



Avis

du groupe d'expert auprès du Préfet de Zone de défense Ouest
Synthèse de la réunion du mercredi 22 novembre 2000
concernant les risques environnementaux et sanitaires liés au
naufrage du navire chimiquier "levoli Sun"
Remis au Préfet le 30/11/2000

Document 2/2

Membres du Groupe Expert

- Cellule Inter-Régionale d'Epidémiologie Ouest : Dr Claire Schvoerer
- Agence Française de sécurité sanitaire des aliments : Isabelle Vanrullen
- CEDRE : Michel Girin, Camille Leca
- Centre Antipoison : Alain Baert
- Préfecture de zone de défense Ouest : Rémi Thuau, Monsieur Jouny
- IFREMER : Daniel Cossa
- INERIS : Annick Pichard, Dominique Jullien
- INRS : Philippe Huré
- Institut de Veille Sanitaire : Claire Gourier-Frery, Frédéric Dor
- Météo-France : Alain Soulan, Gérard Le Bars

Rédacteurs :

- Cellule Inter-Régionale d'Epidémiologie Ouest : Dr Claire Schvoerer

Contacts :

- Préfecture de Zone de Défense Ouest : Colonel Courtois



Ministère de l'emploi
et de la solidarité

PRÉFECTURE DE BRETAGNE

DIRECTION RÉGIONALE
DES AFFAIRES SANITAIRES ET SOCIALES
DE BRETAGNE

Rennes, le 30 novembre 2000

Cellule Inter-Régionale
d'Epidémiologie Ouest

Référence :

CIRE CS/CA/11.00 n°07

D:\Secretariat\Claire Schvoerer\

Ievoli sun\RC 22.11.00.doc

Dossier suivi par :

Claire SCHVOERER

Médecin Inspecteur de Santé Publique

☎ 02.99.35.29.60

Email : cschvoerer@imaginet.fr

Messagerie : DR35-CIRE-OUEST

OBJET : Ievoli sun – groupe expert auprès du Préfet de la zone de défense Ouest
Relevé de conclusions du comité expert de la réunion du mercredi 22 novembre 2000

P.J. :

- Annexe I : document unique rassemblant les 3 référentiels (prélèvements et analyses EAU/AIR/ORGANISMES MARINS) établis par INERIS et IFREMER en vue de faciliter leur transmission aux personnes concernées.
- Annexe II : base de données provisoire (document de travail, mise à jour le 21/11/00 – Karen Quintin, CEDRE)
- Annexe III : projet de mise en place d'un système d'information en vue de la surveillance environnementale de la pollution liée au naufrage du « Ievoli Sun » (justificatifs, mode d'emploi, outils, budget prévisionnel - Jérôme Droguet, CIRE Ouest ; DRASS de Bretagne-InVS)
- Annexe IV : compte-rendu de la réunion du 15 novembre 2000, relative à la détermination de seuils de toxicité aiguë du styrène (Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement)
- Annexe V : note modifiée du 17/11/00 établie par le Centre antipoison de Rennes et concernant la toxicité des produits de l'Ievoli Sun

Réf : avis du groupe expert auprès du Préfet de Zone de défense Ouest. Synthèse des réunions (jeudi 2 nov. et mardi 7 nov. 2000) concernant les risques environnementaux et sanitaires liés au naufrage du navire chimiquier « Ievoli sun ».

Etaient présents :

⇒ *Membres du groupe :*

Alain BAERT, Centre antipoison de Rennes
Daniel COSSA, IFREMER
Michel GIRIN, CEDRE
Camille LECAT, CEDRE
Dominique JULLIEN, INERIS
Annick PICHARD, INERIS
Claude LAMBRE, AFSSA
Gérard LE BARS, METEO-FRANCE
Claire SCHVOERER, Cellule Inter-Régionale d'Epidémiologie Ouest
Gérard COURTOIS, correspondant du groupe auprès du Préfet

⇒ *Membres invités :*

Antonella AUSILI, ICRAM (Italie)
Giuseppe BELLINA, ENICHEM (Italie)
Auzelin CALIGIORE, Ministero Ambiente (Italie)
Amato EZIO, ICRAM/E.C. Expert (Italie)
Guido FERRARO, E.C. Unité de protection civil
Pino GIORDANO, ENICHEM (Italie)
Salvatore MINARDI, ENICHEM (Italie)

Jérôme DROGUET, Cellule Inter-Régionale d'Epidémiologie Ouest
Karen QUINTIN, CEDRE

⇒ *Membre excusé :*

Philippe HURE, INRS

I. Styène et ses métabolites dans les organismes marins

I.1. Styène

- Une vérification de la relation entre le seuil de détection de l'odeur liée à la présence de styène et sa concentration est envisagée (voir avis de l'AFSSA à paraître après la réunion tenue le 16/11/00).

Immédiatement, Il est recommandé de demander aux laboratoires effectuant des analyses sur les organismes marins de coupler l'identification et la quantification du styène à une approche olfactive.

- Conservation des prélèvements :
Il est rapporté les difficultés de la DGCCRF liées à la mise en œuvre de la congélation des prélèvements d'organismes marins à -28°C (conformément au référentiel diffusé via le groupe expert). IFREMER confirme qu'il est possible d'ajuster le référentiel, une température de -18°C étant suffisante pour assurer une bonne conservation des prélèvements.

Les 3 référentiels (prélèvements et analyses EAU/AIR/ORGANISMES MARINS) établis à la demande du groupe expert par INERIS et IFREMER ont été regroupés dans un document unique afin de faciliter la transmission aux personnes concernées (Annexe I).

I.2. Métabolites du styrène

L'AFSSA souligne l'intérêt d'exploiter les échantillons disponibles pour améliorer les connaissances dans le domaine de la recherche des métabolites du styrène dans les organismes marins.

I.3. Cinétique de décontamination des espèces pêchées contaminées par le styrène

De nombreuses inconnues persistent sur cette cinétique, variables selon les espèces marines. Ce sujet est évoqué comme pouvant faire l'objet d'un thème de recherche, notamment sur les crustacés benthiques.

II. Recommandations concernant l'équipement du « Ievoli Sun »

A noter que 3.500 tonnes de styrène demeurent actuellement dans les cuves (fuites estimées à ce jour à 500 tonnes). Il est recommandé d'équiper le navire naufragé par un système d'enregistrement de la température sur proposition du CEDRE.

III. Autres recherches

Suite à l'accueil des experts italiens, il est évoqué la possibilité de mettre en place un partenariat à l'occasion de projets de recherche qui pourraient être soutenus par la Communauté Européenne.

Un thème possible concerne la polymérisation du styrène en milieu marin. Il persiste actuellement des incertitudes quand au début prévisible de cette polymérisation (2-3 mois après le naufrage ?) et sa vitesse (lente ?) ; à noter que l'élévation prévisible de température liée à la polymérisation est faible et ne devrait pas générer de risques d'explosion.

IV. Travail exploratoire en vue de la mise en place d'une base de données des prélèvements et analyses effectués à l'occasion du naufrage du « Ievoli Sun »

Pertinence : justifiée à l'occasion d'une réunion ultérieure devant le grand nombre d'informations non standardisées, réceptionnées à la Préfecture de zone, dont la dispersion nuit d'une part, à l'analyse qualitative et à la synthèse, d'autre part, à la mise en place d'une traçabilité des recherches.

Méthode : descriptif des prélèvements (organismes préleveurs, lieux, types, laboratoires destinataires) et des analyses. Réalisation de tableaux récapitulatifs journaliers pour les prélèvements en mer par organismes préleveurs et pour les prélèvements sur le littoral par organismes préleveurs et types de prélèvement (cf. annexe II, document remis en séance par K. Quintin, CEDRE).

Commentaires : il est constaté une grande hétérogénéité des documents disponibles, une multiplicité des organismes préleveurs (sécurité civile) et des laboratoires. Il est repéré des prélèvements réalisés en dehors des recommandations du groupe expert.

Questions : faut-il poursuivre ce recensement et, dans l'affirmative, sur quelles données (tout ou partie) ? La mise en place d'une base de données paraît utile si l'on s'accorde sur son objectif qui conditionnera sa typologie. Cette base de données pourrait être finalisée selon au moins 3 objectifs :

- permettre une traçabilité des prélèvements et des résultats pour une analyse ultérieure ;
- vérifier et contribuer à la qualité des prélèvements et des analyses réalisés dans le cadre du naufrage ;
- permettre une surveillance en temps réel en cas de fuite avérée et en vue d'une aide à la décision.

Seule la troisième option a fait l'objet d'une réflexion plus poussée (cf. annexe III) sans qu'une réflexion formelle en l'état de la réflexion n'ait pu être établie.

V. Questions diverses

- Il est rappelé que le compte-rendu de la réunion du 15 novembre 2000, relative à la détermination de seuils de toxicité aiguë du styrène, qui s'est tenue au Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement ainsi que la note modifiée du 17/11/00 établie par le Centre antipoison de Rennes et concernant la toxicité des produits de l'Ievoli Sun ont été transmis au PC de Zone en sus de notre compte-rendu récapitulatif établi le 16/11/00 (réunion du groupe expert auprès du Préfet de zone des 2 et 7 novembre 2000). Ils sont référencés dans ce compte-rendu (annexe IV et V).
- A noter que les sorties quotidiennes du modèle de panache MINERVE/TRAMES sont désormais disponibles sur le web à l'adresse : www.meteo.fr/naviweb/polmar (la diffusion par email sera interrompue).

IFREMER

DEPARTEMENT POLLUANTS CHIMIQUES

BP 21105, F.44311 Nantes cedex 3

et

INERIS

LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Parc Technologique Alate BP 2, F.60550 Verneuil en halatte

Sommaire

- I. Methodologie de prélèvement d'échantillons d'eau de mer en vue de Analyses de composés Organiques Volatiles
- II. Méthodologie analytique pour la détermination du styrène, de l'isopropanol et de la méthyl éthyl cétone
- III. Methodologies Analytiques pour la détermination du styrène, de l'isopropanol et du méthyle éthyle cétone dans les tissus biologiques des Organismes marins

I. METHODOLOGIE DE PRELEVEMENT D'ECHANTILLONS D'EAU DE MER EN VUE DE ANALYSES DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILES

PRINCIPES

Tout le matériel de prélèvement et de prétraitement entrant en contact avec les échantillons est en Téflon, en acier inoxydable ou en verre. Le nettoyage est effectué en général en utilisant de l'eau et du détergent, des acides, de l'eau MilliQ et de l'eau bidistillée, des alcools, d'autres solvants organiques, et un conditionnement à 450°C pendant une nuit pour le matériel en verre Pyrex.

Pour la verrerie volumétrique, le passage au four est remplacé par plusieurs rinçages au méthanol (qualité Atrasol) puis séchage à l'étuve à 80°C.

Tout le matériel est conservé bouché par du papier aluminium, passé également au four à 450°C.

Matériel de prélèvement et préparation :

Matériel nécessaire : flacons en verre Pyrex et éventuellement si pompage et filtration : pompe et tuyaux en téflon (ASTI, France), bouteille d'air comprimé, manomètre, tuyau pour

la connexion manomètre/pompe, support de filtre en inox (pour filtres 150 mm ou 293 mm selon les volumes filtrés), filtres en fibres de verre GF/F (0.7 µm porosité nominale).

La pompe et les tuyaux en Téflon sont nettoyés en faisant circuler successivement de l'eau Milli-Ro, une solution d'acide chlorhydrique (10 %), de l'eau Milli-Q UV (ou eau bi-distillée), de l'alcool (méthanol, éthanol) et encore une fois de l'eau Milli-Q UV (ou eau bi-distillée).

Protocole de prélèvement d'échantillons pour l'analyse des contaminants organiques volatiles :

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en verres de 500 ml. Rincer ensuite les flacons (3 fois) avec l'échantillon, avant de commencer le prélèvement. Les flacons doivent impérativement être remplis à ras bord et leurs étanchéités assurées. Le transport des échantillons doit se faire en conditions réfrigérées. Le volume d'échantillons dépend du protocole et de la technique d'analyse utilisés. Si le prélèvement est effectué par pompage (à bord de navires), les pompes utilisées sont en téflon et fonctionnent à l'air comprimé. Pour bien équilibrer le système de prélèvement, pomper pendant une dizaine de minutes en rejetant de l'eau.

Pendant les étapes de rinçage du système et de prélèvement, tenir le tuyau de prélèvement éloigné de la coque du bateau.

Pour chaque prélèvement, noter les paramètres physico-chimiques: température (eau et air), conductivité, débit, pH, date, heure, conditions météo, etc.

II. METHODOLOGIE ANALYTIQUE POUR LA DETERMINATION DU STYRENE, DE L'ISOPROPANOL ET DE LA METHYL ETHYL CETONE

Styrène

Différentes méthodes sont décrites dans la fiche jointe. En résumé, nous préconisons :

Dégazage d'un aliquote par la technique de purge and trap sous courant d'hélium et en utilisant des cartouches de carbone graphitisé.

Désorption thermique par purge and trap

Analyse par CG/FID et/ou CG/SM

Remarque : il est aussi possible d'utiliser la méthode d'espace de tête (Head Space) et analyse par CG/FID. Cette méthode présente l'inconvénient de posséder un seuil de détection plus élevé que la méthode par dégazage dynamique (purge and trap) mais possède l'avantage d'être largement automatisée.

Isopropanol et MEK

Pour l'analyse, deux voies sont possibles avec des avantages et des inconvénients :

Extraction par SPME (Solid Phase Micro extraction) et analyse par CG/SM et/ou CG/FID : cette méthode est sans doute préférable à la précédente mais aucune référence internationale à

notre connaissance. Il faudrait donc préalablement valider cette méthode par réalisation d'essais sur eau de mer dopée.

Il est à noter que la seule méthode validée par l'EPA pour ces molécules polaires concerne la méthode par injection directe de l'échantillon. (référence 8015A et 8015B). Cette méthode ne semble pas convenir à ces échantillons : seuil trop élevé et milieu salin.

Préambule: ces méthodes ont été élaborées dans l'urgence en s'inspirant des fiches existantes sur le benzène.

Méthodes de détection et de quantification dans l'environnement des Composés Organo-Volatils (C.O.V) dont les Aromatiques monocycliques (BTEx ou Benzène, Toluène, Xylènes et Ethylbenzène)

Echantillonnage air

Prélèvement dynamique sur tube de charbon actif: Etalonnage de chaque pompe de prélèvement avec un tube de charbon actif représentatif en ligne. Avant l'échantillonnage, enlever les extrémités du tube de charbon actif et fixer le tube de charbon actif à la pompe de prélèvement avec un flexible. Le tube de charbon actif est constitué de deux zones de charbon actif de 20/40 mesh (devant: 100 mg, derrière 50 mg). Le débit est fixé entre 0,01 et 0,2 L/min soit un volume de prélèvement compris entre 1 et 8 litres.

Prélèvement passif sur tube de charbon actif: Avant l'échantillonnage, enlever les extrémités du tube de charbon actif et le fixer dans la zone de travail. La durée d'exposition est de 4 heures pour une concentration estimée entre 50 et 2500 mg/m³ avec un minimum de 15 min pour les fortes concentrations. Pour une concentration inférieure à 75mg/ m³, la durée d'exposition recommandée est de 8 heures.

Extraction air

Récupérer les deux zones du tube de charbon actif séparément.

Désorption du styrène par voie chimique au moyen de disulfure de carbone, ce pour chaque zone et en utilisant si possible un étalon interne .

Mise sous agitation pendant environ 30 minutes

Eaux

L'extraction courante des composés peut être réalisée par quatre méthodes :

par headspace : l'échantillon est chauffé à une température constante pendant environ une heure. Il se crée un équilibre entre la phase aqueuse et la phase vapeur.

par purge and trap : l'échantillon d'eau est chauffé et balayé par un flux connu de gaz inerte, puis les vapeurs sont entraînées à travers un piège adsorbant solide, servant à collecter les composés organiques. Le piège est ensuite chauffé sous balayage d'un flux connu de gaz inerte, ce pour entraîner une désorption des composés visés.

par extraction liquide/liquide : l'échantillon d'eau est extrait par un solvant organique, en général le pentane.

par SPME (Solid Phase Micro Extraction) : Cette méthode offre une sensibilité intermédiaire entre la méthode head space et la méthode purge and trap. Le principe consiste à introduire une fibre de silice (diamètre 0,5 mm) dans la phase gazeuse de l'échantillon mis à chauffer en flacon scellé. La fibre va ainsi concentrer par un transfert de matière (dû à la polarité de la fibre) les polluants présents en phase gazeuse vers la phase solide. Dans un deuxième temps, la fibre est désorbée thermiquement dans l'injecteur du chromatographe. Le processus analytique est ensuite identique à celui de la méthode head space (CG/FID, CG/MS). Les cinétiques d'absorption /désorption étant délicates à maîtriser, il y a lieu à chaque fois (changement de matrice de l'échantillon) de bien optimiser ces paramètres. C'est cependant une méthode qui commence à être couramment utilisée dans les laboratoires (méthode intéressante pour faire un balayage rapide des échantillons à analyser).

AIR-EAUX-SOLS

Quel que soit la matrice, le dosage se fait dans un premier temps par séparation des composés par un système de chromatographie en phase gazeuse et dans un deuxième temps détection et dosage par un détecteur FID ou spécifique (PID ou SM). Pour le système de chromatographie, différents types de colonnes peuvent être utilisés en fonction de la matrice présente.

Principales méthodes

NF ISO 11423-1 (1997) – Qualité de l'eau – Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques .- Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête

Domaine d'application :

Cette méthode s'adresse aux laboratoires ayant à doser le benzène et certains dérivés benzéniques dans la plupart des types d'eaux ; elle est susceptible de servir de référence dans la réglementation française relative à la qualité des eaux. Elle est applicable à la détermination du styrène dans des échantillons homogènes d'eau et d'eau résiduaire à des concentrations supérieures à 2µg/L.

Interférences

Des pertes de BTX (Benzène, Toluène, Xylènes) peuvent se produire pendant l'échantillonnage, le transport, le stockage et la préparation des échantillons en raison de l'évaporation et de l'entraînement gazeux. Des composés organiques volatils de l'air ambiant peuvent contaminer les échantillons d'eau et l'eau utilisée pour les essais à blanc, ce qui entraîne respectivement des limites de détection élevées et des valeurs de blanc élevées.

Il convient que les échantillons ne soient pas en contact avec des matières plastiques pour éviter les erreurs dues à la sorption ou la désorption de constituants.

La méthode d'espace de tête permet de limiter les interférences dues aux matières en suspension ou aux émulsifiants. Cependant, la présence de solvant peut modifier l'équilibre normal avec la phase gazeuse, et la présence d'une seconde phase liquide empêche l'utilisation de la méthode d'espace de tête.

NIOSH 2549 (1996)– Composés organo volatils (Screening)

Domaine d'application :

Cette méthode permet de réaliser la caractérisation de l'environnement gazeux contenant des composés organo volatils. L'échantillonnage se fait sur supports solides à base de carbone

graphitisé et de carbosilve ; elle permet d'identifier une large gamme de composés organiques.

Interférences

La présence d'eau dans le tube perturbe à la fois le piégeage et la désorption des composés organo volatils.

NIOSH 1501 (1994)– Hydrocarbures aromatiques

Domaine d'application :

Cette méthode permet de déterminer les hydrocarbures aromatiques en général. La méthode NIOSH 1500 permet à la fois de déterminer les hydrocarbures aromatiques et également les alcanes de moins de 10 atomes de carbone.

Interférences

La présence d'eau dans le tube perturbe à la fois le piégeage et la désorption des composés organo volatils. Dans le cas d'un taux d'humidité important , le volume d'air prélevé peut être réduit de 50%. Les alcanes et les composés organiques polaires tels que les cétones, les alcools , les éthers et les éthers de glycols peuvent perturber l'analyse, il faut alors prendre une colonne moins polaire.

D / NF X 43-251 (1993). Qualité de l'air – Air des lieux de travail – détermination de la concentration des hydrocarbures aromatiques monocycliques en phase gazeuse.

Domaine d'application

Cette méthode sert de référence pour le contrôle du benzène dans le cadre de la réglementation du Ministère chargé du travail, à savoir Décret 86-269 du 13/02/86 (J.O. du 27/02/86) et Arrêté du 01/03/86 (J.O. du 14/03/86). Elle décrit une méthode pour déterminer la concentration en hydrocarbure aromatique monocyclique en phase gazeuse dans l'air des lieux de travail par échantillonnage sur un tube en verre rempli de charbon actif , désorption par un solvant, puis analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Interférences

La capacité globale de fixation du charbon actif décroît avec la concentration du polluant, la présence d'autres composés et le taux de l'humidité de l'air.

EPA 5030A (1992) : Purge and Trap

Domaine d'application

La méthode permet de déterminer les composés organiques volatils (dont le styrène) dans une variété de matrices. Elle est applicable aux échantillons d'eau, d'eau de surface, aux déchets, aux solvants usés, aux huiles usées, aux sols, aux sédiments. La méthode EPA 5030A peut être utilisée pour la plupart des composés organo-volatils qui ont un point d'ébullition au dessous de 200°C et sont insolubles ou légèrement solubles dans l'eau. Les composés volatils solubles dans l'eau peuvent être inclus dans cette technique analytique, toutefois, les limites de quantification (par GC ou GC/MS) sont approximativement 10 fois plus élevées.

La méthode décrit la préparation de l'échantillon (matrice liquide ou solide) et l'extraction pour l'analyse des organo-halogénés volatils (dont le styrène) par purge and trap. La détection

peut être effectuée selon les diverses méthodes EPA suivantes : EPA 8021B (1996) “ *Dosage des composés aromatiques et halogénés volatils par chromatographie en phase gazeuse* ”, EPA 8260A (1994) “ *Dosage des composés organiques volatils par chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse avec colonne capillaire* ”.

Pour le styrène, dans les échantillons d'eau de surface, la limite de quantification par la méthode de dosage EPA 8021B est de 1 µg/l et la limite estimée de quantification par la méthode EPA 8260A est de 5 µg /l .

La limite de quantification pour le styrène selon la méthode EPA 8021B est de 1 µg /kg pour les sols et sédiments.

La limite estimée de quantification par la méthode EPA 8260A pour un composé individuel (par exemple le styrène) est de 5 µg/kg pour les sols ou sédiments humides.

Dans les déchets humides, la limite de quantification du styrène est de 0.1mg/kg selon la méthode EPA 8021A et de 0.5mg/kg selon la méthode EPA 8060A.

Interférences

Les échantillons peuvent être contaminés par diffusion de composés organiques volatils au niveau du système d'injection. Les sources majeures de contaminations sont les matériaux volatils présents dans le laboratoire et les impuretés présentes dans le gaz inerte et dans la trappe d'ions. L'utilisation de tubes plastiques, ou le contrôle de débit avec des composés en caoutchouc doivent être évités.

La prise d'essai de l'extrait méthanolique pour les concentrations supérieures à 1 mg/kg doit être minimale, ce pour éviter de saturer le support solide.

NF X 43-252 (1991) :. Qualité de l'air – Echantillonnage et analyse des polluants gazeux sur charbon actif – Prélèvement par pompage.

Domaine d'application

Cette méthode peut être utilisée pour la vérification du respect des VLE et VME recommandées par le ministère chargé du travail. Etablie pour des substances de pureté analytique usuelle pour chromatographie, la méthode devra faire l'objet de vérifications et d'adaptation pour l'étude d'expositions réelles, en particulier dans les cas d'atmosphères complexes, de niveaux très faibles de concentration, de substances particulièrement gazeuses (par exemples gazeuses à la température ordinaire), d'hygrométrie élevée, ou de la mise en œuvre de quantité réduite de charbon.

La méthode ne convient pas au suivi en temps réel de l'évolution d'une pollution ; elle fournit quand elle est applicable, une valeur moyenne de concentration sur le temps de prélèvement.

Interférences

La capacité globale de fixation du charbon actif décroît avec la concentration du polluant et la présence d'autres composés.

EPA 3810 (1986) *Espace de tête statique*

Domaine d'application

Cette méthode permet de déterminer les composés organiques volatils (dont le styrène) dans une variété de matrices. Elle est applicable aux échantillons d'eau, d'eau de surface, aux déchets, aux solvants usés, aux huiles usées, aux sols, aux sédiments. Cette technique est moins fiable que la technique purge and trap et ne doit être utilisée que pour avoir une première évaluation de la contamination de l'échantillon. D'autre part, la technique n'est efficace que pour les composés aromatiques volatils dont le point d'ébullition est inférieur à 175°C

La méthode dite " espace de tête statique " doit son nom à la technique mise en œuvre pour l'extraction des composés organo-volatils. C'est une méthode simple qui permet de faire un balayage rapide des échantillons à analyser. La détection des organo- volatils (dont le styrène) peut être effectuée selon les diverses méthodes EPA suivantes EPA 8021B (1996) " *Dosage des composés aromatiques et halogénés volatils par chromatographie en phase gazeuse* " et EPA 8240B (1994) " *Dosage des composés organiques volatils par chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse* ". La sensibilité de la méthode dépend de l'équilibre des différents composés entre la phase gazeuse et la phase liquide.

Interférences

Les échantillons peuvent être contaminés par diffusion de composés organiques volatils au niveau du système d'injection.

L'étalonnage et les blancs de manipulation fournissent l'information sur la présence de contaminants.

Eviter de passer des échantillons peu pollués en composés après des échantillons fortement pollués car il y a risque d'effet mémoire. Pour pallier ce problème, laver la seringue avec un détergent , la rincer avec de l'eau distillée et la sécher au four à 105°C.

Méthode EPA 602 – Dosage des composés organiques dans des eaux de rejets industriels ou municipales.

Domaine d'application :

Cette méthode " Purg and trap " s'applique pour le dosage de composés aromatiques monocycliques volatils (dont le styrène). Elle est destinée aux eaux provenant de décharges municipales ou industrielles. La limite de détection est de 0.2µg/L.

Le dosage est effectué soit :

Par chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme selon la méthode EPA 602.

Par chromatographie gazeuse avec spectrométrie de masse selon la méthode EPA 624 :
" Dosage des composés organiques dans des eaux de rejets industriels ou municipales "

Interférences

Des composés organo volatils peuvent venir contaminer les échantillons au travers des septum par diffusion ; il est donc important de prévoir des blancs de stockage en enceinte.

Les échantillons fort pollués et faiblement pollués doivent être analysés de façon séquentielle.

Le gaz utilisé pour l'entraînement des COV et les lignes de gaz être ne doivent pas être à l'origine de phénomènes de relargage ; utiliser de préférence du téflon.

III. METHODOLOGIES ANALYTIQUES POUR LA DETERMINATION DU STYRENE, DE L'ISOPROPANOL ET DU METHYLE ETHYLE CETONE DANS LES TISSUS BIOLOGIQUES DES ORGANISMES MARINS

METHODES ET DOMAINE D'APPLICATION

Différentes méthodes d'analyses ont été proposées pour la détermination et le dosage des composés organiques volatiles dans les tissus biologiques (Hiatt 1981 et 1983, EPA5032 avec EPA8260B, Rosse et Brinkaman 1989 et 2000 et ICES/CIEM 2000). Les trois techniques qui ont été utilisées sont :

- distillation à vide,
- dégazage dynamique (Purge and Trap)
- SPME (Solide Phase Micro Extraction)

couplées à la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG-SM, ou un autre détecteur en CPG).

Ces méthodes peuvent être utilisées pour les analyses des composés organiques volatiles (dont le styrène) caractérisés par un point d'ébullition inférieur à 180°C et peu solubles dans l'eau (EPA5032). Les composés volatiles plus polaires et plus solubles dans l'eau (tels que l'isopropanol et le méthyle-éthyle cétone) peuvent être analysés par ces méthodes, cependant les limites de quantification s'avèrent nettement plus élevées et souvent exigent la mise au point de différentes conditions opératoires. On préconise l'analyse séparée de ces deux composés.

ECHANTILLONNAGE, MANIPULATION ET STOCKAGE

Les échantillons biologiques doivent être congelés à -18 °C le plus rapidement possibles après les prélèvements (à bord de navires si les prélèvements sont effectués en mer) dans des bocaux en verre fermés ou dans des sacs en aluminium. Les congélateurs doivent être placés en zone sans vapeurs de solvants organiques. Les poissons et les mollusques sont congelés de préférence non disséqués. La prise des tissus pour l'analyse et toutes autres manipulations est effectuée sur des échantillons congelés.

Tout le matériel de prélèvement et de prétraitement entrant en contact avec les échantillons est en Téflon, en acier inoxydable ou en verre. Le nettoyage est effectué en général en utilisant de l'eau et du détergent, des acides, de l'eau MilliQ et de l'eau bidistillée, des alcools, d'autres solvants organiques, et un conditionnement à 450°C pendant une nuit pour le matériel en verre Pyrex.

TRAITEMENT DES ECHANTILLONS ET PRINCIPES DES METHODES

Deux méthodes sont sommairement décrites ici : la méthode de dégazage dynamique (Rosse et Brinkman, 1989) et de distillation à vide (EPA5032 1996). La méthode par SPME exige une mise au point analytique et d'essais de la validation pour les composés recherchés.

Méthodes de dégazage dynamique (Purge and Trap)

Les tissus biologiques sont homogénéisés et broyés à froid (0 °C) en utilisant le mixer vertical puissant. On place l'échantillon dans le flacon de 25 mL (EPA) en ajoutant de l'étalon interne (un ou plusieurs composés ex. 1,1,1-trifluorotoluène, toluène-d8...) et 15 mL d'eau UV (sans composés organiques volatiles). Avant d'être connectés à l'appareil de dégazage dynamique (ex. Tekmar LSC 2000) couplé au CPG-SM, les flacons fermés passent dans le bain ultra-sons à froid (0 °C) pendant 20 minutes. Les composés volatiles sont libérés et entraînés par le flux d'un gaz inerte (He) à partir des échantillons chauffés à 70 °C pour être piégés sur un sorbant solide (ex. Vocarb 4000). À partir du piège, les composés sont désorbés par un chauffage rapide à 250°C et recondensés à la tête de la colonne analytique par un module cryogénique (à -120 °C) pour être finalement injectés dans la colonne par un nouveau chauffage dynamique de -120 à 200 °C en 0,75 min. Les composés sont séparés en CPG et identifiés et quantifiés en SM sur la base de leurs temps de rétentions et leurs spectres de masses. La quantification est effectuée en utilisant la réponse d'ions sélectionnés. En utilisant ces protocoles et les conditions chromatographiques et en spectrométrie de masse (trap d'ions) les limites de quantifications varient entre 0,005 µg/kg et 0,2 µg/kg poids humide dépendant des composés, des blancs et de la quantité d'échantillon.

Méthode de distillation à vide (EPA 5032)

Cette méthode peut être utilisée pour différents types de matrices liquide et solide (eau, sédiments, sols, tissus biologiques). Généralement moins de 10 g de tissus congelés sont placés dans le flacon de l'échantillon connecté à l'appareil de distillation. Pour commencer la distillation et pour séparer les vapeurs d'eau et les composés volatiles dans les tissus, la pression est baissée à la pression de vapeur de l'eau ou plus bas. Les vapeurs d'eau sont condensées à -10 °C, tandis que les vapeurs des composés volatiles sont piégées à -196 °C. Les composés sont thermiquement désorbés et transférés en CPG-SM. Il faut souligner que les conditions opératoires (le temps de la distillation, températures, etc.) sont établies en fonction de l'échantillon et des composés à analyser. Ces conditions peuvent varier pour obtenir de meilleurs résultats analytiques. La limite de détection du styrène obtenue avec ce protocole et par CPG-SM avec la méthode 8260 est affichée à 3,3 µg/kg (EPA 5032).

INTERFERENCES ET CONTROLE/ASSURANCES DE QUALITE

Les sources majeures de la contamination des échantillons sont des composés volatiles présents dans l'atmosphère du laboratoire, des impuretés dans le gaz et dans les pièges utilisés. L'analyse de blancs de laboratoire et des réactives est recommandée pour identifier les sources de la contamination. La contamination croisée d'un échantillon à l'autre est également possible lors des analyses et du stockage des échantillons. La contamination et/ou les pertes des composés volatiles peut se produire principalement pendant les prélèvements et le transport des échantillons. Les containers étanches sont recommandés.

Les informations détaillées concernant l'assurance et le contrôle de qualités des résultats fournis par des laboratoires d'analyses sont indispensables à l'établissement de l'exactitude et de la précision des résultats pour chaque composé individuel.

- ♦ estimation des rendements de l'ensemble du protocole analytique (extraction, purification etc.) établis avec un étalon interne (en utilisant un ou plusieurs composés) ;

- ◆ présentation explicite des méthodes de quantification utilisées (incluant formules et graphiques à l'appui, calibrations internes et externes etc.) ;
- ◆ estimation de la précision effectuées sur au moins 7 analyses répétées du même échantillon avec un ajout d'étalons des rendements ;
- ◆ estimation de reproductibilité au laboratoire ;
- ◆ estimation de l'exactitude des mesures en utilisant des matériaux de références ou des échantillons dopés ;
- ◆ limites de détection et de quantification des méthodes pour chaque composé ;
- ◆ chromatogrammes représentatifs des échantillons fortement et faiblement contaminés ;
- ◆ procédure et résultats des blancs.

Références bibliographiques

EPA Method 5032 (revision 2 1996)

EPA Method 8260B (revision 2 1996)

Hiatt, M.H. 1981. Analysis of fish and sediment for volatile priority pollutants. *Analytical Chemistry*, **53** (9), 1541.

Hiatt, M.H. 1983. Determination of volatile organic compounds in fish samples by vacuum distillation and fused silica capillary gas chromatography/ mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **55** (3), 506.

ICES/CIEM *Report of the marine chemistry working group*. Copenhagen 2000.

Rosse, P. and Brinkman U.A.Th. 1998. Determination of volatile organic compounds in marine biota. *Journal of Chromatography*. **799**, 233-248.

BASE DE DONNEES PROVISOIRE SUR LES ANALYSES CONCERNANT LE RISQUE DE POLLUTION DE L'IEVOLI SUN

Informations provisoires, dernière mise à jour le 21/11/00

Contenu de la base

ANALYSES ET EXPERIMENTATIONS SUR LE PRODUIT D'ORIGINE

Le Cedre
Ifremer

MESURES SUR LE LITTORAL

Mesures dans l'air sur le littoral par l'UIISC
Mesures dans l'eau sur le littoral par l'UIISC
Mesures dans l'eau sur le littoral par l'IFREMER
Mesures dans l'eau par le laboratoire du port militaire de Cherbourg
Mesures dans l'air à Aurigny

MESURES EN MER

Mesures dans l'air en mer par l'UIISC
Mesures dans l'eau en mer par l'UIISC
Prélèvements et mesures effectués à bord du *Neuwerk*
Prélèvements et mesures effectués à bord du *Gwen Drez*
Mesures effectuées à bord du *Northern Prince*
Mesures en mer demandées par Météo France

MESURES PEU RENSEIGNEES

Mesures dans poissons, coquillages et crustacés sur le littoral
Mesures sur mammifères marins
Mesures sur oiseaux
Mesures dans algues

ARRIVAGES A LA COTE

Mesures de gasoil
Arrivage "boulettes plastiques"

ANALYSES ET EXPERIMENTATIONS SUR LE PRODUIT D'ORIGINE

Le Cedre

Voir aussi : <http://www.ifremer.fr/cedre/rubriques/ievoli/ievoli.htm>

La société SHELL Nederland Chemie a expédié au Cedre un échantillon de styrène (20 litres) de même provenance que celui transporté par le navire IEVOLI SUN, qui est arrivé le 2/11/00 à 6 h du matin.

Cinétiques d'évaporation et de dissolution :

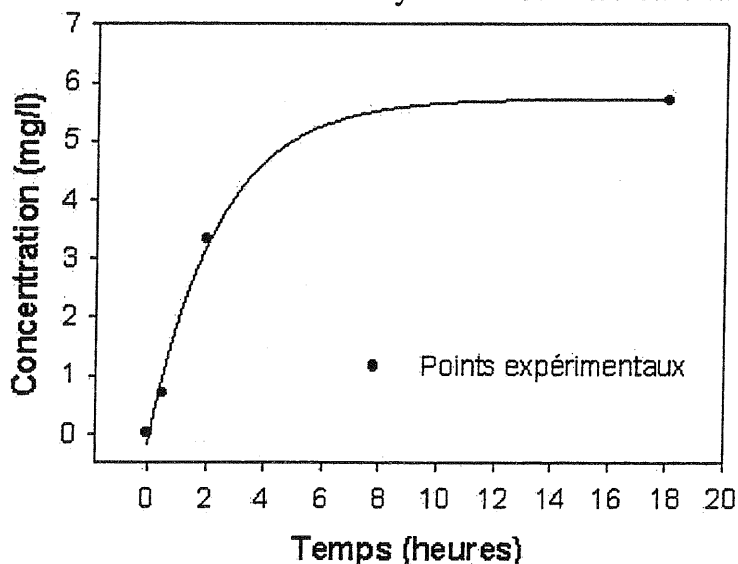
Des expérimentations en extérieur ont été réalisées afin d'appréhender le comportement du styrène après déversement à la surface de l'eau de mer (déversement de 10 litres de styrène à la surface d'un plan d'eau de 10 m² avec agitateur).

Les cinétiques d'évaporation et de dissolution ont été particulièrement étudiées ainsi que l'éventualité d'une polymérisation.

Les résultats obtenus sont :

1- Concernant les processus d'évaporation, les mesures d'explosibilité sont restées tout au long de l'expérimentation inférieures au seuil de détection des appareils (deux explosimètres de marques différentes). Les analyses réalisées sur les dégagements gazeux par les Sapeurs Pompiers de la ville de Brest n'ont pas révélé de façon significative la présence de styrène à l'état gazeux (emploi des tubes Dräger). Il est cependant à noter qu'une forte odeur de styrène se dégageait du bac expérimental ;

2- Les échantillons prélevés afin d'évaluer les processus de dissolution ont permis de mettre en évidence l'évolution de la concentration en styrène dans la colonne d'eau suivante :



Cette courbe atteint son maximum après 18 heures. Il n'y avait plus de styrène à la surface de l'eau en fin de test et dans le même temps, plus de possibilité de dissolution.

La valeur maximale de 6 mg/l est bien inférieure aux valeurs de référence disponibles dans la littérature (de l'ordre de 200 mg/l).

La répartition du styrène en fin d'expérimentation est la suivante : 99,4 % dans l'air et 0,6 % dans la colonne d'eau.

3- L'aptitude à polymériser du styrène dans des conditions marines est également en cours d'étude. Après un temps de contact d'environ 2 heures, il apparaîtrait que le styrène puisse former des micro-émulsions. L'aspect du produit sous cette nouvelle forme était proche de celui d'un polymère, mais les analyses ont montré qu'il s'agissait toujours du styrène monomère initial.

Dans ces conditions de test qui se veulent aussi réalistes que possible, le comportement principal du produit est donc de s'évaporer. Le processus de dissolution est très limité (valeur maximale de 6 mg/l) et de toute manière très inférieur à la valeur de référence documentaire (dissolution allant jusqu'à 200 mg/l).

Il est à noter qu'aucun risque d'explosivité n'a été décelé, ni des valeurs dans l'atmosphère supérieures à 10 ppm. Cependant, la différence d'échelle avec un déversement massif en mer ne permet pas de présumer des teneurs qui pourraient être atteintes dans un cas réel. Enfin, aucun phénomène de polymérisation n'a été détecté ; la formation de micro-émulsions sous l'action des vagues pourrait expliquer des colorations particulières du styrène et conduire à penser qu'il s'agit d'un produit différent (les "filaments" observés en mer).

Ce qui est décrit ici ne vaut que dans les conditions de l'expérience et pour sa durée. Il ne doit donc être pris que comme une indication. Le produit peut se comporter de manière sensiblement différente après un séjour sous pression, éventuellement en contact partiel avec de l'eau, puis une remontée en surface et un séjour en conditions maritimes réelles. Des prélèvements d'échantillons sur site sont essentiels pour lever le doute.

En complément de ce travail expérimental en extérieur, des analyses en laboratoire sont en cours afin de confirmer la composition du styrène, qui nous a été communiquée par Shell comme pur à 99,9%, avec :

- . 12,7 mg/kg de stabilisateur (PTBC) ;
- . 0,9 mg/kg de polystyrène ;
- . 36 mg/kg d'aldéhyde ;
- . 3 mg/kg de peroxyde ;
- . moins de 0,2 mg/kg de chlore ;
- . moins de 0,2 mg/kg de soufre ;
- . 75 mg/kg d'eau.

Le message SHELL, en date du 1er novembre, précise que tous ces éléments sont typiques d'un styrène selon les normes ASTM en vigueur (dont les numéros sont indiqués).

Solubilisation :

Afin de mieux appréhender les problèmes de solubilité en laboratoire, qui ne prennent en compte, dans la documentation, qu'une dissolution dans l'eau douce, un essai comparatif a été réalisé au laboratoire du Cedre, avec de l'eau de mer et de l'eau distillée. Les analyses ont révélé une solubilisation deux fois plus importante du styrène dans l'eau douce que dans l'eau de mer (40 mg/L contre 20 mg/L dans les conditions du test) ce qui doit conduire à reconsidérer la valeur de référence de 200 mg/l.

Ifremer

MESURES SUR LE LITTORAL

Mesures dans l'air sur le littoral par l'UIISC

Ces mesures sont effectuées chaque jour en plusieurs points de la presqu'île du Cotentin.

Les principaux points de prélèvements sont :

Nez de Jobourg, St Germain des Vaux, Omonville, Bretteville, Renouville, Bequet, Nacqueville, Havre de Bombec, Baie de Ecalgrain, Port de Hable, Dielette, La Rue, Sémaphore du cap de la Hague, pointe de Rozel, Erville, Sémaphore du cap de Flammanville, Sémaphore du cap de Carteret.

Les analyses se font à l'aide d'un spectromètre de masse (Tenax) de l'UIISC et du BMPM sur place (pas d'échantillons envoyés en laboratoires ?).

Les prélèvements sont effectués par l'UIISC1.

Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest tous les soirs par fax.

Mesures dans l'eau sur le littoral par l'UIISC

Ces mesures sont effectuées chaque jour en plusieurs points de la presqu'île du Cotentin.

Les prélèvements ont été effectués par l'UIISC aux mêmes points que pour les mesures dans l'air. L'eau est collectée dans des bocaux en verre en surf (0 / 20 cm) à 40 / 50 cm du bord à l'aide d'un seau.

Les analyses se font à l'aide d'un spectromètre de masse (Tenax) de l'UIISC1 et du BMPM sur place (pas d'échantillons envoyés en laboratoires ?).

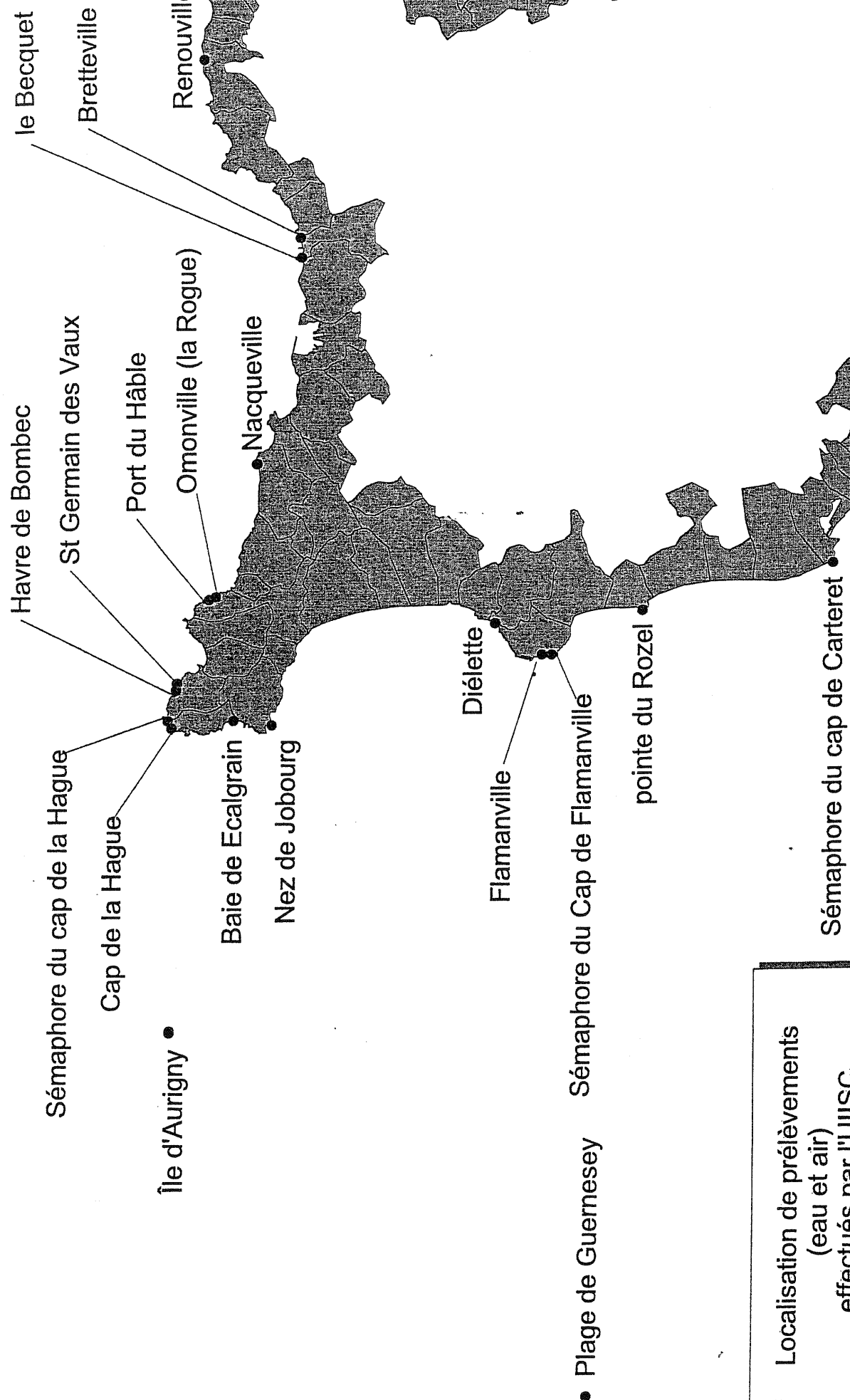
Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest tous les soirs par fax.

NB :

1. Les prélèvements d'eau des 31/10, 1/11 et 2/11 ont été analysés par le laboratoire de Rouen le 3/11/00.
2. Le chromatogramme d'un prélèvement d'eau à terre du 8 novembre, met en évidence la présence de nombreux produits. Rien ne prouve qu'il s'agit du styrène. Il peut s'agir de résidus en provenance de carburant ou des solvants des coques des bateaux croisant au large de Cherbourg.

⇒ Un tableau récapitulatif provisoire de ces 2 rubriques est disponible en annexe.

(uiisc_terre.xls)



Localisation de prélèvements
(eau et air)
effectués par l'UIISC
du 31/10 au 12/11
liste non exhaustive

Prélèvements atmosphériques et aqueux sur le littoral par l'UIISC 1

Informations provisoires, dernière mise à jour le 17/11/00

Page 1/2

Date prélèvement	Nature du prélèvement	Lieu / Zone	Heure	Résultats
31/11/00	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 5 pts	21h30/23h55	Absence des produits précipités
01/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 8 pts	8h20/12h30	Absence des produits précipités
01/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 6 pts	13h55/16h25	Absence des produits précipités
01/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 6pts	21h30/22h15	Absence des produits précipités
02/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 6 pts	13h20/14h15	Absence des produits précipités
02/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 6 pts	21h/22h40	Absence des produits précipités
03/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts	10h/11h30	Absence des produits précipités
04/11/2000	Air et eau	Ile d'Aurigny, 2 prélèvements		Pas de styrène détecté
04/11/2000	Air	Extrémité NO du Cotentin, 8 pts	8h20/10h30	Absence des produits précipités
05/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts	8h25/10h30	Absence des produits précipités
06/11/2000	6 Air et 2 eau	Ile d'Aurigny	13h/15h30	Absence des produits précipités
06/11/2000	Eau	Sémaphore du cap de Flammanville	15h30	Absence des produits précipités
06/11/2000	Air	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts	7h45/9h20	
06/11/2000	Air et eau	Flammanville		Eau : 0,03 ppm
07/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts	8h10/10h00	Absence des produits précipités
08/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts		Air : rien, Eau : Bequet (carburants, solvants...)
09/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts		Absence des produits précipités
10/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts	-	Absence des produits précipités

Date prélèvement	Nature du prélèvement	Lieu / Zone	Heure	Résultats
12/11/2000	Air et eau	Extrémité NO du Cotentin, 7 pts	-	Absence des produits précipités

Mesures dans l'eau sur le littoral par l'IFREMER

Ces mesures sont effectuées en plusieurs points de la presqu'île du Cotentin.

Les prélèvements sont effectués par les laboratoires d'Ifremer Port en Bessin et St Malo, et par la DDASS 50.

Les analyses sont réalisées par le laboratoire municipal et régional de Rouen.

Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest par fax et disponibles sur Internet.

⇒ **Un tableau récapitulatif provisoire des résultats d'Ifremer est disponible en annexe.**
(ifremer_eau_terre.pdf)

<http://www.ifremer.fr/com/ievolisun/prelevements.htm>

<http://www.ifremer.fr/com/ievolisun/analyses.htm>

NB : $1 \mu\text{g/l} = 0.001 \text{ ppm}$

IEVOLLI SUN : SUIVI HEBDOMADAIRE DES CONCENTRATIONS EN STYRENE DANS L'EAU A LA COTE

Les concentrations sont exprimées en µg de styrène par litre d'eau de mer
 Les prélèvements sont réalisés par les laboratoires IFREMER DEL de Port en Bessin et St Malo et par la DDASS 50
 Les analyses sont réalisées par le laboratoire municipal et régional de Rouen

Date : 20/11/00 ; 18 heures

Date : 20/11/00 : 18 heures

Secteur : Manche

RAS = Rien à Signaler ; O = constat visuel ; - = négatif ; + = positif ; ++ = très positif

framer

**DIRECTION DÉPARTEMENTALE
DES AFFAIRES SANITAIRES ET SOCIALES
DE LA MANCHE**

[illegible]

Mesures dans l'eau par le laboratoire du port militaire de Cherbourg

Des mesures sont effectuées chaque jour en plusieurs points de la presqu'île du Cotentin. Des prélèvements ont été pratiqués les 9 et 10 novembre derniers par le laboratoire du port militaire de Cherbourg.

Les analyses sont réalisées par le laboratoire du port militaire de Cherbourg.

Les résultats ont été transmis au Cedre le 11/11/00 par fax.

Mesures dans l'air à Aurigny (Alderney)

A la suite du naufrage du Ievoli Sun, un équipement de mesure a été installé à Aurigny pour suivre les concentrations en styrène et MEC dans l'atmosphère. Ces résultats sont compilés chaque jour.

Les résultats des 8, 9, 10, 11 et 12 novembre 2000 ont été transmis à la Zone de Défense par fax. Aucune trace de polluant n'a été détectée.

MESURES EN MER

NB : *La zone de prélèvement des échantillons en mer n'est pas systématiquement précisée : mesures à la perpendiculaire de l'épave, dans la nappe...*

Les données concernant les marées n'apparaissent que très rarement (étale, jasant, flot).

Mesures dans l'air en mer par l'UIISC

Ces mesures sont effectuées en plusieurs points dans la zone de l'épave.

Les prélèvements ont été pratiqués par l'UIISC (sapeurs ou marins pompiers) à bord de l'*Iris* et de l'*Audacieuse*.

L'*Iris* est un navire des Affaires Maritimes qui effectue des sorties à la journée.

Les prélèvements à bord de l'*Iris* pour l'atmosphère sont réalisés à environ 2,5 mètres au-dessus du niveau de la mer.

Les analyses se font à l'aide d'un spectromètre de masse (tube Draeger) de l'UIISC1 et du BMPM sur place.

Il n'y a pas de prélèvements pour des analyses en laboratoire à terre (? -> A vérifier).

Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest par fax.

Procédés d'analyses :

- Détecteur PACIII électronique DRAEGER équipé de cellule styrène (pompiers de Cherbourg). Seuil : 1 ppm
- Pompe manuelle et tubes DRAEGER styrène gradués de 10 à 300 ppm
- Miniwarm DRAEGER, mesure explosivité

Tubes Tenax, prélèvements air (tube à adsorption sur charbon actif et désorption dans un spectromètre de masse couplé à une chromatographie phase gazeuse)

Mesures dans l'eau en mer par l'UIISC

Ces mesures sont effectuées en plusieurs points dans la zone de l'épave à bord de l'*Iris* et de l'*Audacieuse* qui effectue des sorties à la journée.

Les prélèvements sont effectués par l'UIISC (sapeurs ou marins pompiers).

Les prélèvements d'eau de mer de surface sont effectués à bord dès la détection olfactive du polluant à l'aide d'un seau puis transférés dans des bocaux fermés.

Les analyses se font sur place à l'aide d'un spectromètre de masse (tube Tenax) de l'UIISC1 et du BMPM.

Des échantillons d'eau dans des flacons en verre avec bouchon ont été envoyés au Lasem de Cherbourg (prélèvements du 14/11 par les marins pompiers sur l'*Iris*).

Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest par fax.

NB :

Le 1/11 des prélèvements d'air ont été effectués par UIISC1 à bord de l'*Audacieuse* entre 0.5 et 3 milles de l'épave à la demande de Météo-France. Ces échantillons ont été analysés par le laboratoire WOLF le 2 ou 3/11.

⇒ Un tableau récapitulatif provisoire de ces 2 rubriques est disponible en annexe.
(uiisc_mer.xls)

Prélèvements atmosphériques et aqueux en mer par l'UIISC 1

Informations provisoires, dernière mise à jour le 21/11/00

Page 1/1

Date prélèv.	Prélèv.	Lieu / Zone / Conditions de vent	Heure	Résultats
01/11/2000	Eau	1 nq		Négatif
01/11/2000	Air	AUDACIEUSE - 0,5 à 3 nq de l'épave -		< 0,5 ppm
02/11/2000	Air	IRIS - 0,4 à 2,3 nq de l'épave - 9 pts - 40 nds	14h/15h	Air : < 6 ppm
04/11/2000	Air et eau	IRIS - 1 nq de l'épave - 7 pts - 10/15 nds O	10h15/12h03	Eau max : 1,3 ppm. Air max : 0,5 ppm
05/11/2000	Air et eau	IRIS > 1 nq épave		Eau : <1,3 ppm, Air : 0,6 ppm
06/11/2000	Air	Sous le vent, Sud épave - Pas de prélèv. effectués		Aucune détection
07/11/2000	Air et eau	AUDACIEUSE >0,4 nq - 4 éch. eau - 6 éch. air - 24/27 nds NO	11h30/13h	Eau <2,5 ppm. Air <2,5 ppm.
08/11/2000	Air et eau	AUDACIEUSE - 0,5/0,8 nq - 5 pts - 2 éch. eau - 15/20 nds NO	12h30/14h	Air inquantifiable Eau < 0,5 ppm+autres
09/11/2000	Air et eau	IRIS - sous le vent 1 à 3 nq - 2 pts + 1 eau ds nappe - 14/21 nds SO	10h45/11h30	Très légère odeur, non détectée appareil.
14/11/2000	Air et eau	Audacieuse - proximité + aplomb de l'épave		Pas de détection de styrène
14/11/2000	Eau surf.	IRIS - Marins pompiers	11h30/12h36	LASEM le 14/11/00 - CPG ionisation flamme - MEK : rien / IPA : rien / Styrène : < 0,001 ppm
14/11/2000	Air et eau	NORTHERN PRINCE		Négatif

Prélèvements et mesures effectués à bord du *Neuwerk*

Le *Neuwerk* est un navire complètement étanche qui s'occupe des prélèvements en mer dans la zone d'exclusion et qui assure la sécurité des autres navires travaillant sur zone.

Les prélèvements sont effectués par les membres habilités du (port de vêtements de protection : combinaison étanche, masque à gaz, bouteille à air comprimé, bottes, gants...).

Des prélèvements d'eau se font en surface dans la zone du naufrage et dans la nappe.

L'eau est récoltée à l'aide d'un seau (prélèvement dans la colonne d'eau) ou bien d'une bouteille munie de flotteurs (eau de surface).

L'équipage prélève également avec de l'absorbant sur la nappe.

L'atmosphère est testée dès la détection olfactive du polluant (tubes Draeger). Les mesures se font à 35/40 m au dessus du niveau de la mer. Cinq tuyaux branchés sur une pompe aspirent l'air en continu. L'air est filtré (charbon actif) et testé par des appareils de mesures en permanence. Cet air filtré est injecté dans le navire qui est alors en surpression. L'atmosphère contaminée ne peut pas pénétrer à l'ouverture d'une porte par exemple. Le *Neuwerk* est dit en "citadelle".

A vérifier : Des échantillons d'air sont conservés sur charbon actif (tube Tenax). A notre connaissance, les échantillons d'air restent stockés au LASEM sans être analysés pour l'instant.

Les prélèvements sont régulièrement débarqués à quai ou bien hélitreuillés pour être transmis au LASEM de Cherbourg.

Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest par fax.

⇒ Un tableau récapitulatif provisoire est disponible en annexe.
(*Neuwerk.xls*)

Prélèvements atmosphériques et aqueux en mer par le Neuwerk

Informations provisoires, dernière mise à jour le 17/11/00

page 1/2

Date prélèvement	Nature du prélèvement	Heure	Date analyse	Analyse	Méthode analyse	Résultats
07/11/2000	Eau surface : 2 éch.	11h/11h30	07/11/2000	Lasem	Extraction CCl4 / IR	Hydrocarbures totaux : 1 éch. à 0,37ppm, 1 à 0.
07/11/2000	Eau surface : 2 éch. sur absorbant.	11h/11h30	07/11/2000	Lasem	Membrane PTFE / IR	Hydrocarbures : le même dans les 2 éch.
07/11/2000	Eau surface : 1 éch.	16h30	08/11/2000	Lasem	Extraction CCl4 / IR	Hydrocarbures totaux : 1,2 ppm.
07/11/2000	Eau surface : 2 éch. sur absorbant.	16h30	08/11/2000	Lasem	Membrane PTFE / IR	Hydrocarbures ~fuel : le même dans les 2 éch. (Idem éch. du matin)
07/11/2000	Eau surface : 5 éch.	15h24/15h52	08/11/2000	Lasem	CPG ionisation flamme	MEK : rien / IPA : rien / Styrene : 1 éch à 0,09 ppm
07/11/2000	Eau surface : 2 éch.	11h	08/11/2000	Lasem	CPG ionisation flamme	MEK : rien / IPA : rien / Styrene : 1 éch à 0,17 ppm, 1 éch à 0,002 ppm
07/11/2000	Air					Air : aucune anomalie
09/11/2000	Eau surface : 2 éch.	10h30 et 16h50	10/11/2000	Lasem	CPG ionisation flamme	MEK : rien / IPA : rien / Styrene : 1 éch à 0,184 ppm, 1 éch < 1 ppm
09/11/2000	Air et eau	10h30/17h	09/11/2000	Labo allemand	GCMS	

Date prélèvement	Nature du prélèvement	Heure	Date analyse	Analyse	Méthode analyse	Résultats
10/11/2000	Eau surface : 1 éch.	10h05	10/11/2000	Lasem	CPG ionisation flamme	MEK : rien / IPA : rien / Styrene : 0,153 ppm
10/11/2000	Air et eau	10h05/10h10	10/11/2000	Labo allemand		
12/11/2000	Air 3000m, Ouest épave	14h45/15h47			Ion Mobilisation Spectrometer	Traces trichloroéthylène < 0,2 ppm
12/11/2000	Eau dans nappe					< 1 ppm
14/11/2000	Air					Aucune détection (sur le North Pr : 20 ppm)
15/11/2000						

Prélèvements et mesures effectués à bord du *Gwen Drez*

Le *Gwen Drez* est un navire océanographique d'Ifremer qui a effectué 2 campagnes de prélèvements en mer les 3/4 novembre et les 10/11 novembre.

Des prélèvements d'eau et de matière vivante ont été effectués.

Lorsqu'ils sont disponibles, les résultats sont transmis irrégulièrement à la Zone de Défense Ouest par fax.

⇒ Un tableau récapitulatif provisoire des résultats d'Ifremer est disponible en annexe.
(ifremer_eau_mer.pdf)

NB : $1\mu\text{g/l} = 0.001 \text{ ppm}$

IEVOLI SUN : PRELEVEMENT DU GWEN DREZ ;

RESULTATS «EAU» ; DOSAGE DU STYRENE

Secteur : Nord et nord ouest Cotentin/est de Manche ouest (Cf. carte correspondante)

Date : 20/11/2000 ; 18 heures

Station de prélèvement (Cf. carte 2 jointe)	Date de prélèvement	Profondeur (en mètres)	Observations lors du prélèvement	Laboratoire d'analyse	Date d'analyse	Résultat d'analyse (en µg de styrène par litre d'eau de mer) et commentaire
Station n°1	03/11/00 – G1	1	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
Station n°2	03/11/00 – G2	1	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
Station n°3	03/11/00 – G4	1	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
	03/11/00 - G3	20	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
Station n°4	03/11/00 – G5	1	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
Station n°5	04/11/00 – G6	1	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
Station n°6	04/11/00 – G8	1	RAS : O-, V-	Rouen	08/11/00	<1
	04/10/00 – G7	30	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1

Station de prélèvement (Cf. carte 2 jointe)	Date de prélèvement	Profondeur (en mètres)	Observations lors du prélèvement	Laboratoire d'analyse	Date d'analyse	Résultat d'analyse (en µg de styrène par litre d'eau de mer) et commentaire
Station n°7	04/11/00 – G10 04/11/00 – G9	1	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
		30	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
Station n°8	04/11/00 – G11	1	RAS : O- ; V-	Rouen	08/11/00	<1
Station n°9	09/11/00 – G33	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1
	09/11/00 – G34	1	RAS : O- ; V-	Caen		
Station n°10	09/11/00 – G35	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1
Station n°11	09/11/00 – G36	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1
Station n°12	09/11/00 – G37	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1
Station n°13	09/11/00 – G38	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1
Station n°14	09/11/00 – G39	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1
Station n°15	09/11/00 – G40	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1

levoli Sun : résultats d'analyse des prélèvements d'eau réalisés par le Gwen Drez

Station n°15	09/11/00 –G41	1	RAS : O- ; V-	Caen		
Station n°16	09/11/00 –G42	1	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	<1
Station n°17	10/11/00 –G43	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°18	10/11/00 –G44	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°19	10/11/00 –G45	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
	10/11/00 –G46	1	RAS : O- ; V-	Caen		
Station n°20	10/11/00 –G47	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°21	10/11/00 –G48	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°22	10/11/00 –G49	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°23	10/11/00 –G50	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
	10/11/00 –G51	1	RAS : O- ; V-	Caen		
Station n°24	10/11/00 –G52	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1

Station n°25	10/11/00 –G53	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°26	10/11/00 –G54	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°27	10/11/00 –G55	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°28	10/11/00 –G56	1	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	<1
Station n°29	10/11/00 –G57	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
Station n°30	10/11/00 –G58	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
Station n°31	10/11/00 –G59	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
Station n°32	10/11/00 –G60	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
	10/11/00 –G61	1	RAS : O- ; V-	Caen		
Station n°33	10/11/00 –G62	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
Station n°34	10/11/00 –G63	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
Station n°35	10/11/00 –G64	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1

Station n°36	10/11/00 –G65	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
Station n°37	10/11/00 –G66	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1
	10/11/00 –G67	1	RAS : O- ; V-	Caen		
Station n°38	10/11/00 –G68	1	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	<1

Commentaires :

0 = constat olfactif ; V = constat visuel ; RAS = Rien à Signaler ; - = négatif ; + = positif ; ++ = très positif

Sur les 41 analyses pratiquées, aucune contamination des eaux du large n'est mise en évidence, qu'il s'agisse de prélèvements réalisés les 3 et 4 novembre, ou les 9 et 10 novembre.

Suivi de la matière vivante par Ifremer (casiers à bord de l'*Iris* et chalutages sur le *Gwen Drez*)

Le 9/11/00, 10 casiers britanniques immergés ont été prélevés à moins d'un mille de l'épave.

- 5 de ces casiers sont analysés par l'Ifremer. Les résultats pour 2 d'entre eux ont été communiqués le 14/11/00 par fax. Les analyses, pour les 3 autres casiers par Ifremer, sont en cours.

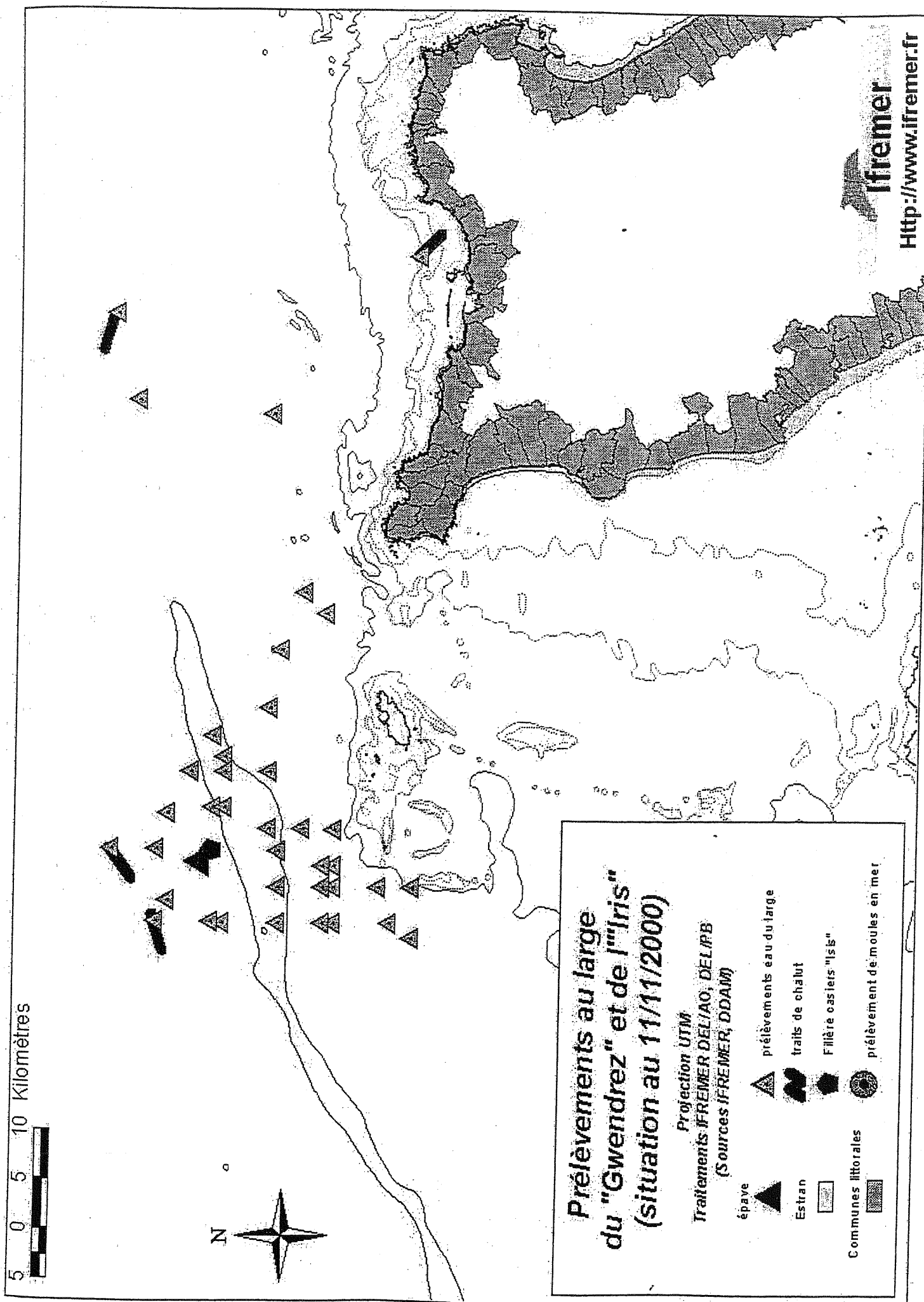
- 5 casiers vont être analysés par un laboratoire britannique.

Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest par fax.

L'*Iris* effectue aussi des patrouilles de prélèvements avec UIISC1.

⇒ Un tableau récapitulatif provisoire des résultats d'Ifremer est disponible en annexe.
(ifremer_vivant_mer.pdf)

NB : $1\mu\text{g/kg} = 0.001 \text{ ppm}$



IEVOLI SUN : PRELEVEMENTS DU GWEN DREZ ET DE L'IRIS ;

RESULTATS «Matière Vivante» ; DOSAGE DU STYRENE

Secteur : Nord et nord ouest Cotentin/est de Manche ouest (Cf. carte n°2)

Date : 20/11/2000 ; 18 heures

Traits de chalut (Cf. carte 2 jointe)	Date de prélèvement	Espèce	Observations lors du prélèvement	Laboratoire d'analyse	Date d'analyse	Résultat d'analyse (en µg de styrène par Kg de chair/poids humide) et commentaire
Trait n°1	03/11/00 – G12	Chinchard	RAS : O- ; V-	Rouen	13/11/00	<1 (chair)
	03/11/00 – G13	Encornet	RAS : O- ; V-	Rouen	14/11/00	<1 (chair)
	03/11/00 – G14	Grandin rouge	RAS : O- ; V-	Rouen	14/11/00	<1 (chair)
	03/11/00 – G15	Petite Roussette	RAS : O- ; V-	Rouen	13/11/00	<1 (chair)
Trait n°2	03/11/00 – G16	Chinchard	RAS : O- ; V-	Rouen	10/11/00	<1 (chair)
	03/11/00 – G17	Encornet	RAS : O- ; V-	Rouen	10/11/00	<1 (chair)
	03/11/00 – G18	Petite Roussette	RAS : O- ; V-	Rouen	10/11/00	<1 (chair) et <1 (branchies)



Traits de chalut (Cf. carte 2 jointe)	Date de prélèvement	Espèce	Observations lors du prélèvement	Laboratoire d'analyse	Date d'analyse	Résultat d'analyse (en µg de styrène par gramme de chair humide) et commentaire
Trait n°3	04/11/00 – G19	Chinchard	RAS : O- ; V-	Rouen	09/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G20	Encornet	RAS : O- ; V-	Rouen	10/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G21	Grondin rouge	RAS : O- ; V-	Rouen	10/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G22	Grondin rouge	RAS : O- ; V-	Rouen	10/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G23	Petite Roussette	RAS : O- ; V-	Rouen	20/11/00	Entre 1.2 et 19 µg/kg dans les branchies
	04/11/00 – G24	Petite Roussette	RAS : O- ; V-	Rouen	09/11/00	<1 (chair) et <1 (branchies)
	04/11/00 – G25	Chinchard	RAS : O- ; V-	Rouen	10/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G26	Encornet	RAS : O- ; V-	Rouen	14/11/00	8.5 µg/kg dans la chair + branchies
Trait n°4	04/11/00 – G27	Grondin rouge	RAS : O- ; V-	Rouen	09/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G28	Grondin rouge	RAS : O- ; V-	Rouen	14/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G29	Petite Roussette	RAS : O- ; V-	Rouen	14/11/00	<1 (chair)

levoli Sun : Prélèvements du Gwen Drez et de l'Iris; résultats d'analyse des prélèvements de matière vivante réalisés au large

Laboratoire DEL de Port en Bessin et Affaires Maritimes 50

Traits de chalut (Cf. carte 2 jointe)	Date de prélèvement	Espèce	Observations lors du prélèvement	Laboratoire d'analyse	Date d'analyse	Résultat d'analyse (en µg de styrène par gramme de chair humide) et commentaire
Trait n°4 suite	04/11/00 – G30	Petite Roussette	RAS : O- ; V-	Rouen	09/11/00	<1 (chair)
	04/11/00 – G31	Tourteau			15/11/00	<1 (chair)
IRIS	09/11/00 – I62	Araignée	RAS : O- ; V-	Rouen	13/11/00	<1 (branchies)
	09/11/00 – I63	Tourteau	RAS : O- ; V-	Rouen	13/10/00	4,9 µg/kg dans la chair ; 18 µg/kg dans les branchies
	09/11/00 – I64	Araignée	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	230 µg/kg dans la chair et 340µg/kg dans les branchies
	09/11/00 – I65	Tourteau	RAS : O- ; V-	Rouen	17/11/00	210 µg/kg de chair et de branchies
	09/11/00 – I66	Tourteau	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	4,9 µg/kg de chair et branchies
	09/11/00 – I67	Tourteau	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	170 µg/kg de chair et de branchies
		Tourteau	RAS : O- ; V-	Rouen	16/11/00	89 µg/kg de chair et de branchies
	09/11/00	Différentes espèces	RAS : O- ; V-	GB		Prélèvements en cours d'analyse en Angleterre

Commentaires :

0 = constat olfactif ; V = constat visuel ; RAS = Rien à Signaler ; - = négatif ; + = positif ; ++ = très positif

Lors des prélèvements, aucune odeur et aucune modification de couleur des poissons ou des crustacés n'ont été constatées.

Néanmoins, les prélèvements de crabes pêchés par l'IRIS dans des filières de casiers mouillées à proximité de l'épave (0.96 mille dans le sud est) mettent en évidence une contamination atteignant au maximum 340 µg/kg (résultats de 340 µg/kg dans les branchies et de 230 µg/kg dans la chair du tourteau n°163 ; résultats confirmés par le laboratoire de Rouen) ; tous les autres échantillons de crustacés prélevés dans cette filière présentent également une contamination, mais légèrement moindre.

NB : A titre indicatif, 340 µg/kg représentent une contamination légèrement inférieure à la dose journalière admissible fixée par l'OMS : 7.7 µg/kg de poids corporel et par jour, soit 616 µg par jour pour une personne de 80 Kg, ou 385 µg par jour pour une personne de 50 kg.

De même, un encornet et une roussette, chalutés par le Gwen Drez le 04/11/00 (respectivement lors des traits n°4 -5 milles dans le nord ouest de l'épave- et n°3 -5.5 milles dans le nord-) présentent une légère contamination (8.5 µg de styrène par kg de chair et de branchies pour l'encornet, et entre 1.2 et 9 µg/kg pour la roussette).

Par contre, tous les autres échantillons prélevés par le Gwen Drez sont « négatifs » (résultat inférieur à 1 µg de styrène par Kg de chair/poids humide). Il en est de même pour les prélèvements d'eau réalisés par le Gwen Drez autour de l'épave les 3 et 4/11/00, ainsi que les 9 et 10/11/00 (<1 µg/l).

levoli Sun : Prélèvements du Gwen Drez et de l'Iris; résultats d'analyse des prélèvements de matière vivante réalisés au large

Laboratoire DEL de Port en Bessin et Affaires Maritimes 50

Mesures effectuées à bord du *Northern Prince*

Le *Northern Prince* est un navire écossais (non sécurisé) qui est accompagné par le *Neuwerk* (navire sécurisé). Il effectue une surveillance de l'air et de l'eau, en parallèle à sa mission d'inspection de l'épave par ROV.

Le 14/11/00, l'UIISC1 a testé l'air et l'eau. Les résultats se sont révélés négatifs.

Mesures en mer demandées par Météo France

Ces prélèvements ont été effectués le 1^{er} novembre à bord de l'*Audacieuse* à proximité de l'épave et de la nappe.

Les analyses ont été effectuées par le laboratoire WOLFF (Evry).

Les résultats ont été transmis à la Zone de Défense Ouest par fax le 3 novembre 2000.

Prélèvements effectués sur des produits vivants à terre

Informations provisoires, dernière mise à jour le 20/11/00

Date prélév.	Nature prélèvements	Analysés par	Lieu / Zone	Résultats
03/11/2000	Poissons, coquillages et crustacés		criées Cherbourg et Granville	rien *
04/11/2000	Poissons, coquillages et crustacés		criées Cherbourg et Granville	rien *
06/11/2000	Poissons, coquillages et crustacés		criées Cherbourg et Granville	rien *
3/11 au 6/11	Poissons			Aucune anomalie visuelle ou olfactive
8/11 au 11/11			Criées	Pas de traces
8/11 au 11/11			Littoral	Pas de traces
13/11/2000	Moules, poissons	DSV	ports:Barfleur, St Vaast la Hougue	Aucune anomalie d'odeur ni de couleur

Il est à noter que le seuil maximum fixé par l'OMS pour l'homme est 0,6 ppm
(seuil qui intègre déjà un facteur de sécurité de 1000)

rien * = Inspection visuelle et olfactive n'a mis en évidence aucune anomalie

MESURES PEU RENSEIGNEES

Mesures dans poissons, coquillages et crustacés sur le littoral

A notre connaissance la DSV fait des prélèvements au niveau de la mise en marché (ex : criées). La répression des fraudes agit au niveau de la distribution de détail (ex : poissonneries).

Aucun résultat n'a été transmis à la Zone de Défense Ouest.

Des prélèvements ont été effectués en plusieurs points de la presqu'île du Cotentin (Cherbourg, Granville).

Des prélèvements ont été effectués par l'Ifremer.

Une inspection visuelle et olfactive n'a permis de détecter aucune anomalie.

Le laboratoire de Rouen a été chargé par la station côtière de Port-en-Bessin d'Ifremer de faire ces analyses.

Les résultats sont transmis à la Zone de Défense Ouest irrégulièrement par fax.

⇒ Un tableau récapitulatif provisoire des résultats est disponible en annexe.
(vivant_terre.xls)

NB :

La DDAM a fait une demande de prélèvements de coquillages et de crustacés à la ZDO. Ces prélèvements pourront être effectués par un navire des Affaires Maritimes (*Iris*) ou par Ifremer sous couvert des Affaires Maritimes.

Mesures sur mammifères marins

Responsables : Groupe d'Etude des Cétacés et Groupe Mammologique marin
Aucun résultat n'a été transmis à la Zone de Défense Ouest.

Mesures sur oiseaux

Responsables : LPO
Aucun résultat n'a été transmis à la Zone de Défense Ouest.

Mesures dans algues

Responsables : IFREMER
Aucun résultat n'a été transmis à la Zone de Défense Ouest.

ARRIVAGES A LA COTE

Mesures de gasoil

Des prélèvements d'algues souillées ont été effectués sur la grande plage des Grandes Roques à Guernesey le jeudi 2 novembre.

Les analyses ont été effectuées par un laboratoire écossais.

Les résultats ont été transmis au Cedre par fax.

On ne peut conclure que ce fuel est différent de celui du Ievoli Sun.

Arrivage de "boulettes plastiques"

Le Cedre a été prévenu le 14/11/00 à 20h de l'arrivée de "boulettes de plastiques" sur la Plage de Briqueville. Des analyses ont été pratiquées par la DDASS. A l'observation, il s'agit vraisemblablement de billes de PEHD destinés à la fabrication d'objets rotomoulés.

⇒ Un tableau récapitulatif provisoire des résultats des prélèvements est disponible en annexe.

(arrivages.xls)

SYNTHESE

MESURES SUR LE LITTORAL

UIISC1 :

Du 31/11/00 au 12/11/00, la centaine de prélèvements effectués sur côte Nord-Ouest de la presqu'île du Cotentin n'a pas révélé de produits précipités (air et eau).

IFREMER :

Les analyses de prélèvements d'eau réalisés sur la côte n'ont pas permis de détecter de styrène (seuil de détection 0.001 ppm).

AURIGNY :

Pas de détection de styrène dans l'atmosphère testée en continue du 8 au 12 novembre.

MESURES EN MER

UIISC1 :

2.5 ppm est la valeur maximale quantifiée dans un échantillon d'eau prélevé à bord de l'Audacieuse le 7/11/00 (la teneur dans l'air est également **2.5 ppm** ce jour-là).

Dans l'atmosphère la valeur maximale observée est de : **6 ppm** à bord de l'Iris le 2/11/00 (pas de résultat d'analyse d'eau le 2/11).

NEUWERK :

La valeur maximale détectée de styrène (CPG à ionisation de flamme) est de **0.184 ppm** sur un prélèvement d'eau de surface.

Le 7/11/00 plusieurs prélèvements dans la nappe ont permis de mettre en avant la présence d'hydrocarbures totaux (valeur maximale : **1.2 ppm**).

Le 12/11/00, l'analyse de l'atmosphère a permis de détecter une concentration en trichloroéthylène de **2 ppm** (?).

IFREMER :

Les sorties des 3/4 et 9/10 novembre du *Gwen Drez* n'ont pas permis la détection de styrène dans les prélèvements (**<0.001 ppm**).

Lors d'un chalutage, le 4/11/00, ce même navire a récupéré un encornet qui présente une concentration de **0.0085 ppm** dans la chair et les branchies.

L'analyse des casiers ramassés dans la zone de l'épave le 9/11 ont permis de récupérer des tourteaux et des araignées contaminés par le styrène. Les valeurs maximales enregistrées sur les 6 organismes vivants analysés s'élèvent à **0.23 ppm** dans la chair et **0.34 ppm** dans les branchies.

Prélèvements effectués sur les arrivages

Informations provisoires, dernière mise à jour le 15/11/00

Date prélèvement	Nature prélèvements	Prélèvements effectués par	Lieu / Zone	Date analyse	Labo	Résultats
02/11/2000	Algues souillées fioul		Grandes Rocques beach, Guernesey	03/11/2000	ERT Scotland	Pas conclusion cargaison levoli Sun
14/11/2000	Boulettes de plastiques	Gendarmes de Bréhal	Plage de Briqueville sur mer		DDASS	Pas originaires de l'levoli Sun

**Projet de Système d'Information en vue de la surveillance environnementale de
la pollution liée au naufrage du « Ievoli Sun »
Jérôme Droguet, CIRE Ouest ; DRASS de Bretagne-InVS**

1. But

Permettre la prise de décisions rapides en rapport avec le dégagement de substances nocives à partir de l'épave du Ievoli Sun.

2. Objectifs

Mettre en place et actualiser un tableau de bord permettant :

- la traçabilité des prélèvements ;
- la centralisation des résultats mesurés.

Le recensement structuré des mesures doit contribuer à une analyse pertinente qui s'inscrit dans le temps.

3. Outils

Mise en place d'une fiche standardisée de collecte et mise au point d'une application informatique à partir d'un logiciel adapté.

4. Budget

1/ Outils

- Fiches :
 - Imprimerie,
 - Diffusion,
- Application informatique :
 - mise au point de l'application (essais de validation)

2/ Gestion de la base de données

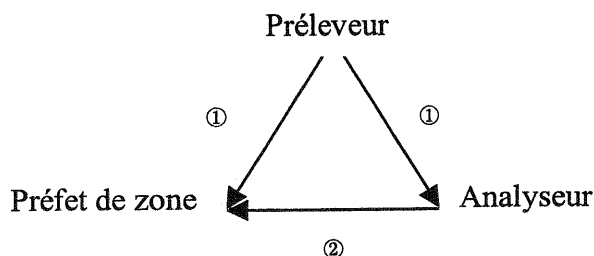
3/ Analyse des données

4/ Rétrodiffusion

Commentaires sur mode d'emploi de la fiche standardisée

La fiche de collecte est à remplir chaque jour.

Elle fait intervenir trois protagonistes : le préleveur, l'analyseur et la préfecture de zone.



La fiche de collecte comporte 2 parties : l'une concerne des détails sur les prélèvements, la seconde sur les analyses (dans le cas où le préleveur analyse lui-même les échantillons qu'il prélève à l'aide d'un laboratoire mobile, il remplit aussi la partie concernant les analyses).

Par ailleurs, des renseignements sont collectés sur les items suivants :

- l'identification du préleveur et de l'analyseur (nom, téléphone, fax) ;
- l'organisme au quel appartient le préleveur et le nom du bateau utilisé le cas échéant ;
- le site de la collecte : sur l'eau ou sur la côte.

Les détails concernant les prélèvements et les analyses réalisés concernent :

- la nature des échantillons : eau, air, organismes vivants ;
- les conditions d'échantillonnage (heure et lieu précis, température de l'eau, force du vent, ...) ;
- la nature et la concentration des substances analysées.

A noter que la fiche de collecte ne contient pas d'informations sur les méthodes de prélèvement ou d'analyse ; il est recommandé qu'un contact soit pris avec les responsables des prélèvements et des analyses pour s'assurer de leur engagement à respecter les référentiels proposés par le groupe d'experts auprès de la préfecture de zone et que le respect vis à vis de ce référentiel soit vérifié par ailleurs.

La fiche se présente sous la forme d'un triplicata. Les envois se feront préférentiellement sous forme de télécopie. Le préleveur remplit la partie qui lui incombe, conserve un feuillet et expédie les deux autres à la préfecture de zone et à l'analyseur (s'il y a lieu). L'analyseur remplit la partie qui lui incombe et l'expédie à la préfecture de zone.

Ievoli Sun : Fiche quotidienne de suivi des prélèvements et analyses

Partie I – Prélèvements : à remplir dans tous les cas par le préleveur.

Partie II – Analyses : à remplir soit par le préleveur s'il réalise lui-même les analyses (sur site), soit par le laboratoire correspondant.

Date :/..../....

Site de prélèvement : Renseignez une des deux rubriques suivantes

Prélèvement sur côte

Prélèvement en Mer

I. Partie à remplir par le préleveur

Identification du préleveur

Organisme : Sécurité civile DSV 50
IFREMER Autres
DDASS 50

Nom :

Tel :

Fax :

II. Partie à remplir par l'analyseur

Identification de l'analyseur

Laboratoire :

Adresse :

.....

Nom :

Tel :

Fax :

EAU	Heure	Lieu (nom ou coordonnées GPS)	Profondeur	Remarques	Produit(s) recherché(s) (styrène ou autre)	Concentration (s)	Remarques
échantillon 1							
échantillon 2							
échantillon 3							
échantillon 4							
échantillon 5							

AIR	Heure	Lieu (nom ou coordonnées GPS)	Hauteur (par rapport sol ou eau)	Remarques			
échantillon 1							
échantillon 2							
échantillon 3							
échantillon 4							
échantillon 5							

Organisme vivant	Heure	Lieu (nom ou coordonnées GPS)	Nature de l'organisme vivant	Remarques			
échantillon 1							
échantillon 2							
échantillon 3							
échantillon 4							
échantillon 5							

Duplicata 1 : A conserver.

Duplicata 2 : A adresser à la préfecture de zone.

Duplicata 3 : A adresser au laboratoire d'analyse, qui lui-même le renvoi rempli en totalité à la préfecture de zone.

**MINISTÈRE DE
L'AMÉNAGEMENT DU TERRITOIRE
ET DE L'ENVIRONNEMENT**

DIRECTION DE LA PREVENTION DES
POLLUTIONS ET DES RISQUES

Service de l'Environnement Industriel

Affaire suivie par : Laurence LOYON
Ligne directe : 01.42.19.14.16
Email : laurence.loyon@environnement.gouv.fr
Réf. : DPPR/SEI/LL

**Compte rendu de réunion relative à la
détermination de seuils de toxicité aiguë du STYRENE**

15 novembre 2000

Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

Participants :

MATE	L Loyon
DGS	M. Rouge
CAP de Rennes	Dr Baert
INRS	Dr Lafon
INERIS	Melle tissot
	Mme Pichard
Elf Ato	M. Lombard
TotalElfFina	M. Gonnet
Solvay	M. Derooij
Rhodia	M. Floch

oOo

Compte tenu du naufrage de l'IEVOLI SUN, le groupe d'experts a débattu et défini des seuils de toxicité pour le styrène.

Après un rappel du contexte et des données toxicologiques aiguës disponibles chez l'homme et l'animal (voir PJ) la discussion s'est engagée sur les points suivants :

1. le scénario de l'émission accidentelle du styrène prend en compte la population générale,
2. l'exposition est caractérisée par:
 - la voie d'absorption principale qui est la voie respiratoire
 - la concentration de styrène dans l'atmosphère
 - la durée de l'exposition à cette concentration
3. le groupe d'experts a donc défini 3 seuils :
 - un seuil d'effets réversibles (SER)
 - un seuil d'effets irréversibles (SEI)
 - un seuil d'effets létaux (SEL)

A ces seuils correspondent 4 zones :

- une zone sans effet
- une zone d'effets réversibles
- une zone de danger caractérisée par des effets irréversibles possibles
- une zone de danger caractérisée par des effets graves ou létaux.

4. Données toxicologiques examinées. Outre celles proposées par l'INERIS, il a été discuté en séance des données provenant des documents suivants (les références bibliographiques seront transmises ultérieurement):

- Patty's
- ERPG document justifiant les valeurs ERPGs
- BUA document allemand
- Ecetoc - Technical report n°52
- 3 articles publiés dans travail et santé (juin 1997), dans Industrial Health (2000) Journal of Occupational and Environmental Medicine (1998)
- 1 article de Risk analysis

5. valeurs des seuils retenues. Elles sont données (en ppm) dans le tableau ci-après :

Effets	Temps (mn)					
	15	30	60	120	240	480
Seuil d'effets réversibles (SER)	200	100	50	50	20	20
Seuil d'effets irréversibles (SEI)	800	500	250	200	100	100
Seuil d'effets létaux (SEL)	5000	2500	1000	500	250	250

Seuils de toxicité aiguë du Styrène

6. justification scientifique et technique de ces valeurs

Le jugement des experts s'est appuyé principalement sur :

- **effets réversibles** : effets caractérisés par l'irritation de l'œil, de la gorge et du nez, nausées, céphalées, vertiges et fatigue.
 - la valeur de 50 ppm pour 1 h d'exposition est retenue en s'appuyant sur la valeur ERPG1 de l'AIHA et l'étude d'Oltamare et al. (1974) de Stewart et al. (1968) et le LOC de 70 ppm (Level Of Concern) qui correspond à 1/10 de l'IDLH de 1994.
 - la valeur de 20 ppm est retenue à partir du document du BUA dans lequel les tests de comportement de salariés exposés 8h à 50 ppm de styrène montrent un allongement du temps de réaction. De plus, les autres données basées sur l'expérience chez les professionnels justifient le seuil de 20 ppm pour 8 h d'exposition de la population générale.
- **effets irréversibles** : effets caractérisés par une plus forte dépression du système nerveux central pouvant entraîner une incapacitation et par l'apparition de troubles neuro-comportementaux tels des troubles mentaux organiques.
 - pour 1 h d'exposition la concentration retenue est de 250 ppm en se basant sur la valeur ERPG2 de 250 ppm pour une exposition d'1 heure qui est cohérente avec l'étude de Stewart (1h à 375 ppm)
 - pour 30 minutes la concentration retenue est de 500 ppm en se basant sur la valeur IDLH de 700 ppm (1994) et sur les données du Poisindex qui fait état de toux entre 500 et 800 ppm (études de Vaino et Hietanen, 1987)
 - pour 15 minutes, la concentration retenue est de 800 ppm en se basant sur l'étude de Carpenter et al (800 ppm - 3h d'exposition) et sur la RD50 de la souris de 980 ppm pour une exposition de 10 minutes, sachant que la souris est une espèce très sensible.
 - la valeur de 100 ppm est retenue pour 8 heures d'exposition qui est fondée sur l'étude de Stewart et al (1968) (100 ppm - 7h)
- **effets létaux** :

- la valeur ERPG3 de 1000 ppm pour une exposition de 1h
- la valeur de 2500 ppm pour une exposition de 8h chez la souris (référence à confirmer)
- un cas probable mortel chez l'homme à 10 000 ppm

Conclusions :

Les valeurs seuils proposées pour le styrène sont pour le groupe d'experts des valeurs raisonnablement conservatrices.

En annexe, les courbes correspondant à ces seuils de toxicité du styrène et aux zones de danger sont données.

Autres points discutés :

1- Concernant le métabolisme : le styrène se métabolise rapidement mais en cas d'un niveau d'exposition important, il y a une saturation du métabolisme pour des concentrations dans l'air variant entre 100 ppm et 300 ppm selon les auteurs.

2- Concernant la cancérogenèse : les différentes classifications (IARC, US EPA UE RFA) ont été discutées et il n'est pas apparu pertinent d'en tenir compte pour une situation accidentelle.

CENTRE ANTIPOISON DE RENNES

CHRU DE RENNES

Professeur Jean Pierre CURTES
CHR Pontchaillou Pavillon Clemenceau 35 033 RENNES Cedex 9
Tel 02 99 28 42 22 – Télécopie 02 99 28 42 30

Unité de Toxicovigilance

Dr Alain BAERT

dr.alain.baert@wanadoo.fr

Rennes le 17/11/00

NOTE MODIFIEE CONCERNANT LA TOXICITE DES PRODUITS DE L'IEVOLI SUN

Les informations disponibles sur lesquelles nous pouvons donner un avis sont la présence de

- 4000 Tonnes de styrène monomère distribué dans 10 cuves indépendantes supposées étanches
- 1000 Tonnes de méthyl éthyl cétone
- 1000 Tonnes d'alcool isopropylique (2 propanol).

Ces trois composés sont inflammables et peuvent dans certaines proportions être explosifs ; c'est le premier danger avant d'envisager la toxicité. Les vapeurs sont plus lourdes que l'air pour les trois composés.

En ce qui concerne l'alcool isopropylique, la toxicité semble peut à l'ordre du jour en raison de sa solubilité dans l'eau. Ce composé est métabolisé dans l'organisme par le foie en acétone.

Sa toxicité est celle d'une dépression du système nerveux central supérieure à celle de l'éthanol avec rougeur du visage, hallucinations, distorsion des perceptions, céphalées, ataxie, vertiges, instabilité, fatigue, douleurs abdominales. La dose sans effet pour 8 H d'exposition est de 200ppm par inhalation.

Par inhalation on note également une irritation modérée des yeux, du nez et de la gorge au delà de 400 ppm. Les signes sont plus intenses au delà de 800 ppm.

Les projections oculaires peuvent entraîner des lésions cornéennes.

La littérature rapporte des intoxications graves par ingestion de produit pur ou peu dilués ce qui est exclu ici..

Les contacts répétés avec la peau peuvent être à l'origine d'une dermatite avec crevasses. L'ingestion de 6,4 mg/kg chez des volontaires pendant 6 semaines ne s'est pas accompagné d'anomalies.

La méthyl éthyl cétone devrait aussi se disperser et dissoudre assez rapidement. C'est un irritant des yeux (modérée à 200 ppm, bien ressentie à 300 ppm), de la peau, et des muqueuses (nez et gorge dès 100 ppm). L'inhalation est responsable de céphalées, de

vertiges, de nausées, nausées, vomissements, engourdissement des doigts, des bras et jambes, fatigue.

Une année d'exposition à 50 à 200 ppm peut entraîner fatigue, malaise, engourdissement des mains et des pieds.

Les études d'effets chroniques ne retrouvent pas pour les solutions pures les neuropathies attribuées soit au n hexane soit à la méthyl-n-butyl cétone.

Le contact prolongé est responsable d'une dermatite.

Le styrène est rapidement absorbé par les différentes voies et se distribue dans tout l'organisme.

Il est métabolisé principalement dans le foie en acide mandélique (70%) et acide phénylglyoxylique (30%) éliminés dans les urines. 90 à 97% du styrène est éliminé dans les urines, une faible fraction est éliminée dans l'air. Cela est important dans la surveillance des exposés notamment dans la différence entre urines du matin et urines du soir.

L'odeur est détectable dès 0,1 à 0,5 ppm chez les non anosmiques et les fortes concentrations entraînent une fatigue olfactive.

Au plan de la toxicité aiguë le styrène est

- un irritant des muqueuses par voie aériennes entraînant une atteinte irritative des yeux, du nez, de la gorge voire des voies respiratoires. Ces irritations sont sensibles dès des expositions de 200 à 700 ppm, alors que la valeur recommandée pour l'exposition des travailleurs est de 50 ppm, valeur en dessous de laquelle il n'y a pas d'effets significatifs.
- Pour des concentrations de 200 à 700 ppm, l'inhalation de styrène peut entraîner une atteinte du **système nerveux central** (« styrène sickness ») associant malaise, vertiges, maux de tête, nausées, fatigue, anomalies de la coordination, troubles de la mémoire. Des troubles de la conscience peuvent être observés pour des concentrations très élevées supérieures à 1000 ppm.

L'absorption cutanée est faible (c'est un irritant) à travers la peau saine de l'ordre de 9 à 15 mg/m²/h dans une étude. Des contacts répétés peuvent induire une dermatite.

Au plan chronique :

- il n' a été rapporté de neuropathie optique malgré des expositions longues et importantes
- **au plan neurologique** le styrène est suspect d'être responsable de troubles neurologiques centraux d'altération de la mémoire, de troubles de la vision des couleurs, de troubles mentaux organiques ...ce qui justifie les demandes de réduction de la valeur d'exposition mais pour des expositions chroniques
- **la cancérogénéicité est résumée dans la classification 2B du CIRC** témoignant de la présence de données limitées in vitro et in vivo et l'absence de données convaincantes et pertinentes chez l'homme. Pour l'EPA la classification est C. Il existe de larges cohortes chez les travailleurs. Cette possibilité pour le styrène est liée à la transformation métabolique en styrène 7-8 oxyde qui peut induire des liaisons covalents avec l'ADN.
- Les troubles de la reproduction sont comme toujours difficiles à évaluer ; expérimentalement les constatations sont surtout en faveur d'une absence d'action sur le développement. Chez l'homme les observations initiales d'avortement

spontanée et malformations du SNC ont été infirmées. Les données sont donc relativement sécurisantes.

Dans un scénario initial d'intervention sur une nappe les mesures de protection

- **BALISAGE** de la zone avec rappel des pictogrammes de sécurité « nocif » et « inflammables »
- rappel de **l'interdiction absolue de fumer et des étincelles**
- **port de vêtements de protection combinaisons chimiques** adaptées (pas les combinaisons jetables classe 5) à vérifier auprès du fournisseur
- **port de lunettes de protection** (empêchant contact avec air) type lunettes à coques ou mieux intégrées dans une protection respiratoire de type masque complet avec filtre anti-gaz et vapeurs organiques A2 (pour indication filtre sature en une heure 5000 ppm soit environ 1 cartouche pour 8 h)
- **port de gants de taille suffisante de préférence de type laminé polyéthylène ethyl vinyl alcool** (éventuellement en polychloroprène ou polyalcool vinylique mais ceux ci sont altérés par le contact avec l'eau)
- **protection des voies respiratoires** à définir selon le niveau d'exposition ; si les vapeurs de styrène sont lourdes, les mélanges styrène/air sont proches de la densité de l'air. De type masque complet avec filtre anti-gaz et vapeurs organiques A2 (pour indication filtre sature en une heure pour 5000 ppm soit environ 1 cartouche pour 8 h dans l'hypothèse d'une exposition maximale à 500 ppm)
-
- **Une surveillance** peut être assurée :
 - o De l'air en particulier par des pompes avec piégeage sur charbon actif (désorption thermique secondaire) permettant de calculer l'exposition moyenne, au des tubes réactifs pour une mesure instantanée
 - o Pour les travailleurs par dosage urinaire des métabolites avec dosage du matin, fin de journée et lendemain matin.

Le contact accidentel :

- **oculaire :**
 - o ôter les lentilles,
 - o rincer immédiatement et abondamment pendant plusieurs minutes avec de l'eau ou tout autre liquide prévu à cet usage ;
 - o une sensation persistante de grain de sable dans l'œil lors du clignement de la paupière ou une rougeur qui ne disparaît pas impose un avis spécialisé.
 - o Les solutions type Diphotérine peuvent être utilisées à la place de l'eau.
 - o La rapidité d'action est à privilégier.
- **cutané**
 - o ôter les vêtements souillés
 - o essuyer le plus gros avec un linge ou du papier absorbant
 - o rincer largement à l'eau la zone de contact pour entraîner le produit (le styrène n'est pas soluble dans l'eau) pendant plusieurs minutes, savonner et rincer à nouveau
 - o les rougeurs importantes peuvent être traitée par les produits type Biaffine.

- **oral**

- entraîne souvent une sensation de cuisson, d'irritation, de douleur des muqueuses avec hypersalivation
- vérifier l'absence de fausse route
- ne pas faire vomir
- rincer la bouche
- avis auprès d'un centre antipoison.

- **Inhalation excessive**

- se repère à la conjugaison de signes d'irritation yeux, nez, gorge qui sont significatifs et gênants, et de troubles neurologiques de type vertiges, maux de tête, fatigue.
- Gagner une zone saine « à l'air frais non pollué »
- Changer de vêtements et rincer les muqueuses (yeux, bouche)

La volatilisation est sûrement favorisée par l'agitation de l'eau et dans l'air le styrène est oxydé en formaldéhyde, benzaldéhyde, acide benzoïque et acide formique. Les demi-vies semblent estimées entre 3H la nuit et environ 6,6H le jour.

Pour la protection des populations,

Pour l'exposition par voie respiratoire, un groupe d'expert s'est réuni à l'invitation du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (INERIS, INRS, Industriels Centre antipoison de Rennes). Sur la base de l'ensemble des données d'exposition humaines ou animales disponibles, le groupe a proposé de définir 3 seuils :

- un seuil d'effets réversibles (SER)
- un seuil d'effets irréversibles (SEI)
- un seuil d'effets létaux (SEL)

A ces seuils correspondent 4 zones :

- une zone sans effet
- une zone d'effets réversibles
- une zone de danger caractérisée par des effets irréversibles possibles
- une zone de danger caractérisée par des effets graves ou létaux.

Les valeurs retenues sont les suivantes et sont exprimées en ppm (1 ppm = 4,26 mg/m³ et 1mg/m³ = 0,235 ppm) :

SEUIL	Temps (mn)					
	15	30	60	120	240	480
Seuil d'effets réversibles (SER)	200	100	50	50	20	20
Seuil d'effets irréversibles (SEI)	800	500	250	200	100	100
Seuil d'effets létaux (SEL)	5000	2500	1000	500	250	250

Les consignes à diffuser auprès des populations doivent être définies par l'autorité en charge de la protection des populations en tenant compte de la durée prévisible de l'exposition et de l'impact de mesures (par ex le confinement) qui diminuent la concentration inhalée. Au delà du seuil d'effets réversibles, des mesures de protection doivent obligatoirement être prises.

Une attention toute particulière doit être portée dans l'information sur la distinction nécessaire entre perception d'une odeur et seuil d'effet. La marge est grande entre le niveau de détection olfactive de la majorité de la population et les concentrations qui entraînent des troubles.

En ce qui concerne l'alimentation, la Dose Journalière Admissible à retenir en accord avec les recommandations de l'AFSSA est de 7,7 µg/kg/J.

Vos contacts :

Cellule Inter-Régionale d'Epidémiologie Ouest

DRASS de Bretagne

20 rue d'Isly

C.S. 84224

35042 RENNES CEDEX

Correspondant : Dr Claire Schvoerer

Tél : 02.99.35.29.58

Fax : 02.99.35.29.61

Préfecture de Zone de Défense Ouest

Secrétariat général de la Zone de défense et de la sécurité civile

35, place du Colombier

B.P. 60524

35005 RENNES CEDEX

Correspondant : Colonel Courtois

Tél : 02.99.67.74.67

Fax : 02.99.31.30.21