



# 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](http://www.cedre.fr)  
[contact@cedre.fr](mailto:contact@cedre.fr)

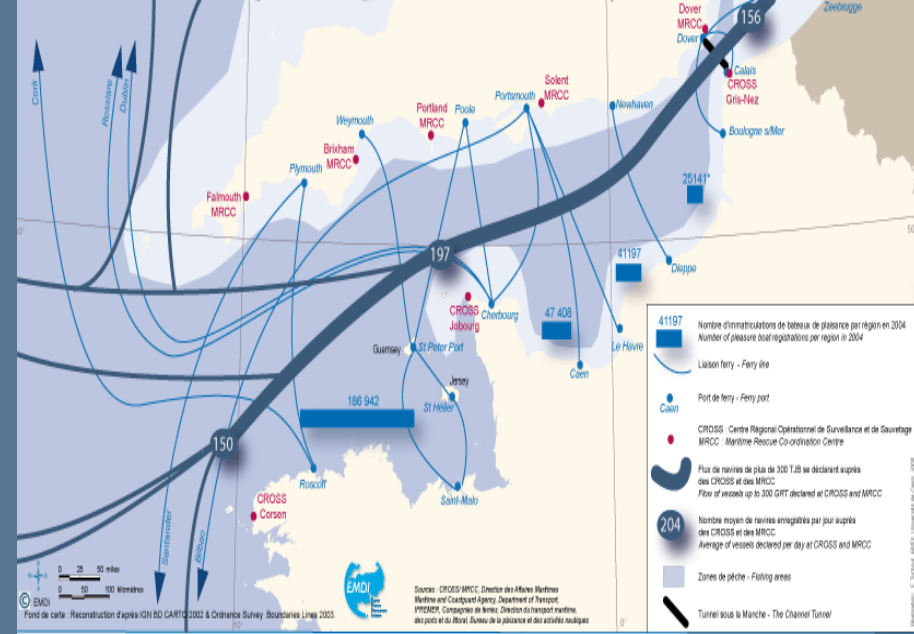
Droits réservés Cedre 2013, diffusion et reproduction interdites





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:

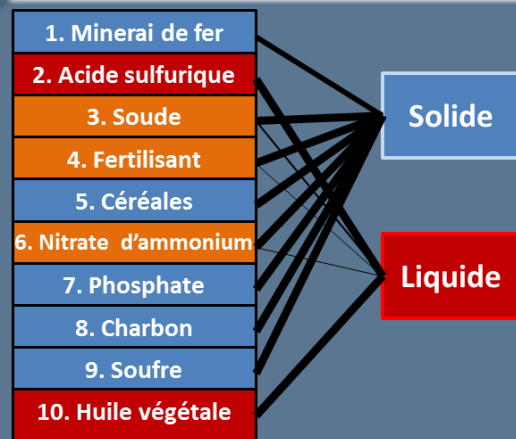
- |                  |                    |
|------------------|--------------------|
| 1 iron ore       | 6 ammonium nitrate |
| 2 sulphuric acid | 7 phosphate        |
| 3 caustic soda   | 8 coal             |
| 4 fertilisers    | 9 sulphur          |
| 5 cereals        | 10 vegetable oils  |

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.

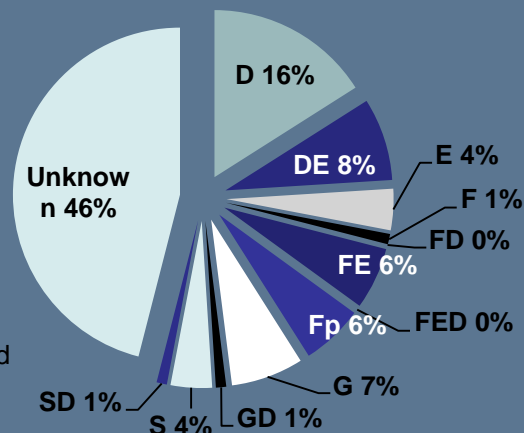
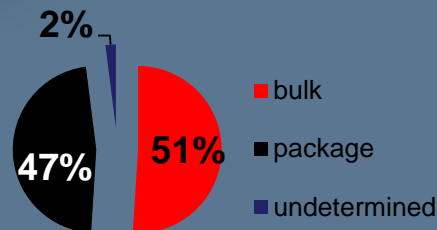
6 Response to chemical spills long remained rudimentary, or even non-existent.

## Le top 10

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

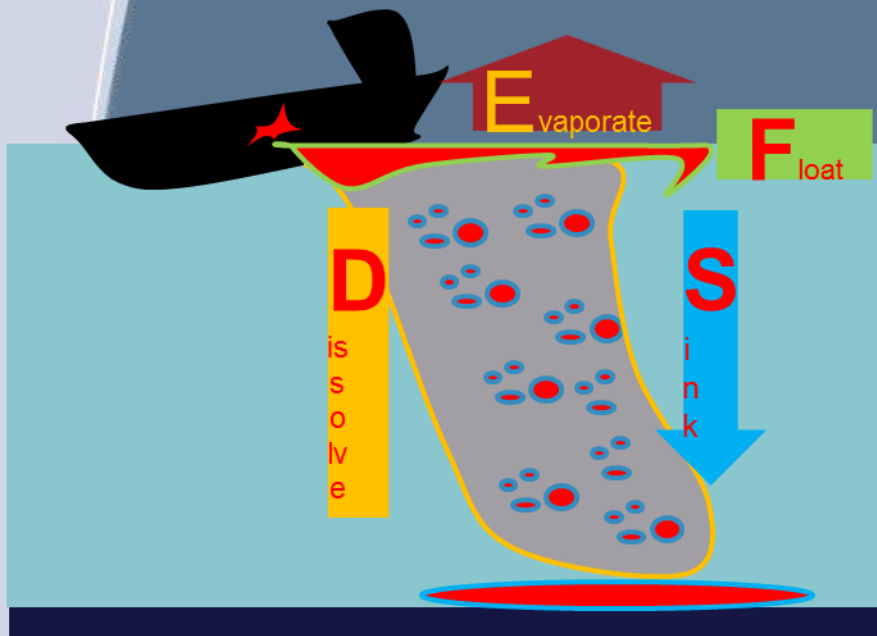


51% des accidents HNS, concernent des produits en vrac

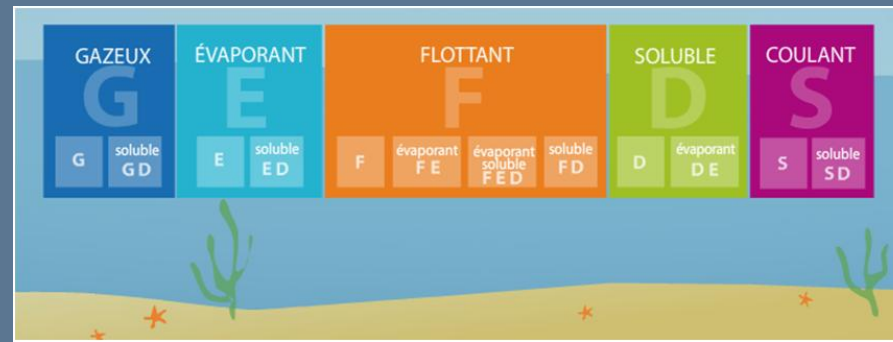
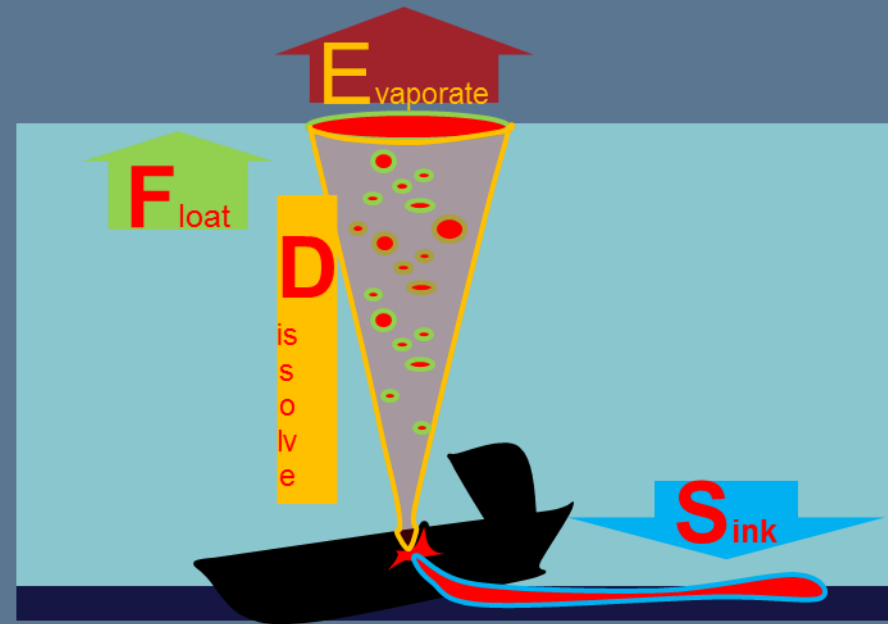


# Les 2 principaux scénarios étudiés

Cas d'un déversement à la surface



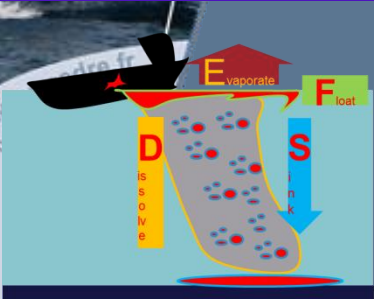
Cas d'un relargage à partir d'une épave coulée



www.contacte

# Comportements des produits chimiques

Devenir d'une nappe à la surface

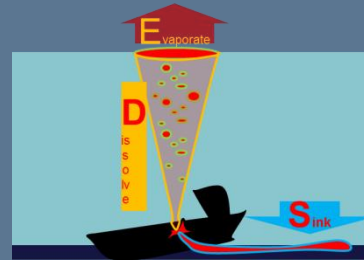


- Evaluation de la réactivité en termes de changement d'état
- Evaluation du temps de persistance à la surface
- Dissolution et conséquences
- Evaporation et risques associés → nuage toxique ou explosif?

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



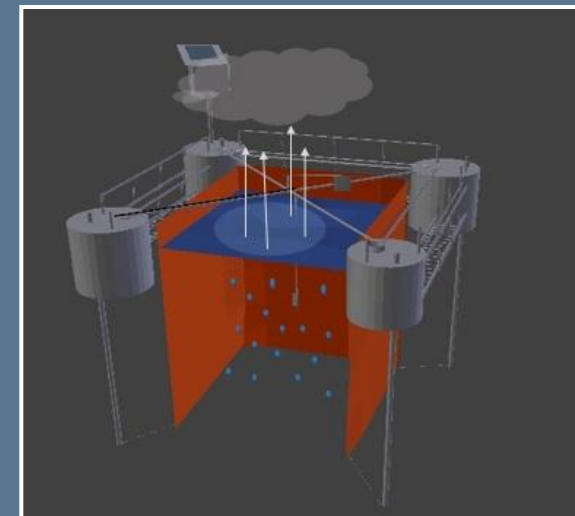
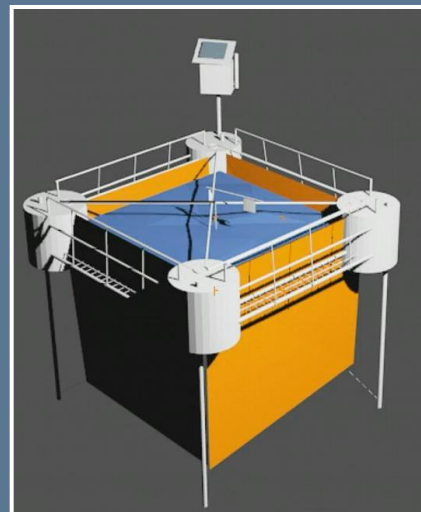
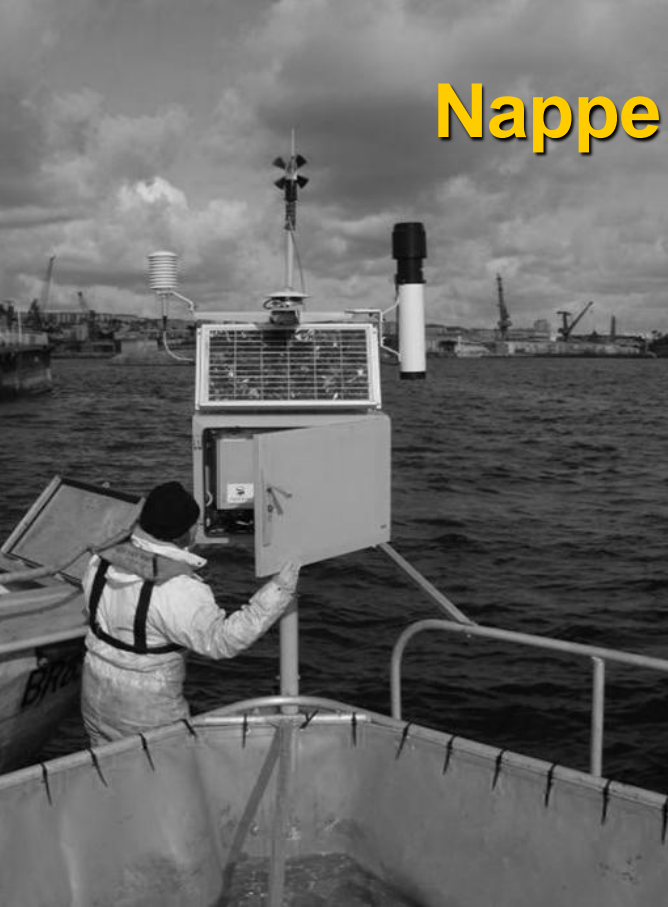


# Nappe en surface: Cellules Flottantes

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

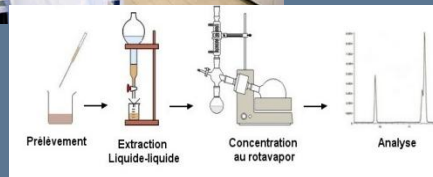
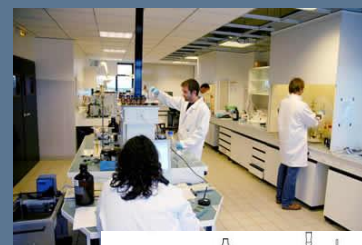


www.cedre.fr  
contact@cedre.fr

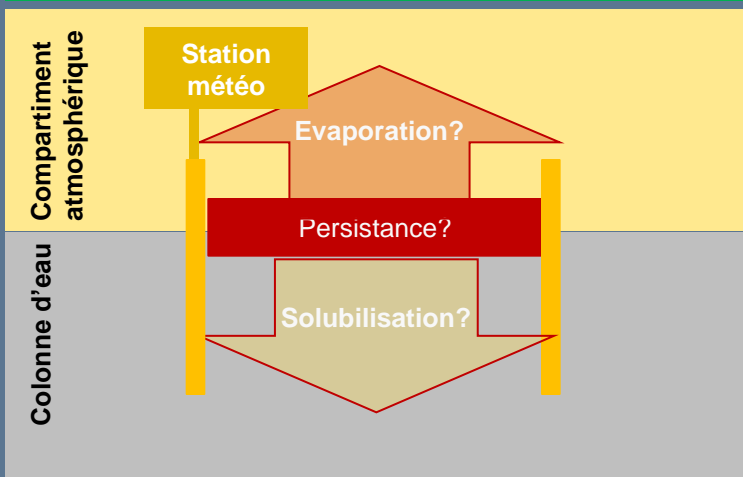
## Partie terrain → suivi sur 5 jours



## Partie analyse laboratoire



### Dispositif Cellules Flottantes



### 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

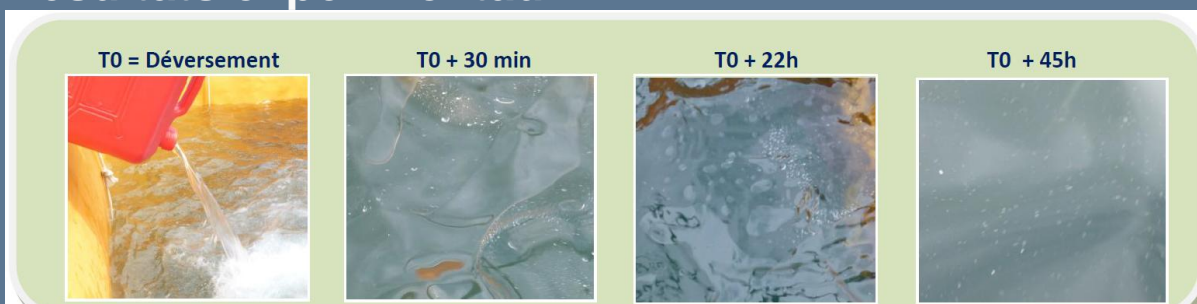
# Exemple de résultats (Octanol, campagne 2013)



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 <sup>-1</sup>	10ppm	-
	Maximale	5.5 mg.L <sup>-1</sup>	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 <sup>-1</sup> avec des rafales à 17m.s <sup>-1</sup> . Radiation maximale de 150mW.cm <sup>2</sup> <sup>-1</sup> . 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

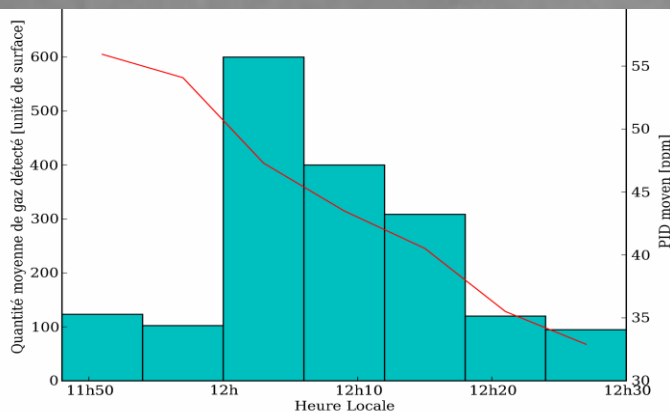
**Dissolution**, nouvelle sonde (projet REMANTAS, Ifremer)

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

### Adaptation du dispositif

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

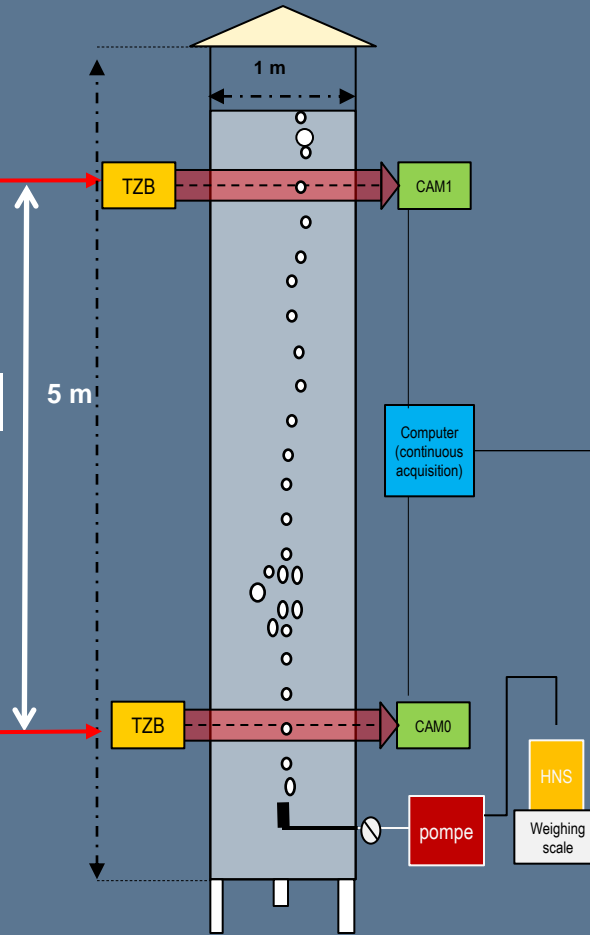
A une libération à partir du fond



# 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



## 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)

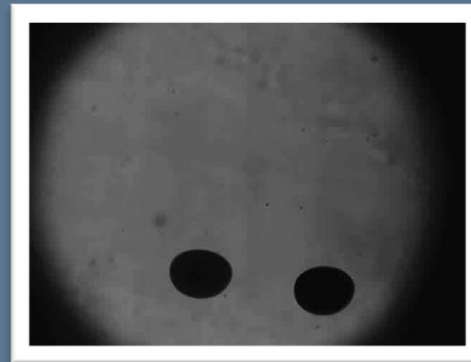
# CEC: Exemple de résultat

Injection de pétrole et de mélange pétrole dispersant

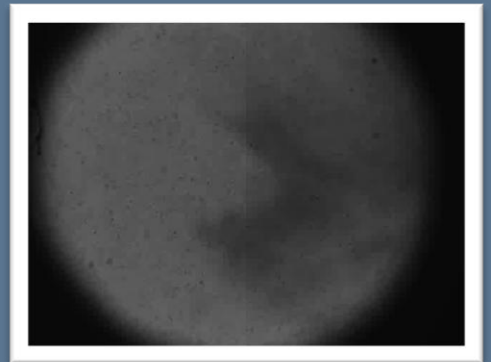
www.cedre.fr  
contact@cedre.fr



**Pétrole**



**Pétrole + Dispersant**



3,6m

En présence de dispersant

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

Même débit, même diamètre d'injection

# 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

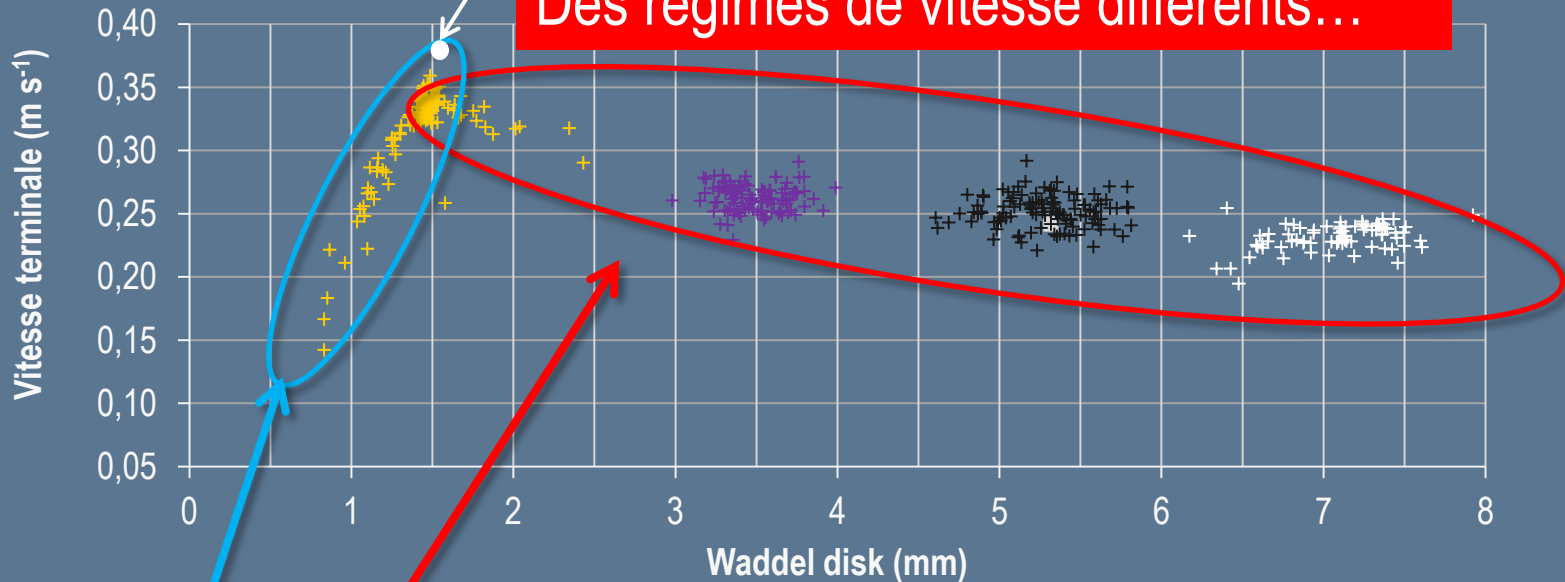
$$U_T = 0.711 \sqrt{g d_e \Delta \rho / \rho}$$

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

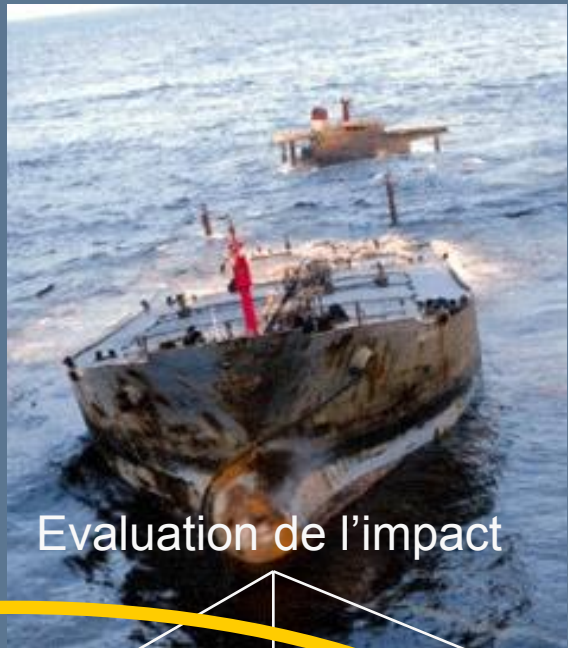
- Poursuite des campagnes sur le devenir des substance chimiques libérées à partir du fond (cinétique de solubilisation versus vitesse de remontée), élaboration d'une base de données
- Cinétique de solubilisation d'une goutte isolée versus cinétique de solubilisation d'une goutte au sein d'un panache 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

CL<sub>50</sub>

Effets sublétaux

Bio accumulation  
Biomarker

Effets sur le long terme

Effets sur la population

# CL<sub>50</sub>: EVALUATION DE L'ECOTOXICITÉ DE PRODUITS CHIMIQUES

Ecotoxicité déterminée selon

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

➔ Plusieurs niveaux trophiques sont concernés

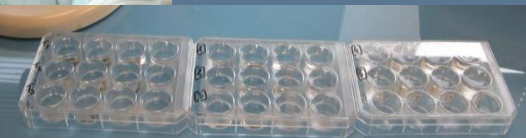
**Algues marines** *Skeletonema costatum*

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



www.cedre.fr  
contact@cedre.fr

# Effets sublétaux

**IEVOLI SUN, 30-31 Octobre 2001, Manche**



# Inspection de l'épave montre

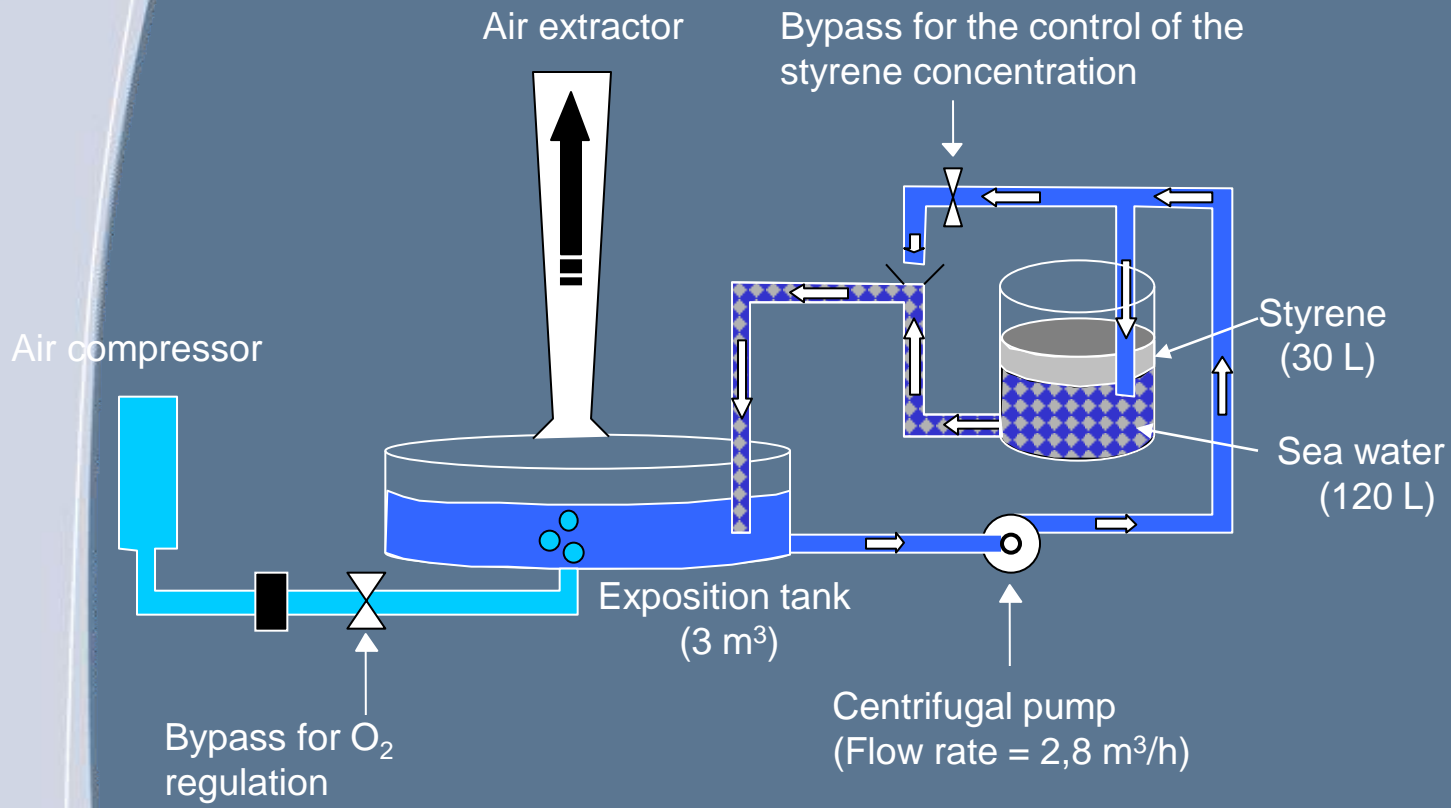


Fuite de styrene

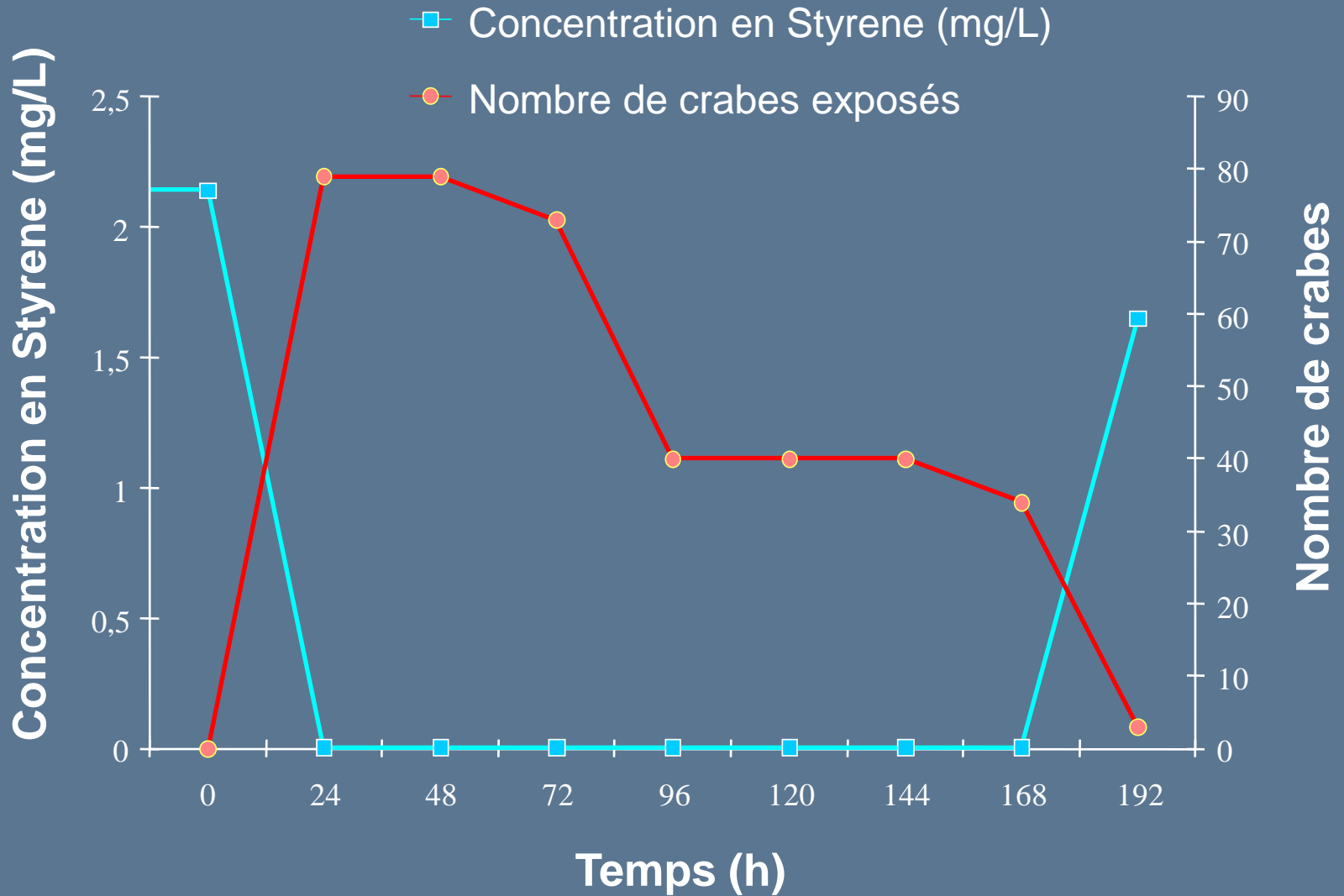
Pêche de crustacés contaminés (crabes: 230  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dans les tissus & 340  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dans les branchies)

# Définition d'un protocole

www.cedre.fr  
contact@cedre.fr



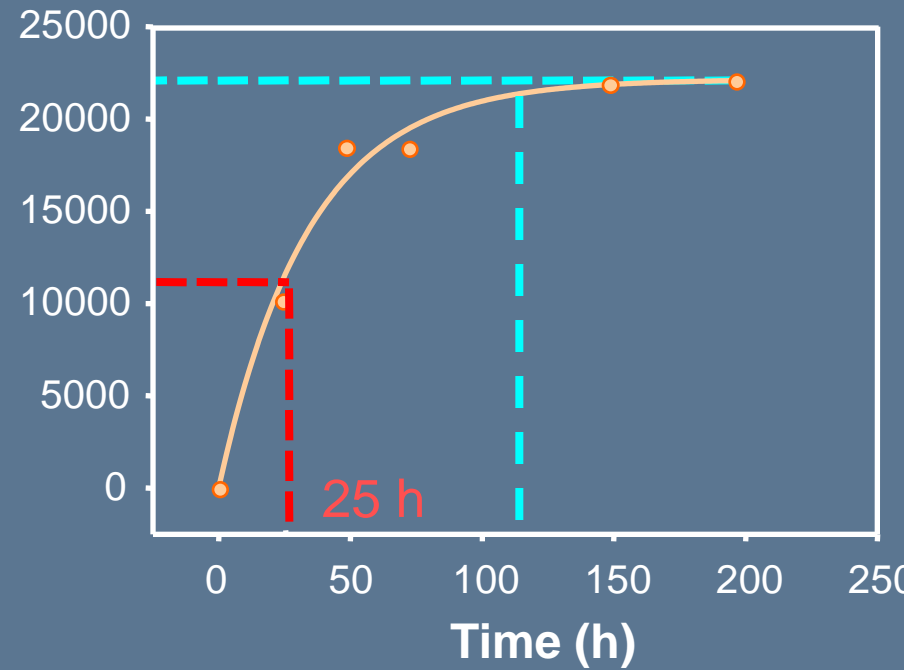
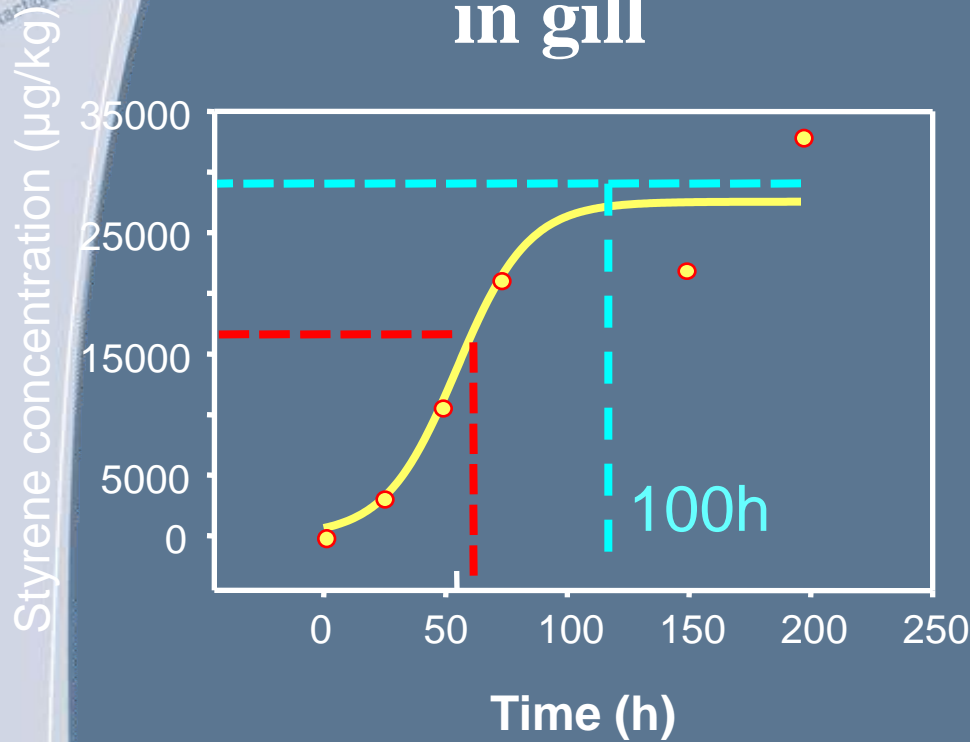
# Concentration dans l'eau



# Styrene concentration in crabs

in gill

in tissue



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

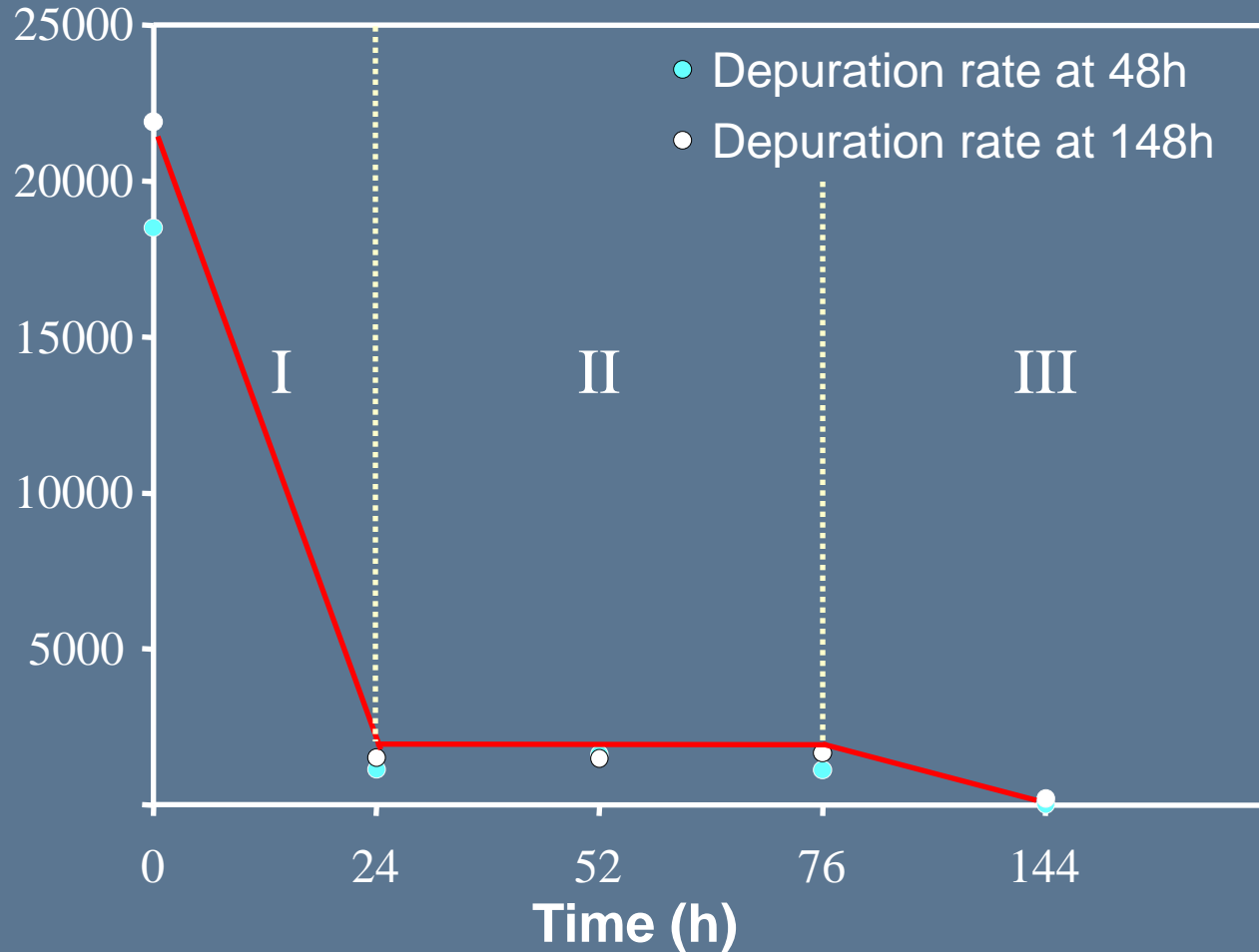


# Recovery Rate for crab



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)

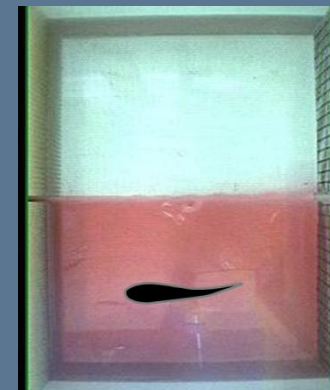
National Centre of Research (I)



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](http://www.cedre.fr)  
[contact@cedre.fr](mailto:contact@cedre.fr)

