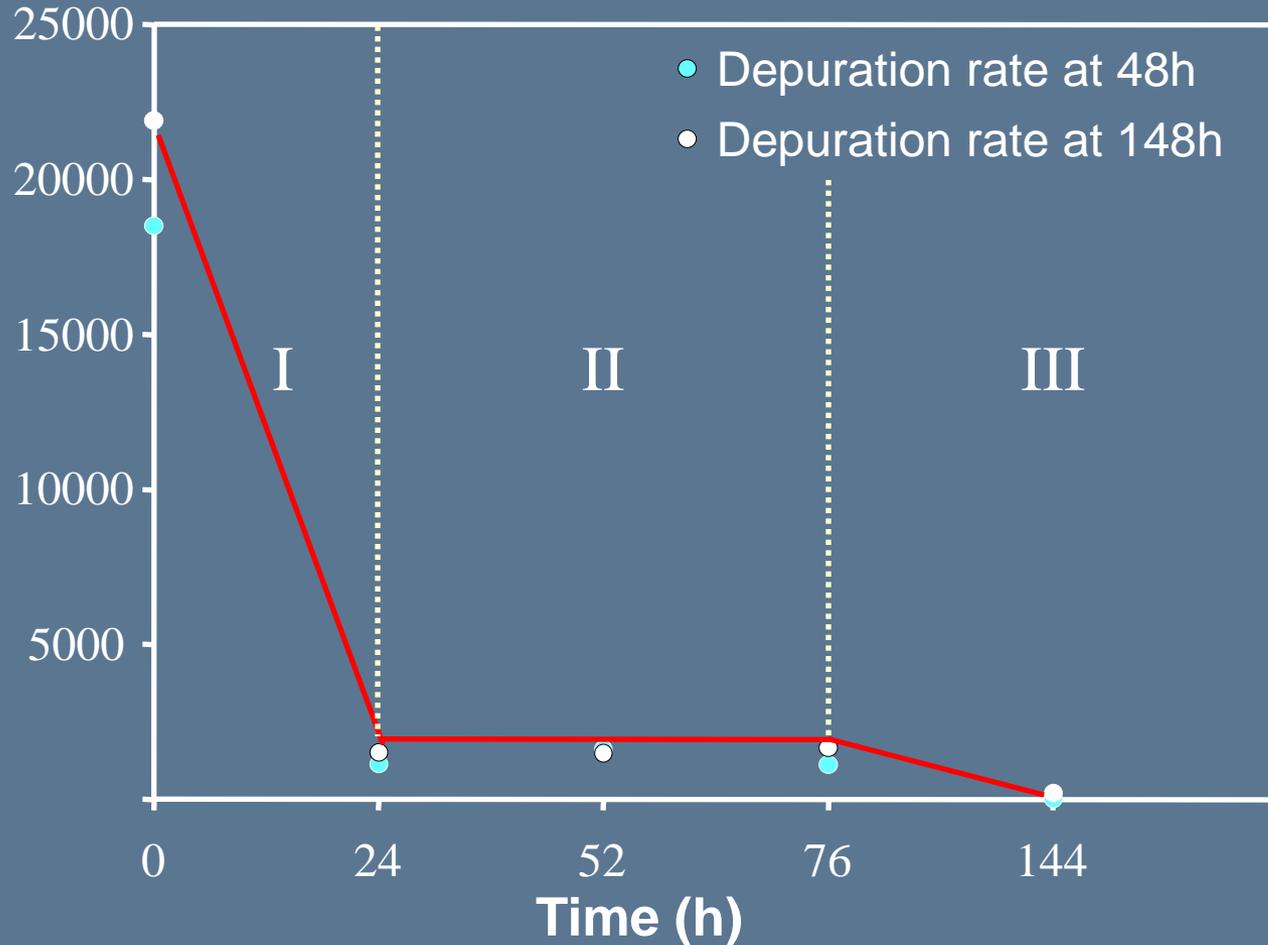
Max concentration in tissue 24 mg/kg
Concentration factor: x 12

Recovery Rate for crab



www.cedre.fr
contact@cedre.fr

Styrene Concentration
in tissue ($\mu\text{g}/\text{kg}$)



Detoxification in 3 steps and not dependant of the duration of the exposition

Développement de l'outil SERRE

12 unités constituées

- 1 bac de mélange (substance – eau)
- 1 bac d'exposition



Déterminer la toxicité d'un polluant sur différentes espèces marines (effets sub-létaux)

Projets en cours



FishHealth



I TOPF R&D Award 2012

Fish Health: A methodology for a physiology-based, ecologically relevant assessment of fish health.



Partenaires:

Université de Brest (F)

Cedre (F)

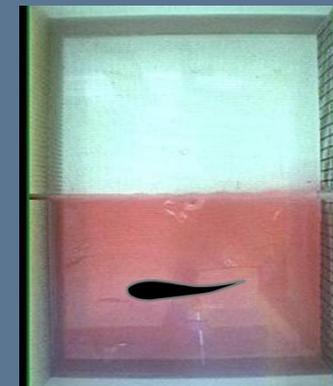
University of British Columbia (C)

National Centre of Research (I)

Projet financé par



Avec complément de





Bar (*Dicentrarchus labrax*)

Pression

CL50

Croissance / Immunologie

Stress oxydant

Fonction cardiaque

**Morue polaire
(*Boreogadus saida*)**



Potentiels axes de recherche

- Suivre l'évolution des réglementations notamment en termes de transport des substances dangereuses par voies maritimes afin de disposer de protocoles de tests adaptés (écotoxicité vis-à-vis d'espèces marines)
- Développer l'approche intégrative (s'intéresser à l'individu dans sa globalité) avec pour objectif la définition d'un protocole de test standardisé
- Etendre les études d'impact aux écosystèmes spécifiques (Arctique et Tropical)



www.cedre.fr
contact@cedre.fr

