HAL
open science

Le comportement des polluants flottants en cas de déversement accidentel en eau de mer

Gwenaelle Bucas

To cite this version:

Gwenaelle Bucas. Le comportement des polluants flottants en cas de déversement accidentel en eau de mer. Océan, Atmosphère. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. Français. NNT : . tel-00120323

HAL Id: tel-00120323

https://theses.hal.science/tel-00120323

Submitted on 14 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

Océanologie, Météorologie, Environnement

présentée

par Madame Gwénaelle LE GOFF-BUCAS

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

LE COMPORTEMENT DES POLLUANTS FLOTTANTS EN CAS DE DEVERSEMENT ACCIDENTEL EN EAU DE MER.

soutenue le mardi 12 mars 2002

devant le jury composé de :

Monsieur Jean OUDOT, rapporteur

Monsieur Daniel PICART, rapporteur

Monsieur Marcel CHAUSSEPIED,

Monsieur Michel GIRIN,

Monsieur Michel MARCHAND,

Monsieur Roger PICHON,

Monsieur Alain SALIOT, directeur de thèse.

Je tiens à remercier,

Monsieur le Professeur Alain Saliot, directeur de cette thèse, pour la confiance qu'il a placée dans mon travail et pour son encadrement aussi opportun que chaleureux ;

Monsieur Michel Girin, directeur du Cedre, qui m'a accueillie et soutenue durant quatre ans, sans ménager ses précieux conseils ;

Messieurs les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ;

Monsieur le Professeur Roger Pichon, pour m'avoir ouvert son laboratoire ;

Monsieur Stéphane Le Floch, qui a pris sur un temps compté pour m'assister dans mes recherches ;

Le personnel du Cedre, ingénieur, technicien ou secrétaire qui, à un moment ou un autre, m'a apporté son aide ou sa bonne humeur ;

Tous ceux qui ne sont pas cités ici mais qui m'ont accompagnée dans mon travail tout au long de ces années.

PRINCIPALES ABREVIATIONS

AFNOR : Association Française de NORmalisation

CEPPOL : Commission d'Etudes Pratiques de lutte anti-POLlution

CPG-FID : Chromatographie en Phase Gazeuse avec Détecteur à Ionisation de Flamme

CPG-SM : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectromètrie de Masse

DTMPL : Direction du Transport Maritime, des Ports et du Littoral

EPA : Environmental Protection Agency (USA)

GESAMP : Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

MARPOL : MARitime POLlution

OMI : Organisation Maritime Internationale

OSIR : Oil Spill Intelligence Report

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

U.V. : Ultra-Violet

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I TRAFIC MARITIME, RÉGLEMENTATION ET CAS D'ACCIDENTS CONCERNANT LES HUILES VÉGÉTALES ET LES PRODUITS CHIMIQUES 15

I.1 TRAFIC MARITIME DES HUILES VEGETALES ET PRODUITS CHIMIQUES 16

I.2 REGLEMENTATION POUR LA PREVENTION DES POLLUTIONS 21

I.3 OBSERVATION DE POLLUTIONS PAR HUILES VEGETALES 26
I.3.1 COMPORTEMENT DES HUILES VEGETALES 26
I.3.2 CONSEQUENCES DES DEVERSEMENTS SUR L'ENVIRONNEMENT 33
I.3.3 TECHNIQUES DE LUTTE MISES EN ŒUVRE 37
I.3.4 CONCLUSION SUR LES DEVERSEMENTS D'HUILES VEGETALES 38

I.4 OBSERVATION DE DEVERSEMENTS DE PRODUITS CHIMIQUES FLOTTANTS 40
I.4.1 CARACTERISTIQUES DES PRODUITS IMPLIQUES DANS DES POLLUTIONS 40
I.4.2 EXEMPLE DE POLLUANT CHIMIQUE FLOTTANT : LE STYRENE 41
I.4.3 CONCLUSION SUR LES DEVERSEMENTS DE PRODUITS CHIMIQUES FLOTTANTS 44

CHAPITRE II LE COMPORTEMENT DES POLLUANTS FLOTTANTS ET SA CARACTÉRISATION 45

II.1 DETERMINATION DU TYPE DE COMPORTEMENT DES POLLUANTS 46

II.2 PHENOMENES D'EMULSIFICATION 50
II.2.1 QU'EST-CE QU'UNE EMULSION ? 50
II.2.2 EMULSIFICATION DES PETROLES 51
II.2.3 FORMATION DES EMULSIONS 52
II.2.4 CARACTERISATION DES EMULSIONS 54
II.2.5 STABILITE DES EMULSIONS 55

II.3 PHENOMENES DE DISPERSION 57
II.3.1 MECANISME DE LA DISPERSION 57
II.3.2 FORMATION DES PHASES DISPERSEES 58
II.3.3 MESURE DES QUANTITES DISPERSEES : ANALYSE DES HUILES VEGETALES 59

II.4 LES PROCESSUS DE DEGRADATION DES HUILES VEGETALES 64
II.4.1 INTRODUCTION 64
II.4.2 AUTOXYDATION 65
II.4.3 PHOTOXYDATION 67
II.4.4 PRODUITS D'OXYDATION 68
II.4.5 HYDROLYSE 70
II.4.6 POLYMERISATION 71
II.4.7 BIODEGRADATION 72
II.4.8 IMPORTANCE DE LA FLOCULATION DANS LA BIODEGRADATION DES HUILES 74

CHAPITRE III MATÉRIEL ET MÉTHODES POUR L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES POLLUANTS FLOTTANTS DÉVERSÉS DANS L'EAU DE MER 79

III.1 ETUDE EN LABORATOIRE DE L'EMULSIFICATION ET DE LA DISPERSION DES PRODUITS CHIMIQUES ET HUILES VEGETALES EN EAU DE MER 77
III.1.1 PRESENTATION 77
III.1.2 PRODUITS TESTES 78
III.1.3 APPAREILLAGE 81
III.1.4 ETUDE EN LABORATOIRE DE L'EMULSIFICATION 82
III.1.5 ETUDE EN LABORATOIRE DE LA DISPERSION 89
III.1.6 STRATEGIE EXPERIMENTALE POUR L'ETUDE DE L'EMULSIFICATION ET DE LA DISPERSION EN LABORATOIRE 94

III.2 EXPERIMENTATIONS EN POLLUDROME SUR L'EMULSIFICATION ET LA DISPERSION DES PRODUITS FLOTTANTS 96
III.2.1 PRESENTATION 96
III.2.2 PRODUITS TESTES 96
III.2.3 INSTALLATION 97
III.2.4 PRINCIPE 98
III.2.5 PROTOCOLE 98
III.2.6 SCHEMA D'EXPERIENCE 100

III.3 CAMPAGNE EN MER 101
III.3.1 PRESENTATION 101
III.3.2 PRODUITS 102
III.3.3 PRINCIPE 103
III.3.4 ANALYSES 105

III.4 SUIVI DE L'EVOLUTION D'UNE HUILE VEGETALE DEVERSEE ACCIDENTELLEMENT EN MER : LE CAS DE L'ALLEGRA 106
III.4.1 HISTORIQUE DE LA POLLUTION 106
III.4.2 CARACTERISTIQUES DU PRODUIT DEVERSE 110
III.4.3 PROTOCOLE D'ETUDE DE L'EVOLUTION DE L'HUILE DEVERSEE 111
III.4.4 EXPERIMENTATION EN POLLUDROME SUR LES HUILES VEGETALES SOLIDES 117

III.5 ETUDE EXPERIMENTALE EN LABORATOIRE DE LA DEGRADATION DES HUILES VEGETALES DANS L'EAU DE MER 118
III.5.1 BUT 118
III.5.2 PRINCIPE DE L'ETUDE 119
III.5.3 SCHEMA D'EXPERIENCE 119
III.5.4 PRODUITS UTILISES 120
III.5.5 MONTAGE 121
III.5.6 MATERIEL DE PRELEVEMENT 123
III.5.7 DEROULEMENT DE L'EXPERIMENTATION ET ANALYSES 124

CHAPITRE IV RÉSULTATS- DISCUSSION **127**

IV.1 RESULTATS ET INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'ETUDE DE L'EMULSIFICATION **127**
IV.1.1 EMULSIFICATION DES PRODUITS CHIMIQUES 127
IV.1.2 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HUILE SUR SON EMULSIFICATION 128
IV.1.3 INFLUENCE DE LA SALINITE SUR L'EMULSIFICATION DES HUILES 141
IV.1.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'EMULSIFICATION DE L'HUILE 150
IV.1.5 DEVENIR DES EMULSIONS 153
IV.1.6 CONCLUSION SUR L'ETUDE DE L'EMULSIFICATION 154

IV.2 RESULTATS DE L'ETUDE SUR LA DISPERSION **156**
IV.2.1 REMARQUE PRELIMINAIRE SUR LES ESSAIS DE LABORATOIRE 156
IV.2.2 RELATION ENTRE LES DIFFERENTES ECHELLES 156
IV.2.3 INFLUENCE DE LA SOLUBILITE 160
IV.2.4 INFLUENCE DE LA SALINITE 164
IV.2.5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 167
IV.2.6 CONCLUSION SUR L'ETUDE DE LA DISPERSION 168

IV.3 RESULTATS DE L'ETUDE DE LA DEGRADATION DES HUILES VEGETALES **170**
IV.3.1 ETUDE DU CAS DE L'ALLEGRA 170
IV.3.2 EXPERIMENTATIONS EN POLLUDROME 179
IV.3.3 ETUDE EN LABORATOIRE DE LA DEGRADATION DES HUILES VEGETALES LIQUIDES 183
IV.3.4 CONCLUSIONS SUR LA DEGRADATION DES HUILES DANS L'EAU DE MER 201

CONCLUSION **205**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **213**

TABLE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Protocoles expérimentaux ii

ANNEXE 2 : liste des échantillons analysés dans le cadre du suivi de la pollution par huile de palmiste de l'*Allegra* xxix

ANNEXE 3 : Chromatogrammes des échantillons de *l'Allegra* xxxi

Introduction

Le trafic d'hydrocarbures par voie maritime et les pollutions qu'il occasionne occupent une place importante dans l'actualité maritime. Cependant, d'autres produits liquides, également transportés en vrac, sont tout aussi susceptibles d'être déversés en mer à la suite d'un accident. Parmi eux, deux types de produits présentent un point commun avec les hydrocarbures : ils flottent. Ils sont donc potentiellement récupérables, contrairement aux produits qui se dissolvent dans l'eau ou s'évaporent dans l'atmosphère, par exemple. Cette caractéristique les rend intéressants dans l'optique de se préparer à la lutte contre les polluants non-pétroliers, les techniques de récupération existantes étant susceptibles d'être utilisées, moyennant d'éventuelles adaptations. En revanche, le fait de flotter comme les pétroles n'implique pas que tous les produits de faible densité s'émulsionneront et se disperseront dans la colonne d'eau de la même manière. Ils ne seront probablement pas non plus dégradés à la même vitesse que les hydrocarbures. Or ces paramètres influencent significativement le choix des techniques de récupération et leur efficacité. C'est pourquoi cette étude a pour objet l'amélioration des connaissances concernant le comportement en milieu marin des deux types de produits non-pétroliers potentiellement récupérables en cas d'accident : les huiles végétales et les produits chimiques flottants.

Le trafic maritime international de vracs liquides se compose, pour sa plus grande part, d'hydrocarbures, mais la part des produits chimiques et celle des huiles végétales ne cesse d'augmenter afin de répondre aux demandes industrielles et alimentaires. Alors que la quantité de pétrole entrant et sortant des ports de Métropole est restée stable durant ces dix dernières années, entre 140 et 150 millions de tonnes par an, la croissance industrielle a occasionné l'échange dans ces mêmes ports à la fin du siècle dernier, de 11 à 12 millions de tonnes de produits chimiques par an (DTMPL, 1991 à 1998). Ces masses viennent s'ajouter aux produits chimiques transportés en colis par des porte-conteneurs. Par ailleurs, l'augmentation de la population mondiale, qui consomme de l'huile pour son alimentation, la diversification des

applications industrielles impliquant la transformation d'huiles végétales, notamment en cosmétique et en pharmaceutique, ainsi que les directives récentes recommandant le remplacement des graisses animales par des huiles végétales, favorisent les échanges de ces produits entre les continents producteurs et les consommateurs.

Ce trafic intense conduit inévitablement à des accidents, malgré les mesures prises par l'Organisation Maritime Internationale (OMI) pour rendre les navires plus sûrs et protéger l'environnement en réglementant les rejets (IMO, 2002) ainsi que par les pays côtiers qui éditent des cartes de navigation, mettent en place des rails avec séparation du trafic dans les zones dangereuses et surveillent les navires en transit dans leurs eaux territoriales. Ces mesures ne suffisent cependant pas toujours à pallier les erreurs ou négligences humaines, la recherche du profit qui conduit à négliger l'entretien des navires ou à tenter de gagner du temps, ni à protéger les navires contre les plus fortes tempêtes.

Des accidents ont entraîné le déversement d'huiles végétales telles que l'huile de colza dans le port de Vancouver en 1989 (Smith et Herunter, 1989) et en 1998 à Hong-Kong (OSIR, 1998a), l'huile de tournesol au Pays de Galles en 1991 (Mudge, 1995), l'huile de palmiste en 1997 en Manche (Le Goff et Marchand, 1998) ou encore l'huile de palme, dans la rivière Mississippi (USA) en 1998 (OSIR, 1998b, Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998b). De nombreux accidents impliquant des produits chimiques sont également recensés chaque année. L'un d'entre eux, le styrène, est un produit flottant qui pollua plusieurs fois les eaux, avec la collision en Chine du chimiquier *Chung Mu* en 1995 et le naufrage du *Ievoli Sun* en 2000 au large des côtes françaises de l'Atlantique.

Ces événements ont parfois des conséquences dramatiques pour l'environnement (Bucas et Saliot, en cours de révision). Les produits chimiques, souvent toxiques, peuvent empoisonner

les organismes marins. Les huiles végétales, bien qu'intrinsèquement non dangereuses, ont, à l'instar des pétroles, un effet délétère sur la faune et la flore marines, du fait de l'importance des quantités déversées. Les nappes d'huile s'étalent, peuvent dériver sur plusieurs dizaines de milles nautiques, s'émulsionner pour former un produit difficilement destructible et se disperser dans la colonne d'eau, tout comme les produits chimiques. Les polluants touchent alors les oiseaux marins en les engluant et / ou en les intoxiquant ainsi que les poissons, coquillages et crustacés. Le paysage peut être dénaturé, les plages rendues inaccessibles, les coques de bateaux abîmées. Les activités d'aquaculture, de tourisme et de nautisme peuvent aussi pâtir d'une pollution par produit flottant. C'est pourquoi il est primordial, après un déversement, de protéger l'environnement. On peut alors dresser des barrages pour protéger les zones sensibles et / ou pomper ou disperser le polluant. Il est parfois seulement nécessaire de surveiller sa dissipation rapide dans l'air ou dans la colonne d'eau où il pourra être dégradé. Mais pour être efficace, la réaction face au risque doit s'adapter à chaque produit et à chaque environnement. Cela nécessite des connaissances solides sur le comportement dans l'eau de mer de chaque type de polluant potentiel en fonction de ses caractéristiques propres et des paramètres du milieu. Ainsi, les huiles végétales et les produits chimiques formeront-ils une émulsion avec l'eau de mer, comme la plupart des pétroles ? Quelle sera la "dureté" de l'émulsion, le cas échéant ? Ces produits se disperseront-ils dans la colonne d'eau, et dans quelle mesure ? Pourront-ils alors être dégradés par les micro-organismes marins, ou par des processus chimiques, et à quelle vitesse ? C'est à ces questions que cette étude cherche à répondre, afin de rassembler les éléments nécessaires au choix des techniques de lutte adaptées à ces types de pollutions, encore mal connues.

Les observations effectuées à la suite d'accidents et l'augmentation des connaissances acquises grâce à des expérimentations en milieu marin, concourent à actualiser les données sur

le comportement de produits transportés par voie maritime en cas de déversement accidentel en mer. Les expérimentations sont réalisables à plusieurs niveaux. Les essais de laboratoire permettent d'établir de multiples conditions expérimentales, de réaliser de nombreux réplicats, d'isoler des phénomènes qui interagissent en réalité, de tester tous les produits, même les plus toxiques, facilement et à faible coût. Ils ne sont pas destinés à représenter la réalité maritime, mais à obtenir un aperçu du comportement des produits. Il est par conséquent nécessaire de travailler aussi en canal d'essai et en mer, afin de valider les résultats de laboratoire. Les essais en mer constituent "l'échelle réelle". Ces expérimentations sont cependant très onéreuses et nécessitent une lourde logistique. De plus, les conditions environnementales ne résultent pas des choix des chercheurs mais de la situation du moment, conduisant à observer la réaction des produits dans un seul des nombreux états de mer existants. C'est pourquoi le canal d'essai, qui représente la "moyenne échelle", constitue un outil accessible pertinent. Il demande un investissement important mais permet une mise en œuvre intermédiaire entre le laboratoire et la mer. Les essais y sont plus lourds qu'en laboratoire, ce qui limite le nombre de réplicats et de conditions d'étude. Mais divers mécanismes peuvent y être mis en concurrence, représentant mieux la réalité que le laboratoire. En effet, si la température et la salinité de l'eau sont bien simulées au laboratoire, l'agitation de surface et les courants sont en revanche imités de façon plus fidèle en canal d'essai. De plus, les dimensions du canal permettent de limiter les effets de bord parfois prédominants à plus petite échelle. Une bonne calibration de cet outil offre donc des conclusions satisfaisantes.

Ces expérimentations ont pour but de déterminer le temps de résidence du polluant dans l'eau et les volumes touchés. Ces paramètres permettent en effet d'évaluer l'impact de la

pollution sans intervention humaine. De cette évaluation découle la décision de lutter ou non contre cette pollution, en fonction de sa gravité et de la possibilité d'intervenir ou non. Par exemple, une disparition rapide par évaporation ou dégradation, ou bien une grande dispersion du produit dans l'eau empêchent la lutte, faute de temps ou de moyens.

Le temps de résidence du polluant et les volumes touchés sont indiqués par le comportement du polluant dans l'eau et plus précisément par ses capacités à s'y dissoudre ou à s'y disperser, à s'évaporer, à être émulsionné ou dégradé. L'évaporation d'un polluant conduit à son évacuation rapide dans l'atmosphère. La pollution marine disparaît alors en faveur de celle de l'air. A l'heure actuelle, aucune technique de récupération de ce type de produit n'est envisageable. La solubilisation rapide de certains polluants dans l'eau entraîne aussi leur perte pour l'homme, incapable de filtrer d'immenses volumes d'eau pour en retirer les polluants. L'agitation de surface de la mer provoque l'émulsification des nappes, ce qui ne facilite pas leur pompage, et rend aussi possible la dispersion d'un produit peu ou pas soluble. Ce dernier phénomène conduit à la perte d'une partie des produits considérés comme récupérables, tels que les produits flottants. Il peut aussi favoriser la dégradation du polluant par les bactéries contenues dans l'eau de mer en augmentant la surface de contact entre le polluant et l'eau.

Après la description du trafic maritime des huiles végétales et des produits chimiques flottants, de la réglementation à laquelle il est soumis et des conséquences des accidents qu'il occasionne, **trois axes seront explorés dans cette thèse**, parmi les évolutions possibles des polluants dans le milieu marin : **la dispersion** des produits flottants peu ou pas solubles dans la colonne d'eau, **leur émulsification** puis **la dégradation dans l'eau de mer** d'une catégorie de polluant flottant particulière : les huiles végétales. En effet, l'importance de ces phénomènes pour la détermination de l'impact d'une pollution, le manque de connaissances les concernant,

le fait qu'ils touchent les produits flottants, potentiellement récupérables et enfin leur possibilité d'influencer les techniques de lutte à mettre en œuvre, ont motivé ce choix.

Le premier objectif de l'étude est de pouvoir prédire le comportement de tout produit dans chaque zone du globe. A cet effet, la dispersion, l'émulsification et la dégradation seront présentées par un exposé bibliographique puis observées en fonction de caractéristiques inhérentes aux polluants, telles que la solubilité et la viscosité ainsi qu'en fonction de paramètres environnementaux tels que la température, la salinité ou la turbidité de l'eau.

L'étude des deux premiers mécanismes, la dispersion et l'émulsification, sera réalisée aux **trois échelles** présentées précédemment ; **le laboratoire, le canal d'essai et la mer**. Dans un premier temps, des produits présentant des caractéristiques physico-chimiques appartenant à une large gamme seront déversés dans de l'eau de mer agitée. Dans un deuxième temps, un produit de référence sera choisi pour être émulsionné et dispersé à différentes températures et salinités d'eau de mer. Des prélèvements d'émulsion serviront à en mesurer la viscosité et la teneur en eau ; des prélèvements de phase aqueuse seront extraits pour déterminer la quantité de produit en suspension. Les quantités dispersées et les caractéristiques de l'émulsion seront alors corrélées aux paramètres étudiés.

L'étude de la dégradation des huiles végétales quant à elle, sera basée d'une part, sur l'observation d'une pollution par huile de palmiste, survenue à la suite de l'accident du tanker *Allegra*, en Manche le 1er octobre 1997. La collecte et l'analyse d'échantillons d'huile permettront de préciser le type d'évolution subie par le polluant. D'autre part, une

expérimentation de laboratoire aura pour objet l'évaluation de la vitesse de dégradation des huiles dans l'eau de mer en fonction de la teneur en bactéries et en particules argileuses en suspension. Des bacs représentant diverses conditions environnementales et soumis à une agitation permanente, serviront de milieu d'essai. De l'huile y sera ajoutée et des prélèvements de phase aqueuse seront réalisés régulièrement au cours de l'exposition. Leur analyse doit permettre d'évaluer l'ampleur et la nature des mécanismes de dégradation. Les essais se limiteront à la petite échelle car les durées d'exposition minimales d'un mois qui sont nécessaires pour ce type d'étude ne permettent pas d'utiliser des moyens lourds tels que le canal d'essai ou un navire océanographique.

Ainsi, à travers le comportement et l'évolution de produits flottants susceptibles d'être déversés accidentellement en mer et de présenter un danger pour l'environnement marin, pourra-t-on déterminer les points focaux sur lesquels se baseront les techniques de lutte anti-pollution.

I.1 TRAFIC MARITIME DES HUILES VEGETALES ET PRODUITS CHIMIQUES 16

I.2 REGLEMENTATION POUR LA PREVENTION DES POLLUTIONS 21

I.3 OBSERVATION DE POLLUTIONS PAR HUILES VEGETALES 26

I.3.1 COMPORTEMENT DES HUILES VEGETALES 26

I.3.2 CONSEQUENCES DES DEVERSEMENTS SUR L'ENVIRONNEMENT 33

I.3.3 TECHNIQUES DE LUTTE MISES EN ŒUVRE 37

I.3.4 CONCLUSION SUR LES DEVERSEMENTS D'HUILES VEGETALES 38

I.4 OBSERVATION DE DEVERSEMENTS DE PRODUITS CHIMIQUES FLOTTANTS 40

I.4.1 CARACTERISTIQUES DES PRODUITS IMPLIQUES DANS DES POLLUTIONS 40

I.4.2 EXEMPLE DE POLLUANT CHIMIQUE FLOTTANT : LE STYRENE 41

I.4.3 CONCLUSION SUR LES DEVERSEMENTS DE PRODUITS CHIMIQUES FLOTTANTS 44

Chapitre I :

Trafic maritime, réglementation et cas d'accidents concernant les huiles végétales et les produits chimiques

I.1 Trafic maritime des huiles végétales et produits chimiques

Le trafic maritime de marchandises s'effectue sous plusieurs formes, selon la nature et le tonnage des produits transportés. Les produits finis, conditionnés en petites quantités, se répartissent à l'intérieur de caisses arrimées dans les cales et sur le pont de porte-conteneurs. Les grandes quantités de graines, poudres ou liquides voyagent "en vrac" dans les cales des navires. Plus de la moitié des tonnages manutentionnés dans les ports français sont des vracs liquides, les hydrocarbures en représentant l'essentiel avec 140 à 150 millions de tonnes entrant et sortant chaque année des ports de métropole (cette quantité est stable depuis 1984). Les produits chimiques atteignent un montant de 11 à 12 millions de tonnes et les huiles végétales et animales 0,8 million de tonnes (DTMPL, 1991 à 1998). Au large des côtes françaises de la Manche, pourtant, la part des huiles dans le tonnage de produits, solides ou liquides, transportés en vrac ou en colis (hors hydrocarbures et gaz liquéfiés) s'élève environ à 15 % (CEPPOL, 1996 à 1998).

Plus de 2000 produits chimiques transitent par voie maritime. Environ 600 d'entre eux sont régulièrement transportés en vrac et constituent la "liste prioritaire" établie par l'Organisation Maritime Internationale (OMI), citée dans l'appendice II de l'annexe II de la convention Marpol (IMO, 2002). Parmi eux, 10 % sont des produits flottants, de nature chimique très variable puisqu'on recense 30 % d'alcènes, 20 % d'esters, 10 % d'acides, 10 % d'alcools et quelques alcanes, amides et cétones. Cette liste contient aussi 5 % de "flottants persistants", c'est-à-dire des produits flottants présentant une viscosité suffisante (supérieure à 10 centiStockes (cSt)) pour rester en nappe. Cette catégorie est essentiellement constituée d'huiles végétales et d'esters, mais contient aussi quelques acides et alcènes à longues chaînes. Les "flottants" et "flottants persistants", soit une centaine de produits, sont potentiellement

récupérables en cas de déversement accidentel. Viennent ensuite les flottants à comportement mixte (66 produits), qui ont tendance à s'évaporer et/ou à se dissoudre. L'OMI les considère comme perdus, une fois déversés dans l'eau, tout comme les 256 produits qui se dissolvent ou s'évaporent rapidement. Enfin, 11 % des 638 produits sont "coulants" et donc potentiellement récupérables en eau peu profonde par dragage (Le Devehat, 1999).

Les statistiques de transport de vracs et colis au large des côtes françaises de la Manche, quant à elles, révèlent que la majorité des produits transportés ont tendance à s'évaporer et/ou se dissoudre. Ils représentent 58 % des passages, mesurés en bateaux-tonnes[1]. Puis viennent les produits coulants ayant tendance à se dissoudre (36 %). Les produits coulants ne représentent que 1 % des bateaux-tonnes. Enfin, parmi les produits flottants, 5 % présentent un comportement mixte et seulement 0,3 % sont des flottants purs (CEPPOL, 1996 à 1998).

Les produits transportés en colis présentent également un risque de pollution. Il est cependant plus faible que celui présenté par les vracs car les quantités contenues dans les fûts ou conteneurs sont moindres et le risque de fuite est également moindre, les produits étant mieux protégés. Ce cas ne sera donc pas traité ici, mais il convient tout de même de signaler qu'un colis flottant est susceptible de contenir un produit coulant, ou un produit qui se dissout, etc. Pour qu'un produit contenu dans un colis qui flotte se répande en nappe à la surface de l'eau, il faut que le colis soit percé et qu'il contienne un produit de densité inférieure à celle de l'eau de mer.

[1] Certains produits sont transportés rarement, mais en grosse quantité. Le risque d'accident est donc faible, mais si accident il y a, les conséquences risquent d'être graves. D'autres produits sont transportés souvent, mais en faibles quantités. Le risque d'accident est alors grand, mais les conséquences seront probablement peu importantes. En multipliant le nombre de passages par la quantité transportée pour chaque produit, on obtient,

La fréquence de passage sur les mers des produits chimiques, donc le risque d'accident, est très inférieure à celle des pétroles. Cependant, la toxicité de la majorité des produits chimiques fait d'eux de dangereux polluants potentiels.

Moins connu, et en apparence moins dangereux, le transport d'huiles végétales reflète la constante augmentation de la demande mondiale en corps gras. Bien que le trafic d'huiles végétales et de graisses animales dans les ports français ait enregistré une hausse inférieure à 10 % entre 1990 et 1995 (DTMPL, 1991 à 1998), les échanges mondiaux ont beaucoup évolué durant les quarante dernières années, qu'il s'agisse des tonnages ou de la nature des produits transportés. En effet, entre 1960 et 1999, la production mondiale, dont un tiers est échangé sur les marchés internationaux, est passée de 18 à 84 millions de tonnes par an. L'évolution de la nature des huiles produites a accompagné cette augmentation. Ainsi, l'huile de soja occupe le premier rang avec 23 millions de tonnes par an grâce aux productions de graines nord-américaines, brésiliennes, argentines et chinoises, l'huile étant raffinée dans les pays producteurs, ainsi que dans l'Union Européenne qui est le plus gros importateur de graines de soja. Elle est ensuite redistribuée vers tout le continent américain et envoyée vers l'Afrique et l'Asie, tandis que l'Europe assure sa propre consommation (Cf. figure 1).

---

en unité de "bateaux-tonnes", une certaine expression du risque présenté par le transport des diverses substances.

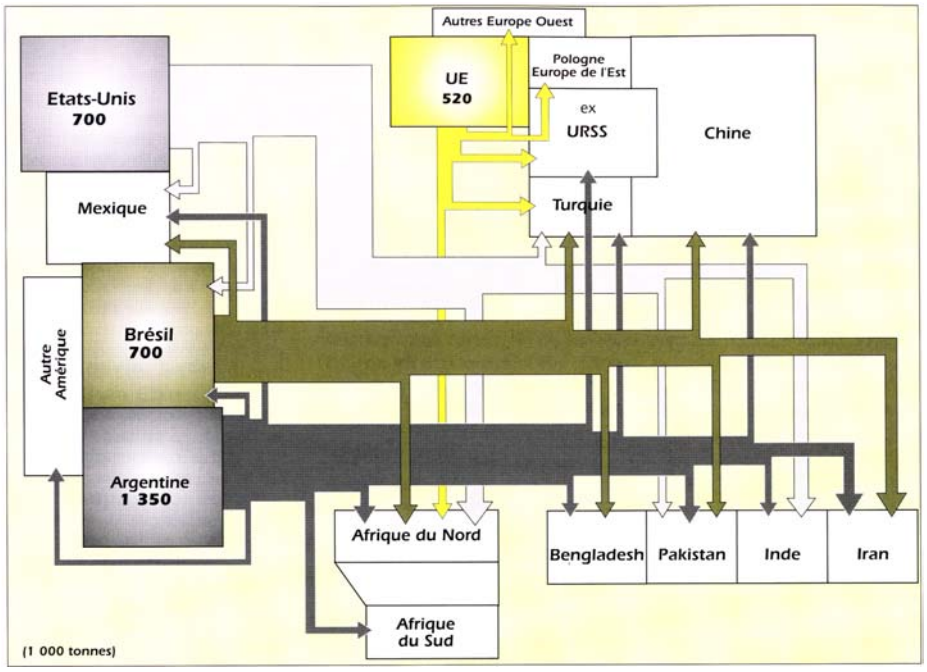


figure 1 : flux mondiaux d'huile de soja (Dronne, 1994)

Cette huile est utilisée essentiellement pour la consommation humaine, ce qui explique l'augmentation de la production, sous l'effet de la croissance démographique et de l'amélioration du niveau de vie de pays importateurs tels que la Chine (Karleskind, 1992 ; Dabat et Lançon, 1999)

L'huile de palme s'est imposée en seconde position sur le marché mondial, avec une production actuelle de 19 millions de tonnes par an. Consommée dans l'alimentation, elle a aussi remplacé, entre 1982 et 1992, un quart des graisses animales utilisées dans l'industrie. Sa part dans le marché mondial est ainsi passée de 4 % en 1963 à 22 % en 1999. Produite en Malaisie et en Indonésie, elle est ensuite exportée vers l'Asie, l'Afrique, l'Europe et l'Amérique (Cf. figure 2) (Gurtler, 1994 ; Dabat et Lançon, 1999 ; Morin et *al.*, 1994).

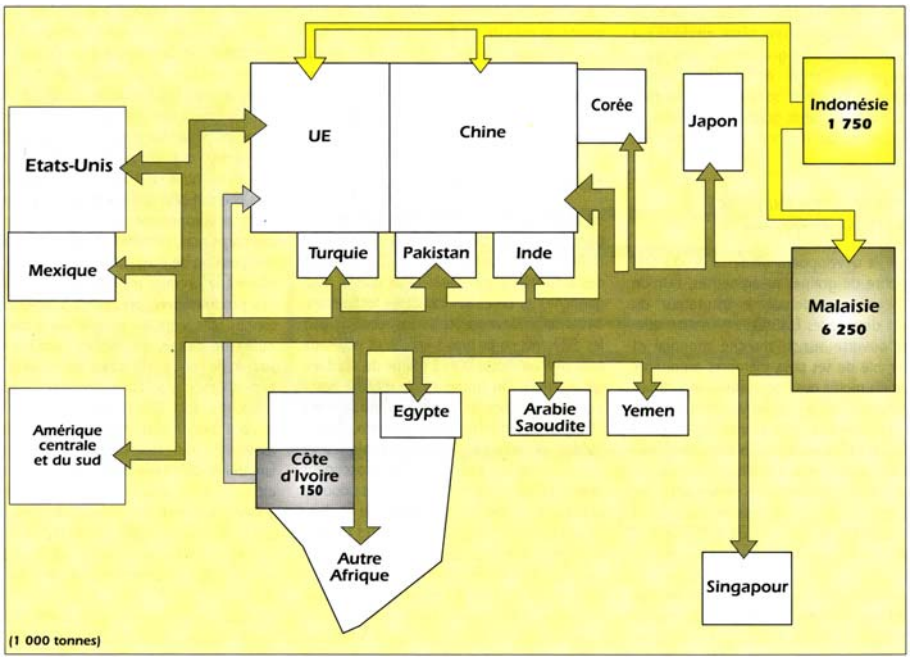


figure 2 : flux mondiaux d'huile de palme (Dronne, 1994)

Enfin, le colza occupe la 3e place de la production mondiale avec 12 millions de tonnes par an. L'Europe en est la principale productrice.

Ainsi, la dispersion des aires de production et l'omniprésence de la consommation induisent des flux commerciaux d'huiles végétales, répartis sur toute la surface du globe, qui se croisent chaque jour davantage face à une demande mondiale en corps gras toujours plus importante. Inévitablement, les risques de collisions de navires et, partant, de déversements accidentels d'huiles végétales, s'en trouvent accrus.

I.2 Réglementation pour la prévention des pollutions

Longtemps considérées comme des produits non-dangereux car naturelles et propres à la consommation, les huiles végétales sont de nos jours soumises à une réglementation stricte. Celle-ci revêt deux aspects : l'un concerne le stockage des huiles, l'autre leur transport.

En France, les sites de stockage ou de transformation des huiles animales ou de graisses végétales font partie des "installations classées". Par conséquent, les stockages doivent être munis d'une capacité de rétention destinée, en cas de rupture d'une citerne ou de tuyaux, à empêcher le liquide de se répandre dans l'environnement. De plus, les eaux résiduaires provenant de telles installations et susceptibles de contenir des graisses, doivent traverser un dispositif séparateur avant d'être rejetées dans les égouts. Elles seront même, si besoin, traitées afin de ne pas dépasser les valeurs limites de rejet (Code permanent Environnement et nuisances ; arrêté du 2 février 1998). La législation française n'assimilant pas les huiles végétales aux hydrocarbures, les normes de protection de l'environnement appliquées aux stockages ne sont pas contraignantes. Ce n'est pas le cas aux Etats-Unis où une polémique éclata lorsque l'organisation gouvernementale EPA (Environmental Protection Agency) proposa en 1994 l'application de la réglementation établie pour les sites de stockage des hydrocarbures, aux sites de stockage de graisses animales et d'huiles végétales. Les huiles végétales possèdent en effet des propriétés physiques communes aux pétroles et sont susceptibles de produire les mêmes effets environnementaux dévastateurs que les marées noires. L'"Oil Pollution Act" impose donc maintenant des méthodes et des équipements de lutte antipollution aux sites de stockage d'huiles végétales et de graisses animales (EPA, 1997 ; OSIR, 1997a).

Si les normes pour la prévention et la lutte contre les pollutions varient avec la nationalité des sites de stockage, en revanche, la réglementation concernant le trafic maritime est fixée par l'OMI. En mer, la politique est radicalement opposée à celle en vigueur sur le sol américain. En effet, les huiles végétales n'appartiennent pas à la catégorie des pétroles, mais à celle des "liquides nocifs". La convention MARPOL définit comme "liquide nocif" "tout liquide qui, introduit dans l'eau de mer, est susceptible de mettre en danger la santé humaine, d'occasionner des dommages aux ressources vivantes et à la vie marine, de porter atteinte à l'agrément des sites ou d'entraver les activités maritimes telles que la pêche" (GESAMP, 2002). Le GESAMP a établi en 1973 une procédure permettant d'évaluer les dangers présentés par les substances transportées par voie maritime, dans le cas d'un déversement (GESAMP, 1989). Cette procédure qui a jusqu'à présent permis l'évaluation du risque présenté par 2 200 substances vient d'être révisée. Elle consiste en premier lieu en l'élaboration d'un profil de danger, désormais examiné selon cinq colonnes, dont chacune prend en compte un aspect particulier des dommages que peut créer un déversement (bioaccumulation et biodégradation ; toxicité aquatique ; toxicité aiguë pour les mammifères ; irritation, corrosion et effets à long terme sur la santé des mammifères et enfin interférence avec les autres utilisations de la mer) ; chaque colonne est divisée en deux ou trois sous-colonnes afin de mettre en évidence les informations sous-jacentes (GESAMP, 2002). En second lieu, les profils de risques permettent de classer les substances liquides nocives dans une des catégories de pollution présentées ci-dessous (IMO, 2002 : Annexe II, Appendice 1) :

Catégorie A	Substances bioaccumulables, toxiques pour la vie aquatique et pour la santé de l'homme
Catégorie B	Substances bioaccumulables, modérément toxiques pour la vie aquatique et susceptibles d'altérer les aliments d'origine marine
Catégorie C	Substances légèrement toxiques pour la vie aquatique
Catégorie D	Substances pratiquement non toxiques pour la vie aquatique
Autres substances liquides	Substances ne figurant dans aucune des catégories précédentes

tableau 1 : définition des catégories de pollution

Dans le but d'harmoniser les réglementations internationales et afin de prendre en compte les avancées techniques dans le domaine de l'évaluation de la toxicité des produits, le GESAMP a décidé de réviser la procédure d'évaluation du profil de danger. La prise en compte de nouveaux paramètres pour définir le profil de danger des substances liquides transportées en vrac ne sera certainement pas sans incidence sur le classement des produits. Ainsi, le caractère flottant des huiles végétales peut avoir des effets nocifs sur la faune marine (oiseaux, mammifères), aspect pris en compte dans le nouveau système. Ceci peut conduire à une modification de leur catégorie de danger (actuellement catégorie D) avec les conséquences techniques et financières qui y seront associées.

Les implications financières de cette réglementation sont particulièrement sensibles pour les opérations de nettoyage des cuves, dont les conditions dépendent de la catégorie du contenu. Ainsi, les citernes ayant renfermé un produit de catégorie "A" doivent subir un prélavage, dont les effluents sont rejetés dans une installation de réception adaptée, jusqu'à ce que la concentration du produit dans l'effluent atteigne un seuil déterminé et jusqu'à ce que la

citerne soit vide. Toute eau ajoutée par la suite à la citerne pourra être déversée en mer, hors des zones spéciales[2], lorsque les trois conditions suivantes sont réunies :

- le navire fait route à une vitesse supérieure ou égale à 7 nœuds,
- le rejet est effectué sous la ligne de flottaison,
- le rejet est effectué à plus de 12 milles des côtes, dans des eaux d'une profondeur d'au moins 25 m.

Pour les citernes ayant contenu des produits appartenant aux catégories B, C ou D, les conditions de rejet dans l'environnement sont plus souples, puisque aucun prélavage n'est exigé. De plus, le taux de rejet dans l'effluent est limité, hors des zones spéciales, à 1 ppm pour les produits de catégorie B, 10 ppm pour ceux de catégorie C et 10^5 ppm, dans toutes les zones, pour la catégorie D. Enfin, il est interdit de rejeter une quantité de produit supérieure à 1/3 000 de la cargaison de catégorie B ou 1/1 000 pour la catégorie C. D'autre part, le nettoyage des citernes ayant contenu des produits de la catégorie III n'est soumis à aucune règle. Dans les zones spéciales, les rejets des produits de catégorie A, B ou C sont soumis à des conditions plus sévères. Cette réglementation est donc plus favorable que celle appliquée aux pétroles, puisque le nettoyage de ces derniers doit se faire à plus de 50 milles de côtes, avec un taux de rejet inférieur à 30 litres par mille nautique. De plus, la quantité déversée ne doit pas excéder 1/30 000 de la cargaison pour les bateaux récents (IMO, 2002). Les huiles végétales bénéficient à l'heure actuelle d'une réglementation très souple, du fait de leur classement dans la catégorie des produits les moins nocifs pour l'environnement. Les aspects financiers liés à cette réglementation sont évidents, puisqu'elle a des influences sur l'équipement des navires, le temps passé à nettoyer et le coût d'un éventuel prélavage. Cependant, les

[2] Les zones spéciales sont la mer Baltique, la mer Noire et l'Antarctique. Leur situation géographique et écologique ainsi que le caractère particulier de leur trafic, nécessitent l'adoption de règles spécifiques pour la prévention des pollutions (IMO, 2002).

conséquences de déversements d'huiles végétales, dans un contexte de plus grande sensibilité environnementale et les coûts associés aux opérations, pas toujours raisonnables, de dépollution, peuvent justifier l'application d'une réglementation plus sévère.

I.3 Observation de pollutions par huiles végétales

Le transport important d'huiles végétales dans de nombreuses zones du globe entraîne régulièrement des déversements, malgré les règles de sécurité en vigueur. Les collisions, parfois dues au brouillard, les erreurs de navigation de marins mal équipés et peu motivés, les avaries souvent liées à un manque d'entretien des navires, entraînent des déversements qui viennent s'ajouter aux pollutions de ports ou de rivières causées par la rupture de canalisations ou par des fuites sur des dépôts (Marchand et Kantin, 1995). Les catastrophes résultent en général de l'accumulation de facteurs, parmi lesquels les tentatives de gain de temps et d'économie de frais d'entretien sont les plus courants (Girin, 2000). Plusieurs exemples survenus dans les quarante dernières années illustrent ces fortunes de mer et autres incidents. Ils permettent d'obtenir un premier aperçu du devenir des huiles dans l'eau et de leurs conséquences sur l'environnement.

I.3.1 Comportement des huiles végétales

Les huiles végétales sont des produits de densité inférieure à celle de l'eau de mer, avec des valeurs comprises entre 0,90 et 0,97 à 20 °C (Karleskind, 1992), qui n'ont tendance ni à s'évaporer, ni à se dissoudre. Lors d'un déversement dans l'eau de mer, elles restent donc en surface et forment une nappe, solide ou liquide selon leur température de fusion. Si toutes les huiles présentent un comportement similaire durant les quelques minutes ou quelques heures qui suivent un accident, en revanche, leur devenir à plus long terme diffère selon la nature de l'huile, les quantités déversées, la configuration de la zone de déversement, la température ambiante, la présence ou non de déchets, etc.

I.3.1.1 Devenir des nappes d'huile

Ainsi, la nappe formée peut présenter des aspects radicalement différents selon les cas. L'huile peut s'étaler et former un mince film graisseux, avec par endroits des "îlots", comme à Vancouver (Canada), en février 1989, où un robinet de purge entrouvert laissa s'échapper 1,8 m^3 d'huile de colza au cours du chargement d'un navire (Smith et Herunter, 1989). Elle peut aussi rester en nappe épaisse et donner à la mer une couleur laiteuse. En 1974, lorsqu'une usine déversa de l'huile de poisson dans la mer, près de la réserve ornithologique de Bird Island (Afrique du Sud), l'huile forma une mousse qui balayait les rochers et qui se déposa sur la côte en une couche de dix centimètres d'épaisseur (Percy FitzPatrick Institute of African Ornithology, 1974 ; Anonyme, 1975). Ce fut aussi le cas en 1975, lors de l'échouement sur l'atoll Fanning (à 1 500 km au sud d'Hawaii, Etats-Unis) du navire M. V. *Lindenbank*, qui fut à l'origine d'une pollution par produits alimentaires. Le chargement du cargo était constitué de copra, de graines de cacao, d'huiles de noix de coco et de palme. Lors des opérations de renflouement du navire, 18 000 tonnes de cargaison furent déchargées dans l'eau, dont 9 500 tonnes de produits alimentaires. L'huile de noix de coco forma une nappe de 10 cm d'épaisseur, qui persista pendant plusieurs semaines, alors que le copra rendit l'eau turbide (Russel et Carlson, 1978).

Par la suite, la nappe est susceptible de s'étaler, surtout si la mer est exceptionnellement calme. Ce fut le cas en 1973 en Afrique du Sud, où la pêche à l'anchois fut à l'origine de l'introduction de graisse dans l'eau de mer. D'une part, par forte chaleur, les anchois, très fragiles, se disloquent dans les cales des navires de pêche, ce qui permet la libération de l'huile qu'ils contiennent. Au cours du déchargement, l'huile est emportée avec la cargaison puis relarguée dans le port avec les effluents. D'autre part, les effluents des usines de transformation d'anchois peuvent contenir de l'huile qui se répand alors dans la baie bordant le site. C'est ce

qui s'est produit au cours de cette année de captures exceptionnelles à St Helena Bay, le 26 mai 1972, et à Saldanha Bay, bordée de deux usines. Le calme dans les baies pendant la semaine précédant la découverte des pollutions a permis à l'huile de s'étaler sur une surface d'environ 1 km² dans le fond des baies (Newman et Pollock, 1973).

Lorsque la pollution a lieu dans des conditions plus communes, la nappe d'huile en général dérive ou se fragmente sous l'effet des courants et de l'agitation de surface. Ainsi, la nappe formée peut dériver si le déversement a lieu dans une rivière, par exemple. Ce fut le cas du plus important déversement d'huile végétale jamais rapporté, qui survint durant l'hiver 1962-1963. La rupture d'une canalisation sous les glaces de la rivière Minnesota (Etats-Unis) entraîna le déversement de 4 000 à 6 000 m^3 d'huile de soja pendant l'hiver. La pollution fut découverte au printemps, lors de la fonte des glaces. Le polluant dériva jusqu'à 400 km en aval du point de fuite (EPA, 1997). De l'huile de palme dériva de la même manière sur 3 km en aval à la suite de l'explosion, le 29 octobre 1998, à bord du navire panaméen *Champion Trader*, qui provoqua la fuite de 460 tonnes de cette huile solide à température ambiante dans la rivière Mississippi (Etats-Unis) (OSIR, 1998b ; Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998b). La nappe peut également dériver sous l'influence des marées, comme à Vancouver, en 1998, où une citerne de stockage déborda. L'huile s'évacua par des conduites et se répandit dans le port lors de la marée descendante (données non publiées). Enfin, les courants peuvent disperser la nappe sur de grandes surfaces. Ainsi, au mois de janvier 1991, on assista au Pays de Galles (Royaume Uni) à l'échouement du navire M. V. *Kimya*, au cours d'une tempête. 1 500 tonnes d'huile de tournesol furent libérées dans l'environnement marin lors de la tentative de renflouement du navire. Le produit continua à s'échapper pendant dix mois. Il forma des nappes sur une étendue de plusieurs kilomètres carrés (Mudge et *al.*, 1993 et 1995). De même, la collision entre deux navires, en Manche, le 1er octobre 1997, qui provoqua l'éventrement de l'*Allegra*, entraîna le

déversement de 900 tonnes d'huile de palmiste. Cette huile de température de fusion élevée se solidifia immédiatement au contact de l'eau. La nappe formée s'étira rapidement, pour atteindre 20 km de long sur 4 km de large au bout de 24 heures (Cf. photo 1 et photo 2).

photo 1 : nappe d'huile de palmiste, 3 h après l'accident

photo 2 : nappe d'huile de palmiste, 24 h après l'accident

Ces morceaux solides dérivèrent sur une cinquantaine de milles nautiques environ (soit un ordre de grandeur de 100 km) (Cf. figure 3).

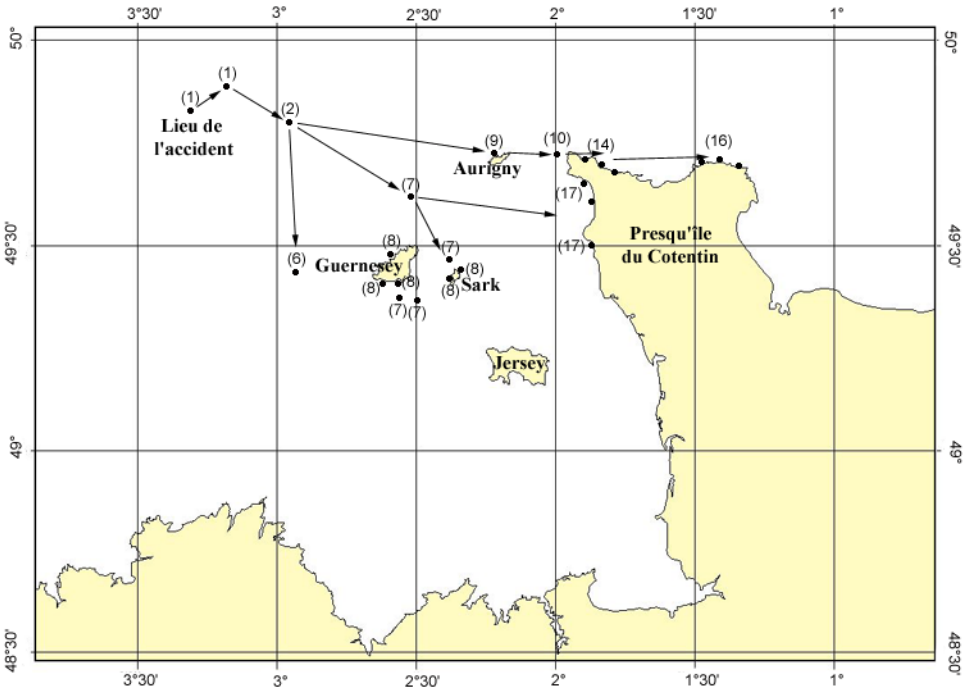


figure 3 : dérive des blocs d'huile de palmiste

I.3.1.2 Evolution de l'aspect de l'huile

Quelques heures ou quelques jours après un déversement, la nappe ne présente en général plus un aspect lisse et uniforme. Sa couleur peut aussi être éloignée de celle de l'huile de départ. Ainsi, le déversement d'huile de soja dans la rivière Minnesota résultat tout d'abord en d'épaisses nappes de couleur orangée. Puis l'huile présenta un aspect gris caoutchouteux. On observa aussi des balles blanches, qui s'échouèrent. Sur les rives, de l'huile se mélangea au sable pour former une croûte dure. Enfin, une partie de l'huile sombra, agglomérée autour de déchets denses (EPA, 1997). Une même huile est donc susceptible d'évoluer de façon différente selon qu'elle reste à la surface, s'échoue, rencontre des déchets au cours de sa dérive, etc. Mais on retrouve souvent les mêmes types d'évolutions. Ainsi, lorsque les eaux intérieures de l'Etat de New-York (Etats-Unis) souffrirent de nombreuses pollutions graisseuses de source souvent inconnue (déchets d'usines, accidents, déchets sanitaires, etc.), des boules constituées de mélanges de diverses huiles animales et végétales furent récoltées sur le lac Ontario (Crump-Wiesner et Jennings, 1975). On observa aussi des boules d'huile flottantes dans le cas de la pollution par huile de poisson près de Bird Island (Percy Fitzpatrick Institute of African Ornithology, 1974).

Lors des pollutions dans les rivières, l'agglomération d'huile avec des déchets est courante. Outre le cas cité ci-dessus, l'huile de palme déversée lors de l'explosion du *Champion Trader* sombra après s'être agglomérée à des déchets (OSIR, 1998b ; Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998b).

Par contre, lors du long suivi de la pollution par huile de tournesol au Pays de Galles, Mudge et *al.* ont suspecté une évolution originale du polluant, qui se serait polymérisé pour

former des "boules de chewing gum". Certaines de ces boules, plus denses que l'eau de mer, sombrèrent (Mudge *et al.,*1993 et 1995 ; Mudge, 1997).

Enfin, bien sûr, les huiles présentant des températures de fusion élevées sont transportées, chauffées, à l'état liquide mais se solidifient très rapidement lorsqu'elles sont déversées dans l'eau. Les accidents du *champion Trader* et de l'*Allegra* montrèrent que l'huile se solidifie en formant des boules ou des plaques pouvant aller jusqu'à 50 cm de diamètre (OSIR, 1998b ; Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998b ; Le Goff et Marchand, 1998).

I.3.1.3 Devenir de l'huile

Les huiles végétales déversées dans l'eau ne restent pas éternellement en l'état, dans l'environnement. La nature agit heureusement parfois pour leur destruction ou bien elles disparaissent, pour des formes et des destinations inconnues, susceptibles d'être plus nocives que la pollution initiale.

Tout d'abord, dès que de l'huile apparaît à la surface de l'eau, les bactéries sont alertées et prolifèrent en dégradant cette matière organique providentielle. En effet, des mesures effectuées dans des stations d'épuration ont montré que la dégradation biologique des huiles végétales peut être complète en 14 jours, alors que 20 à 25 jours sont nécessaires pour la dégradation des pétroles (Groenewold *et al.*, 1982). Dans le cas de la pollution par huile d'anchois en Afrique du Sud en 1973, cette dégradation dans des baies peu profondes aux eaux très calmes conduisit à l'anoxie de toute la colonne d'eau (Newman et Pollock, 1973).

En milieu ouvert, les bactéries sont également présentes, mais l'action mécanique qui permet la fragmentation de la nappe est en général plus rapide que la dégradation bactérienne pour faire disparaître les traces de pollution. D'ailleurs, cette fragmentation aide les bactéries à dégrader l'huile en augmentant la surface de contact entre l'huile et l'eau. A Monterey Bay (Californie, Etats-Unis) 8 tonnes d'huile végétale ou animale furent déversées le 24 octobre 1997. La nappe se dispersa en cinq jours sous forme de gouttelettes de la taille d'un ongle (OSIR, 1997b ; Golob's Oil Pollution Bulletin, 1997). Dans les cas de la rupture, sous l'effet de la tempête, de canalisations de pont du tanker chypriote Rosellen, qui entraîna le déversement de 50 m3 d'huile végétale dans le golfe de Mexico (Etats-Unis) (Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998a) et de la collision impliquant le tanker panaméen Matsukaze, qui permit à 400 tonnes d'huile de colza de se répandre à la sortie des eaux territoriales de Hong-Kong (OSIR, 1998a), l'absence de dommages environnementaux conduit à penser, malgré le peu d'informations disponibles, que l'huile s'est aussi rapidement dispersée dans la colonne d'eau.

Enfin, les deux pollutions par huiles végétales solides citées précédemment ont mis en évidence la disparition de la majeure partie de l'huile déversée, par des mécanismes mal connus. Dans le cas de l'*Allegra*, sur les 900 tonnes déversées, moins de 30 tonnes s'échouèrent sur les côtes et deux jours après l'accident, la nappe n'était plus repérable en mer. On ignore ce qu'est devenue l'huile, peu susceptible de s'agglomérer, au large, avec des déchets et de sombrer. Peut être l'éparpillement des blocs, sous l'effet des courants, allié à la dégradation bactérienne d'une partie d'entre eux, pourrait expliquer cette disparition (Le Goff et Marchand, 1998). Dans le cas du *Champion Trader*, seulement 20 tonnes d'huiles furent récoltées, sur les 460 tonnes déversées. mais dans ce cas, survenu dans une rivière, il est

possible que la majorité de l'huile se soit agglomérée à des déchets avant de sombrer et de dériver en aval du lieu de pollution (OSIR, 1998b ; Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998b).

I.3.2 Conséquences des déversements sur l'environnement

I.3.2.1 Les oiseaux sont les plus exposés

Les oiseaux sont en général les principales victimes des déversements d'huiles végétales. En effet, les nappes d'huile sont souvent peu colorées, surtout lorsque l'huile est fraîche, et ne dégagent pas d'odeur forte. Par conséquent, les oiseaux ne détectent pas leur présence à la surface de l'eau et s'engluent facilement. C'est en tous cas une des conclusions de l'étude conduite par McKelvey et *al*. sur les conséquences des déversements dans le port de Vancouver (Canada) (1980). Les auteurs ont montré qu'entre 1974 et 1978, trois déversements d'huiles végétales - le premier de soja et les deux suivants de colza - d'un volume total estimé à 6 m^3, causèrent une plus grande mortalité d'oiseaux que les 176 déversements de pétrole recensés dans la même période. En effet, un seul déversement de pétrole fut nocif à la faune. Une cinquantaine d'oiseaux furent alors probablement touchés, alors que l'huile de colza tua environ 500 oiseaux.

Les mécanismes qui conduisent les oiseaux à la mort après avoir été englués sont divers. Ils meurent généralement de froid, car l'huile déposée sur les plumes fait perdre à celles-ci leurs qualités d'isolation thermique, de faim ou de prédation car les oiseaux englués perdent une partie de leur mobilité et interrompent leur activité, en particulier la recherche de nourriture, pour se nettoyer. Ils se noient aussi du fait de la perte de flottabilité causée par l'engluement. Ils peuvent également souffrir de lésions intestinales causées par les propriétés laxatives de l'huile ingérée lors du nettoyage des plumes par les oiseaux eux-mêmes. Enfin, ils

peuvent mourir d'étouffement par bouchage des narines et de la gorge (Crump-Wiesner et Jennings, 1975). Plusieurs auteurs ont découvert ces phénomènes variés à l'occasion des accidents cités précédemment. En effet, les conséquences des déversements sont souvent dramatiques. Lors de la pollution par huile de soja dans la rivière Minnesota en 1962-1963, des milliers de canards et autres gibiers d'eau furent tués ou blessés, ainsi que 5 300 oiseaux, 26 castors et 177 rats musqués (EPA, 1997). En 1974 en Afrique du Sud, sur les 5 000 couples de fous de Bassan élevés sur l'île, les 10 000 cormorans et les 5 000 pingouins, ce sont 709 fous de Bassan, ainsi que 5 000 cormorans et 108 pingouins qui sont morts englués à la suite du déversement (Percy FitzPatrick Institute of African Ornithology, 1974). En 1989 à Vancouver, malgré la rapidité du nettoyage du port, en une quinzaine d'heures, sur les 2 000 oiseaux recensés alentours, 65 succombèrent (Smith et Herunter, 1989). Et 19 ans plus tard, le débordement de la citerne de stockage dans ce même port affecta plus de 500 oiseaux (données non publiées). Enfin, le déversement de Monterey Bay, malgré la dispersion de l'huile en quelques jours, englua 400 oiseaux (OSIR, 1997b ; Golob's Oil Pollution Bulletin, 1997).

Par contre, dans le cas de l'*Allegra*, où l'huile s'est déposée sur les côtes à l'état solide, des traces de becs sur les blocs d'huiles ont révélé que les oiseaux s'en étaient délectés (Le Goff et Marchand, 1998).

I.3.2.2 Les poissons, coquillages et crustacés peuvent être touchés

Les animaux pélagiques et benthiques peuvent aussi être victimes des pollutions par huiles végétales, si les circonstances sont défavorables.

Lors de la pollution par huile d'anchois en Afrique du Sud en 1973, la diminution de la teneur en oxygène de l'eau d'une partie des baies touchées, causée par la biodégradation de l'huile, a causé la mort des organismes par étouffement. 100 000 palourdes, des milliers de homards et d'oursins et des centaines de poissons sont morts dans ces circonstances particulières. Les moules et les crevettes ont aussi été très touchées (Newman et Pollock, 1973). Des crustacés et poissons sont probablement morts de la même manière en 1975 à l'atoll Fanning (Russel et Carlson, 1978).

Les organismes benthiques peuvent également mourir par étouffement lorsque l'huile recouvre le sédiment et altère donc les échanges gazeux à sa surface. C'est ce qui s'est passé dans la rivière Minnesota en 1962-1963 (EPA, 1997) et à la suite de l'accident du *M.V. Kimya* en 1991. L'huile polymérisée n'était pas dégradable par les bactéries et était susceptible de former une couche imperméable sur le sédiment, entraînant ainsi une modification du biote benthique. Dans ce cas, on observa aussi une surmortalité des moules pendant l'année 1991. Les analyses pratiquées sur les moules révélèrent l'assimilation des principaux acides gras constituant l'huile de tournesol, les acides linoléiques ($C_{18:2}$) et oléiques ($C_{18:1}$) (Mudge, 1995 ; Mudge et *al.*, 1993 et 1995).

Enfin, la pollution des eaux de l'Etat de New-York dans les années soixante par diverses huiles causa une altération du goût des poissons, ce qui pénalisa les pêcheurs (Crump-Wiesner et Jennings, 1975).

En revanche, des observateurs ont remarqué que des poissons se nourrissaient de globules d'huile en bordure de la nappe de 20 m^3 d'huile de soja déversée dans le Lac Lanier (Georgie, Etats-Unis), en 1994, suite à l'accident d'un camion-citerne (Rigger, 1997). Ces

animaux sont bien entendu moins vulnérables que la plupart des espèces marines grâce à leur capacité de déplacement. D'ailleurs, quand on constate, à la suite d'une pollution, une densité de poissons anormalement faible, on ne peut affirmer que les poissons n'ont pas migré. Un doute persiste notamment à l'atoll Fanning (Russel et Carlson, 1978).

I.3.2.3 Autres conséquences

La mort d'oiseaux et d'organismes marins n'est pas la seule conséquence des pollutions par huiles végétales. En effet, d'un point de vue biologique, une dernière observation fut faite après l'accident du *M. V. Lindenbank*. Un suivi chimique et biologique, mis en place sur cinq sites touchés et trois sites épargnés, servant de témoins, montra des changements dans la communauté algale. Des algues vertes se développèrent sur les rochers, comme à la suite d'une pollution par hydrocarbures. La réduction du broutage pourrait en être la cause, ainsi que la dégradation du copra et des graines de cacao, qui contiennent de l'azote et du phosphore. Des éléments nutritifs limitants ont pu être ainsi libérés et, associés au fer disponible sur la coque du navire, servir de fertilisants. Les auteurs estiment que la recolonisation algale devrait être complète en l'espace de deux ans (Russel et Carlson, 1978).

D'autres désagréments peuvent nuire à la beauté des sites et gêner les activités touristiques. En effet, même si l'odeur des huiles végétales est plus faible que celle des pétroles, elle peut incommoder les riverains. Ce fut le cas lors de la pollution du Lac Lanier (Rigger, 1997) et de celle d'Afrique du Sud, en 1973, où, en outre, la couleur de l'eau dénaturait le paysage et une côte de baignade était polluée (Newman et Pollock, 1973). De plus, on peut penser que si l'ensoleillement avait été plus grand après l'accident de l'*Allegra*, l'huile aurait fondu sur les côtes. La faune en aurait certainement souffert, de même que certaines activités économiques telles que l'ostréiculture et le tourisme.

D'autre part, les plaisanciers se plaignent souvent de l'engluement de la coque de leurs bateaux après de tels déversements (Crump-Wiesner et Jennings, 1975 ; Rigger, 1997).

Enfin, lors de la pollution des eaux intérieures de l'Etat de new-York, des dysfonctionnements furent observés dans les stations d'épuration (Crump-Wiesner et Jennings, 1975).

I.3.3 Techniques de lutte mises en œuvre

La lutte contre les pollutions par huiles végétales s'organise à plusieurs niveaux. La prévention, tout d'abord, est essentielle. Ce volet, qui implique une réglementation sévère, à la fois des règles de navigation et de la protection des sites de stockage, a été étudié plus haut.

Une fois qu'un déversement d'huile végétale s'est produit, il convient d'agir très rapidement pour confiner la nappe. Une réaction rapide permet en effet de limiter l'engluement d'oiseaux (Smith et Herunter, 1989 ; Rigger, 1997). Ensuite, le nettoyage peut se faire par pompage. Rigger a noté que dans les pays ensoleillés, le pompage est plus efficace le matin, lorsque la température est plus basse et donc la viscosité de l'huile plus élevée. De plus, si l'on ne dispose pas de barrage pour confiner la pollution et concentrer la nappe, il est possible, sur une surface calme telle qu'un lac, d'utiliser des appareils de nettoyage des feuilles mortes par soufflerie. Des ballots de paille ont absorbé efficacement l'huile en Afrique du Sud en 1974 (Percy FitzPatrick Institute of African Ornithology, 1974). Par contre, l'usage de dispersants s'est révélé inefficace à Vancouver en 1989 (Smith et Herunter, 1989), comme celui de tapis

absorbants et de filets pour récupérer l'huile végétale déversée à Monterey Bay en 1997 (OSIR, 1997b).

Le cas des pollutions par huiles végétales solides à température ambiante est très différent. D'une part, les oiseaux ne risquant pas d'être englués, l'urgence est moindre. Ceci dit, si l'on veut récupérer les boules d'huile, il ne faut pas négliger l'action d'éparpillement des courants. Des filets ont récolté efficacement l'huile après l'accident du *Champion Trader* (OSIR, 1998b ; Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998b). Après l'accident de l'*Allegra*, lorsque les boules d'huiles sont apparues sur les rivages, les réactions des autorités ont varié selon les densités de pollution et les pays concernés. A Guernesey et Aurigny, où la densité de pollution était incommodante, les blocs furent ramassés, à la main, dès leur arrivée. Ailleurs, l'huile fut laissée à l'action de la mer. Le résultat fut le même : on ne trouvait pratiquement plus aucune trace d'huile un mois et demi après l'accident (Le Goff et Marchand, 1998).

I.3.4 Conclusion sur les déversements d'huiles végétales

Ces nombreux exemples de pollutions par huiles végétales mettent en évidence plusieurs éléments. D'une part, les accidents sont fréquents et leurs conséquences souvent significatives pour l'environnement marin. Ainsi, la mortalité d'oiseaux, de poissons, coquillages et crustacés sur un site pollué montre que les effets d'un déversement d'huile végétale en macro quantités présentent des similitudes avec ceux des déversements d'hydrocarbures. En effet, l'engluement des plumes est, comme lors des marées noires, responsable de la mort des oiseaux ; l'anoxie des eaux, causée - si l'accident a lieu près des côtes et si le temps est calme dans les jours suivant le déversement - à la fois par la réduction des échanges gazeux en surface du fait de la présence de la nappe et par la consommation

d'oxygène par les bactéries lors de la dégradation du polluant, provoque, quant à elle, la mort des organismes marins, de même qu'une éventuelle polymérisation de l'huile sur le sédiment. Par conséquent, un polluant n'a pas besoin d'être délétère pour provoquer des effets dévastateurs. Son confinement rapide, sur une surface aussi faible que possible, permet de limiter les dommages environnementaux d'une pollution. Face à cette menace, les moyens habituels de confinement et récupération des pétroles semblent fonctionner sur ce type de produit. Mais une lutte efficace passe par l'adaptation des moyens (tapis absorbants, dispersants, desémulsifiants) aux propriétés des huiles, sensiblement différentes de celles des pétroles. Enfin, de nombreuses pollutions survenant sur des lieux de stockage d'huiles ou lors du chargement ou déchargement de navires, il semble important que la législation impose des mesures de prévention des pollutions similaires à celles imposées pour la manutention et le stockage d'hydrocarbures. C'est en ce sens que va la réglementation nord-américaine.

En définitive, l'amélioration des connaissances sur le comportement et sur l'évolution de ce type de polluant dans l'environnement marin, afin de mettre au point des techniques de lutte contre ces pollutions particulières, et le durcissement des normes réglementaires de sécurité sont devenus, au vu de ces multiples exemples, une nécessité.

I.4 Observation de déversements de produits chimiques flottants

Le danger présenté par les huiles végétales pour la faune marine en cas de déversement accidentel dans l'eau n'est pas lié à la nocivité intrinsèque du produit, mais aux quantités déversées, qui rendent certaines propriétés physiques et chimiques du polluant nocives pour l'environnement. Ce n'est pas le cas pour les produits chimiques, dont la plupart est dangereuse. Pourtant, on dénombre peu de cas de pollutions aux conséquences graves.

I.4.1 Caractéristiques des produits impliqués dans des pollutions

Un grand nombre de produits ayant tendance à s'évaporer, la plupart des pollutions disparaissent rapidement de façon naturelle. Restent cependant les produits flottants, dissolvants et coulants. On recense de nombreuses pollutions par des produits qui se dissolvent. Elles entraînent la mort de poissons et crustacés et restent à l'heure actuelle impossibles à combattre, si ce n'est en tentant de protéger les zones d'élevage des flux pollués. Mais le sujet de cette étude se limitant aux produits flottants, on se contentera d'évoquer le déversement survenu aux Pays-Bas entre décembre 1988 et mars 1989, où une huile végétale et un produit chimique, le nonylphénol, s'associèrent pour provoquer une catastrophe écologique. L'engluement causa l'hypothermie, qui affaiblit les animaux face aux prédateurs et à la recherche de nourriture, et des concentrations élevées en nonylphénol furent mesurées dans les organismes atteints. En définitive, des milliers d'oiseaux et des manchots succombèrent à cette pollution de source inconnue (EPA, 1997).

Il existe par contre peu de comptes-rendus de pollution impliquant des produits chimiques flottants. Ce n'est pas étonnant si l'on se rappelle que les produits flottants, au sens

large, représentent 5 % des produits chimiques qui transitent au large des côtes françaises de la Manche (CEPPOL, 1996 à 1998), ni si l'on se penche sur les résultats d'une étude réalisée entre 1985 et 1994 au Canada, qui a permis de recenser 209 déversements de produits chimiques pendant cette période de dix ans. Les vingt-cinq polluants les plus courants ou abondants appartiennent à des familles chimiques très diverses telles que les sels minéraux, les métaux, les alcènes, les alcools et les acides. Leur comportement dans l'eau n'est par contre pas très varié. Plus de 60 % d'entre eux a tendance à s'évaporer ou se dissoudre et est donc irrécupérable. 15 % va couler. Aucun produit n'est purement flottant. Il reste trois flottants ayant tendance à s'évaporer : le styrène, le xylène et le toluène (Fingas, 1996).

I.4.2 Exemple de polluant chimique flottant : le styrène

I.4.2.1 Accidents documentés

Bien que de nombreux accidents entraînent chaque année des déversements de produits chimiques dans les eaux intérieures et marines, rares sont les accidents documentés impliquant des produits chimiques flottants. Les deux rapports d'accidents les plus complets concernent le styrène. 230 tonnes de styrène furent déversées dans le canal du port de Zhanjiang à la suite de la collision entre deux navires, un caboteur et le chimiquier *Chung Mu*, en mars 1995. Puis le 31 octobre 2000, c'est le chimiquier *Ievoli Sun*, battant pavillon italien, qui sombra à 20 nautiques au large du cap de la Hague, par 70 m de fond, au cours de son remorquage vers Cherbourg, après avoir signalé, la veille, une voie d'eau. Il contenait, outre le carburant constitué de 160 t de fioul lourd et de 40 t de diesel, 4 000 t de styrène, 1 000 t de méthyle-éthyle-cétone et 1 000 t d'alcool isopropylique.

I.4.2.2 Caractéristiques du styrène

Le styrène est utilisé dans la fabrication de polymères et copolymères tels que le polystyrène, le caoutchouc synthétique, les résines, etc. Il appartient à la catégorie B de la classification MARPOL, ce qui traduit sa nocivité envers la vie aquatique. Il est en effet susceptible de provoquer une altération du goût des produits de la mer, il est assez toxique pour les ressources biologiques et provoque de graves atteintes à l'environnement à cause de son odeur irritante persistante, pouvant amener à fermer les plages (IMO, 2002). Liquide flottant ayant tendance à s'évaporer, il est très peu soluble dans l'eau.

Dans le cas du *Ievoli Sun,* seul le styrène est dangereux pour la vie aquatique. La méthyle-éthyle-cétone est en effet classé "D" et l'alcool isopropylique, III.

I.4.2.3 Comportement du produit

En Chine, le styrène s'est très peu dissous dans l'eau (moins de 0,1 % du volume déversé). La nappe persista pendant deux jours et disparut par évaporation.

Dans le cas du *Ievoli Sun*, une brèche étant à l'origine du naufrage, des produits se sont échappés, formant une nappe à la surface de l'eau, avant le naufrage. Par la suite, de fortes odeurs de produit chimique sont senties dans la zone du naufrage. Cependant, les mesures révèlent une teneur maximale de 2,5 ppm, 20 fois inférieure à la valeur de la TWA (Threshold Weight Average) qui représente la teneur maximale à laquelle une personne peut être exposée pendant huit heures sans effet sur sa santé. Des irisations sont observées jusqu'au 23 novembre par les vols de surveillances, le produit s'évaporant en quelques heures. Des filaments blanchâtres qui pourraient être constitués de styrène polymérisé sont repérés dans cette même

zone au cours du mois suivant le naufrage, ainsi que des traces de fioul de propulsion. Deux fuites sont en effet repérées par un ROV (Remotely Operated Vehicle) à hauteur des soutes de styrène. Leur débit est estimé à 2 m^3/h le 10 novembre 2000. Deux semaines après le naufrage, l'ampleur des pollutions observées en surface a nettement diminué.

D'autre part, aucune décomposition significative de la méthyle-éthyle-cétone ni de l'alcool isopropylique ne sont à attendre à court terme. Sauf entrée d'eau dans les citernes, ces produits devraient rester intacts pendant au moins un an. La polymérisation du styrène dans les cuves ne devrait pas dépasser 5 % en deux mois.

I.4.2.4 Conséquences de la pollution

La faible dissolution du styrène après l'accident du Chung Mu ne permit d'atteindre des concentrations létales pour les poissons que sur quelques centimètres d'épaisseur, dans une zone ne dépassant pas 100 m de diamètre. 2 tonnes de poissons furent touchées, dont 200 kg moururent, ainsi que 1 tonne de coquillages. On observa une diminution temporaire de la photosynthèse, qui n'affecta pas sérieusement la chaîne trophique. Trois semaines après le déversement, les produits de la pêche sur le lieu de la pollution ne présentaient pas de goût caractéristique.

Dans le cas du *Ievoli Sun,* des traces de styrène ont été mesurées sur des crabes recueillis à proximité de l'épave.

I.4.2.5 Mesures de lutte contre la pollution

La brèche du *Chung Mu* fut colmatée par des coins de bois placés par des plongeurs. Ceci eut pour effet de transformer le déversement instantané en déversement continu. Le *Ievoli Sun* s'étant abîmé au large, il n'a pas été nécessaire de récupérer les faibles fuites de styrène. Cependant, le styrène restant dans l'épave a été pompé par la suite.

Des essais conduits au Cedre en 1986 et 1987 ont montré l'agressivité du styrène envers le matériau constituant les barrages anti-pollution. Il est cependant possible de traiter la nappe par dispersant (ce qui peut augmenter l'impact de la pollution) ou de récupérer le produit à l'aide de tapis absorbants.

I.4.3 Conclusion sur les déversements de produits chimiques flottants

Le nombre d'accidents liés à des déversements de produits chimiques flottants est bien plus faible que ceux conduisant à des marées noires. Cependant, la toxicité de la majorité des produits, ainsi que l'impossibilité pour les bactéries de dégrader une grande partie d'entre eux, rend ces déversements particulièrement dangereux, pour les organismes aquatiques et même humains, si l'accident a lieu dans un port ou à proximité des côtes. Une bonne connaissance du comportement à court terme des polluants permet d'employer la technique de lutte adaptée à chaque situation.

Les causes des accidents cités ci-dessus permettent de rappeler qu'il semble nécessaire de renforcer les contrôles de l'état des navires et des diplômes des équipages. L'implication financière des armateurs dans la réparation des dommages contribuerait aussi à réduire les risques (Girin, 2000).

II.1 DETERMINATION DU TYPE DE COMPORTEMENT DES POLLUANTS 46

II.2 PHENOMENES D'EMULSIFICATION 50
II.2.1 QU'EST-CE QU'UNE EMULSION ? 50
II.2.2 EMULSIFICATION DES PETROLES 51
II.2.3 FORMATION DES EMULSIONS 52
II.2.4 CARACTERISATION DES EMULSIONS 54
II.2.5 STABILITE DES EMULSIONS 55

II.3 PHENOMENES DE DISPERSION 57
II.3.1 MECANISME DE LA DISPERSION 57
II.3.2 FORMATION DES PHASES DISPERSEES 58
II.3.3 MESURE DES QUANTITES DISPERSEES : ANALYSE DES HUILES VEGETALES 59

II.4 LES PROCESSUS DE DEGRADATION DES HUILES VEGETALES 64
II.4.1 INTRODUCTION 64
II.4.2 AUTOXYDATION 65
II.4.3 PHOTOXYDATION 67
II.4.4 PRODUITS D'OXYDATION 68
II.4.5 HYDROLYSE 70
II.4.6 POLYMERISATION 71
II.4.7 BIODEGRADATION 72
II.4.8 IMPORTANCE DE LA FLOCULATION DANS LA BIODEGRADATION DES HUILES 74

Chapitre II :

Le comportement des polluants flottants et sa caractérisation

II.1 Détermination du type de comportement des polluants

Les polluants déversés en macro quantités en mer présentent un comportement à court terme qui dépend largement de leurs propriétés physico-chimiques. Les produits transportés par voie maritime sont donc divisés, dans le système européen, en quatre groupes principaux :

- les produits qui se dissolvent (D),
- les produits qui s'évaporent (E),
- les produits qui flottent (F),
- les produits qui coulent (S).

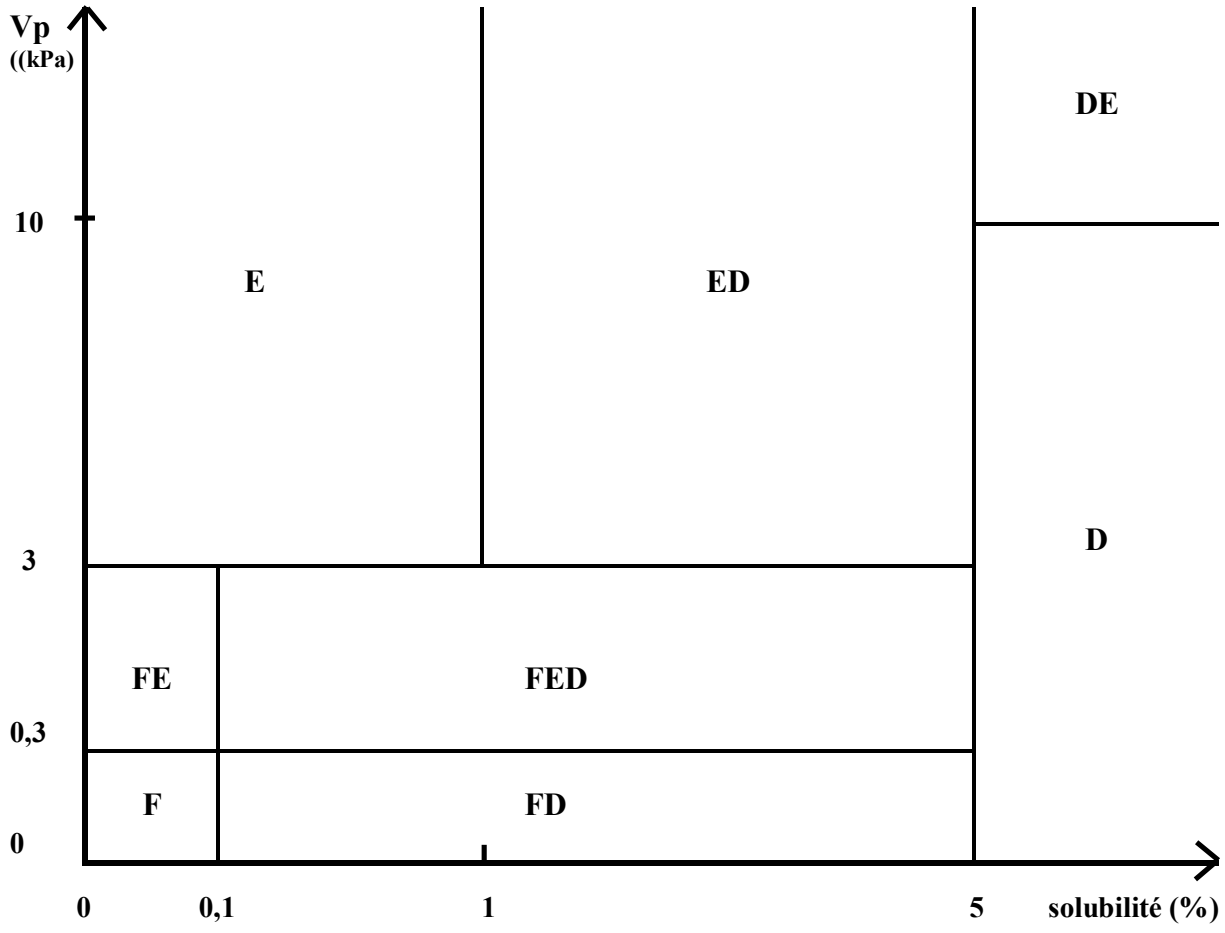
Les substances peuvent également présenter des comportements mixtes (flotter et s'évaporer, par exemple) et sont alors classées dans des sous-catégories (Marchand et Kantin, 1996).

Les propriétés physiques utilisées pour définir ces catégories sont :

- l'état des substances à 20 °C (gaz, liquide ou solide),
- la densité, comparée à celle de l'eau de mer (1,03 à 20 °C),
- la pression de vapeur : on considère qu'une substance ne s'évapore pas si sa pression de vapeur est inférieure à 0,3 kPa et qu'elle s'évapore rapidement si celle-ci est supérieure à 3 kPa,
- la solubilité dans l'eau distillée. Les critères adoptés sont différents selon l'état de la substance. Les liquides ayant une solubilité inférieure à 0,1 % sont considérés comme insolubles. Avec une solubilité supérieure à 5 %, le processus de dissolution est prépondérant. Chez les solides, les critères adoptés pour négliger ou, au contraire, accorder la principale importance au processus de dissolution sont respectivement 10 % et 100 %.

Les liquides et les solides sont ainsi classés en quinze groupes, dont les limites sont représentées sur la figure suivante :

LIQUIDE d< 1,03



LIQUIDE d> 1,03

SOLIDE

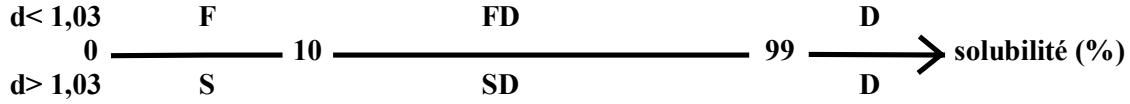


figure 4 : classement des liquides et solides en groupes de comportement

Enfin, le paramètre de viscosité détermine si un produit liquide flottant sera persistant ou non. En effet, les produits flottants insolubles et peu visqueux auront tendance à s'étaler et à se disloquer spontanément à la surface de l'eau, tandis que ceux présentant une viscosité plus élevée formeront une nappe cohérente. La limité est fixée à la valeur de viscosité de 10 cSt.

Ainsi, les 638 produits qui constituent la "liste prioritaire" de l'OMI, étant donnée la fréquence de leur transport par voie maritime, sont en cours de classement. Ils contiennent 10 % de produits flottants, 5 % de flottants persistants et 11 % de coulants. Le reste des substances présente un comportement mixte (Le Devehat, 1999). Les huiles végétales courantes ont une densité comprise entre 0,90 et 0,97 à 20 °C, une solubilité et une pression de vapeur négligeables. Selon leur température de fusion, elles sont solides ou liquides à la température ambiante. Les huiles liquides présentent une viscosité généralement supérieure à 10 cSt - environ 60 cSt pour les huiles les plus courantes (Karleskind, 1992) – qui les fait entrer dans la catégorie des polluants flottants persistants.

Ce système de classification présente cependant plusieurs limites. Premièrement, il est basé exclusivement sur les caractéristiques physiques des produits, sans tenir compte de leurs particularités chimiques. Cette simplification pourrait être justifiée par la comparaison du comportement de plusieurs substances de natures différentes, mais dont les propriétés physiques sont proches.

Deuxièmement, ce système est établi de façon théorique. Il convient de vérifier expérimentalement l'adéquation des valeurs choisies pour limites avec le milieu marin, dans le but de tenter de calculer pour chaque groupe des temps de résidence à la surface de l'eau.

De fait, cet élément est primordial en cas de lutte contre un déversement. Les caractéristiques des polluants potentiels, telles que la solubilité, n'étant généralement connues que dans l'eau distillée ou par rapport à celle-ci, il est primordial d'exploiter les données issues d'expérimentations ou d'observations d'accidents. La présence de sels dissous en grandes quantités dans l'eau de mer est en effet susceptible de modifier largement le comportement d'un produit par rapport à celui prévu dans l'eau douce.

Enfin, il est possible d'affiner la description du comportement des produits dans l'eau en précisant leur réaction vis-à-vis des phénomènes d'émulsification et de dispersion. En effet, cette classification n'évoque pas, pour les produits flottants, le phénomène d'émulsification, qui rend si difficile le pompage de certains pétroles ainsi transformés en "mousse au chocolat". Elle n'envisage pas non plus la dispersion, sous l'effet de l'agitation de surface, de produits flottants dont la solubilité, inférieure à 0,1 %, ne permet pas de les classer dans la catégorie des "flottants qui se dissolvent". Or ces phénomènes ont des conséquences sur le temps de résidence à la surface de l'eau, sur le type de moyen de récupération à mettre en œuvre et sur le volume d'eau – donc la quantité de faune et de flore - touché.

De plus, le temps de résidence du polluant dans l'eau est également influencé par sa vitesse de dégradation. Cette vitesse varie selon les processus mis en jeu, les produits impliqués et les conditions environnementales. Les différents mécanismes envisageables pour la dégradation des huiles végétales seront présentés plus loin.

II.2 Phénomènes d'émulsification

II.2.1 Qu'est-ce qu'une émulsion ?

Une émulsion est un système constitué par un liquide se trouvant dispersé sous la forme de fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant insolubles ou très peu solubles l'un dans l'autre (Hunter, 1993). Si la phase dispersée est l'eau, l'émulsion est appelée "eau dans huile" ou "huileuse". Sinon, le milieu dispersant est l'eau et l'émulsion est nommée "huile dans eau" ou "aqueuse". Les deux formes d'émulsions ne sont pas le résultat du mode de préparation ou de la concentration plus ou moins grande de la phase dispersée dans la phase continue, mais dépendent de la nature de l'agent émulsifiant utilisé. Il est possible de passer d'un système à l'autre en ajoutant des sels solubles à l'eau, en diminuant la quantité d'eau ou en modifiant le pH du milieu par exemple. Cependant, une émulsion ne peut se former que si la tension interfaciale entre les deux liquides est faible.

D'autre part, une émulsion est un système instable qui finit toujours par se séparer en deux ou trois phases. Toutefois, l'augmentation de la viscosité de l'une des phases (par diminution de la température par exemple) augmente la durée de vie de l'émulsion en ralentissant la séparation des phases.

Selon la taille des gouttelettes et l'aspect de la dispersion, l'émulsion possède diverses appellations :

Aspect de la dispersion	Diamètre moyen des particules (µm)	Appellation
visible à l'œil	500	
limite du visible	100	
opaque laiteux	10	
laiteux très blanc	1	émulsion
laiteux bleuté	0,1	dispersion colloïdale
transparent bleuté	0,05	micro-émulsion
opalescent	0,01	micro-émulsion
transparent	0,002 – 0,006	solution

tableau 2 : classification des émulsions

(Poré, 1993)

II.2.2 Emulsification des pétroles

Les hydrocarbures déversés en mer et soumis à son agitation naturelle forment rapidement des émulsions de type eau dans huile appelées "mousse au chocolat", dont les caractéristiques et les propriétés sont considérablement différentes de celles de l'huile de départ (National Research Council, 1985). Cette évolution rend très difficile le pompage ou la dispersion des nappes de polluant. En effet, les émulsions stables contiennent entre 50 et 80 % d'eau, ce qui augmente de deux à cinq fois le volume du produit déversé. De plus, la densité

d'une émulsion peut atteindre 1,03 pour une huile de densité 0,80. Enfin, la viscosité de l'émulsion peut être multipliée par mille par rapport à l'huile de départ. Le produit liquide d'origine est ainsi transformé en un matériau semi-solide assez lourd. Le taux d'évaporation ainsi que la récupération du polluant en sont affectés (Fingas *et al.*, 1994). C'est pourquoi ce phénomène est important dans l'étude des macro-pollutions.

II.2.3 Formation des émulsions

Dans le milieu naturel, c'est l'agitation de surface de la mer qui transmet l'énergie nécessaire à l'émulsification des nappes de polluants. L'étude de l'émulsification ne pouvant se faire régulièrement à échelle réelle, des appareils ont été conçus ou adaptés afin de fabriquer des émulsions en laboratoire. Trois modèles d'appareils sont couramment utilisés. Ils se différencient par le type et la quantité d'énergie mécanique transmise à l'émulsion.

- L'appareil le plus simple et rapide d'utilisation est un mixeur électrique muni d'une petite hélice qui, introduite dans un récipient contenant de l'eau et de l'huile, les mélange intimement. Il offre une grande quantité d'énergie qui permet de fabriquer les émulsions les plus stables. Il est recommandé de fabriquer l'émulsion par ajouts successifs d'eau, en mixant pendant trente secondes entre chaque ajout. On obtient ainsi une émulsion en quelques minutes seulement.

- Le second appareil disponible est l'agitateur de Burrell. Il est constitué d'une plate-forme sur laquelle sont fixées des ampoules à décanter d'un litre. L'appareil fait osciller les ampoules de 5 degrés sur un arc de 20 cm de rayon. Il doit être mis en œuvre pendant deux heures afin d'obtenir une émulsion. Les volumes respectifs d'eau et d'huile influencent la stabilité de l'émulsion et doivent donc être identiques pour tous les échantillons d'une étude.

Les émulsions obtenues grâce à cet outil présentent des viscosités relativement faibles (Fingas *et al.*, 1995).

- Enfin, il est possible d'utiliser un agitateur rotatif qui permet de faire tourner des ampoules en verre selon un axe perpendiculaire à leur axe de symétrie. Les appareillages de ce type sont présentés de profil sur la figure ci-après.

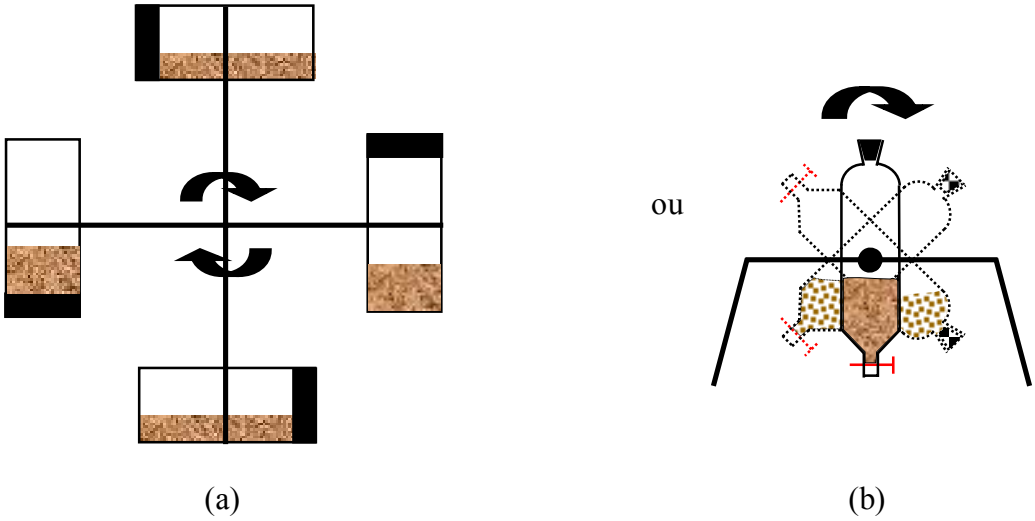


figure 5 : montages de l'agitateur rotatif ;
(a) : montage canadien ; (b) : montage français et britannique

L'agitateur rotatif est utilisé au Cedre comme en Grande-Bretagne (au Warren Spring Laboratory) et au Canada (à l'Emergencies Science Division, Environment Canada). Il permet de fabriquer des émulsions intermédiaires par rapport aux deux autres appareils. La rotation dure trois heures au Canada, deux minutes en France et en Grande-Bretagne pour réaliser le test "WSL" (Warren Spring Laboratory) d'efficacité des dispersants (Martinelli, 1984). Les quantités d'eau et d'huile mises en contact dans les ampoules influencent aussi les caractéristiques des émulsions (Fingas *et al.*, 1994).

Le choix d'un appareillage est donc déterminé par des contraintes de temps (le mixer et l'agitateur rotatif français permettent de former des émulsions en quelques minutes), de quantités mises en œuvre (les émulsions fabriquées à l'aide du mixer sont identiques tant que les proportions d'eau et d'huile sont respectées, ce qui n'est pas le cas avec les autres appareils), de similitude avec la réalité (l'énergie transmise par le mixer est assez éloignée de celle transmise par les vagues en mer).

II.2.4 Caractérisation des émulsions

Des techniques de mesure précises sont essentielles pour étudier les émulsions, en particulier leur stabilité, qui est une caractéristique primordiale.

La viscosité est sans doute le paramètre le plus important pour caractériser les émulsions. Leur comportement non-newtonien, qui implique que la viscosité varie selon le gradient de cisaillement (qui représente la vitesse de rotation de l'appareil de mesure), ainsi que la possibilité de les rhéofluidifier, nécessite la modification de l'équipement et des techniques par rapport à ceux utilisés pour la mesure de la viscosité des huiles. Le rotoviscosimètre Haake "RV 20" convient à ce type de mesure.

La teneur en eau est le deuxième paramètre important. Une titration de Karl-Fischer peut permettre de la déterminer (Fingas *et al.*, 1994). Le Cedre applique néanmoins une norme basée sur l'entraînement de l'eau contenue dans l'émulsion par un solvant qui forme avec elle un azéotrope. L'azéotrope chauffé s'évapore et est condensé dans un réfrigérant, où les deux composants se séparent. L'eau est alors récupérée dans un tube de recette permettant de mesurer son volume (AFNOR, 1970a).

Des mesures de conductivité ont paru intéressantes pour caractériser les émulsions mais n'ont jusqu'à présent pas abouti.

Enfin, la taille des gouttes peut être mesurée par observation microscopique (Fingas *et al.*, 1994 ; Peker *et al.*, 2001 ; Simeone *et al.*, 2001). Il est également possible d'effectuer cette mesure par diffraction laser (Gee, 1998 ; Chiu et Kuo, 1999 ; Sünder *et al.*, 2001).

II.2.5 Stabilité des émulsions

La stabilité est le caractère essentiel permettant de différencier les types d'émulsions bien qu'au sens strictement thermodynamique, toutes les émulsions soient instables. Pourtant, les expérimentations ont révélé la persistance de certaines émulsions pendant des mois, voire des années.

Les émulsions sont considérées comme stables si elles persistent pendant au moins cinq jours à 15 °C. Elles se différencient des émulsions mésostables ou instables par les caractéristiques suivantes (Fingas *et al.*, 1995 et 1997) :

- Leur couleur est différente (les émulsions de pétrole instables conservent la couleur de l'huile d'origine tandis que toutes les émulsions stables ont des reflets rouges),
- Les émulsions stables présentent une élasticité importante, alors que celle des deux autres classes d'émulsions est faible.
- Les émulsions stables ont une viscosité, au gradient de cisaillement de 1 s^{-1}, au moins 700 fois plus grande que celle de l'huile de départ. Les huiles qui forment des émulsions mésostables voient leur viscosité multipliée par 40 à 200, tandis que celle des émulsions instables est multipliée seulement par moins de 40. De plus, une grande partie des émulsions stables voit sa viscosité augmenter avec le temps.

- La teneur en eau n'est pas directement liée à la stabilité mais de très faibles (< 30 %) ou très grandes (> 90 %) teneurs en eau ne conduisent en général pas à des émulsions stables.
- Il pourrait y avoir un lien entre gouttes de petite taille (1 à 20 µm) et stabilité.
- Les émulsions instables se décomposent rapidement (en quelques heures) en huile et en eau. Les émulsions mésostables se décomposent en majorité en trois phases : huile, eau et émulsion stable, voire en deux phases (huile et eau).

II.3 Phénomènes de dispersion

II.3.1 Mécanisme de la dispersion

Deux mécanismes principaux permettent la dispersion des nappes de pétrole sous forme de gouttelettes dans la colonne d'eau. Il s'agit d'une part des déferlantes, qui procurent une énergie mécanique de mélange suffisante pour faire passer l'huile sous la surface de l'eau (National Research Council, 1985). Cependant, ce phénomène n'est observé que pour des vitesses de vent supérieures à 10 nœuds, dans des mers plutôt agitées. D'autre part, le passage successif des vagues étire les nappes jusqu'à leur rupture. Toutefois, dans le cas de vitesses de vent inférieures à 10 nœuds environ, seule l'adjonction d'un dispersant chimique permettra la dispersion d'une nappe de pétrole dans la colonne d'eau (Fraser et Wicks, 1995).

Les gouttelettes formées peuvent être de tailles différentes selon l'énergie mécanique mise en jeu. Les gouttelettes de petite taille (de diamètre inférieur à quelques dizaines de microns) auront tendance à rester en suspension dans la colonne d'eau. Les phénomènes de convection et de diffusion se chargeront alors de les transporter dans de grands volumes. Les petites gouttelettes, quant à elles, seront facilement accessibles aux bactéries présentes dans l'eau et donc rapidement dégradées. Enfin, les grosses gouttelettes, de diamètre de l'ordre de quelques centaines de microns, auront tendance à remonter à la surface et à reformer des nappes ou à se déposer sur les côtes (Fraser et Wicks, 1995).

II.3.2 Formation des phases dispersées

La dispersion des pétroles est généralement étudiée en laboratoire dans le but de déterminer l'efficacité des divers dispersants avant leur commercialisation. Deux types d'appareillages sont couramment utilisés.

Il s'agit d'une part de l'agitateur rotatif, décrit dans le paragraphe II.2.3. Utilisé au Warren Spring Laboratory (Grande-Bretagne), il permet de faire tourner des ampoules à décanter selon un axe perpendiculaire à leur axe de symétrie (Martinelli, 1984).

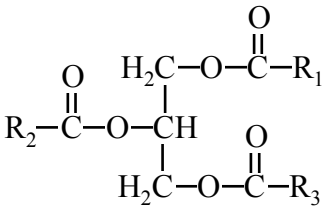
D'autre part, le Cedre a mis au point, en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, un appareillage composé d'un bac cylindrique de 7 litres et d'un batteur de houle constitué d'une couronne métallique reliée à un électro-aimant par l'intermédiaire d'un portique. Le bac est empli de 5 litres d'eau de mer propre. Une quantité connue de pétrole est confinée dans un anneau à la surface de l'eau jusqu'au début de l'essai, qui correspond à la mise en marche du batteur de houle. De l'eau de mer propre est introduite continuellement dans le bac pendant la durée du test. Cela permet à de l'eau de mer contenant du pétrole en suspension d'être évacuée et collectée à la sortie du bac afin de mesurer la quantité de pétrole dispersé (AFNOR, 1990a).

Des intercalibrations ont démontré l'efficacité et la précision des deux appareillages (Desmarquest *et al.*, 1985), qui peuvent convenir à l'étude de la dispersion des huiles végétales dans l'eau de mer. Cependant, l'agitateur rotatif peut être préféré, pour des études spécifiques en laboratoire, au bac avec agitation en raison de sa simplicité d'utilisation, de sa rapidité, qui permet d'augmenter considérablement le nombre de réplicats, et de la possibilité qu'il offre d'adapter le protocole aux contraintes spécifiques au type d'expérience envisagé.

II.3.3 Mesure des quantités dispersées : analyse des huiles végétales

II.3.3.1 Composition des huiles végétales

Les huiles appartiennent à la classe chimique des lipides. Elles sont essentiellement constituées de triglycérides, esters d'acides gras à longue chaîne avec le glycérol, ayant la forme générale suivante :



,

où R_1, R_2 et R_3 représentent la chaîne carbonée des radicaux d'acides gras (Hartley, 1977). Un triglycéride est "homogène" s'il est composé de trois acides gras identiques ; sinon, il est dit "mixte". Les chaînes carbonées des huiles végétales possèdent en majorité un nombre pair d'atomes de carbone, compris entre 6 et 22, et peuvent contenir jusqu'à trois insaturations. L'huile de ricin présente la particularité de contenir des oxyacides (acides ricinoléiques) qui lui confèrent ses propriétés physiques et chimiques remarquables. En effet, la nature et les proportions des acides gras d'une part, et la structure glycéridique d'autre part, déterminent les propriétés physiques, la réactivité chimique et le comportement physiologique d'une huile.

Les huiles contiennent aussi des composés minoritaires. Certains proviennent du végétal dont est extraite l'huile alors que d'autres sont issus de phénomènes de dégradation. Les phospholipides font partie de la première catégorie. Ils peuvent atteindre 2 à 3 % dans certaines huiles brutes telles que les huiles de maïs et de soja mais sont facilement éliminés lors du raffinage. Les stérols, ainsi que les alcools terpéniques (particulièrement importants dans l'huile de pin), les vitamines liposolubles et les hydrocarbures constituent l'"insaponifiable", fraction minoritaire extraite du végétal, au même titre que les pigments

chlorophylliens. Enfin, les produits d'altération que l'on trouve dans les huiles sont constitués d'acides gras libres provenant de l'hydrolyse des triglycérides, au cours du transport ou du stockage, et d'acides oxydés, responsables d'émanations nauséabondes (Hui, 1992 ; Karleskind, 1992).

II.3.3.2 Analyse des esters méthyliques d'acides gras

L'analyse quantitative des huiles végétales est réalisée sur ses composés majoritaires, les triglycérides. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) est couramment effectuée sur les esters méthyliques d'acides gras issus des triglycérides.

Cette technique nécessite une étape préparatoire : le corps gras doit être saponifié pour libérer les acides gras qui sont ensuite estérifiés en présence de trifluorure de bore. Les esters méthyliques formés se concentrent dans l'heptane qui joue le rôle de tiers-solvant et permet d'éviter de perdre les esters méthyliques d'acides gras à courtes chaînes (AFNOR, 1977). Les triglycérides des corps gras neutres comme les huiles végétales peuvent aussi être transestérifiés par le méthanol à chaud en présence de potasse. Après adjonction d'eau, les esters sont extraits par de l'heptane (Karleskind, 1992 ; Ackman, 1998).

Récemment, Boocock et *al.* (1998) ont mis en cause ces méthodes traditionnelles de production d'esters méthyliques d'acides gras à partir de triglycérides, qui ne sont pas toujours quantitatives. Leurs expérimentations montrent que cette transformation nécessite l'utilisation d'un cosolvant tel que le tétrahydrofurane (THF), afin de travailler dans une seule phase, ce qui permet d'augmenter la polarité du milieu et de produire rapidement et efficacement (98,3 % au bout de 5 minutes) des esters méthyliques d'acides gras.

L'analyse chromatographique des esters méthyliques d'acides gras peut être réalisée sur un chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) (AFNOR, 1990b ; Gasparoli et Giovanessi, 1995 ; Molkentin et Precht, 1997 ; Boocock *et al.*, 1998). Un injecteur "on-column" est préconisé pour mesurer les faibles concentrations et obtenir une meilleure reproductibilité (Van Lieshout *et al.*, 1995). De plus, Gasparoli et Giovanessi (1995) ont démontré que l'analyse des acides gras sur colonne remplie nécessite un temps plus long que sur colonne capillaire, tout en procurant une résolution plus faible. Les colonnes remplies ont de ce fait été abandonnées au profit des colonnes capillaires. Cependant, leur type varie selon les laboratoires. Ainsi, Gasparoli et Giovanessi utilisent une colonne en polyéthylène glycol (carbowax), de polarité moyenne, de 15 m de long, 0,32 mm de diamètre et 0,2 à 0,5 µm d'épaisseur de film, qui leur permet de séparer neuf acides gras de l'huile de ricin en 13 minutes. Molkentin et Precht (1997) utilisent, pour l'analyse des esters méthyliques d'acides gras du lait, en particulier celui de l'acide butyrique, à faible poids moléculaire, une colonne capillaire plus longue (25 m), plus fine (0,25 mm de diamètre) et de même épaisseur de film (0,2 µm). Les conditions de température sont peu différentes des précédents auteurs. Par contre, Boocock *et al.* (1998) proposent l'analyse des esters méthyliques d'acides gras de l'huile de soja sur une colonne en silice fondue beaucoup plus courte (2 m de long), de 0,25 mm de diamètre et de film en polyméthyle siloxane de 0,25 µm d'épaisseur. Cependant, cette méthode ne procure pas d'informations sur la composition des triglycérides. Des précisions peuvent être apportées par le passage des échantillons en spectromètrie de masse.

II.3.3.3 Analyse directe des triglycérides

Les anciennes méthodes (avant 1995)

L'analyse des triglycérides a rapidement évolué ces dernières années. En effet, il n'était naguère pas possible d'analyser par chromatographie gazeuse ces composés à haut poids moléculaire car les températures nécessaires à leur vaporisation n'étaient pas compatibles avec les matériaux des colonnes. Différents appareillages étaient utilisés. La chromatographie liquide haute performance (HPLC) fut la première technique permettant d'analyser directement les triglycérides des huiles. Les chromatographes sont équipés de détecteurs à ultra-violets (UV) (Andrikopoulos et *al.*, 1991), de masse (SM) (Neff et Byrdwell, 1995 ; Byrdwell et Emken, 1995 ; Byrdwell et Neff, 1998), à indice de réfraction (Trân et *al.*, 1997) ou encore à diffusion de lumière. Seule la technique utilisant un détecteur de masse permet de caractériser de façon satisfaisante les triglycérides de masses molaires proches. L'analyse dure alors 40 à 80 minutes. La chromatographie en fluide supercritique sur colonne capillaire permet également l'analyse des triglycérides. Cette technique qui utilise à la fois les technologies de la Chromatographie en Phase gazeuse (CPG) et de la HPLC permet une analyse en 50 minutes. Cependant, les conditions expérimentales sont difficiles à mettre au point et la résolution est médiocre (Baiocchi, 1993).

Les méthodes récentes

Les propriétés des matériaux ayant évolué, l'analyse des triglycérides par CPG est maintenant possible. Tout comme pour l'analyse des esters méthyliques d'acides gras, l'injecteur "on-column" est recommandé. Cependant, Van Lieshout *et al.* (1995) ont montré que l'injecteur "split PTV (Programmed Temperature Vaporization)", qui permet, en atteignant des températures de 500 à 600 °C, l'injection de l'échantillon sous forme liquide

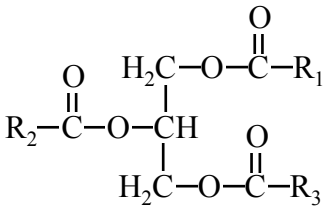
puis sa vaporisation avant le transfert dans la colonne, est adapté à ce type d'analyse à haute température. Si le type d'injecteur peut varier, le détecteur utilisé est en revanche toujours un FID. Le gaz vecteur est l'hydrogène. La séparation des pics selon le nombre d'atomes de carbone est courante, que la colonne soit polaire ou apolaire (Peña *et al.*, 1997), courte et métallique (Ulberth *et al.*, 1998) ou microcapillaire (Russo *et al.*, 1998). Ce dernier type de colonne permet une analyse très rapide, en moins de 8 minutes. La meilleure résolution est cependant obtenue par Mayer *et al.* (1997) sur colonne peu polaire. Ces auteurs ont réussi à séparer 37 triglycérides provenant des tissus de la momie Ötzi retrouvée en Autriche, en 30 minutes. Ils ont pour cela utilisé une colonne capillaire couverte d'un film de diméthyl-diphénylsiloxane, de 15 m de long et 0,32 mm de diamètre intérieur. La séparation se fait à la fois selon le nombre d'atomes de carbone et le nombre d'insaturations. Mudge et *al*. (1994) ont eux aussi utilisé la CPG à haute température pour l'analyse des triglycérides des huiles de tournesol, d'olive et de lin pour l'étude de leur dégradation dans l'eau de mer. Cette technique leur a permis de séparer les triglycérides des huiles et ainsi de suivre les taux et les schémas de dégradation. Cependant, la mise au point reste très délicate et la stabilité de la colonne est incertaine.

II.4 Les processus de dégradation des huiles végétales

II.4.1 Introduction

Les processus de dégradation des huiles végétales sont connus pour des produits séjournant de façon prolongée au contact de l'air, de l'humidité et éventuellement dans des conditions de température peu propices à une bonne conservation. Les processus susceptibles de toucher les huiles végétales déversées en grandes quantités en mer sont décrits ci-dessous. Ils permettront par la suite d'établir un parallèle entre les mécanismes de dégradation dans l'air et en mer.

La structure des huiles, constituées en majorité de triglycérides, esters d'acides gras avec le glycérol, est, rappelons-le, la suivante :



Où R_1, R_2 et R_3 représentent la chaîne carbonée des radicaux d'acides gras (Hartley, 1977).

Les doubles liaisons éventuelles des chaînes carbonées représentent des centres actifs susceptibles de réagir avec l'oxygène de l'air. Les triglycérides peuvent donc subir une oxydation qui, selon le processus mis en œuvre, sera soit une "autoxydation", qui est une réaction radicalaire en chaîne, soit une "photoxydation", nécessitant la présence d'un photosensibilisateur et l'exposition à la lumière (Hui, 1992). Les triglycérides peuvent également être dégradés par hydrolyse (Karleskind, 1992). Ils peuvent aussi être biodégradés en présence de bactéries ou polymérisés en mer. La dégradation thermique, qui intervient

lorsque le corps gras est chauffé à 185 °C minimum, ne sera pas évoquée ici car ce cas est peu susceptible d'être rencontré lors d'un déversement accidentel en mer. De nombreuses autres réactions permettent de transformer les triglycérides. Elles nécessitent des conditions particulières qui peuvent être obtenues seulement au laboratoire (Karleskind, 1992). C'est pourquoi seules les réactions évoquées ci-dessus, susceptibles de se produire en milieu naturel, sont décrites dans ce chapitre.

II.4.2 Autoxydation

L'autoxydation se produit en présence d'oxygène. C'est la réaction d'un acide gras activé avec l'oxygène à l'état triplet. Les différentes étapes de la réaction sont les suivantes :

1 – initiation : l'hydrogène situé en α des systèmes conjugués est extrait pour donner un radical libre selon le schéma suivant : $RH \longrightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$

2 – propagation : il s'agit de la combinaison de la chaîne carbonée avec une molécule d'oxygène. Cela entraîne un changement de position de la double liaison pour former un hydroperoxyde :

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

3 – terminaison : cette étape permet la recombinaison des radicaux libres entre eux :

$$ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow ROOR$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}R$$

Le taux de réaction ainsi que la structure des hydroperoxydes dépendent de la nature du radical $R^{\bullet}$. D'autre part, l'autoxydation est influencée par :

- la quantité d'oxygène présent,
- le degré d'insaturation de l'huile. Ainsi, Hui (1992) indique comme taux relatifs d'autoxydation pour la série de $C_{18:0}$ à $C_{18:3}$: 1 : 100 : 1200 : 2500.
- la présence ou non d'antioxydants, qui limitent l'oxydation en étant oxydés eux-mêmes en priorité ou en fournissant un atome d'hydrogène aux radicaux libres d'acides gras pour terminer la chaîne. Les tocophérols sont des antioxydants naturels présents dans les huiles végétales.
- l'exposition à la lumière et la température, qui peuvent accélérer la formation de radicaux libres d'acides gras dans l'étape d'initiation.
- la présence de catalyseurs métalliques comme le cuivre ou le fer, qui existent dans deux états de valence. Leur capacité à catalyser l'autoxydation dépend de leur concentration, de la température et de la polarité du milieu.

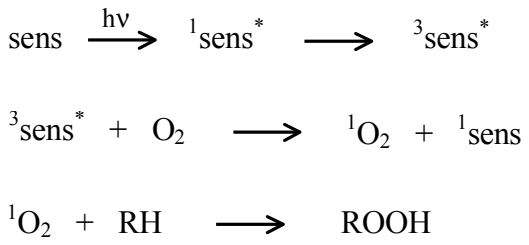
L'autoxydation conduit à la formation d'hydroperoxydes (ROOH) qui sont les produits primaires d'oxydation. Ils sont instables et se décomposent en produits plus volatils : des hydrocarbures, des alcools, des esters, des acides, des aldéhydes et des cétones. Ces produits secondaires d'oxydation sont responsables des odeurs rances. Le caractère volatil de ces produits rend très difficile leur identification (Gunstone, 1984 ; Hui, 1992, Buettner, 1993).

La teneur en peroxydes dans une graisse en cours de dégradation passe par un maximum au cours du temps, du fait de l'instabilité de ces produits. Ainsi, la mesure de l'indice de peroxyde (IP) rend compte de la formation de composés primaires d'oxydation ; cependant, un échantillon ancien qui a été très oxydé peut présenter un indice de peroxyde plus faible qu'un échantillon plus récent moins oxydé, la dégradation des composés primaires d'oxydation étant plus avancée dans l'échantillon le plus ancien. Cette analyse permet donc

de révéler une oxydation, mais ne permet pas d'évaluer l'ampleur de la dégradation. C'est pourquoi elle est souvent complétée par la mesure de la teneur en acides gras.

II.4.3 Photoxydation

La photoxydation est la réaction de l'oxygène avec un acide gras, tous deux à l'état singulet. Un pigment naturel comme la chlorophylle, qui agit en tant que photosensibilisateur (sens), permet de faire passer la molécule d'oxygène de l'état triplet à l'état singulet en absorbant de l'énergie U.V. ou visible et en la lui transférant. La réaction fournit un hydroperoxyde singulet :



$$\text{sens} \xrightarrow{h\nu} {}^{1}\text{sens}^{*} \longrightarrow {}^{3}\text{sens}^{*}$$

$$ {}^{3}\text{sens}^{*} + O_2 \longrightarrow {}^{1}O_2 + {}^{1}\text{sens}$$

$$ {}^{1}O_2 + RH \longrightarrow ROOH$$

Cette réaction forme un mélange d'hydroperoxydes conjugués et non-conjugués. Elle n'est pas affectée par les antioxydants mais peut être limitée par des quencheurs comme les carotènes, présents à l'état naturel dans les huiles, qui désactivent ${}^{1}O_2^{*}$ (Hui, 1992). Elle est beaucoup plus rapide que la réaction d'autoxydation. Ainsi, les vitesses relatives d'oxydation sont, pour les acides gras insaturés en C_{18} (Gunstone, 1984 ; Hui, 1992) :

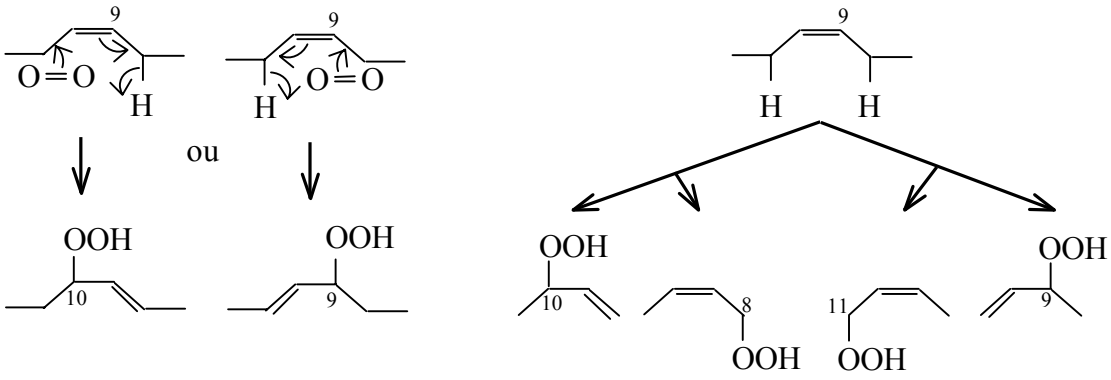
vitesses relatives d'oxydation	**C 18 : 1**	**C 18 : 2**	**C 18 : 3**
autoxydation	1	12 à 27 *	25 à 77 *
photoxydation	30.10^3	40.10^3	70.10^3

* *selon les auteurs*

tableau 3 : comparaison des taux relatifs d'autoxydation et de photoxydation

II.4.4 Produits d'oxydation

Les produits d'oxydation sont différents selon l'acide gras impliqué et les conditions d'oxydation. Ainsi, l'oléate de méthyle conduit à deux hydroperoxydes par photoxydation, tandis qu'il y en a quatre par autoxydation, comme le montre la figure suivante :



(a) **(b)**

figure 6 : mécanismes d'oxydation de l'oléate de méthyle.
(a) photoxydation ; (b) autoxydation

Les isomères issus de la photoxydation sont en quantités équimolaires, tandis que la proportion des isomères 8 et 11 de l'autoxydation est légèrement supérieure (27 % chacun) à celle des isomères 9 et 10 (23 % chacun). Au contraire, le linoléate de méthyle fournit deux hydroperoxydes par autoxydation et quatre par photoxydation.

L'évolution des hydroperoxydes, instables, conduit à de nombreux composés. En effet, les hydroperoxydes insaturés peuvent réagir :

- avec l'oxygène pour conduire à des dihydroperoxydes, selon les mécanismes déjà décrits,
- par addition intramoléculaire sur une double liaison :

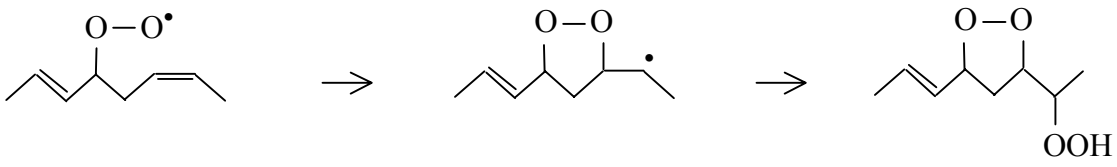


figure 7 : cyclisation d'un radical hydroperoxyle

La cyclisation se produit exclusivement sur une double liaison en β,γ et peut aboutir à un hydroperoxyperoxyde, comme sur la figure 7.

Le radical créé évolue à son tour de multiples façons, selon la structure de la molécule, en réagissant :

- avec le peroxyde en α pour former un radical alkoxy-époxydé,
- avec l'oxygène pour former des hydroperoxy mono, diperoxydes,
- avec une double liaison pour former de nombreux cycles, pour les acides gras au moins triéniques.

Les radicaux hydroperoxy peuvent aussi réagir entre eux et mener à des dimères et oligomères dont les chaînes sont reliées par des ponts peroxy, éther ou carbone.

Enfin, sous l'effet de la lumière ou de la chaleur et par catalyse par un métal de transition tel que le fer ou le cuivre (Horton et Fairhurst, 1987), les hydroperoxydes se décomposent en produits responsables d'odeurs rances tels que des aldéhydes, des cétones et des radicaux alkyle et vinyle qui mènent à leur tour à des aldéhydes et des carbures saturés ou non (Gunstone, 1984, Karleskind, 1992). Certains d'entre eux, tels que le pentane et l'hexanal, issus de l'oxydation de l'huile de soja (Hui, 1992), peuvent être dangereux pour la vie aquatique (Centers for Disease Control and Prevention, 2002).

Les produits primaires d'oxydation étant, comme pour l'autoxydation, des peroxydes, c'est aussi la mesure de l'indice de peroxyde (IP) qui rend compte d'une photoxydation.

II.4.5 Hydrolyse

L'hydrolyse des triglycérides produit du glycérol et des acides gras libres selon le schéma suivant (Arnaud, 1994) :

$$(R\text{-}COO)_3C_3H_5 + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ R\text{-}COOH + C_3H_5(OH)_3$$

Les acides gras libres à chaîne courte (C_{10} à C_{14}) sont responsables de fortes odeurs rances. De plus, les acides gras libres peuvent être plus facilement oxydés que les triglycérides intacts et conduire aux produits à chaînes courtes cités précédemment (Robards *et al.*, 1988).

Si la réaction d'hydrolyse est incomplète, on n'obtient pas de glycérol mais des mono ou diglycérides. La position de l'équilibre dépend de la nature des esters, qui conditionne la solubilité dans l'eau et de la proportion d'eau. Les étapes réversibles sont les suivantes :

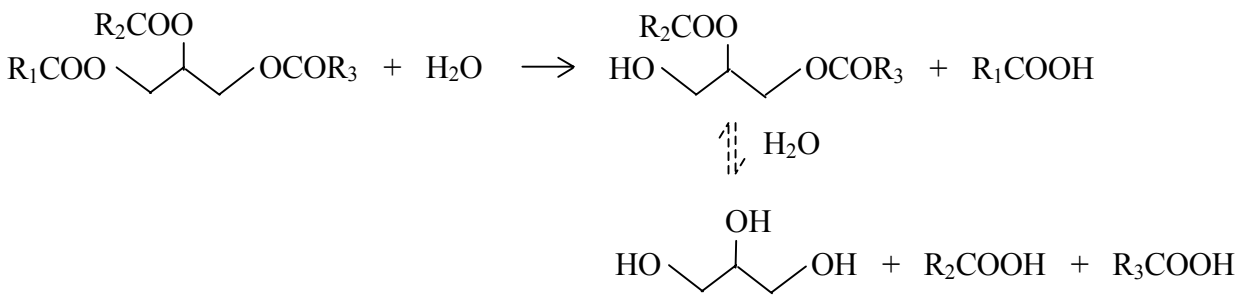


figure 8 : étapes de la réaction d'hydrolyse

Des lipases et hydrolases d'origine bactérienne (*Pseudomonas*) et fongique (*Aspergillus, Geotrichum, Muchor, Rhizopus*) et certaines levures (*Candida*) peuvent se révéler efficaces pour réaliser la réaction (Karleskind, 1992).

La mesure de la quantité d'acides gras libres présents dans la graisse (ou « acidité ») donne donc une indication sur la dégradation hydrolytique du corps gras. Elle est exprimée en fonction de l'acide gras majoritaire dans le produit étudié.

II.4.6 Polymérisation

Dans le cas des huiles contenant une forte proportion d'acides insaturés, l'oxydation conduit, par une polymérisation, à un durcissement complet, particulièrement rapide si l'huile est étalée sous forme d'un film mince offrant une grande surface de contact avec l'air (Arnaud, 1994), comme c'est le cas à la suite d'un déversement accidentel en mer. La synthèse des polymères passe par l'élimination des triglycérides polyinsaturés et augmente la concentration en triglycérides monoinsaturés et saturés. Cette réaction peut se faire avec ou sans l'intervention des bactéries marines. Elle se produit sur deux acides gras insaturés de triglycérides adjacents. La structure de la réaction est vraisemblablement la suivante :

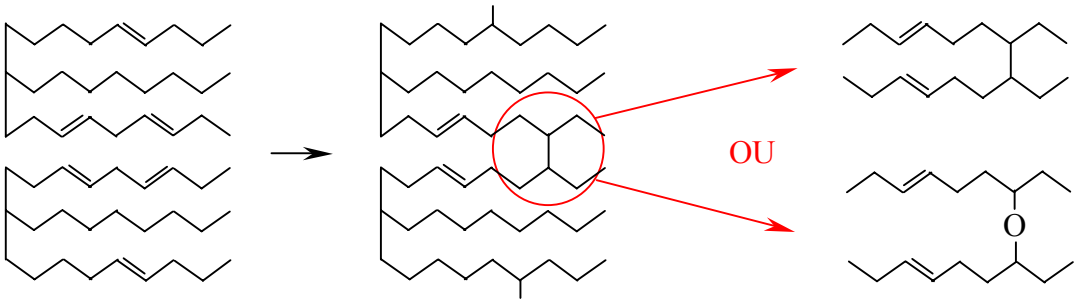


figure 9 : exemple de processus de polymérisation de deux triglycérides

La jonction des deux triglycérides se fait au niveau de deux doubles liaisons mais on ignore si la liaison comporte ou non un atome d'oxygène (Mudge et *al.*, 1994). Des expérimentations en laboratoire menées sur des huiles d'olive, de tournesol et de lin ont montré que la composition en acides gras des triglycérides formant les polymères est pratiquement identique dans les trois cas, indépendamment de la composition de l'huile de départ (Mudge, 1995). Une fois les polymères produits, la dégradation de l'huile est fortement ralentie, voire stoppée (Mudge et *al.*, 1994). Les polymères créés sont stables mais flexibles et pourraient se former sur les plages. L'agitation pourrait permettre l'agrégation de ces fragments en boules. Cependant, la polymérisation peut entraîner la formation d'une couverture sur le sédiment. Les échanges gazeux sont alors impossibles et le sédiment devient anoxique. On mesure alors une augmentation très importante du nombre de bactéries hétérotrophes anaérobies et de bactéries sulfato-réductrices dans ces régions (Mudge *et al.*, 1995).

II.4.7 Biodégradation

De nombreuses bactéries sont présentes dans l'eau de mer, prêtes à se nourrir d'éléments organiques providentiellement issus d'une pollution accidentelle. Les analyses qui suivirent le déversement de blé, dû au naufrage du cargo *Fénès* en 1996, dans les eaux peu profondes des îles Lavezzi (France), révélèrent l'action de bactéries aérobies puis sulfato-réductrices anaérobies (Marchand et Kantin, 1997).

Les huiles végétales peuvent être facilement dégradées biologiquement, à condition que leur concentration dans le milieu soit maintenue au-dessous d'un niveau critique. Ainsi, la dispersion de l'huile dans le milieu de culture, donc la vitesse de rotation, peut influencer la

croissance des microorganismes. L'ajout d'un surfactant peut d'ailleurs être nécessaire pour maintenir la dispersion des huiles solides (Ratledge, 1994). Les conditions de culture doivent être optimisées pour maintenir en particulier le pH à un niveau proche du pH optimal de la lipase nécessaire à l'hydrolyse de l'huile. Il se situe vers 7,0 pour de nombreuses lipases (Tan et Gill, 1985). L'eau de mer est un milieu plutôt favorable à l'action des bactéries, avec un pH généralement compris, pour les eaux de surface, entre 8,0 et 8,3 et pouvant descendre jusqu'à 7,0 dans certaines eaux côtières de faible salinité (Ivanoff, 1972). Ainsi, de nombreux microorganismes peuvent utiliser les acides gras à longue chaîne comme seule source de carbone et d'énergie. Une étude de la demande en oxygène nécessaire à la dégradation, en station d'épuration, d'émulsions d'huiles de différentes longueurs de chaîne a montré que leur disparition est rapide et beaucoup plus facile que celle d'émulsions de pétroles. En effet, le taux de dégradation biochimique du test est $0,35 \pm 0,10$ pour les huiles, contre $0,11 \pm 0,05$ pour les pétroles étudiés (elle est 0,17 pour les eaux usées classiques). Ainsi, la dégradation biologique des huiles est achevée en 14 jours dans les conditions du test, tandis que celle des pétroles nécessite 20 à 25 jours (Groenewold et *al.*, 1982).

La présence d'une lipase est cependant indispensable pour qu'un micro-organisme se développe sur une huile. En effet, l'huile ne peut pas pénétrer telle quelle à l'intérieur de la cellule et doit au préalable être hydrolysée. Les acides gras libérés sont alors transportés à l'intérieur de la cellule, où ils sont assimilés. Les lipases étant régio-spécifiques, elles n'assimilent pas forcément les acides gras insaturés en priorité. Des élongations sont cependant nécessaires quand les chaînes sont trop courtes, ainsi que la désaturation des acides gras saturés (Tan et Gill, 1985).

Des expérimentations menées en milieu marin par Mudge *et al.* (1994) sur trois huiles végétales (huiles d'olive, de tournesol et de lin) ont confirmé que le taux de dégradation se situe entre 3 et 8 % par jour. Cependant, l'ajout de sels nutritifs, qui permet d'augmenter le taux de biodégradation, favorise aussi la polymérisation des huiles, qui diminue le taux de biodégradation jusqu'à 1 % par jour. De plus, les vitesses de dégradation des trois huiles ne sont pas identiques. Cette différence peut être expliquée par la nécessité de convertir l'acide linoléique en acide mono-insaturé afin de pouvoir être dégradé par les bactéries. Ceci conduit à l'augmentation des quantités d'acides oléique, stéarique et palmitique, ainsi qu'à celle des mono et di-glycérides.

II.4.8 Importance de la floculation dans la biodégradation des huiles

L'interaction entre les particules minérales en suspension dans la colonne d'eau et les gouttelettes d'huile ou de pétrole dispersées semblent avoir une influence sur la biodégradation du polluant. Les effets positifs de la floculation d'huile avec des particules minérales ont été mis en évidence lors des opérations de nettoyage qui ont suivi l'échouement du *Sea Empress* au Pays de Galles le 15 février 1996 et la perte de 76 500 tonnes de pétrole brut. Une nouvelle méthode de nettoyage, mise en œuvre sur la plage d'Amroth, permit d'éliminer en quatre jours la moitié du pétrole échoué sur le sable. Les plaques d'huile déposées en laisse de haute mer étaient ramenées, grâce à une pelleteuse, en zone intertidale où elles étaient de nouveau en contact avec le ressac. Les particules minérales présentes dans la colonne d'eau pouvaient alors s'agglutiner avec les gouttelettes d'huile remises en suspension par l'agitation (Lunel *et al.*, 1996 ; Lee *et al.*, 1997a ; Colcomb *et al.*, 1997). Cet essai fructueux est venu étayer l'hypothèse selon laquelle l'agrégation de pétrole et d'argile avait probablement permis la disparition de pétrole résiduel dans plusieurs sites en environnements arctique et subarctique côtiers, après la catastrophe de l'*Exxon Valdez*, le

24 mars 1989 en Alaska, qui avait entraîné le déversement de 40 000 tonnes de pétrole brut sur 1 700 km de côtes (Owens *et al.*, 1994 ; Bragg et Owens, 1995). Ces observations ont en effet conduit à penser que l'adhésion de l'huile aux sédiments intertidaux est réduite lorsque l'huile forme des gouttelettes stabilisées par des particules minérales, facilement dispersables par les courants (Lee *et al.*, 1997a). Des expérimentations de laboratoire ont montré que la plupart des huiles et des minéraux forment, sous réserve qu'il y ait suffisamment d'agitation, des floches constituées d'une ou plusieurs gouttelettes d'huile entourées de grains de minéraux fixés sur leur surface (Lee *et al.*, 1998). Cette agrégation empêche la recoalescence de l'huile et favorise sa biodégradation en augmentant la surface d'huile accessible aux sels nutritifs, à l'oxygène et aux bactéries (Bragg *et al.*, 1994 ; Lee *et al.*, 1997b ; Weise et Lee, 1997). L'interaction entre l'huile et les minéraux en suspension ne nécessite pas une grande énergie de mélange. Le processus de floculation est donc particulièrement efficace dans le nettoyage des zones côtières peu agitées (Jézéquel *et al.*, 1998). La viscosité de l'émulsion d'huile et d'eau de mer semble avoir une influence dans l'efficacité du processus, qui paraît impossible au-delà de 25 000 mPa.s (Wood *et al.*, 1998). Aucune étude ne s'est jusqu'à présent penchée sur l'importance de ce phénomène pour la dégradation des huiles végétales.

III.1 ETUDE EN LABORATOIRE DE L'EMULSIFICATION ET DE LA DISPERSION DES PRODUITS CHIMIQUES ET HUILES VEGETALES EN EAU DE MER 77
III.1.1 PRESENTATION 77
III.1.2 PRODUITS TESTES 78
III.1.3 APPAREILLAGE 81
III.1.4 ETUDE EN LABORATOIRE DE L'EMULSIFICATION 82
III.1.5 ETUDE EN LABORATOIRE DE LA DISPERSION 89
III.1.6 STRATEGIE EXPERIMENTALE POUR L'ETUDE DE L'EMULSIFICATION ET DE LA DISPERSION EN LABORATOIRE 94
III.2 EXPERIMENTATIONS EN POLLUDROME SUR L'EMULSIFICATION ET LA DISPERSION DES PRODUITS FLOTTANTS 96
III.2.1 PRESENTATION 96
III.2.2 PRODUITS TESTES 96
III.2.3 INSTALLATION 97
III.2.4 PRINCIPE 98
III.2.5 PROTOCOLE 98
III.2.6 SCHEMA D'EXPERIENCE 100
III.3 CAMPAGNE EN MER 101
III.3.1 PRESENTATION 101
III.3.2 PRODUITS 102
III.3.3 PRINCIPE 103
III.3.4 ANALYSES 105
III.4 SUIVI DE L'EVOLUTION D'UNE HUILE VEGETALE DEVERSEE ACCIDENTELLEMENT EN MER : LE CAS DE L'*ALLEGRA* 106
III.4.1 HISTORIQUE DE LA POLLUTION 106
III.4.2 CARACTERISTIQUES DU PRODUIT DEVERSE 110
III.4.3 PROTOCOLE D'ETUDE DE L'EVOLUTION DE L'HUILE DEVERSEE 111
III.4.4 EXPERIMENTATION EN POLLUDROME SUR LES HUILES VEGETALES SOLIDES 117
III.5 ETUDE EXPERIMENTALE EN LABORATOIRE DE LA DEGRADATION DES HUILES VEGETALES DANS L'EAU DE MER 118
III.5.1 BUT 118
III.5.2 PRINCIPE DE L'ETUDE 119
III.5.3 SCHEMA D'EXPERIENCE 119
III.5.4 PRODUITS UTILISES 120
III.5.5 MONTAGE 121
III.5.6 MATERIEL DE PRELEVEMENT 123
III.5.7 DEROULEMENT DE L'EXPERIMENTATION ET ANALYSES 124

Chapitre III :

Matériel et méthodes

pour l'étude du comportement et du devenir des polluants flottants déversés dans l'eau de mer

III.1 Etude en laboratoire de l'émulsification et de la dispersion des produits chimiques et huiles végétales en eau de mer

III.1.1 Présentation

L'étude en laboratoire des phénomènes d'émulsification et de dispersion des huiles et produits chimiques flottants à la surface de l'eau de mer constitue la première étape expérimentale. Elle permet de contrôler l'influence de deux paramètres majeurs vis-à-vis de l'émulsification et de la dispersion : la température et la salinité, qui tous deux modifient la solubilisation dans l'eau. Cette échelle expérimentale facilite également les essais sur de nombreux produits afin de comparer leurs comportements en fonction de leur propriétés physico-chimiques.

Cette étude consiste, en un premier temps, en la fabrication d'émulsions puis de phases dispersées à l'aide de produits présentant une large gamme de valeurs de viscosité et de solubilité. Les mesures de viscosité et de teneur en eau des émulsions formées, ainsi que l'extraction et l'analyse des produits en suspension dans la phase aqueuse, permettront de définir l'influence des paramètres physico-chimiques inhérents aux polluants sur les phénomènes d'émulsification et de dispersion.

Dans un deuxième temps, un produit de référence sera émulsionné et dispersé dans de l'eau de mer artificielle à différentes températures et salinités. L'analyse des émulsions et des dispersions permettra de caractériser l'influence de ces paramètres environnementaux sur ces deux phénomènes.

III.1.2 Produits testés

Les produits utilisés pour les expérimentations ont été sélectionnés parmi ceux transportés par voie maritime au large des côtes françaises de la Manche (CEPPOL, 1997a et 1997b), en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Les produits choisis pour les expérimentations présentent les caractéristiques suivantes :

- une densité (d) inférieure à celle de l'eau de mer,
- une faible pression de vapeur (Vp).

  En effet, une pression de vapeur élevée entraîne la disparition d'une partie du produit au cours de son séjour à la surface de l'eau. Mais dans le cas d'un produit pur, contrairement aux pétroles, sa composition chimique et par conséquent ses caractéristiques physico-chimiques n'évoluent pas. Ce paramètre influencera donc le temps de résidence à la surface de l'eau, mais pas le comportement. Des produits à faible pression de vapeur ont été choisis afin de limiter notamment le risque d'intoxication par voies respiratoires.
- une solubilité (s) négligeable pour les huiles et représentant une large gamme pour les produits chimiques.
- une viscosité (ν) représentant, pour l'ensemble des produits, une large gamme.

  Les huiles naturelles liquides les plus communes présentent toutes une viscosité similaire, comprise entre 45 et 89 cSt à 20 °C (Karleskind, 1992). Cette différence de viscosité n'est pas suffisante pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur le comportement des huiles à la surface de l'eau de mer. Une seule huile, celle de soja, a donc été choisie parmi ces huiles courantes pour participer à l'étude. L'échantillonnage est complété par l'huile de pin, de très

faible viscosité du fait de sa forte teneur en alcools terpéniques, et l'huile de ricin, très visqueuse car composée majoritairement de triglycérides d'oxyacides gras (Karleskind, 1992).

Les caractéristiques, à 20 °C, des produits sélectionnés sont présentées dans le tableau suivant :

Symbole	**Produit**	**Caractéristiques à 20 °C**					
		d	s (%)	Vp (kPa)	ν (cSt)	Tf (°C)	Comp[t] (*)
R	huile de ricin	0,96[1]	-	-	1160[2]	-17[1]	Fp
S	huile de soja brute	0,92[1]	-	-	78[2]	-15[1]	Fp
P	huile de pin	0,91[1]	-	-	9[2]		F
O	Octanol $C_8H_{17}OH$	0,83[3]	0,05[3]	0,01[3]	13[4]	-15[4]	Fp
H	Hexanol $C_6H_{13}OH$	0,82[3]	0,60[3]	0,13[3]	0,7[4]	-52[3]	FD
E	EGBEA $C_4H_9OCH_2CH_2OC(O)CH_3$ (Ethylène Glycol monoButyl Ether Acetate)	0,94[4]	1,50[4]	0,04[3]	2,1[4]	-64[3]	FD
A	Adiponitrile $NC(CH_2)_4CN$	0,96[4]	4,5[3]	3.10^{-4} [4]	8,4[4]	4-5[4]	FD

[1] Donnée du fournisseur
[2] Mesure de laboratoire
[3] Material Safety data Sheet @ www.jtbaker.com
[4] Fiche de données de sécurité du distributeur Sigma Aldrich
* Fp : Flottant persistant ; F : Flottant ; FD : Flottant ayant tendance à se Dissoudre

tableau 4 : caractéristiques des produits choisis pour les essais

La figure 10 reflète la place des produits en fonction de leur solubilité et de leur viscosité.

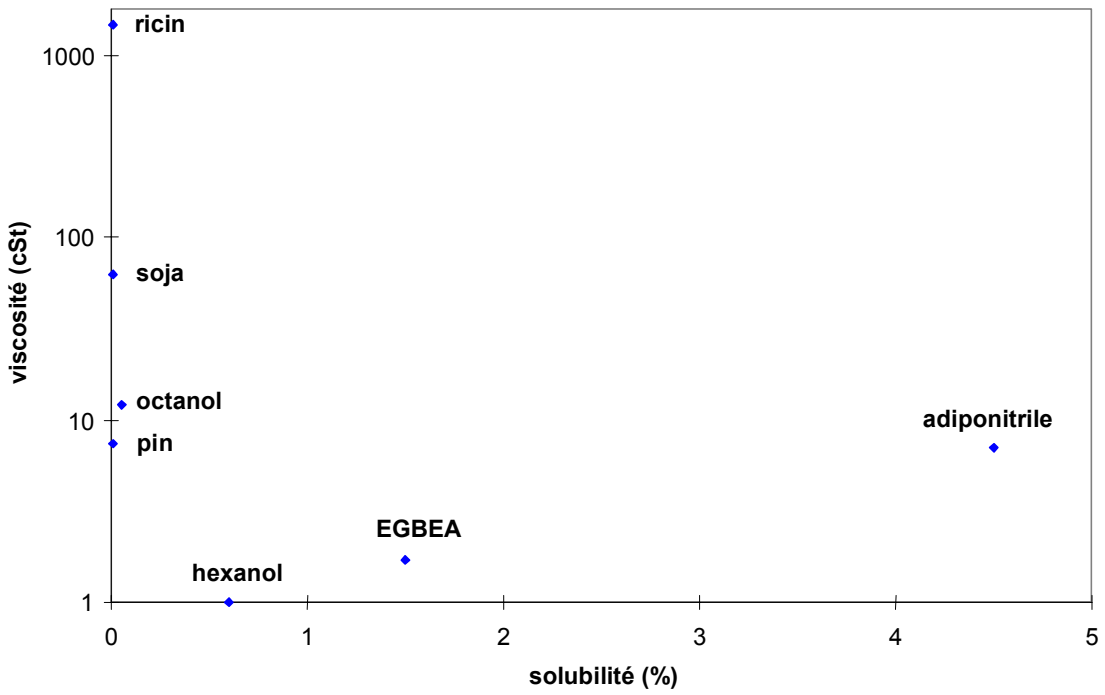


figure 10 : plages de viscosité et de solubilité à 20 °C des produits étudiés

Les huiles présentent toutes une solubilité négligeable et se différencient par leur viscosité. La comparaison de leurs comportements permettra d'établir le rôle de ce paramètre sur l'émulsification et la dispersion des produits flottants dans l'eau de mer, tandis que l'influence de la solubilité sera mise en évidence à partir de l'observation du comportement des quatre produits purs sélectionnés. Enfin, l'huile de pin et l'octanol ayant des caractéristiques très proches, permettront de mettre en évidence l'importance de la nature chimique des polluants potentiels par rapport à leurs caractéristiques physico-chimiques.

Les produits testés sont mis en contact, soit avec de l'eau de mer artificielle, préparée à partir d'une méthode recommandée par Aminot et Chaussepied (1983), soit avec de l'eau de rivière artificielle, préparée selon un protocole donné par l'AFNOR (1990) (Cf. Annexe 1.1).

III.1.3 Appareillage

Le montage utilisé en laboratoire permet de faire tourner des ampoules selon un axe perpendiculaire à leur axe de symétrie vertical (Cf. figure 11).

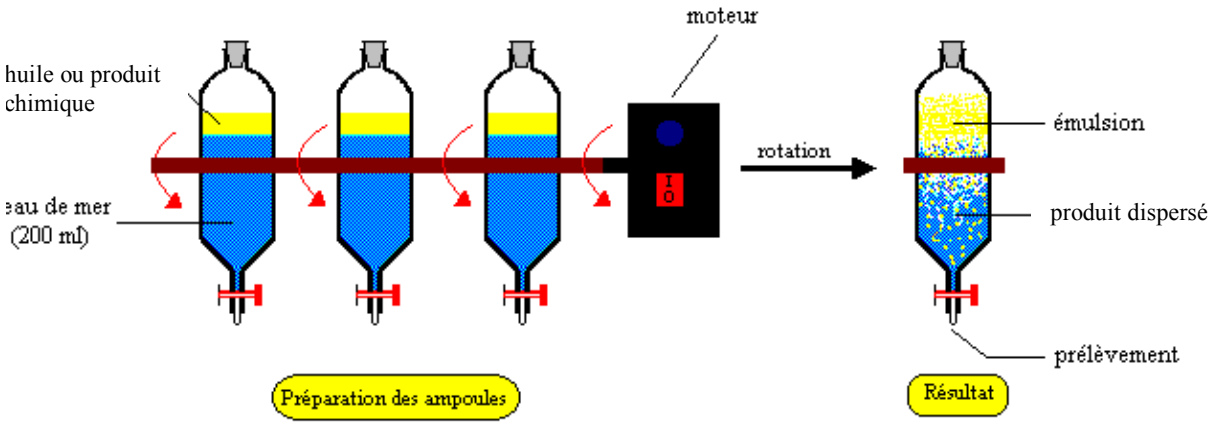


figure 11 : montage du test de laboratoire en ampoules rotatives

Il est placé dans une pièce climatisée dont la température peut être fixée entre 5 °C et 30 °C.

Un produit flottant et de l'eau sont versés dans trois ampoules et soumis à une agitation. L'énergie mécanique communiquée aux mélanges permet la formation d'émulsions et / ou de phases dispersées. On reproduit ainsi un phénomène observé en mer lors d'un déversement accidentel et qui est alors dû à l'action des vagues sur la nappe de polluant.

III.1.4 Etude en laboratoire de l'émulsification

III.1.4.1 Mise au point du protocole :

Les huiles végétales ayant un comportement à la surface de l'eau significativement différent de celui des pétroles, il était impossible d'utiliser les protocoles d'étude des émulsions pétrole / eau pour les émulsions huile végétale / eau. Le protocole adapté doit notamment satisfaire à deux objectifs : former des émulsions de façon reproductible et produire un volume suffisant d'émulsion pour les analyses ultérieures. Des essais menés sur les huiles de tournesol, colza et maïs, choisies pour leur disponibilité dans le commerce, ont permis de définir les différents paramètres de l'expérimentation, à savoir les volumes d'eau et d'huile mis en contact et les temps et vitesse de rotation.

Un premier essai permet de constater que le volume d'émulsion formée dépend du volume d'huile versé dans l'ampoule en variant avec ce dernier selon un modèle linéaire (Cf. figure 12).

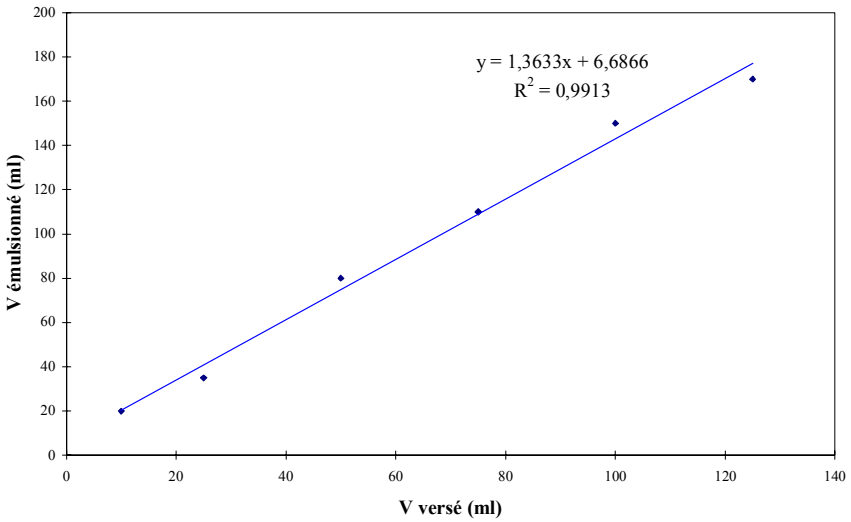


figure 12 : variation du volume d'émulsion en fonction du volume d'huile versé (huile de tournesol dans 200 ml d'eau de mer ; rotation 10 min à vitesse 5)

Par conséquent, le volume d'huile contenu dans l'ampoule ne modifie pas la capacité du produit à s'émulsionner dans la gamme des volumes étudiés. On pourra donc choisir le volume qui convient aux mesures ultérieures de viscosité et teneur en eau, permettant de caractériser l'émulsion. **La mesure de viscosité contraint à l'utilisation d'un volume d'huile de 50 ml.**

Un deuxième essai consiste en l'émulsification de 50 ml d'huile de tournesol en présence de 200 ml d'eau de mer, en rotation à vitesse 5, qui correspond environ à 50 tours par minute. L'arrêt périodique du mouvement de rotation permet la lecture du volume émulsionné. Cet essai met en évidence l'apparition d'un premier palier au bout de 25 minutes de rotation, puis d'un second palier, plus long, 15 minutes plus tard (Cf. figure 13).

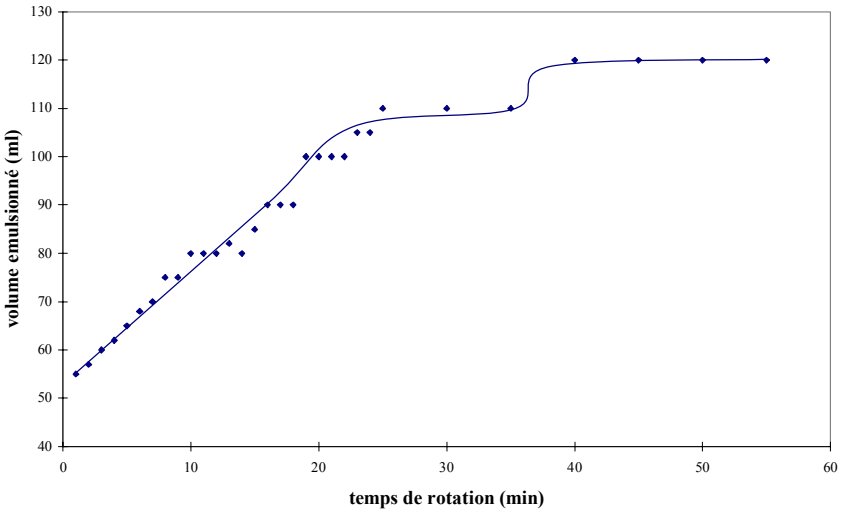


figure 13 : influence du temps de rotation sur le volume émulsionné (50 ml d'huile de tournesol dans 200 ml d'eau de mer, rotation vitesse 5)

Afin d'obtenir des mesures reproductibles, il est préférable d'effectuer les prélèvements au moment d'un palier plutôt que dans une période de croissance du

volume d'émulsion. **On arrêtera donc l'essai à la lisière du palier, soit au bout de 40 minutes de rotation.**

D'autre part, la mesure, dans des conditions identiques, excepté la vitesse de rotation, du volume d'huile émulsionné, montre que cette vitesse influence le phénomène d'émulsification (Cf. figure 14).

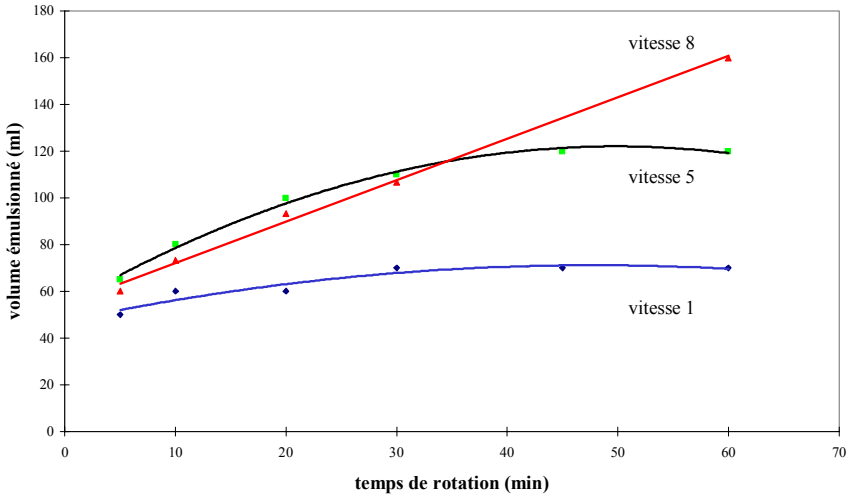


figure 14: influence de la vitesse de rotation sur le volume émulsionné (50 ml d'huile de tournesol dans 200 ml d'eau de mer)

Cependant, les contraintes mécaniques liées à une vitesse de rotation élevée sont dangereuses pour le montage expérimental pour des temps de rotation aussi importants que 40 minutes. **La rotation se fera donc à vitesse 3, qui correspond à 30 tours par minute.** La figure18 permet de déduire que le palier observé au cours de l'émulsification sera d'autant plus facilement atteint à cette vitesse relativement lente.

Enfin, la comparaison, sur la figure ci-après, de l'émulsification, selon le nouveau protocole, de trois huiles, montre des comportements différents.

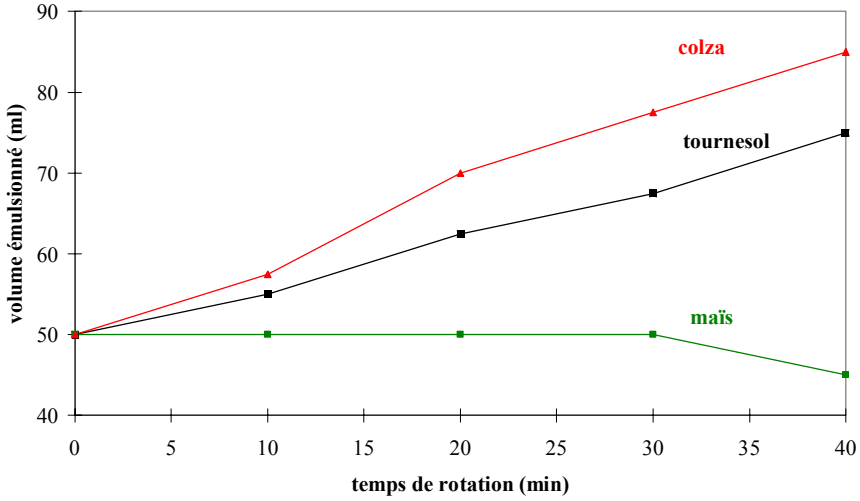


figure 15: comparaison de l'émulsification de trois huiles

(50 ml d'huile dans 200 ml d'eau de mer ; rotation à vitesse 3)

L'émulsification des huiles de colza et tournesol évolue de façon similaire. Par contre, l'huile de maïs ne voit pas son volume augmenter. Cette différence peut s'expliquer par un écart des coefficients d'étalement[3] des huiles. Les conditions expérimentales permettant de mettre en évidence des différences de comportement, **le protocole semble satisfaisant et pourra être utilisé à l'avenir au laboratoire pour l'évaluation de l'émulsification des produits flottants au contact de l'eau de mer.**

Les protocoles concernant chaque étape des expérimentations sont présentés dans la suite de ce chapitre. Ils sont détaillés en annexe 1.

[3] Le coefficient d'étalement (σ) d'une huile se calcule de la façon suivante, l'eau pure servant de référence : σ = tension de surface de l'eau – tension de surface de l'huile – tension interfaciale huile / eau. Il s'exprime en mN/m.

III.1.4.2 Protocole

III.1.4.2.1 Emulsification et prélèvements

L'émulsification des produits se fait en mettant en contact dans les ampoules 50 ml du produit étudié et 200 ml d'eau de mer ou de rivière artificielle, en les agitant pendant 40 minutes. L'émulsion formée est récupérée à l'issue de la rotation pour permettre sa caractérisation par des mesures de viscosité et de teneur en eau (Cf. annexe 1.2).

III.1.4.2.2 Mesure de la viscosité

But

La viscosité est un paramètre essentiel pour caractériser une émulsion. Elle permet de comparer les différentes émulsions entre elles et de préciser l'importance de l'évolution du mélange par rapport à l'huile initialement déversée. Le comportement non-newtonien des émulsions d'huile et d'eau nécessite un appareillage particulier.

Définition

La viscosité est la mesure du frottement fluide. Elle peut être considérée comme le frottement interne qui résulte du glissement d'une couche du fluide sur l'autre. Un liquide très visqueux est un liquide qui présente un frottement interne élevé. On distingue deux types de fluides : les fluides à comportement newtonien et ceux dont le comportement est non newtonien. Les fluides newtoniens obéissent à la loi suivante :

$$\tau = \eta\gamma^{\circ}$$

avec

- τ : la contrainte de cisaillement (exprimée en milliPascals (mPa)),
- η : la viscosité (exprimée en milliPascal-seconde (mPa.s) ou centiPoise (cPo)),
- γ° : le gradient de cisaillement (exprimé en s^{-1}), qui traduit la vitesse de rotation de l'appareil de mesure.

Leur viscosité ne dépend pas du gradient de cisaillement, elle est constante. Pour les fluides non-newtoniens, on doit préciser la valeur du gradient de cisaillement correspondant à la mesure de viscosité.

Mesures

Les mesures de viscosité sont réalisées sur un viscosimètre de type viscotester VT550 de marque Haake (Cf. annexe 1.3). Il est raccordé à un cryostat piloté par un ordinateur, qui maintient la température de l'échantillon à la température de l'expérience. L'acquisition des données par ordinateur génère des courbes d'écoulement / viscosité. Elles permettent de lire la valeur de viscosité pour une contrainte de cisaillement donnée.

III.1.4.2.3 Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau est le deuxième paramètre important pour caractériser une émulsion. Il permet de déterminer la quantité d'eau incorporée dans l'émulsion. Cette valeur influence le temps de pompage ainsi que les capacités de stockage nécessaires à la récupération d'une nappe de polluant déversée en mer. La teneur en eau d'une émulsion est donc une donnée essentielle pour la phase opérationnelle de lutte contre les pollutions marines.

Principe de l'analyse

Le protocole analytique est tiré de la norme NF T 60-113 de mai 1970 : "Détermination de la teneur en eau dans les pétroles et dérivés" (AFNOR, 1970a) (Cf. annexe 1.4).

L'eau contenue dans l'émulsion est entraînée par distillation à reflux d'un solvant non miscible à l'eau. Après condensation l'eau se sépare du solvant et s'accumule dans un tube de recette graduée. Le liquide d'entraînement retourne dans le récipient de distillation.

III.1.5 Etude en laboratoire de la dispersion

III.1.5.1 Présentation

Un produit flottant et de l'eau de mer sont de nouveau mis en contact et soumis à une agitation. Cependant, si le montage utilisé pour ce type d'essai est le même que celui servant à l'étude de l'émulsification, les proportions de produit et d'eau diffèrent lors de cette phase expérimentale. En effet, on cherche ici à favoriser la dispersion d'un produit flottant dans l'eau de mer, afin de reproduire un processus observé lors des pollutions marines. A l'issue de l'agitation, la phase aqueuse est récoltée pour être analysée afin de déterminer la quantité de polluant dispersé.

III.1.5.2 Mise au point du protocole

L'étude de la dispersion des produits flottants dans l'eau de mer ne pouvait utiliser le même protocole expérimental que celle de l'émulsification. En effet, le volume important d'huile présent dans l'ampoule provoque la rétention de gouttelettes sur les parois de l'ampoule en verre, malgré un nettoyage sérieux et son passage au four à 450 °C avant l'expérience. Ces gouttelettes sont susceptibles d'être entraînées lors du prélèvement de phase aqueuse, ce qui conduit à des résultats erronés.

De plus, ce volume important de produit forme une nappe très épaisse à la surface de l'eau, dans l'ampoule. Or, les expérimentations en polludrome ne présenteront pas les mêmes épaisseurs car de tels essais nécessiteraient des volumes d'huile trop importants et ne représentent pas la réalité. En effet, en mer les produits ont tendance à s'étaler et ne sont pas suffisamment visqueux pour former des nappes

de plusieurs centimètres d'épaisseur comme c'est le cas lors des essais en laboratoire sur l'émulsification.

Par conséquent, afin de rapprocher l'expérimentation d'une situation réelle et de se placer dans des conditions similaires en laboratoire et en polludrome, le volume de produit mis en contact avec l'eau de mer dans l'ampoule est de 4 ml, ce qui correspond au protocole utilisé pour mesurer l'efficacité des dispersants pour hydrocarbures. La nappe formée présente alors une épaisseur de 1 mm environ.

En ce qui concerne l'analyse des échantillons, l'utilisation de la CPG à haute température pour l'analyse directe des triglycérides des huiles, bien que tentante en raison de sa rapidité et de l'absence de phase préparatoire, a dû être écartée du fait de la difficulté de mise au point d'une méthode d'analyse fiable sur une colonne très instable.

La technique d'analyse des esters méthyliques d'acides gras par CPG-FID lui a donc été préférée. Une micro-méthode de transestérification des triglycérides a été choisie pour sa simplicité. Des analyses par CPG-SM permettent, lorsque c'est nécessaire, d'obtenir des informations complémentaires sur la composition des triglycérides.

III.1.5.3 Protocole

III.1.5.3.1 Dispersion et prélèvements

La dispersion des produits flottants dans la phase aqueuse est réalisée en mettant en contact dans une ampoule 4 ml de produit avec 200 ml d'eau de mer ou de rivière et en agitant celle-ci pendant 40 minutes (Cf. annexe 1.5). Un échantillon de phase aqueuse est recueilli à l'issue de la rotation pour être extrait (Cf. annexe 1.6) puis analysé en CPG afin de mesurer la quantité de produit flottant qu'il contient.

III.1.5.3.2 Transestérification des triglycérides des huiles

A ce stade du protocole, alors que les échantillons de produits chimiques, stockés dans les flacons, seront analysés directement, il faut réaliser la réaction de transestérification des triglycérides des huiles qui conduit à des composés plus volatils, les esters méthyliques d'acides gras, selon le schéma suivant (Cf. figure 16) :

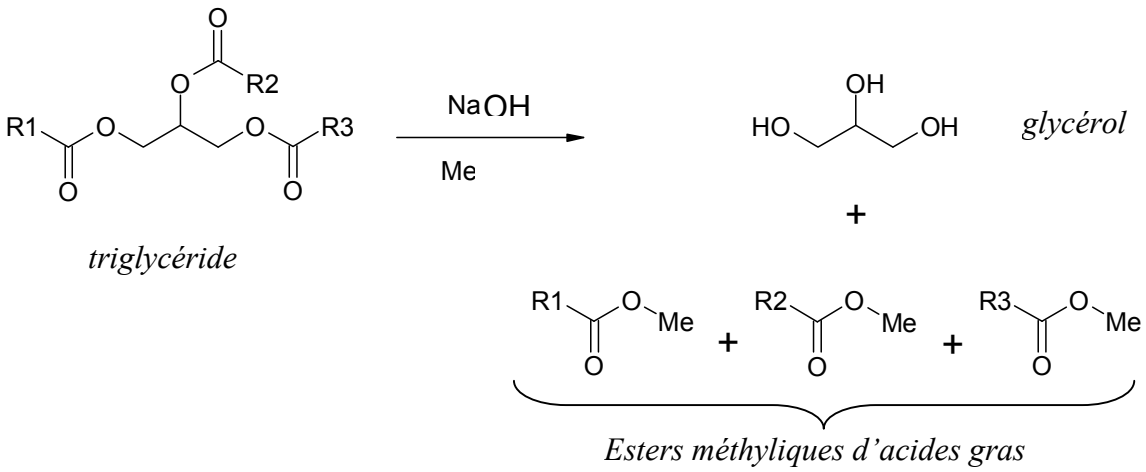


figure 16 : réaction de transestérification des triglycérides

On peut analyser les esters méthyliques d'acides gras en chromatographie en phase gazeuse à des températures plus basses que pour l'analyse directe des triglycérides, ce qui permet l'utilisation de phases plus fragiles, mais dont le pouvoir séparateur est meilleur, en particulier pour séparer des composés de même longueur de chaîne qui diffèrent par le nombre d'insaturations. La méthode de préparation choisie est la "micro-méthode", qui utilise de l'acide chlorhydrique méthanolique 2N et de l'hydroxyde de sodium méthanolique 2N (Cf. annexe 1.7).

III.1.5.3.3 Analyse chromatographique

Matériel

L'analyse chromatographique se fait sur un chromatographe CP 9003 "Chrompack" équipé d'un système d'injection "on-column" avec programmation de température et d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.). On utilise une colonne capillaire "Chrompack" CP Sil 5 CB de 50 m de long, 0,32 mm de diamètre intérieur et d'épaisseur de film 0,1 µm. Le gaz vecteur est l'hélium, injecté à la pression de 90 kPa.

Méthode

La méthode utilisée diffère selon le produit analysé. Le tableau 5 indique les conditions mises en œuvre pour l'analyse de chaque produit.

Produit	t° four (°C)	Gradient four (°C/min)	t° injecteur (°C)	Gradient injecteur (°C/s)	t° détecteur (°C)	V injecté (µl)	Durée d'acquisition (min)
octanol	50 – 200	20	50 - 200	2	300	2	12
adiponitrile	50 – 200	20	50 - 200	2	300	0,5	13
hexanol	50 – 200	20	50 - 200	2	300	0,5	10
EGBEA	50 – 300	20	50 - 200	2	300	2	15
huiles de soja, de ricin, de pin (esters méthyliques)	100 - 320	5	100	0	260	3	45

tableau 5 : conditions d'analyse par chromatographie

La mesure des aires des pics caractéristiques des produits permet, à l'aide d'une droite d'étalonnage réalisée sur cinq étalons, de calculer la concentration dans chaque échantillon et d'en déduire la quantité d'huile dispersée dans la phase aqueuse grâce à la mesure de la masse d'échantillon extraite.

III.1.6 Stratégie expérimentale pour l'étude de l'émulsification et de la dispersion en laboratoire

Comme présenté dans le tableau suivant, l'huile de soja sert de produit de référence pour l'étude de l'émulsification. Elle est remplacée dans ce rôle par l'octanol pour l'étude de la dispersion. En effet, ce produit dont les caractéristiques physico-chimiques sont proches de celles des huiles est plus facilement et rapidement analysable en CPG. De plus, il sert couramment de référence dans les études de toxicité à travers le coefficient de partage octanol / eau.

L'étude de l'influence de la salinité et de la température est effectuée sur le produit de référence uniquement. Comme cela est présenté dans le tableau 6, la gamme de salinité choisie représente l'ensemble des salinités observées sur le globe terrestre (de l'eau douce à une salinité de 45). De plus, de l'eau de rivière artificielle permet de comparer le comportement du produit de référence en mer et en eau douce. Les températures étudiées au cours de cette série d'essais sont comprises entre 5 et 30 °C. Ces limites correspondent à la fois à la majorité des températures rencontrées sur l'océan mondial (Tchernia, 1978) et aux limites techniques de la pièce climatisée.

L'étude de l'influence des paramètres inhérents aux produits, quant à elle, est effectuée sur une eau de mer standard, à 15 °C et à la salinité de 35.

Six réplicats sont effectués pour chaque condition expérimentale.

Température (°C) / Salinité	5	10	15	20	25	30
0			Ref.			
10			Ref.			
20			Ref.			
30			Ref.			
35	Ref.	Ref.	R, P, S, O, H, E, A	Ref.	Ref.	Ref.
38			Ref.			
45			Ref.			

Légende : **Ref.** : produit de référence (huile de soja pour les essais sur l'émulsification et octanol pour ceux sur la dispersion)

R : huile de ricin

P : huile de pin

S : huile de soja

O : octanol

H : hexanol

E : EGBEA (éthylène glycol monobutyléther acétate)

A : adiponitrile

tableau 6 : schéma d'expérience

III.2 Expérimentations en polludrome sur l'émulsification et la dispersion des produits flottants

III.2.1 Présentation

L'étude en canal d'essai, le polludrome, des phénomènes d'émulsification et de dispersion doit atteindre deux objectifs. Premièrement, après la mise au point du protocole, le déversement de deux huiles, l'huile de soja et l'huile de pin, doit permettre de comparer les comportements des ces deux produits et d'en déduire une corrélation entre le comportement et les caractéristiques physico-chimiques de ces huiles. Deuxièmement, de l'huile de soja sera déversée dans de l'eau douce et dans de l'eau de mer, afin de vérifier l'effet de la salinité sur le comportement de cette huile de référence. Des prélèvements d'émulsion et d'huile dispersée dans la colonne d'eau permettront de mesurer les divers paramètres caractéristiques.

III.2.2 Produits testés

Les deux huiles déversées ont déjà été utilisées au laboratoire. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le tableau suivant.

Produit	**Caractéristiques à 20 °C**					
	d	s (%)	Vp (kPa)	ν (cSt)	Tf (°C)	Comportement
huile de soja brute	0,92	-	-	78	-15	Flottant persistant Fp
huile de pin	0,91	-	-	9		Flottant F

tableau 7 : caractéristiques des huiles déversées dans le polludrome

L'huile de soja a été choisie car elle a déjà servi d'huile de référence au cours des expérimentations en laboratoire. Ses caractéristiques physico-chimiques sont en effet bien représentatives des huiles végétales courantes. L'huile de pin, en revanche, présente une faible viscosité. Une fraction de cette huile riche en alcools terpéniques s'évapore. Ses caractéristiques sont proches de l'octanol, ce qui en fait un produit flottant intermédiaire entre les huiles végétales et les produits chimiques.

III.2.3 Installation

Le polludrome, canal d'essai du Cedre, permet une bonne représentation du comportement des polluants dans le milieu marin. En forme d'anneau de 12,30 m de long, 60 cm de large et 1,60 m de haut, il est doté d'un batteur de houle et de générateurs de vent et de courant (Cf. figure 17). Il est placé dans une enceinte climatisée qui permet de régler la température entre 3 et 27 °C.

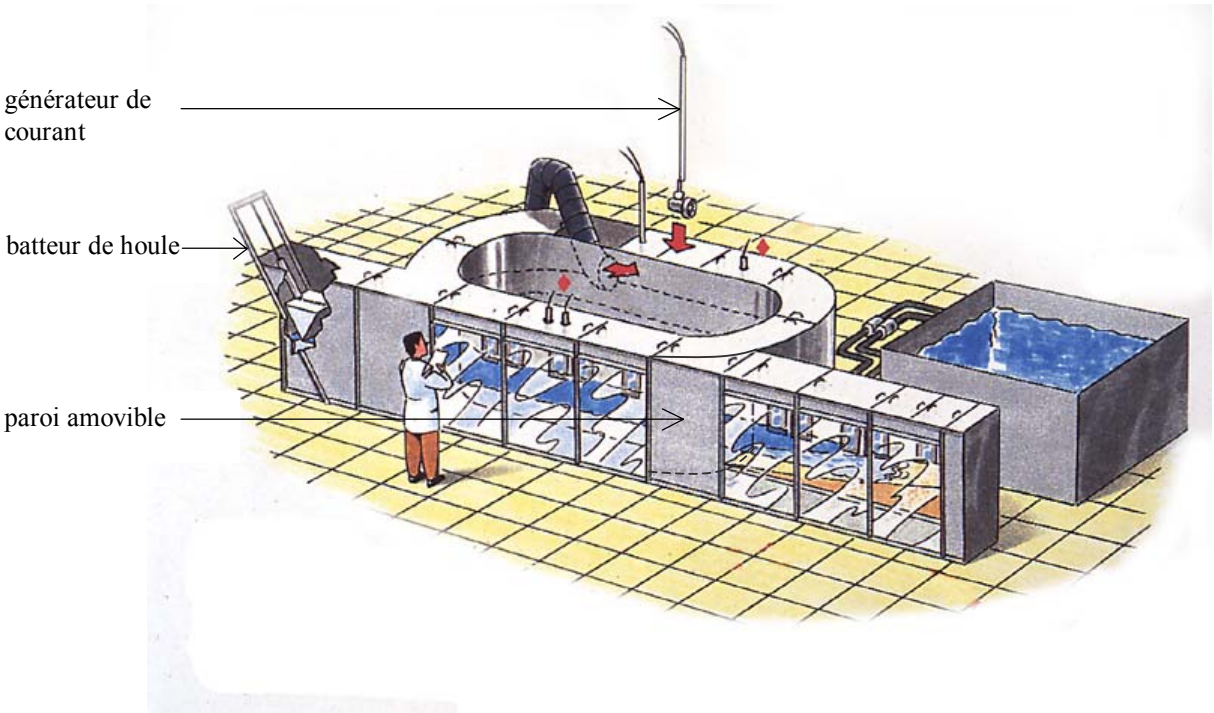


figure 17 : le polludrome

Son utilisation fut précieuse lors du naufrage de l'*Erika* en décembre 1999 pour simuler les conditions environnementales observées sur le lieu de l'accident et suivre l'évolution du pétrole afin d'adapter les techniques de lutte.

Des déversements d'huile végétale dans le polludrome permettent donc d'approcher le comportement d'un tel polluant en cas de déversement accidentel en mer. De plus, le contrôle de la température, du courant et de la hauteur de houle autorise la comparaison du comportement de divers polluants dans des conditions identiques. Il permet aussi l'observation de l'influence d'un ou plusieurs paramètres sur le comportement d'un polluant.

III.2.4 Principe

Alors que le batteur de houle fonctionne depuis quelques minutes et qu'une agitation s'est établie dans le canal, de l'huile est déversée le plus rapidement possible au dessus de la surface de l'eau. Des prélèvements d'émulsion en surface et de phase aqueuse dans la colonne d'eau sont alors régulièrement effectués.

III.2.5 Protocole

Les conditions fixées dans le polludrome sont présentées dans le tableau suivant :

Volume d'huile déversé	**Température de l'eau**	**Température de l'air**	**Vitesse du courant**	**Houle**	
				Fréquence	**Force**
20 litres	11 à 12 °C	12 à 13 °C	Nulle	1 s	2

tableau 8 : conditions expérimentales en polludrome

Le batteur de houle est mis en marche 15 minutes avant le déversement, afin d'obtenir une agitation stable. L'hélice n'est pas mise en marche car elle ne peut pas produire de faibles courants. Son fonctionnement entraîne une dispersion forcée du polluant, qui n'aurait pas lieu dans des conditions naturelles.

Le déversement est réalisé en versant le produit juste au dessus de la surface, en inclinant le contenant de façon à ce que l'huile se répande le plus rapidement possible dans l'eau. 20 litres d'huile sont ainsi déversés.

Les prélèvements en surface et dans la colonne d'eau sont réalisés au même moment. Ils ont lieu à t_0, à t_1, 30 minutes après le déversement, à t_2, 4h30 après le déversement et à t_3, 24 heures après le déversement.

III.2.5.1 Prélèvements d'émulsion

Pour prélever l'émulsion, un entonnoir muni d'une vanne est placé immédiatement sous la surface de l'eau, sous une nappe de polluant, la vanne étant en position fermée. L'huile émulsionnée se déverse à l'intérieur de l'entonnoir. On ressort régulièrement l'entonnoir de l'eau afin d'ouvrir la vanne pour rejeter l'eau qui a pénétré en même temps que l'huile. Quand l'entonnoir est plein, on le laisse reposer pendant 5 minutes. Au bout de ce laps de temps, on considère que l'eau libre s'est séparée de l'émulsion. On la rejette en ouvrant la vanne. On récupère alors l'émulsion restante dans un flacon et on mesure immédiatement sa viscosité puis sa teneur en eau.

III.2.5.2 Prélèvements de phase aqueuse

Le prélèvement de phase aqueuse se fait par siphonnage. Un tuyau est placé à mi-hauteur de la colonne d'eau. Avant le prélèvement, le siphon est amorcé. On laisse l'eau s'écouler pendant 30 secondes de façon à vidanger le tuyau. Puis on récupère trois échantillons de 60 ml environ dans des flacons en verre préalablement passés au four à 450 °C.

III.2.5.3 Analyses

La viscosité de l'émulsion est mesurée selon le protocole décrit dans le paragraphe III.1.4.2.2. Cette mesure est effectuée immédiatement après le prélèvement du fait de l'instabilité de l'émulsion. La mesure de la teneur en eau est réalisée ultérieurement, selon le protocole décrit dans le paragraphe III.1.4.2.3.

Les échantillons d'eau sont extraits par de l'hexane puis analysés en CPG selon les protocoles décrits dans les paragraphes III.1.5.3.1. à 3.

III.2.6 schéma d'expérience

Trois déversements sont réalisés. Le premier, d'huile de soja dans de l'eau de mer prélevée dans la rade, de salinité 33. Cette manipulation permettra de vérifier les observations du laboratoire dans une situation plus proche de la réalité. Le deuxième déversement concerne l'huile de pin dans de l'eau de la rade. Il permettra aussi de recaler les résultats et de vérifier le comportement de cette huile par rapport à l'huile de référence. Le troisième essai consiste en le déversement d'huile de soja dans de l'eau douce.

III.3 Campagne en mer

III.3.1 Présentation

Une campagne en mer, baptisée "Palmor", a été organisée par le Cedre et la Marine Nationale, dans le but d'acquérir des connaissances nouvelles sur le comportement en mer des huiles végétales. Elle repose sur les moyens navals de la Marine Nationale, qui met plusieurs bâtiments à disposition, dont un supply équipé pour la lutte anti-pollution, sur les compétences du personnel et les moyens techniques du Cedre ainsi que sur l'avion de télédétection des Douanes françaises. Une coopération internationale avec AEA Technology (G.B.), qui a participé à la mise au point des techniques analytiques et le Marine Pollution Control Unit (M.P.C.U.) britannique, qui a effectué des survols aériens afin de tester son matériel de détection des pollutions, a donné toute son ampleur à cette expérimentation.

Cette campagne a eu lieu en deux temps pour des raisons météorologiques. La première partie s'est déroulée les 19 et 20 octobre 1998, au large de Roscoff (Finistère). Elle a permis le déversement de quatre nappes simultanément (fuel 50/50, huile de soja, huile de ricin et huile de palme), afin de comparer leurs étalements et dérives. Puis de l'huile de ricin a été déversée seule, afin de faire des prélèvements pour évaluer l'émulsification et la dispersion de cette huile.

La deuxième partie de l'expérimentation s'est déroulée le 4 mai 1999 au large de l'île de Sein (Finistère). Elle a permis le déversement d'huile de soja afin d'évaluer son émulsification et sa dispersion en milieu naturel.

Il est bien sûr regrettable au plan scientifique que des contraintes techniques aient empêché l'expérimentation de se faire dans sa totalité au mois d'octobre. En effet, les conditions environnementales n'étant pas identiques pour tous les déversements, il sera plus difficile de comparer les résultats. Néanmoins, les mesures de vent, température et courant effectuées sur zone devraient permettre de corréler les différentes mesures.

III.3.2 Produits

Les caractéristiques des produits déversés sont présentées dans le tableau ci-après.

Produit	**Caractéristiques à 20 °C**					
	d	s (%)	Vp (kPa)	ν (cSt)	Tf (°C)	Comportement
huile de ricin	0,96	-	-	1160	-17	Fp
huile de soja brute	0,92	-	-	78	-15	Fp
huile de palme	0,90 à 40 °C	-	-	30 à 50 °C	38	F (solide)
fuel 50/50	0,95	-	0,7 à 40 °C	350	-9	FE

tableau 9 : caractéristiques des produits déversés lors des expérimentations en mer

Les huiles de soja et de ricin sont les mêmes que celles utilisées lors des essais en laboratoire et en polludrome. On peut rappeler qu'elles ont été choisies en fonction de leur viscosité, l'huile de soja présentant une viscosité proche de celle de la majorité des huiles végétales et l'huile de ricin étant la seule huile présentant une viscosité si élevée. L'huile de pin, de viscosité très faible, n'a pu être déversée pour des raisons de coût trop important. L'huile de

palme, solide à température ambiante, doit permettre d'évaluer la dispersion de ce type d'huile dans la colonne d'eau. Ces trois huiles présentent des solubilités et pressions de vapeur négligeables à température ambiante. Enfin, le fuel 50/50 sert de référence, le comportement des pétrole étant mieux connu que celui des huiles végétales. Sa solubilité est également négligeable.

III.3.3 Principe

La première partie de l'expérimentation consiste en quatre déversements simultanés : l'huile de soja, l'huile de ricin, le fuel 50/50 et l'huile de palme. Les trois premiers produits sont stockés dans des cuves équipées d'un système de flottabilité et d'un flotteur qui les maintient quelques mètres sous la surface et permet de les récupérer après qu'elles aient sombré (Cf. photo 3 et photo 4).

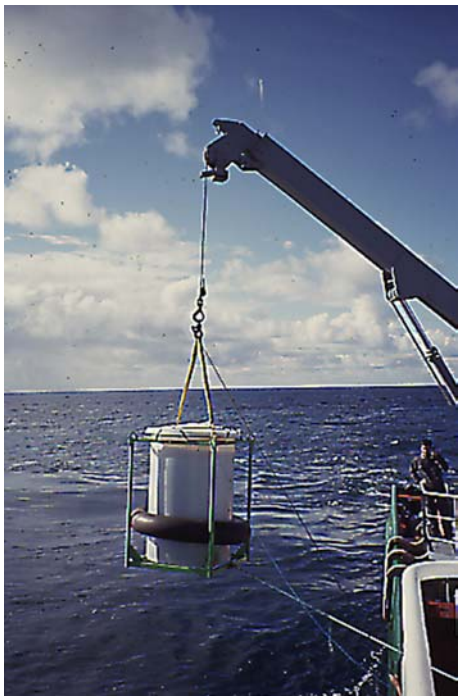


photo 3 : mise à l'eau d'une cuve

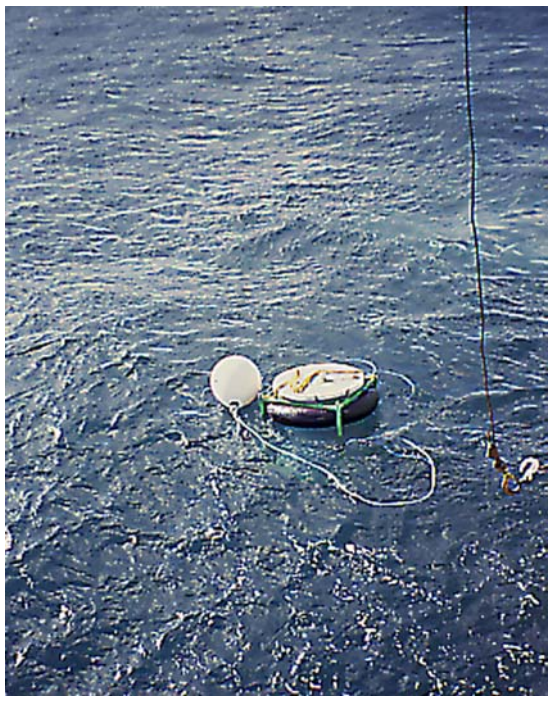


photo 4 : vue de la cuve avec système de flottabilité et flotteur

Les cuves sont disposées à intervalles réguliers sur un axe perpendiculaire à la direction du vent, leur couvercle est ôté et elles sont coulées simultanément (Cf. annexe 1.8). Les produits s'étalent alors en surface. Au même moment, l'huile de palme chauffée est déversée par pompage à partir du pont du navire. L'étalement des nappes est mesuré grâce aux survols aériens des Douanes françaises et du M.P.C.U., à l'aide de capteurs embarqués (Side Looking Airborne radar (SLAR), détecteurs à infra-rouge et ultra-violets). La dérive des nappes est suivie grâce à des bouées munies d'un émetteur, et conçues pour dériver de la même manière que les nappes. De plus, une bouée Marisonde permet de relever les températures de l'eau et de l'air, ainsi que la vitesse du vent. Aucun prélèvement n'est effectué au cours de cette partie de l'expérimentation afin de ne pas perturber les nappes, excepté dans la nappe d'huile de palme, car il n'était pas possible techniquement de déverser deux fois de suite ce type d'huile.

La deuxième partie de l'expérimentation est consacrée aux prélèvements. Chaque huile est déversée seule, de la même manière que dans la première partie, afin que le déversement soit le plus instantané possible. Des prélèvements d'émulsion, à l'aide d'entonnoirs munis de vannes permettront de mesurer la teneur en eau. Des prélèvements dans la colonne d'eau sont réalisés à l'aide de pompes immergées à trois profondeurs : 1 m, 2 m et 4 m. Les échantillons sont récoltés dans des flacons en verre de 1 litre. La position des prises d'échantillons est repérée visuellement, relativement à la position de la nappe. Les échantillons sont neutralisés à bord et traités au laboratoire, au retour à terre (Cf. annexe 1.8).

III.3.4 Analyses

III.3.4.1 Echantillons d'émulsion

La mesure de la viscosité des émulsions n'a pu être réalisée à bord par manque de personnel. Ce paramètre n'est donc pas disponible car l'instabilité des échantillons ne permettait pas d'attendre le retour à terre pour effectuer la mesure.

La teneur en eau est mesurée au retour au laboratoire selon le protocole analytique présenté dans le paragraphe III.1.4.2.3. et tiré de la norme NF T 60-113 de mai 1970 : "Détermination de la teneur en eau dans les pétroles et dérivés" (AFNOR, 1970a).

III.3.4.2 Echantillons d'eau

L'huile contenue dans les prélèvements d'eau est extraite par de l'hexane (Cf. annexe 1.8) puis transestérifiée selon la micro-méthode présentée dans le paragraphe III.1.5.3.2. Cette solution est alors analysée en CPG, comme décrit dans le paragraphe III.1.5.3.3.

III.4 Suivi de l'évolution d'une huile végétale déversée accidentellement en mer : le cas de l'*Allegra*

L'accident de l'*Allegra* a déjà été cité dans le chapitre I, mais sera détaillé ici car l'huile de palmiste, en cause dans cette pollution, a fait l'objet d'un suivi physico-chimique pour tenter de déterminer la nature de son évolution. Une expérimentation en polludrome a complété cette étude afin de parfaire les connaissances sur le comportement en mer des huiles végétales solides à température ambiante.

III.4.1 Historique de la pollution

III.4.1.1 L'accident

Le 1er Octobre 1997 à 5h38 TU, au point (49°48'N, 03°18'W) (en Manche, à 30 milles nautiques au Nord-Ouest de Guernesey), le tanker libérien *Allegra*, long de 163 m (20 000 t), transportant 15 000 t d'huile de palmiste fut abordé par le céréalier *Ciboney*. Cet accident, survenu par mer calme mais par fort brouillard, provoqua l'éventrement de la coque de l'*Allegra* sous la ligne de flottaison, au niveau de deux cuves. Il en résulta le déversement de 700 t d'huile de palmiste à la mer, et 200 t sur le pont du *Ciboney*. Une nappe de 800 m sur 400 m se forma à la surface de l'eau (Cf. photo 5).

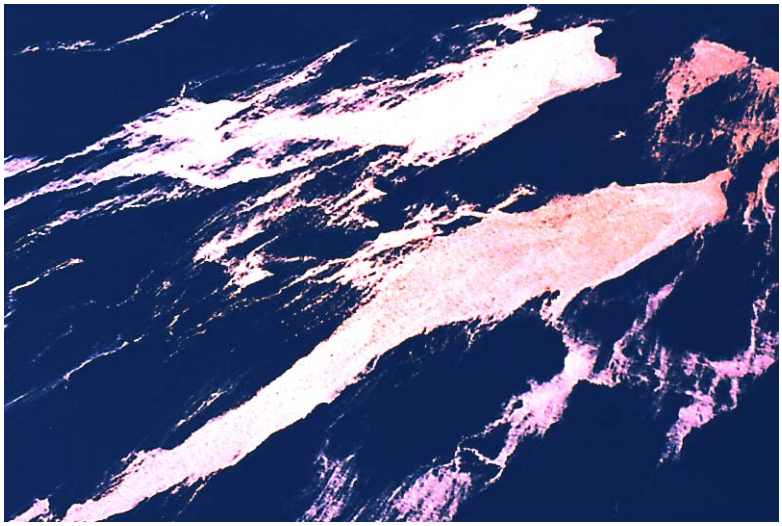


photo 5 : nappe d'huile de palmiste

Transportée à 40 °C à l'état liquide, l'huile présente une température de fusion comprise entre 23 et 30 °C. Par conséquent, la température de l'eau avoisinant les 15°C, l'huile se solidifia rapidement.

III.4.1.2 La dérive de la nappe

Le brouillard matinal s'étant levé, le suivi de la nappe devint facile grâce aux moyens de télédétection aéroportés français et britanniques. La nappe dériva et s'étira pour atteindre, après 24 heures, 20 km de long sur 4 km de large. Elle était constituée d'un agglomérat de boules blanches solides. Dans les jours qui suivirent, la nappe ne fut plus visible à partir des avions.

L'huile réapparut pourtant le 8 Octobre sur les côtes de Guernesey, Aurigny et Sark, puis sur les côtes du Cotentin le 14 Octobre. Elle se déposa sur les plages en laisse de haute mer, sous forme de blocs blancs de 5 à 50 cm de diamètre, souvent mêlés aux algues (Cf. photo 6).

photo 6 : blocs d'huile échoués en laisse de haute mer

III.4.1.3 La lutte

A Guernesey et Aurigny, la décision fut prise de ramasser l'huile dès son arrivée sur les plages, afin de ne pas avoir à effectuer cette opération après l'éventuelle fragmentation des blocs. Une équipe de onze hommes ramassa les blocs à la main à Guernesey. 12 tonnes d'huile furent récupérées et stockées dans la décharge avant d'être incinérées. L'opération rendit les plages propres. A Sark, en revanche, la morphologie des côtes, formées de hautes falaises, fut une raison déterminante pour ne pas ramasser l'huile. Pourtant, malgré les premiers témoignages faisant état d'une pollution importante, les sites étaient pratiquement dépollués quelques jours après l'accident, sans intervention humaine. L'action de la mer fut déterminante. Enfin, sur la presqu'île du Cotentin, aucun ramassage ne fut effectué. Après plusieurs marées, l'huile était parfois recouverte par le sable. Un mois après l'arrivée des blocs d'huile sur les côtes, seulement 6 sites restaient très légèrement pollués.

III.4.1.4 Les conséquences du déversement

Sur les côtes, l'huile de palmiste s'est déposée sous forme de blocs solides. Elle n'a donc englué ni les plages, ni les rochers. A Guernesey et Aurigny, le ramassage manuel et rapide de l'huile a permis la restauration des plages à faible coût. Dans les autres zones touchées, où l'huile n'a pas été enlevée, elle a disparu de façon naturelle. La gêne occasionnée a donc été de courte durée, d'autant que les plages étaient inoccupées à cette période de l'année. Sur les plages du Cotentin, cependant, les blocs d'huile ont été recouverts par le sable dans certaines zones exposées aux tempêtes. Ils sont réapparus après que le vent ait chassé le sable superficiel et pourraient apparaître à nouveau, si l'huile n'est pas dégradée dans le sable.

Ce déversement d'huile de palmiste n'a donc pas eu d'impact notable pour l'agrément des sites. Il ne semble pas non plus avoir atteint la faune, les oiseaux se délectant même de ce produit, comme en témoignaient les traces de becs sur les blocs. Aucun cas d'oiseau blessé ou intoxiqué n'a été rapporté sur les îles anglo-normandes. Enfin, les pêcheurs ne se sont pas plaints de la présence de ces blocs qui ne semblent pas avoir troublé leur activité.

Cependant, le fait que la pollution soit survenue en automne est capital : une température plus élevée, printanière ou estivale, aurait provoqué la fonte des blocs sur les plages, dans les rochers, sur les grèves. Celle-ci aurait alors pu devenir dangereuse pour les promeneurs et pour les oiseaux risquant de s'engluer. Elle aurait également pu, comme toute pollution par huile liquide, asphyxier les coquillages collés aux rochers.

Par ailleurs, on ignore ce qu'il est advenu de la majorité de l'huile déversée. Sur les 900 t déversées, on estime que 12 t ont été ramassées à Guernesey et 2 t à Aurigny ; les quantités d'huile sur les plages ont été évaluées à 2 ou 3 t à Sark et moins de 10 t sur les côtes

du Cotentin. Ainsi, plus de 870 t d'huile ont disparu et constituent pour la faune et la flore marines, pour partie une source de lipides consommables, pour partie une menace potentielle, la dégradation de l'huile étant susceptible de donner des composés tels que les alcanes, esters, aldéhydes ou alcools (Hui, 1992) dont certains sont nocifs envers la faune marine, comme le pentane et l'hexanal (Centers for Disease Control and Prevention, 2002).

III.4.2 Caractéristiques du produit déversé

L'huile de palmiste est extraite de l'amande des fruits du palmier *Elaeis guineensis*, qui pousse en Malaisie et en Indonésie. Elle est utilisée en savonnerie ; ses dérivés interviennent dans le domaine des détergents, plastiques, cosmétiques et crèmes (Karleskind, 1992).

Elle entre dans la catégorie D de l'annexe II de la classification MARPOL 73/78 (IMO, 2002), celle des liquides nocifs les moins dangereux vis-à-vis du milieu marin. L'huile de palmiste est constituée d'un mélange d'acides gras, le plus important étant l'acide laurique ($C_{12:0}$) qui représente entre 44 et 51 % du produit. Elle contient également entre 12 et 18 % d'acide oléique ($C_{18:1}$) et de 15 à 17 % d'acide myristique ($C_{14:0}$). C'est un produit flottant (densité 0,92), insoluble dans l'eau, ayant une pression de vapeur très faible qui rend négligeable la part de l'évaporation dans l'atmosphère. Son point de fusion est suffisamment élevé (23-30°C) pour que, au contact avec l'eau de mer (15-17°C), le produit liquide déversé se solidifie peu à peu et se comporte comme un produit solide flottant (Karleskind, 1992).

III.4.3 Protocole d'étude de l'évolution de l'huile déversée

III.4.3.1 caractérisation physique de l'évolution du produit

Les propriétés physiques étant caractéristiques d'un produit considéré, leur évolution peut révéler une altération de celui-ci. Ainsi, dans le but de déceler une éventuelle dénaturation de l'huile de palmiste au cours de son séjour à la surface de l'eau, deux paramètres physiques, pénétrabilité et teneur en eau, ont été mesurés pour dix échantillons récoltés régulièrement pendant les deux semaines qui ont suivi le déversement. La liste des échantillons analysés est donnée en annexe 2.

III.4.3.1.1 Pénétrabilité

Définition

"La pénétrabilité au cône d'une graisse est donnée par la profondeur, mesurée en dixièmes de millimètres, à laquelle un cône normalisé pénètre dans la prise d'essai, dans des conditions normalisées" (AFNOR, 1970b).

Mesure

La mesure est effectuée à l'aide d'un pénétromètre selon la norme NF T 60-132 intitulée "Pénétrabilité au cône des graisses lubrifiantes" (AFNOR, 1970b). Les mesures sont effectuées à la température ambiante du laboratoire (18°C) (Cf. annexe 1.9).

III.4.3.1.2 Teneur en eau

Objectif

La mesure de la teneur en eau permet de caractériser l'état des boules d'huile, d'une part, et de déceler une éventuelle évolution de cette propriété au cours de la dérive, d'autre part.

Matériel et méthode

L'appareillage et les réactifs utilisés pour la mesure de la teneur en eau sont décrits dans le paragraphe III.1.4.2.3., ainsi que le protocole. On utilisera ici une prise d'essai solide de 10 à 20 g, que l'on fractionnera délicatement afin de la faire pénétrer dans le ballon.

Etant donnée la petite taille des échantillons, il n'a été possible de faire que deux mesures sur chaque échantillon (sauf pour l'échantillon récolté en mer, le 3 Octobre).

III.4.3.2 caractérisation chimique de l'évolution du produit

Quatre types d'analyses ont été effectuées sur cinq échantillons, jugés représentatifs des différents stades de l'évolution du produit. Il s'agit de l'échantillon de référence, provenant des cuves de l'*Allegra*, d'échantillons ayant subi 2, 8 et 14 jours d'exposition et d'un échantillon récolté le 6 Novembre sur les côtes de la presqu'île du Cotentin après un séjour de deux semaines en mer et trois semaines sur la plage.

L'ITERG (Institut des Corps Gras), expert de référence en matière de suivi des graisses, a réalisé une partie des analyses. Il s'agit des mesures d'indice de peroxyde et d'acidité laurique, ainsi que des déterminations de composition et teneur en acides gras par

chromatographie en phase gazeuse. D'autre part, le service de RMN de l'Université de Bretagne Occidentale a effectué l'analyse de quelques échantillons.

III.4.3.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons d'huile de palmiste étant solides, ils sont tout d'abord placés à l'étuve pendant quelques minutes à 50 - 70 °C afin d'être fondus. La phase huileuse liquide est ensuite filtrée, toujours à l'étuve, sur des filtres en microfibre de verre, garnis de sulfate de sodium destiné à absorber l'eau restante. Le filtrat est recueilli pour être analysé.

III.4.3.2.2 Mesure de l'acidité laurique

Objectif

La mesure de la quantité d'acides gras libres présents dans la graisse (ou « acidité ») donne une indication sur la dégradation hydrolytique du corps gras.

Mesure

Elle est faite selon la norme NF ISO 660 intitulée "Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité pour les corps gras d'origine animale et végétale" (AFNOR, 1996). Il s'agit d'un dosage acido-basique classique à l'aide d'hydroxyde de potassium (Cf. annexe 1.10).

III.4.3.2.3 Détermination de l'indice de peroxyde (IP)

Objectif

La mesure de l'indice de peroxyde (IP) rend compte de la formation de composés primaires d'oxydation ; cependant, cette analyse permet de révéler une oxydation, mais ne permet pas d'évaluer l'ampleur de la dégradation. C'est pourquoi elle est complétée par la mesure de la teneur en acides gras.

Principe

La mesure de l'indice de peroxyde des huiles a été réalisée conformément à la norme NF T 60-220 intitulée "Détermination de l'indice de peroxyde pour les corps gras d'origine animale et végétale" (AFNOR, 1995).

La méthode est un dosage en retour. En milieu acide, les peroxydes (ROOH) réagissent avec l'iodure de potassium (KI) en libérant de l'iode (I_2), selon la réaction suivante :

$$ROOH + 2\ I^- + 2\ H^+ \rightleftarrows ROH + I_2 + H_2O$$

L'iode est alors dosé par du thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) en présence d'un indicateur coloré (Cf. annexe 1.11).

III.4.3.2.4 Détermination de la composition et de la teneur en acides gras

Définition

La **composition centésimale** en acides gras est l'expression de la fraction massique de chaque acide gras par rapport à la masse totale des acides gras présents dans l'huile. Seuls les acides formant les triglycérides sont pris en compte, à l'exception donc des acides gras libres issus de l'hydrolyse des triglycérides. Cette donnée est caractéristique de chaque type de corps gras.

La **teneur** en acides gras est la quantification massique des acides gras non altérés présents dans le produit étudié. La teneur totale en acides gras est inférieure à 100 % du fait de la présence dans l'huile de produits autres que les triglycérides tels que des pigments, stérols, traces métalliques, acides gras libres, etc.

Méthode

La préparation des échantillons est effectuée selon la norme NF ISO 5509 intitulée "Préparation des esters méthyliques d'acides gras pour les corps gras d'origine animale et végétale" (AFNOR, 1978) (Cf. annexe 1.12).

Les composition et teneur en acides gras sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse selon la norme NF ISO 5508 intitulée "Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras pour les corps gras d'origine animale et végétale" (AFNOR, 1990).

Matériel - réactifs :

Le chromatographe utilisé pour l'analyse est un appareil CP 9003 "Chrompack" couplé à un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.). L'injection se fait manuellement. L'appareil est équipé d'une colonne capillaire "Chrompack" de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre interne recouverte d'un film polaire de 0,25 µm d'épaisseur composé de polyéthylène glycol. Le gaz vecteur est l'hydrogène, sous une pression de 80 kPa. La température du four passe de 100 à 200 °C à raison de 10 °C/min, tandis que l'injecteur et le détecteur sont maintenus à 250 °C. On injecte 1 µl de solution heptanique. Dans ces conditions, l'analyse dure 25 minutes.

III.4.3.2.5 Analyse par RMN

Objectif

L'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des échantillons d'huile a pour objectif d'identifier les produits dégradés ainsi que des produits de dégradation, afin d'établir les mécanismes réactionnels.

Matériel et méthode

Les spectres sont enregistrés en spectroscopie ^{13}C sur un spectromètre Bruker.

Les échantillons sont solubilisés dans du chloroforme-*d,* à la concentration de 10 à 20 $\%_M$. Ils sont ensuite analysés dans le spectromètre à la fréquence de 400 Hz et à la température de 20 °C.

III.4.4 Expérimentation en polludrome sur les huiles végétales solides

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur le comportement des huiles végétales à point de fusion élevé, lorsqu'elles sont déversées accidentellement dans l'eau de mer, deux essais ont été conduits en polludrome.

Ces essais ont consisté en déversements, dans des conditions expérimentales proches de celles observées sur la zone de l'accident de l'*Allegra*, de 20 kg d'huile de palme et de 10 kg d'huile de palmiste hydrogénée. L'huile de palme présente un point de fusion de 38 °C et celui de l'huile de palmiste hydrogénée est 43 °C. Les huiles ont été chauffées à 56 °C et versées juste au-dessus de la surface de l'eau.

Les conditions de température et de hauteur de houle, identiques lors des deux essais, sont les suivantes :

- température de l'air : 17 °C
- température de l'eau : 15 °C
- houle de faible intensité correspondant à une mer de force 2.

III.5 Etude expérimentale en laboratoire de la dégradation des huiles végétales dans l'eau de mer

III.5.1 But

Les processus de dégradation des huiles végétales dépendent largement du milieu contenant les huiles. La dégradation des huiles dans l'eau de mer est donc susceptible de différer de celle, bien connue, des huiles au contact de l'air.

L'expérimentation décrite ci-dessous a pour but de mieux connaître les processus de dégradation des huiles végétales dans l'eau de mer et de quantifier l'influence de paramètres inhérents au milieu marin, tels que la présence ou non de bactéries et la turbidité du milieu.

De l'huile est donc dispersée dans de l'eau de mer naturelle. Différentes conditions expérimentales sont représentées. Des prélèvements réguliers permettent de suivre l'évolution de l'état de l'huile dispersée et de la nature et de la quantité de bactéries présentes dans le milieu. Ces derniers paramètres reflètent en effet l'importance de la biodégradation.

Ces résultats ont pour but d'évaluer la vitesse de dégradation d'une huile végétale selon la nature du milieu dans lequel elle est déversée. Ils doivent permettre aussi de comparer l'importance de la photoxydation par rapport à la dégradation bactérienne dans les processus de disparition des huiles végétales.

III.5.2 Principe de l'étude

Douze bacs, représentant quatre conditions expérimentales menées en triplicat, sont emplis d'eau de mer naturelle, décantée mais non filtrée. De l'huile est dispersée dans l'eau grâce à un système d'agitation. Les activités, chimique et bactérienne, sont suivies pendant un mois par l'analyse d'échantillons de phase aqueuse.

III.5.3 Schéma d'expérience

Bacs 1, 2, 3 et 13,14,15 : eau de mer + huile (10 g/l)

Bacs 4, 5, 6 : eau de mer + huile (10 g/l) + argile "A_1" en suspension (concentration faible : 0,2 g/l)

Bacs 7, 8, 9 : eau de mer + huile (10 g/l) + argile "A_2" en suspension (concentration élevée : 0,5 g/l)

Bacs 10, 11, 12 et 16,17,18 : eau de mer + huile (10 g/l) + bactéricide ($HgCl_2$, 15 mg/l)

Le schéma d'expérience peut être représenté de la façon suivante :

	~~A~~ sans ajout d'argile	A_1 avec argile	A_2 avec argile
B en présence de bactéries naturelles	1 – 2 – 3 13 – 14 – 15	4 – 5 - 6	7 – 8 – 9
~~B~~ sans bactéries	10 – 11 – 12 16 – 17 - 18		

tableau 10 : schéma d'expérience

Les trois premiers bacs permettront la détermination de la vitesse de dégradation de l'huile végétale dans un environnement – témoin.

Les bacs 4 à 9 sont destinés à mettre en évidence l'influence de la présence d'argile en suspension sur la cinétique de dégradation de l'huile.

Les bacs 10 à 12 serviront de référence. Aucune dégradation bactérienne n'est censée se produire dans ces bacs, du fait de la présence de bactéricide.

Les bacs en plexiglas ne laissant pas passer les U. V., l'étude de la photoxydation des huiles nécessite de reproduire certaines conditions expérimentales dans des bacs surmontés de lampes à U.V. Ainsi, les bacs 13 à 15 contiendront, comme les bacs 1 à 3, de l'eau de mer et de l'huile (10 g/l) ; les bacs 16 à 18 reproduiront les conditions des bacs 10 à 12 avec de l'eau de mer, de l'huile (10 g/l) et un bactéricide (15 mg/l).

III.5.4 Produits utilisés

L'huile végétale utilisée dans cette expérimentation est de l'huile de soja brute, déjà considérée comme produit de référence au cours des expérimentations en laboratoire, polludrome et mer, sur le comportement des huiles végétales en cas de déversement accidentel en mer. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau 11 :

Produit	Densité à 20 °C	Viscosité à 20 °C	Température de fusion	Type de comportement
Huile de soja brute	0,92	78 cSt	-15 °C	Fp

tableau 11 : caractéristiques de l'huile de soja brute

De plus, l'analyse de l'huile par la méthode classique au BF_3 (Karleskind, 1992) a montré la composition en acides gras suivante :

Nature	% des acides gras totaux
C 16 : 0	12,7
C 18 : 0	5,1
C 18 : 1	29,3
C 18 : 2	49,8
Autres	3,1

tableau 12 : composition en acides gras de l'huile de soja

L'argile utilisée est constituée de montmorillonite (Clarsol®) entre 80 et 155 meq / 100 g (Van Olphen et Fripiat, 1979), fournie gracieusement par CECA France.

III.5.5 Montage

Le premier dispositif (bacs 1 à 12) est installé au Museum d'Histoire Naturelle de Concarneau. Il consiste en douze cuves de 16 litres surmontées d'un couvercle. Celui-ci est percé en son centre afin de laisser passer une hélice qui permet d'homogénéiser le contenu des

cuves. Les douze cuves bénéficient d'une agitation absolument identique grâce à un système de courroies d'entraînement qui relient les douze hélices au même moteur. Une photo du montage est présentée ci-après :

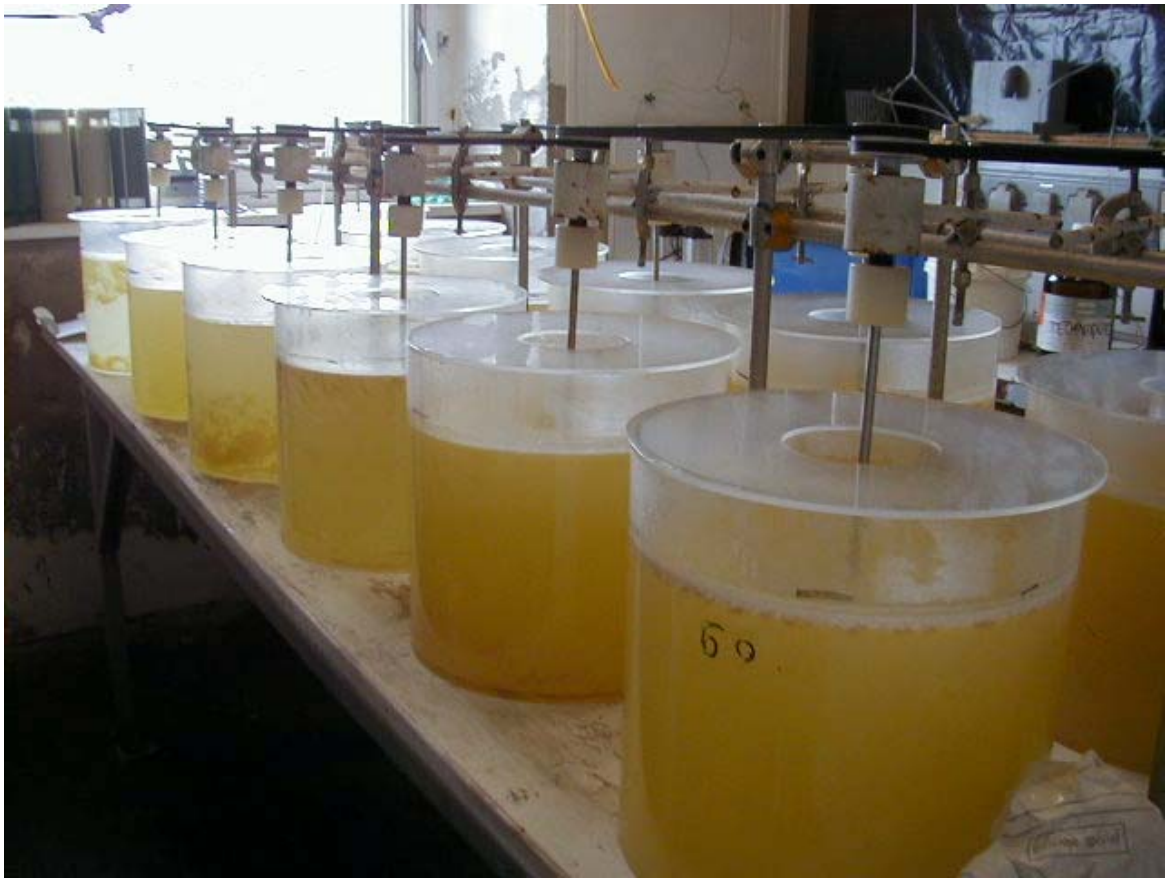


photo 7 : vue d'ensemble du dispositif expérimental de Concarneau

Le deuxième dispositif expérimental (bacs 13 à 18) est un montage très simple installé au Cedre. Il consiste en six béchers de 5 litres disposés sur des agitateurs magnétiques. Ces derniers dispensent une agitation constante et continue grâce à un barreau aimanté placé à l'intérieur des bacs. Chaque groupe de trois bacs est surmonté d'une lampe à U.V. (Ultra-Vitalux d'OSRAM) placée à 50 cm au-dessus de la surface de l'eau. Les lampes sont allumées deux heures par jour, de 8 h à 9 h et de 17 h à 18 h, grâce à un programmateur électrique.

Elles fournissent ainsi une énergie correspondant à 12 à 14 heures d'ensoleillement naturel. La photo 8 montre ce montage.

photo 8 : montage expérimental du Cedre

III.5.6 Matériel de prélèvement

Les prélèvements se font à l'aide d'une pipette stérile jetable de 10 ml, munie d'une poire. On utilise une pipette par bac et par temps de prélèvement.

Les échantillons destinés aux analyses chimiques sont récoltés dans des flacons en verre de 30 ml, préalablement passés au four à 450 °C et fermés par un bouchon en téflon. Les échantillons destinés aux analyses microbiologiques sont récoltés dans des flacons jetables stériles de 10 ml.

III.5.7 Déroulement de l'expérimentation et analyses

Après la mise en suspension de l'huile dans l'eau de mer (naturelle ou additionnée d'argile ou de bactéricide, selon les bacs) (Cf. annexe 1.13), des prélèvements sont réalisés à mi-hauteur des bacs et à mi-rayon, dans une zone qui semble homogène, à l'abri des tourbillons générés par les hélices. Ils sont effectués aux temps :

t_0 : immédiatement après la mise en suspension de l'huile,

$t_{2\,j}$: 48 heures après le lancement de l'expérimentation,

$t_{7\,j}$: 1 semaine ——————————————— ,

$t_{14\,j}$: 2 semaines ——————————————— ,

$t_{28\,j}$: 1 mois ——————————————— .

Deux types d'analyses, complémentaires, sont ensuite réalisés sur les échantillons :

III.5.7.1 Analyses microbiologiques

Une partie des échantillons est transmise au laboratoire de bactériologie marine brestois Micromer pour les dénombrements bactériens suivants :

- **sur tous les échantillons (t_0, $t_{2\,j}$, $t_{7\,j}$, $t_{14\,j}$, $t_{28\,j}$) :**

microflores hétérotrophes marines aérobies sur milieu standard Marine Agar (MA), pour évaluer l'activité bactériologique induite par la dégradation de l'huile.

- **sur les bacs 1 à 3 (t_0, $t_{2\,j}$, $t_{7\,j}$, $t_{14\,j}$, $t_{28\,j}$) :**

microflores hétérotrophes marines aérobies sur milieu Marine Agar enrichi d'huile végétale (milieu spécifique : MS), pour déterminer le type de bactérie capable de dégrader les huiles. L'huile végétale incluse dans le milieu gélosé est identique à celle qui a été additionnée aux bacs expérimentaux. La concentration est également respectée : 10 g/l.

III.5.7.2 Analyses chimiques

L'huile contenue dans les autres échantillons est extraite par de l'hexane (Cf. annexe 1.14), transestérifiée puis analysée en CPG-SM, comme indiqué aux paragraphes III.1.5.3.2. et 3.

Analyse en chromatographie en phase gazeuse

Les échantillons d'esters méthyliques d'huile de soja sont analysés par CPG couplée à un spectromètre de masse. Cette technique permet la séparation et l'identification, par comparaison des spectres avec les banques de données, des acides gras intacts et de certains produits de dégradation.

Matériel

Les analyses sont conduites sur un chromatographe Agilent 6890 équipé d'une colonne HP-5MS capillaire en silice fondue de 60 m de long, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de film. La phase stationnaire apolaire est composée de 5 % de diphényl et 95 % de diméthylpolysiloxane. L'appareil est muni d'un injecteur "on-column" et d'un passeur automatique.

Le spectrographe de masse est un appareil Agilent 5973 N à quadripôle.

Conditions d'analyse

1 µl d'échantillon est injecté dans le chromatographe. L'injecteur est maintenu à 300 °C tandis que le four passe de 100 °C à 250 °C à raison de 5 °C/min. Le gaz vecteur est l'helium à 1 ml/min, avec une pression initiale de 15 psi.

La température de la source d'ions est 230 °C. Le potentiel d'ionisation est fixé à 70 eV. On balaye une échelle de masse de 50 à 600 amu (atomic mass unit) et l'appareil effectue 0,6 scan par seconde.

IV.1 RESULTATS ET INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'ETUDE DE L'EMULSIFICATION 128
IV.1.1 EMULSIFICATION DES PRODUITS CHIMIQUES 128
IV.1.2 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HUILE SUR SON EMULSIFICATION 129
IV.1.3 INFLUENCE DE LA SALINITE SUR L'EMULSIFICATION DES HUILES 142
IV.1.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'EMULSIFICATION DE L'HUILE 151
IV.1.5 DEVENIR DES EMULSIONS 154
IV.1.6 CONCLUSION SUR L'ETUDE DE L'EMULSIFICATION 156

IV.2 RESULTATS DE L'ETUDE SUR LA DISPERSION 158
IV.2.1 REMARQUE PRELIMINAIRE SUR LES ESSAIS DE LABORATOIRE 158
IV.2.2 RELATION ENTRE LES DIFFERENTES ECHELLES 158
IV.2.3 INFLUENCE DE LA SOLUBILITE 162
IV.2.4 INFLUENCE DE LA SALINITE 166
IV.2.5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 169
IV.2.6 CONCLUSION SUR L'ETUDE DE LA DISPERSION 170

IV.3 RESULTATS DE L'ETUDE DE LA DEGRADATION DES HUILES VEGETALES 172
IV.3.1 ETUDE DU CAS DE L'*ALLEGRA* 172
IV.3.2 EXPERIMENTATIONS EN POLLUDROME 181
IV.3.3 ETUDE EN LABORATOIRE DE LA DEGRADATION DES HUILES VEGETALES LIQUIDES 185
IV.3.4 CONCLUSIONS SUR LA DEGRADATION DES HUILES DANS L'EAU DE MER 204

Chapitre IV :

Résultats – Discussion

IV. 1 Résultats et interprétation des résultats de l'étude de l'émulsification

IV. 1.1 Emulsification des produits chimiques

IV. 1.1.1 Observations

Les produits chimiques choisis pour participer aux tests d'émulsification, l'octanol, l'hexanol, l'adiponitrile et l'EGBEA (ethylène glycol monobutylether acetate) ont été mis en contact avec de l'eau de mer et agités pendant 40 minutes. Ils n'ont formé aucune émulsion avec l'eau. L'observation des phases après l'agitation dans les ampoules révèle un trouble temporaire de la phase aqueuse, due à la dispersion du produit dans l'eau. Cependant, quelques secondes suffisent à la séparation des phases, aqueuse et organique, qui permettent au produit chimique de remonter en surface. Les mesures de viscosité de la phase surnageante ont confirmé l'observation visuelle : la viscosité des produits après agitation est identique à celle des produits purs de départ.

IV. 1.1.2 Interprétation des observations sur l'émulsification des produits chimiques testés

Ces produits sont, par nature, davantage dédiés à aider à la formation d'une émulsion en servant de cotensio-actif, plutôt qu'à être eux-mêmes émulsionnés (Poré, 1993). Même si l'octanol et l'hexanol sont peu solubles dans l'eau, leur chaîne carbonée n'est pas suffisamment longue pour affirmer leur caractère amphiphile, favorable à l'émulsification. Du fait de leur caractère relativement soluble, l'EGBEA et l'adiponitrile sont, comme le confirment les observations, incapables de former une émulsion avec l'eau sans une modification du milieu.

Les déversements de produits chimiques flottants revêtent par conséquent un caractère particulier : en l'absence de réaction avec l'eau ou l'air ou une quelconque molécule du milieu environnant, ces polluants formeront vraisemblablement une nappe qui restera homogène. La récupération en sera facilitée puisque la viscosité du produit devrait peu ou pas évoluer. On pompera essentiellement le polluant lui-même et non pas, comme c'est le cas avec les pétroles émulsionnés, des quantités équivalentes d'eau et de pétrole, qu'il faut ensuite séparer par gravité. **Les opérations de lutte en mer contre les pollutions par produits chimiques flottants devraient donc être plus rapides que la récupération des "mousses au chocolat".**

IV. 1.2 Influence de la nature de l'huile sur son émulsification

IV. 1.2.1 Résultats de l'étude en laboratoire

40 ml d'huiles végétales ont été mis en contact et agités pendant 40 minutes avec 200 ml d'eau de mer artificielle de salinité 35, à une température de 15 °C. La viscosité et la teneur en eau des émulsions ont été mesurées.

L'étude de l'émulsification ayant porté sur trois huiles différentes seulement, il n'est pas possible de corréler les caractéristiques des émulsions avec la nature des huiles. Tous les résultats seront donc présentés dans des tableaux et quelques graphiques tenteront de mettre en évidence certaines évolutions.

Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau 13 et illustrés par la figure 18.

huile	viscosité de l'huile à 15 °C et 150 s^{-1} (ν_{huile}) (cSt)	viscosité de l'émulsion à 15 °C et 150 s^{-1} ($\nu_{émulsion}$) (cSt)	$\nu_{émulsion}$ / ν_{huile}	teneur en eau de l'émulsion (%)
pin	4,5 ± 0,6	8,8 ± 1,4	2,0 ± 0,4	5,1 ± 1,5
soja	78 ± 3	166 ± 21	2,1 ± 0,3	26 ± 4
ricin	1160 ± 12	1425 ± 55	1,2 ± 0,1	26 ± 2

tableau 13 : caractéristiques des émulsions obtenues en laboratoire

L'incertitude importante sur la mesure de la viscosité de l'huile de pin peut s'expliquer par l'inadéquation du viscosimètre aux faibles valeurs. Les intervalles d'incertitude sur les mesures de viscosité des émulsions d'huiles de pin et de soja dépassent 10 %. L'hétérogénéité de certains échantillons peut expliquer ces écarts importants.

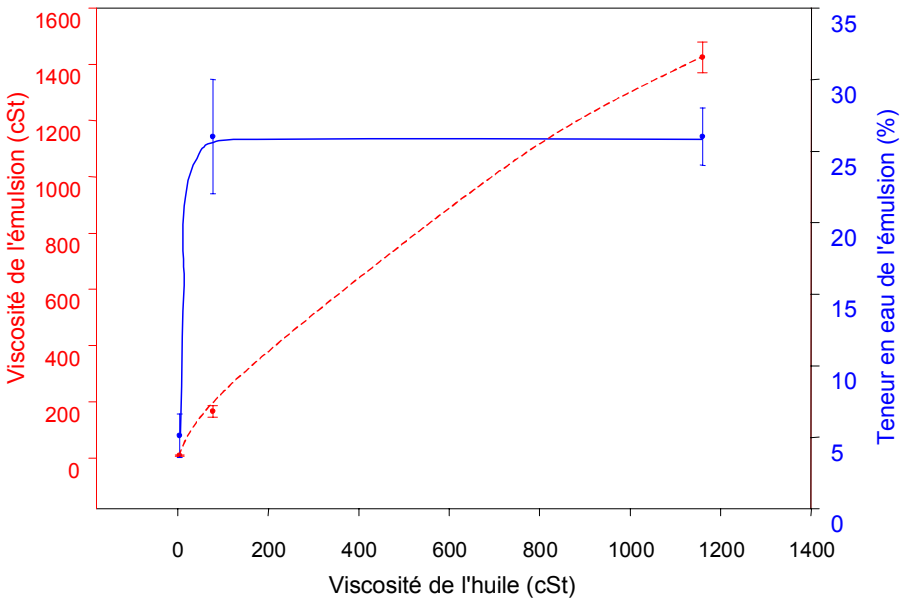


figure 18 : expérimentation en laboratoire : viscosité et teneur en eau des émulsions d'huiles végétales, assortis des écarts-types, en fonction de la viscosité de l'huile de départ

La viscosité des émulsions reste du même ordre de grandeur que celle des huiles de départ. Elle double pour les huiles de pin et de soja mais augmente seulement de 20 % pour l'huile de ricin. L'évolution semble donc peu significative.

La teneur en eau est également relativement faible, en avoisinant un quart des émulsions d'huiles de soja et de ricin. L'émulsion d'huile de pin, quant à elle, ne contient pratiquement pas d'eau. Ce paramètre ne semble pas influencé par la viscosité de l'huile de départ puisqu'il est identique pour les huiles de soja et de ricin.

Il faut aussi signaler que, contrairement aux deux autres types d'émulsions, l'émulsion d'huile de pin se sépare dans les minutes qui suivent sa formation, traduisant ainsi un caractère particulier qui se rapproche des produits chimiques étudiés.

IV. 1.2.2 Résultats de l'étude en polludrome

Les deux essais menés en polludrome avec les huiles de soja et de pin, déversées dans de l'eau de mer de salinité 33 et de température 11 °C pour l'huile de soja et 12 °C pour l'huile de pin, ont donné lieu à des prélèvements pendant 24 heures. Les résultats des mesures sont présentés dans le tableau 14 pour les mesures de viscosité et le tableau 15 pour les mesures de teneur en eau. La figure 19 illustre les résultas du tableau 14.

Huile	Viscosité de l'huile à 11 °C et 150 s^{-1} (cSt)	Viscosité de l'émulsion à 11 °C et 150 s^{-1} (cSt)		
		t_1 30 min après le déversement	t_2 2h30 après le déversement	t_3 24 h après le déversement
pin	5 ± 1	6 ± 1	9 ± 1	7 ± 1
$\nu_{émulsion} / \nu_{huile}$		1,2 ± 0,3	1,8 ± 0,4	1,4 ± 0,3
soja	80 ± 3	127 ± 4	175 ± 6	224 ± 9
$\nu_{émulsion} / \nu_{huile}$		1,6 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,8 ± 0,2

tableau 14 : résultats des mesures de viscosité des émulsions obtenues en polludrome

Les essais en polludrome donnent des valeurs pour le rapport $\nu_{émulsion} / \nu_{huile}$ proches de celles obtenues en laboratoire.

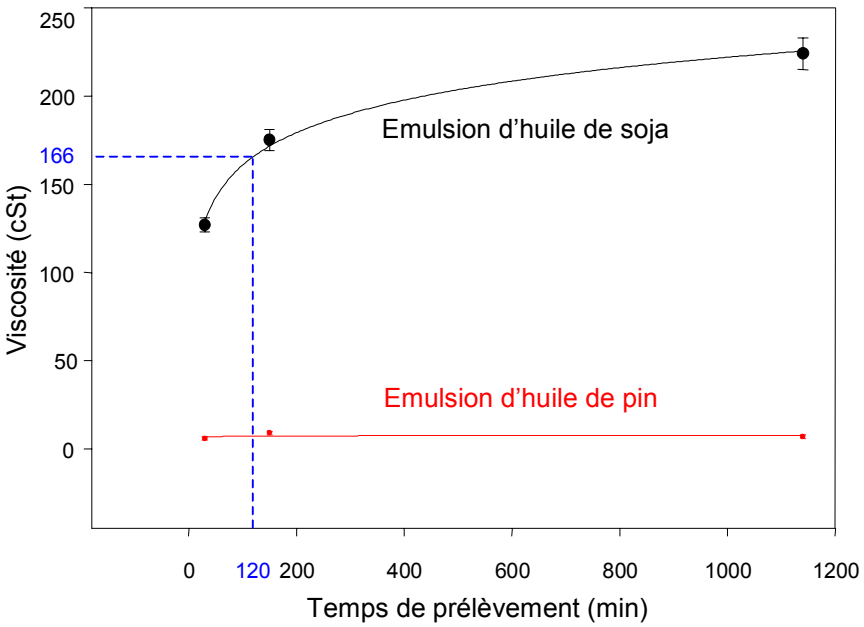


figure 19 : expérimentation en polludrome : viscosités des émulsions d'huiles de soja et de pin et écarts-types en fonction du temps d'exposition

Les viscosités des émulsions d'huile de pin sont similaires à celles obtenues en laboratoire, avec toujours des incertitudes supérieures à 10 %. La viscosité de l'émulsion d'huile de soja augmente avec le temps. La valeur obtenue en laboratoire (166 cSt) correspond à une agitation en polludrome d'environ 2 heures. On peut noter que les mesures sont cette fois-ci beaucoup plus fiables, les incertitudes étant de l'ordre de 4 %.

Les valeurs des teneurs en eau ne sont pas données, assorties d'un intervalle d'incertitude, étant donné qu'une seule mesure a été faite par temps de prélèvement. La quantité d'émulsion nécessaire pour la mesure est en effet trop importante pour autoriser plusieurs réplicats.

Huile	Teneur en eau de l'émulsion à 11 °C (%)		
	t_1 30 min après le déversement	t_2 2h30 après le déversement	t_3 24 h après le déversement
pin	4	4	5
soja	17	34	38

tableau 15 : résultats des mesures de teneur en eau des émulsions du polludrome

La teneur en eau de l'émulsion d'huile de pin est conforme à celle obtenue en laboratoire. La teneur en eau de l'émulsion d'huile de soja augmente au cours de l'agitation et est légèrement plus forte, après 2 h 30 d'exposition, que celle obtenue en laboratoire.

Cependant, la courbe de progression de ce paramètre, obtenue en polludrome et représentée sur la figure 20, permet de retrouver la valeur de laboratoire, obtenue après 40 minutes de rotation.

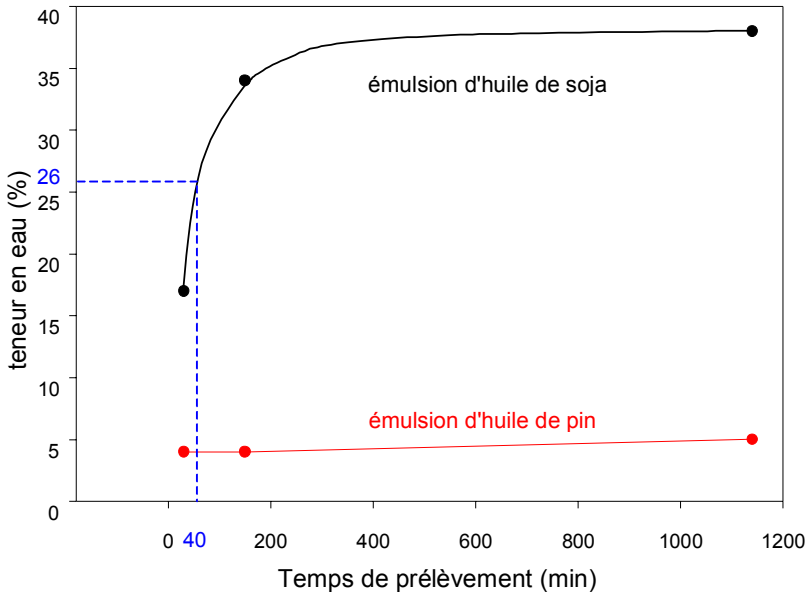


figure 20 : expérimentation en polludrome : teneur en eau des émulsions d'huiles de soja et de pin

IV. 1.2.3 Résultats de la campagne en mer

Lors de l'expérimentation en mer, la viscosité des émulsions n'a pas pu être mesurée à bord par manque de personnel. Les teneurs en eau des émulsions d'huiles de soja et de ricin ont été mesurées au laboratoire. La durée importante (plusieurs minutes) de la phase de prélèvement n'a pas permis de récolter plus d'un échantillon par point de prélèvement. De plus, une seule détermination a pu être effectuée par échantillon, du fait du volume important

nécessaire à l'analyse. Les résultats, obtenus pour chaque temps sur un échantillon, sont présentés ci-après :

	Teneur en eau (%)								
temps écoulé depuis le déversement (min) / huile	0	5	10	20	30	40	50	60	70
soja	0	2	12	19	17	20	17	23	18
ricin	0	0	0	3	1	2	5	12	10

tableau 16 : teneur en eau des émulsions d'huiles végétales en mer en fonction du temps

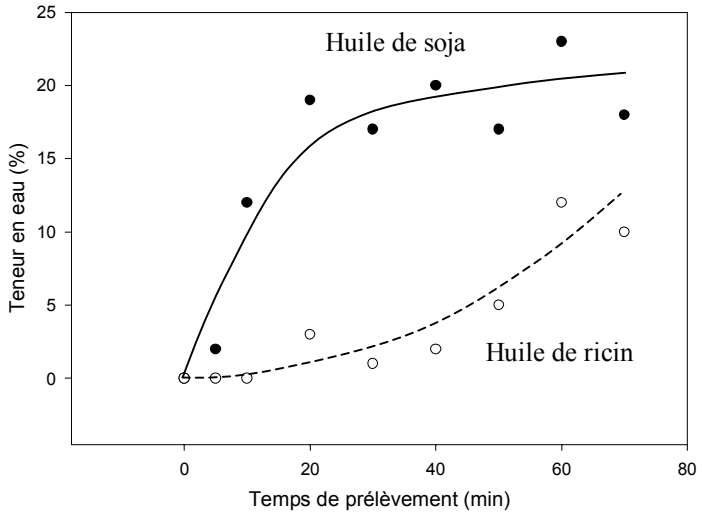


figure 21 : expérimentation en mer : évolution de la teneur en eau des émulsions d'huiles végétales en fonction du temps

Les teneurs en eau des émulsions de ces deux huiles évoluent selon des schémas différents en fonction du temps. Tandis que la teneur en eau de l'émulsion d'huile de soja tend

à se stabiliser au bout de 20 minutes, l'émulsion d'huile de ricin se forme plus lentement, puisque sa teneur en eau continue à augmenter après 60 minutes d'agitation, en atteignant à ce moment une valeur inférieure de moitié à celle mesurée en laboratoire. Ceci laisse supposer que l'interruption de la phase de prélèvements a pu intervenir avant l'émulsification complète de l'huile. Les teneurs en eau des émulsions de soja sont, elles, comparables à celles obtenues en laboratoire, tout en restant légèrement inférieures. La figure 22 montre que l'incorporation d'eau dans l'émulsion d'huile de soja formée en mer se ralentit plus tôt (au bout de 10 minutes) qu'en polludrome (après une centaine de minutes d'agitation).

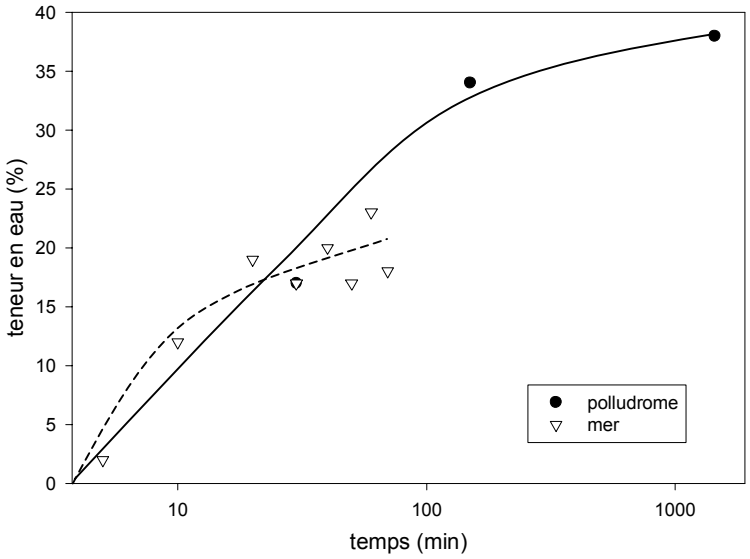


figure 22 : évolution au cours du temps de la teneur en eau de l'émulsion d'huile de soja, en polludrome et en mer

IV. 1.2.4 Exploitation des résultats concernant l'influence de la nature de l'huile sur son émulsification

IV. 1.2.4.1 Comparaison des différentes échelles expérimentales

Ces essais à différentes échelles avaient en premier lieu pour but de confronter les résultats obtenus grâce aux trois moyens expérimentaux.

Les produits chimiques ne formant pas d'émulsion avec l'eau et l'huile de pin présentant un comportement proche de celui des produits chimiques, avec des viscosités trop faibles pour une bonne précision de l'appareil et des teneurs en eau proches de zéro, les résultats comparables concernent les essais menés avec les huiles de soja et de ricin.

L'émulsification de l'huile de soja en laboratoire et en polludrome donne des résultats tout à fait comparables. La viscosité de l'émulsion d'huile de soja au laboratoire s'insère bien dans la courbe de progression de la viscosité de l'émulsion en polludrome en fonction du temps. Une agitation de 40 minutes au laboratoire correspond à une mise en contact de 2 heures dans le canal d'essai, où l'agitation de surface est plus faible. La teneur en eau au bout de 24 heures en polludrome est supérieure de 46 % à celle en laboratoire, mais cette dernière s'insère aussi convenablement dans la courbe de progression obtenue en polludrome. La campagne en mer n'a permis de déterminer qu'un seul des paramètres caractéristiques de l'émulsion : la teneur en eau. Celle-ci présente, pour l'huile de soja, une valeur moyenne de 19 % sur le palier, comparable aux résultats obtenus aux autres échelles, en restant toutefois inférieure de 25 % à la valeur de laboratoire. L'huile de ricin ne semble pas totalement émulsionnée en mer, au bout de 70 minutes.

Les trois outils expérimentaux permettent donc d'obtenir des résultats tout à fait comparables pour l'émulsification des huiles végétales. Les caractéristiques de l'émulsion en mer sont susceptibles de se rapprocher ou de s'éloigner de celles du laboratoire en fonction des conditions de vent et de courant sur la zone polluée. **On peut donc utiliser le montage en ampoules rotatives du laboratoire, selon le protocole mis au point pour cette étude, pour simuler l'émulsification de polluants flottants tels que les huiles végétales.** Ceci permet, en cas d'accident par exemple, d'obtenir rapidement et à faible coût des information sur l'émulsification du polluant déversé, afin de choisir une technique de lutte adaptée. Le polludrome semble former des émulsions plus rapidement qu'en mer. Toutefois, les conditions de l'expérimentation en mer étaient relativement calmes. Il est probable qu'**une mer plus forte, comme c'est le cas dans une partie des accidents, notamment certains naufrages, formerait des émulsions à une vitesse comparable à celle obtenue en polludrome. Cet outil est donc utilisable pour suivre, à plus long terme qu'en laboratoire -puisqu'on peut laisser tourner le polludrome pendant plusieurs jours tout en effectuant régulièrement des prélèvements- l'évolution d'un produit flottant déversé en mer. L'ampleur de l'agitation de la surface de l'eau du polludrome est réglable afin de simuler les conditions présentes sur le lieu du sinistre.**

IV. 1.2.4.2 Le cas de l'huile de pin

L'huile de pin est une huile végétale particulière qui n'est pas composée majoritairement de triglycérides d'acides gras mais d'alcools terpéniques. L'étude de son émulsification confirme que son comportement se rapproche plus de celui des produits chimiques testés (qui ne forment pas d'émulsion lorsqu'ils sont agités en présence d'eau) et des

hydrocarbures légers que de celui des autres huiles végétales. Ce comportement particulier peut résulter de plusieurs causes.

D'une part, lorsque l'huile de pin est agitée en présence d'eau, une odeur caractéristique des alcools terpéniques se dégage. Une partie de l'huile s'évapore donc rapidement, comme la partie aromatique des hydrocarbures légers et contrairement aux autres huiles végétales, composées uniquement de fractions lourdes. On retrouve donc, vis-à-vis de l'émulsification, un comportement analogue à celui des pétroles légers qui forment des émulsions instables en incorporant très peu d'eau, comme les pétroles South Pass 60, Ship Shoal 239 ou encore Eugene Island 32 (Fingas *et al.*, 1995).

D'autre part, l'étude de Fingas *et al.* (1995) révèle que, si une faible viscosité n'est pas un facteur empêchant la formation d'émulsions, en revanche, tous les produits ayant formé une émulsion instable présentent au départ une très faible viscosité. La similitude de comportement entre l'huile de pin et les produits chimiques testés, qui présentent tous une viscosité inférieure à 10 cSt, vient appuyer l'observation de Fingas *et al.* et peut permettre d'envisager que le produit de départ doit présenter une viscosité minimale pour pouvoir s'émulsionner, sauf s'il contient naturellement les cotensio-actifs nécessaires à son émulsification.

IV. 1.2.4.3 Comparaison de l'émulsification des huiles de soja et de ricin

L'huile de soja présente une viscosité 15 fois plus faible que celle de l'huile de ricin : (78 ± 3 cSt pour l'huile de soja contre 1160 ± 12 cSt pour l'huile de ricin, à 15 °C et 150 s^{-1}). Cet écart significatif permet de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur l'émulsification de ces huiles, à travers la comparaison des caractéristiques des émulsions : leur viscosité et leur teneur en eau.

En premier lieu, les expérimentations, réalisées aux différentes échelles, ont permis de constater que si la viscosité de l'émulsion d'huile de ricin est plus forte que celle de l'émulsion d'huile de soja, ce qui est normal étant données les valeurs des viscosités des huiles de départ, en revanche, les rapports viscosité de l'émulsion / viscosité de l'huile ne sont pas significativement différents : entre 1,6 et 2,8 pour l'huile de soja, contre 1,2 pour l'huile de ricin. **La viscosité des émulsions d'huiles végétales semble donc proportionnelle à la viscosité de l'huile de départ, mais en restant du même ordre de grandeur.** Cette information est capitale au niveau opérationnel pour le choix des pompes de récupération.

Cette variation n'est pas comparable à celle observée par Fingas *et al.* (1995) sur certains pétroles. En effet , la viscosité d'une émulsion peut être multipliée jusqu'à 10 000 par rapport au pétrole initial. Cependant, Fingas *et al.* effectuent leurs mesures à un gradient de cisaillement de 1 s^{-1}, et non 150 s^{-1} comme dans cette étude. Les mesures se situent alors au niveau d'un pic et non d'un palier. La comparaison entre les deux études est, pour cette raison, sujette à caution.

On peut tout de même estimer que les émulsions d'huiles de soja et de ricin appartiennent à la catégorie des émulsions méso-stables définie par Fingas *et al.* (1995 et 1997). En effet, l'élasticité de ces émulsions est faible, leur viscosité est multipliée par 40 à 200 au taux de cisaillement de 1 s^{-1} et elles se décomposent en majorité en trois phases. Ces critères correspondent aux observations faites sur les émulsions d'huiles de soja et de ricin, à l'incertitude due à la différence dans le protocole de mesure près.

En second lieu, les mesures des teneurs en eau montrent que ces deux huiles ont incorporé les mêmes proportions d'eau dans les émulsions qu'elles ont formées avec l'eau de mer. **La teneur en eau ne semble donc pas dépendante de la viscosité de l'huile de départ.** On peut alors penser que les huiles végétales classiques déversées accidentellement en mer incorporent environ 25 % d'eau dans les émulsions qu'elles forment avec l'eau de mer. D'autre part, la quantité d'eau incorporée est faible, par rapport à celle contenue dans les émulsions de pétroles, comprise entre 50 % et 90 % dans la majorité des cas (Fingas *et al.*, 1995). Cette eau incorporée (1/3 du volume d'huile de départ) ne sera donc pas trop pénalisante lors de la récupération d'une émulsion d'huile par pompage, contrairement à la récupération des émulsions de pétroles. En effet, les phases de pompage sont suivies de temps d'attente destinés à laisser une partie de l'eau contenue dans l'émulsion décanter avant d'être relarguée en mer. Cette procédure permet de débarquer des cuves pleines de pétrole et non à moitié ou aux trois-quarts remplies d'eau.

IV. 1.3 Influence de la salinité sur l'émulsification des huiles

IV. 1.3.1 Résultats des expérimentations menées en laboratoire avec des eaux de mer de différentes salinités

Les expérimentations de laboratoire ont permis de former des émulsions d'huile de soja avec des eaux de mer artificielles de différentes salinités et de l'eau de rivière artificielle. Les valeurs de viscosités mesurées sur les émulsions sont présentées, en fonction de la teneur en sels dissous, sur la figure 23 tandis que l'évolution de la teneur en eau en fonction de la quantité de sels dissous est décrite sur la figure 24.

L'expression des résultats en fonction de la teneur en sels dissous plutôt qu'en fonction de la salinité permet de comparer les valeurs obtenues en eau de mer à celles obtenues en eau douce, qui contient aussi des sels dissous, de nature toutefois différente.

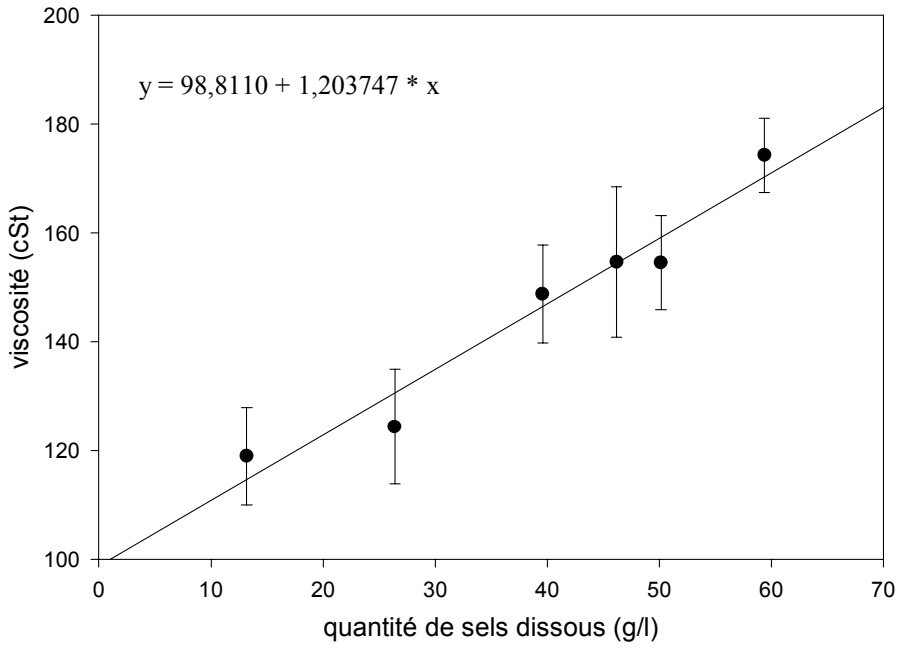


figure 23 : expérimentation en laboratoire : viscosité moyenne et écart-type de l'émulsion d'huile de soja, à 15 °C, en fonction de la quantité de sels dissous

Comme le représente la figure 23, la viscosité de l'émulsion d'huile de soja (ν_e) et la quantité de sels dissous (Q), pour de l'eau à 15 °C, sont corrélées à 95 % selon l'équation suivante :

$$\nu_e \approx 98{,}81 + 1{,}20 \,.\, Q,$$

pour une eau de mer de salinité comprise entre 10 et 45 (la correspondance entre la salinité et la quantité de sels dissous est présentée dans le tableau 17).

type d'eau	Quantité de sels dissous (g/l)
eau douce synthétique TH 10	0,53
eau de mer synthétique : salinité 10	13,5
eau de mer synthétique : salinité 45	61

tableau 17 : quantité de sels dissous en fonction du type d'eau

Par contre, les six essais menés avec de l'eau de rivière synthétique "TH 10", n'ont pas donné de résultats correspondant à cette corrélation. En effet, la viscosité de l'émulsion d'huile de soja avec de l'eau TH 10 à 15 °C est comprise entre 125 et 230 cSt, alors que le modèle ci-dessus donne 99 cSt.

La teneur en eau des émulsions semble aussi croître avec la salinité (Cf. figure 24). Mais cette augmentation est faible et n'est pas validée par l'étude statistique qui ne détecte pas de différence significative entre les salinités.

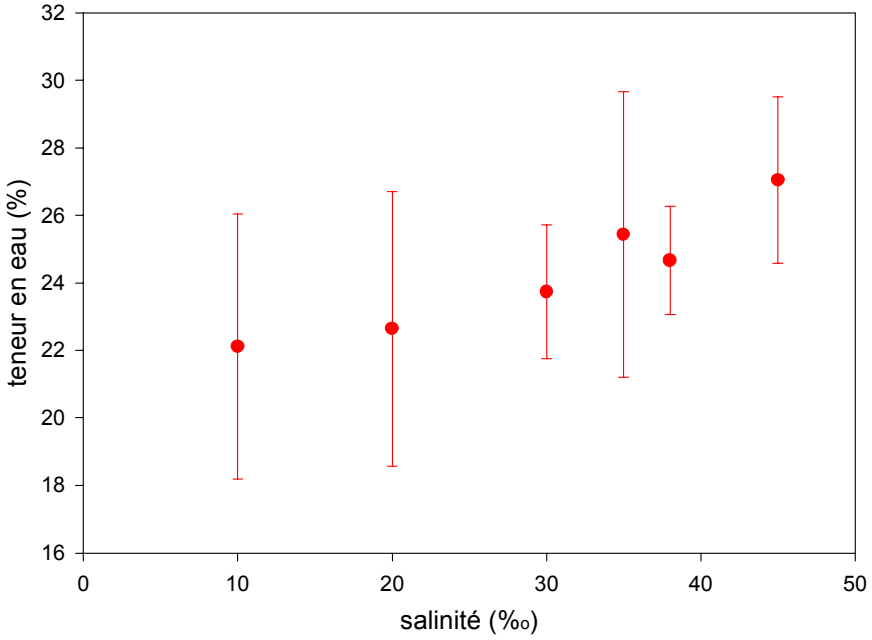


figure 24 : expérimentation en laboratoire : teneur en eau moyenne et écart-type de l'émulsion d'huile de soja à 15 °C en fonction de la salinité de l'eau de mer

La teneur en eau de l'émulsion d'huile dans l'eau douce est 30,7 % en moyenne. Cette valeur est supérieure à celle observée avec l'eau de mer.

IV. 1.3.2 Le cas de l'eau distillée

Alors que la mise en contact, en ampoules rotatives, d'huile de soja avec de l'eau de mer, provoque la formation d'une émulsion méso-stable en surface et laisse la phase aqueuse limpide, l'absence de sels dans l'eau distillée a radicalement modifié l'émulsification de l'huile. En effet, les essais en laboratoire ont montré la formation d'une phase émulsionnée ou

dispersée qui se sépare, immédiatement après l'agitation, en deux à trois phases, comme le montre la photo 9 : une phase huileuse, une phase aqueuse très trouble et éventuellement une phase très fine résultant de l'émulsion très instable formée pendant la rotation.

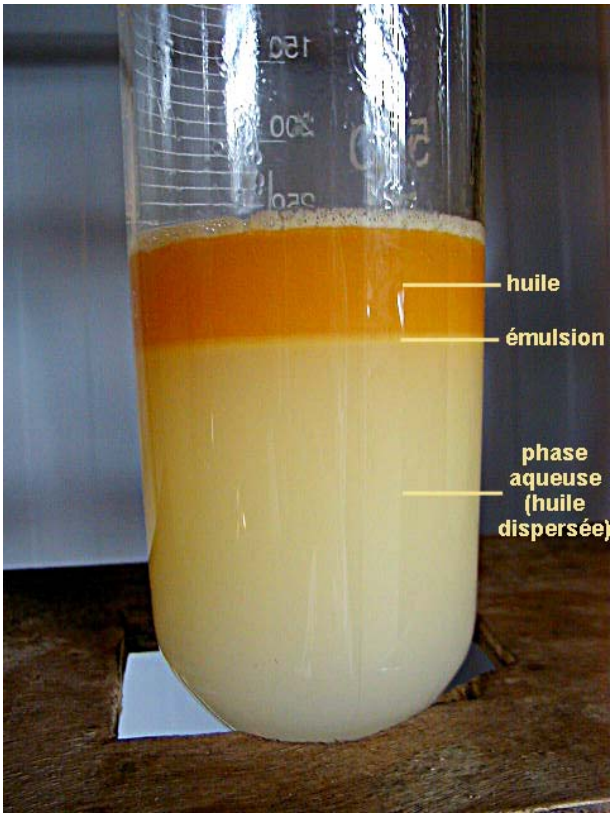


photo 9 : dispersion d'huile de soja dans de l'eau distillée

IV. 1.3.3 Résultats des essais menés en polludrome

Les résultats des essais menés en polludrome avec de l'huile de soja déversée dans de l'eau de mer de la rade (salinité 33, température 11 °C) puis dans de l'eau douce à la même température, sont présentés dans le tableau suivant.

	viscosité de l'émulsion à 11 °C et 150 s^{-1} (cSt)			teneur en eau de l'émulsion (%)		
	t_1 30 min après le déversement	t_2 2h30 après le déversement	t_3 24 h après le déversement	t_1 30 min après le déversement	t_2 2h30 après le déversement	t_3 24 h après le déversement
eau de mer	127 ± 4	175 ± 6	224 ± 9	17	34	38
eau douce	131 ± 4	137 ± 5	140 ± 5	23	24	33

tableau 18 : résultats des essais en polludrome concernant l'émulsification de l'huile de soja

Les valeurs de teneur en eau proviennent d'une seule mesure car le volume d'émulsion nécessaire à l'analyse est trop important pour permettre le prélèvement de plusieurs échantillons.

L'évolution de la viscosité de l'émulsion d'huile de soja avec l'eau de mer et l'eau douce en fonction du temps d'exposition est représentée sur la figure 25. La figure 26 permet de comparer l'évolution des teneurs en eau de ces mêmes émulsions.

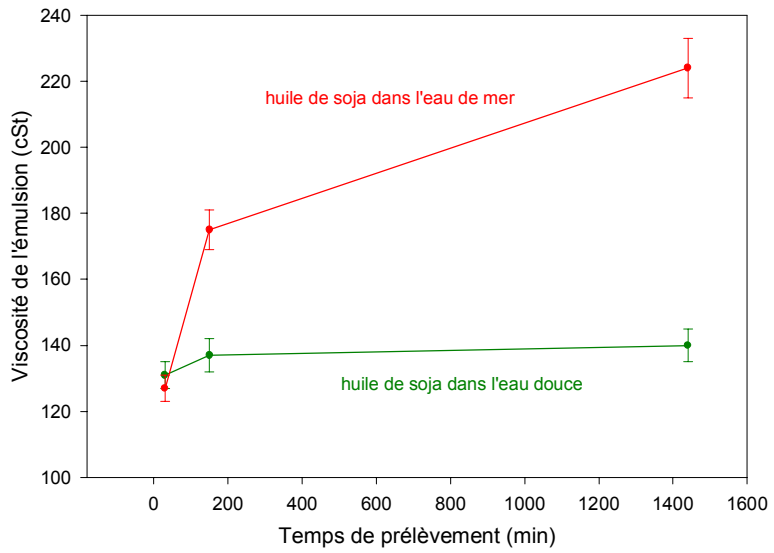


figure 25 : expérimentation en polludrome : comparaison de la viscosité de l'émulsion d'huile de soja dans l'eau de mer et dans l'eau douce, en fonction du temps d'exposition

La viscosité de l'émulsion d'huile de soja avec l'eau de mer augmente avec le temps d'agitation. La viscosité de l'émulsion obtenue en laboratoire après 40 minutes de rotation (environ 150 cSt) correspond à un temps d'agitation plus long (environ 90 minutes) en polludrome. On peut noter que les incertitudes sur les mesures sont ici de l'ordre de 4 %, ce qui est satisfaisant. D'autre part, les viscosités des émulsions d'huile et d'eau douce restent du même ordre de grandeur en laboratoire et en polludrome. Les incertitudes importantes constatées sur les mesures de laboratoire ne permettent cependant pas de pousser plus avant la comparaison. Enfin, on note pour ce type d'émulsion une faible augmentation des valeurs de viscosité avec le temps d'agitation.

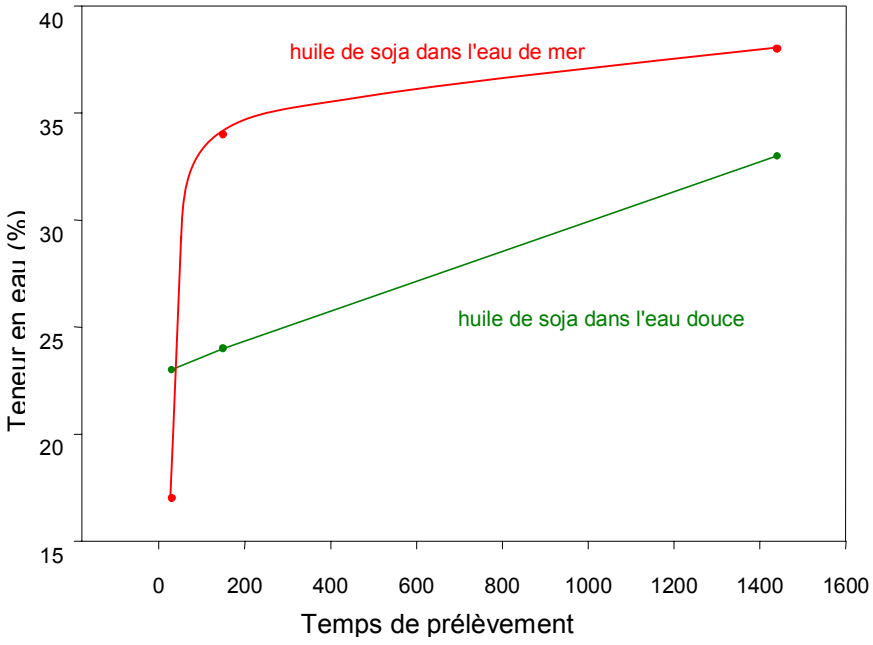


figure 26 : expérimentation en polludrome : comparaison des teneurs en eau des émulsions d'huile de soja dans l'eau de mer et dans l'eau douce

La teneur en eau dans les échantillons d'émulsions augmente avec le temps d'exposition. On obtient en polludrome des valeurs de teneur en eau comparables à celles obtenues en laboratoire. On constate une différence entre les valeurs des teneurs en eau des émulsions d'eau de mer et celles d'eau douce ainsi qu'entre leurs profils, mais ces différences restent peu significatives, d'autant plus qu'une seule détermination a pu être effectuée par échantillon.

IV. 1.3.4 Exploitation des résultats concernant l'influence de la salinité sur l'émulsification de l'huile de soja

En premier lieu, tout comme l'étude précédente l'a montré, les résultats de laboratoire et de polludrome sont cohérents. La gamme des viscosités et des teneurs en eau des émulsions obtenues en polludrome avec de l'eau de mer de salinité 33 et de l'eau douce sont proches des résultats de laboratoire. Cependant, en polludrome, le temps d'exposition permet de parfaire les émulsions, la viscosité et la teneur en eau doublant au bout de 24 heures, par rapport aux mesures faites 30 minutes après le déversement d'huile de soja dans l'eau de mer. Cette évolution est moins prononcée avec l'eau douce puisque la viscosité augmente seulement de 7 % en 24 heures. **Les émulsions d'huile avec de l'eau douce semblent donc se former plus lentement qu'avec de l'eau de mer.**

D'autre part, **les résultats de laboratoire ont montré une corrélation à 95 %** entre la viscosité des émulsions d'huile formées avec de l'eau de mer synthétique de salinité comprise entre 10 et 45 (soit une quantité de sels dissous comprise entre 13,2 g/l et 61 g/l) et la quantité de sels dissous. La viscosité augmente de 115 cSt à 170 cSt environ quand la salinité passe de 10 à 45. Si, d'un point de vue statistique, cette évolution est très nette, elle n'est en revanche

pas significative du point de vue opérationnel. En effet, sur toutes les mer du globe - toutes choses étant comparables par ailleurs - la viscosité des émulsions restera du même ordre de grandeur, étant uniquement susceptible de doubler, d'une extrémité à l'autre de la gamme des salinités.

La même constatation peut être faite pour la teneur en eau, puisque celle-ci ne présente pas d'évolution significative avec la salinité de l'eau et reste comprise entre 22 % et 28 % environ. **L'évolution du produit et les techniques de lutte anti-pollution à mettre en œuvre ne devront donc pas être modifiées en fonction de la salinité de la zone géographique concernée.**

Par contre, le comportement de l'huile de soja dans l'eau de mer et dans l'eau douce est différent. En effet, la viscosité de l'émulsion avec l'eau douce est plus importante que celle prévue par la corrélation obtenue avec les eaux de mer. **On ne peut pas étendre les résultats obtenus en mer aux eaux fluviales et lacustres. Toutefois, les viscosités et teneurs en eau présentant les mêmes ordres de grandeur, les opérations de récupération en eau douce devraient pouvoir être conduites de façon similaire à celles en eau de mer**. L'inadéquation de la corrélation obtenue avec de l'eau de mer aux émulsions fabriquées avec de l'eau douce pourrait résulter de la différence de composition entre ces deux types d'eaux. En effet, les ions carbonates et calcium prédominent dans l'eau des fleuves, alors que ce sont les ions chlorure et sodium qui sont largement majoritaires dans l'eau de mer. Mais cette différence proviendrait plus vraisemblablement du fait que la formation des émulsions est favorisée par une salinité inférieure à 10, tandis qu'un excès de sels réduit son domaine d'existence (Poré, 1993).

Ces observations sont complétées par l'étude de la mise en contact d'huile de soja et d'eau distillée, sous agitation. La photo 9 a montré que l'émulsion formée est très instable.

Dans ce cas, où la teneur en sels dissous est nulle, la viscosité de l'émulsion, qui n'a pas été mesurée du fait de son instabilité, est certainement proche de celle de l'huile de départ (78 cSt), donc en inadéquation avec la valeur donnée par le modèle obtenu avec l'eau de mer (99 cSt).

De plus, non seulement la mise en contact d'huile de soja et d'eau distillée sous forte agitation n'a pas entraîné la formation d'émulsion, mais elle a aussi permis la dispersion d'une partie de l'huile dans la phase aqueuse (Cf. photo 9). Or les essais impliquant de l'huile de soja et de l'eau de mer, dans les mêmes conditions, ont toujours conduit à la formation de deux phases : la phase émulsionnée et la phase aqueuse, limpide. Ici, la présence d'huile dans la phase aqueuse est évidente à l'œil nu et stable, puisque plusieurs heures après l'arrêt de la rotation, on pouvait encore observer le même schéma. Cette absence d'émulsification de l'huile avec de l'eau pure traduit l'importance des sels dissous dans la formation des émulsions en mer ou en eau douce. Ils servent de cotensio-actifs, nécessaires à l'émulsification.

L'ensemble de ces essais met donc en évidence trois types de comportements de l'huile déversée dans l'eau :

- **La dispersion de l'huile dans l'eau distillée**, qui reste un cas inexistant dans la nature, mais qui permet de montrer le rôle joué par les sels dissous dans la formation des émulsions,
- **La formation d'émulsions de viscosités plutôt élevées avec de l'eau douce** (teneur en sels dissous inférieure à 10°g/l) ; mais cette formation est plus lente qu'en eau de mer,
- **La formation d'émulsions de viscosités comprises entre 115 cSt et 170 cSt et de teneurs en eau comprises entre 22 % et 28 % avec des eaux de mer de**

salinités allant de 10 à 45, la viscosité étant corrélée linéairement à 95 % avec la teneur en sels dissous.

IV. 1.4 Influence de la température sur l'émulsification de l'huile

IV. 1.4.1 Résultats de laboratoire

L'huile de soja a été mise en contact avec de l'eau de mer de salinité 35, à différentes températures, dans la pièce climatisée.

Une variation de température entraîne une modification de la viscosité de tout fluide. Ainsi, lorsque la température augmente, la viscosité des huiles diminue. Par conséquent, on ne va pas exprimer la viscosité de l'émulsion directement en fonction de la température, car cela fournirait un résultat déjà bien connu. Par contre, la corrélation entre la viscosité de l'émulsion, mesurée à la température de l'expérimentation et la viscosité de l'huile, mesurée à cette même température, indique si la température a ou non un effet sur le phénomène d'émulsification.

Ainsi, dans le cas de l'huile de soja brute, la température présente une influence significative sur la viscosité de l'émulsion (ν_e) (Cf. figure 27). Celle-ci est corrélée linéairement à 85 % avec la viscosité de l'huile (ν_h), selon l'équation suivante :

$$\nu_e = - 55,15 + 2,85 \, . \, \nu_h.$$

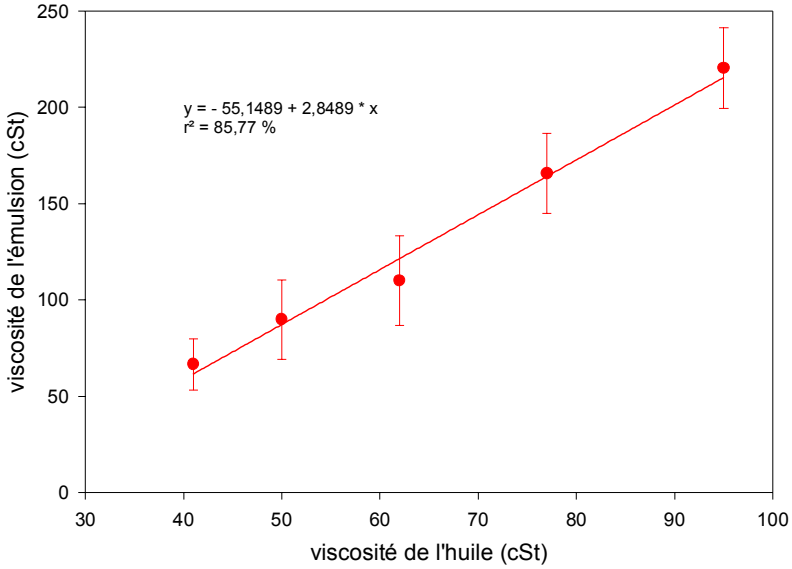


figure 27 : viscosité moyenne de l'émulsion et écart-type en fonction de la viscosité de l'huile, à cinq températures

En revanche, l'étude statistique appliquée aux valeurs de teneur en eau des émulsions fabriquées aux différentes températures de l'expérience ne révèle pas de différence significative entre les températures. Ce résultat est illustré sur la figure 28.

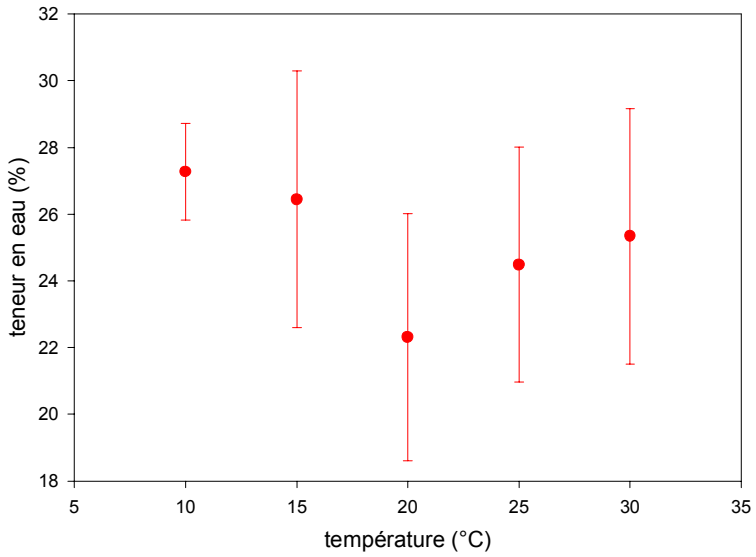


figure 28 : teneur en eau moyenne et écart-type des émulsions en fonction de la température de l'essai

Seule la moyenne des teneurs en eau à 20 °C est différente des autres moyennes. Cet écart peut provenir d'une erreur expérimentale, les prélèvements pouvant entraîner des gouttelettes d'eau adhérant aux parois de l'ampoule.

IV. 1.4.1.4 **Exploitation des résultats concernant l'étude de l'influence de la** température sur l'émulsification de l'huile de soja

La viscosité de l'émulsion d'huile de soja avec l'eau de mer artificielle de salinité 35 augmente lorsque la viscosité de l'huile de départ augmente, donc lorsque la température diminue. Dans la gamme de température observée, qui englobe une grande partie des températures des eaux de mer de surface du globe, la viscosité de l'émulsion est de 1,5 fois, pour les eaux chaudes, à 2,3 fois, pour les eaux les plus froides, supérieure à la viscosité de l'huile de départ. La viscosité de l'émulsion est ainsi multipliée par environ 3,5 entre 30 °C et 10 °C. **La corrélation linéaire à 85 % entre la viscosité de l'émulsion et la viscosité de l'huile de départ traduit bien l'influence de la température sur la viscosité des émulsions.** Cependant, cette viscosité reste comprise entre 60 cSt et 220 cSt : elle est, pour une huile donnée, du même ordre de grandeur sur toute la surface du globe. **La valeur de la température dans la zone concernée par la pollution ne présentera pas d'influence sur le choix des techniques de lutte.**

Les valeurs de teneur en eau, quant à elles, restent comprises dans une plage très étroite (entre 19 et 31 %) si bien que l'impact opérationnel de la température est de toutes façons négligeable.

IV. 1.5 Devenir des émulsions

Le paragraphe II.2.5. concernant la stabilité des émulsions a révélé que celles-ci se fragmentent après un temps de repos variable en deux ou trois phases, selon qu'elles sont stables, mésostables ou instables (Fingas *et al*., 1995 et 1997).

Comme le montre la photo 10, les émulsions d'huile de soja se cassent en trois phases. En effet, deux mois après la formation de l'émulsion, une fine couche d'émulsion persiste à l'interface entre l'huile et l'eau qui se sont séparées**. Cette observation confirme donc l'appartenance des émulsions d'huile de soja à la catégorie des émulsions mésostables**, comme le montrent leurs caractéristiques physico-chimiques.

photo 10 : séparation d'une émulsion en trois phases après 2 mois de repos

L'émulsion d'huile de pin, elle, se casse dans les minutes qui suivant sa formation, en deux phases (huileuse et aqueuse). Ce produit conduit à des émulsions instables.

On peut penser que les huiles végétales déversées accidentellement dans l'eau de mer, et qui présentent des caractéristiques physico-chimiques proches de celles de l'huile de soja –ce qui est le cas de la majorité de huiles courantes- sont susceptibles de persister dans l'environnement plusieurs semaines après leur formation. Bien entendu, les phénomènes de dégradation bactérienne et de dispersion sous l'influence d'une forte agitation, ne sont pas considérés dans cas études de laboratoire. **Ce suivi de la stabilité des émulsions d'huile de soja montre qu'on ne peut pas négliger leur persistance dans l'environnement.** Cette observation rejoint celles faites sur la stabilité des pétroles de catégorie III (ITOPF, 1987), qui présentent des caractéristiques physiques proches de celles de l'huile de soja.

IV. 1.6 Conclusion sur l'étude de l'émulsification

Les expérimentations de laboratoire ont montré que la viscosité des émulsions d'huiles n'est pas suffisamment différente de la viscosité de l'huile de départ pour affecter les techniques de récupération. Par conséquent, d'un point de vue opérationnel, la formation d'une émulsion entre l'huile végétale et l'eau de mer ne jouera pas un grand rôle dans la stratégie adoptée pour la récupération et ne sera pas un élément déterminant pour diminuer les délais de récupération.

L'étude de l'émulsification des huiles végétales et produits chimiques à différentes températures et salinités a tout d'abord permis de valider le protocole d'essais mis au point au laboratoire. Cette technique apporte des résultats sur l'émulsification comparables à ceux obtenus en polludrome et en mer. En cas d'accident, des essais pourront donc être rapidement menés en laboratoire afin d'évaluer le comportement du polluant dans l'eau.

En second lieu, les observations ont montré que les produits chimiques flottants testés ne s'émulsionnent pas et que l'huile de pin s'émulsionne peu. Ces produits devraient par conséquent, en cas de déversement accidentel, rester en nappe homogène en surface. Les opérations de récupération en seront facilitées.

De plus, les expérimentations conduites avec des eaux de mer de différentes salinités et températures ont montré l'influence de ces paramètres sur la viscosité des émulsions. Cependant, cette influence reste négligeable d'un point de vue opérationnel. Le choix d'une technique de lutte anti-pollution ne dépendra donc pas des caractéristiques de l'eau concernée.

Cette conclusion simplifiera d'éventuelles interventions dans des pays éloignés et mal préparés à la lutte contre les pollutions maritimes accidentelles puisque les schémas élaborés en Europe y seront applicables.

Enfin, la persistance, 2 mois après sa formation, d'une partie d'une émulsion d'huile de soja fabriquée en laboratoire rappelle qu'à l'instar des pétroles appartenant à la catégorie III, la persistance des émulsions d'huiles végétales dans l'environnement ne doit pas être négligée. Il sera donc nécessaire, après un accident, de mettre en œuvre les moyens permettant la récupération de l'huile déversée.

IV. 2 Résultats de l'étude sur la dispersion

IV. 2.1 Remarque préliminaire sur les essais de laboratoire

Lors des expérimentations en laboratoire, des prélèvements ont été effectués 30 s et 5 min après l'arrêt de la rotation des ampoules. Cependant, les résultats des analyses effectuées sur les premiers prélèvements présentent des écarts-types trop importants pour être exploitables. En effet, si peu de temps après l'arrêt de la rotation, une partie du produit, dispersée de façon instable, est en train de remonter à la surface. Par conséquent, quelques secondes d'écart entre deux prélèvements peuvent faire varier la quantité de produit dispersé de façon importante.

C'est pourquoi tous les résultats présentés ci-dessous proviennent des prélèvements, plus fiables, effectués 5 min après l'arrêt de la rotation.

IV. 2.2 Relation entre les différentes échelles

IV. 2.2.1 Résultats de la dispersion des produits flottants aux différentes échelles expérimentales

Les moyennes arithmétiques des résultats sur la dispersion des huiles obtenus en laboratoire, en polludrome et en mer, sont présentées dans le tableau suivant afin d'en déduire une relation entre les différentes échelles expérimentales. Il s'agit, pour le laboratoire, de la moyenne entre les six réplicats réalisés avec de l'eau de mer à 15 °C et de salinité 35 ; pour le polludrome, de la moyenne des résultats des trois prélèvements effectués 30 minutes, 4 heures

30 minutes et 24 heures après le début de l'expérimentation ; pour les essais en mer, de la moyenne des prélèvements effectués dans chaque nappe, à une même profondeur.

Les valeurs obtenues en laboratoire correspondent à la quantité d'huile dispersée dans un échantillon de phase aqueuse 5 minutes après l'arrêt de la rotation des ampoules. En polludrome, les échantillons sont siphonnés au cours de l'essai, l'eau du canal étant agitée, à mi-hauteur de la colonne d'eau. Les prélèvement en mer on été effectués par pompage sous la nappe, à trois profondeurs (1 m, 2 m et 4 m).

Les conditions de température et de salinité sont comparables au cours de ces trois types d'essais puisque la température va de 11 °C en mer et en polludrome à 15 °C au laboratoire et la salinité est de 33 en mer et dans le polludrome et de 35 au laboratoire. L'agitation, responsable de la dispersion des produits, est en revanche spécifique dans chaque situation.

	Au laboratoire	Dans le polludrome	En mer à 1 m de profondeur	En mer à 2 et 4 m de profondeur
Dispersion moyenne de l'huile de soja (mg/l)	1005 ± 72	828 ± 81	200 ± 95	0 (sous le seuil de détection)
Dispersion moyenne de l'huile de pin (mg/l)	131 ± 13	42 ± 7	-	-
Dispersion moyenne de l'huile de ricin (mg/l)	38 ± 10	-	40 ± 20	0 (sous le seuil de détection)

tableau 19 : dispersion des huiles végétales en laboratoire, polludrome et mer

Le tableau 19 révèle en premier lieu que les incertitudes sur les mesures rendent certains résultats peu exploitables. Ainsi, la dispersion moyenne de l'huile de ricin est assortie d'un intervalle d'incertitude approchant 30 % de sa valeur au laboratoire et égal à 50 % de sa valeur en mer, à 1 m de profondeur. La dispersion moyenne d'huile de soja en mer est également assortie d'une incertitude de près de 50 %. On ne pourra donc considérer, pour les essais en mer, que l'ordre de grandeur de la dispersion.

Par conséquent, ces résultats permettent de constater que les ordres de grandeurs de la dispersion des huiles végétales sont respectés par les trois échelles expérimentales.

De plus, les valeurs de la dispersion de l'huile de soja sont très proches en laboratoire et en polludrome puisqu'elles sont séparées d'environ 20 %. Par contre, les résultats concernant l'huile de pin sont moins satisfaisants, avec un écart-type sur les valeurs obtenues en polludrome supérieur à 10 % et la dispersion en polludrome égale à seulement un quart de celle en laboratoire.

On constate d'ailleurs que le laboratoire donne les valeurs de dispersion les plus importantes.

IV. 2.2.2 Conclusions sur le lien entre les différentes échelles expérimentales

Ces résultats confirment en premier lieu la difficulté de réaliser des campagnes en mer. Dans le cas de Palmor, le peu de temps disponible pour effectuer les prélèvements, du fait à la fois de l'organisation de l'expérimentation et de la dégradation des conditions

météorologiques, n'a pas permis de récolter suffisamment d'échantillons pour diminuer les intervalles d'incertitudes.

Toutefois, les ordres de grandeur des résultats correspondent aux valeurs obtenues en polludrome et en mer. **On semble donc en mesure d'approcher une situation réelle par des expérimentations aux échelles intermédiaires représentées par le polludrome et le montage des ampoules rotatives.**

De plus, la correspondance entre les résultats obtenus en polludrome et en laboratoire, pour l'huile de soja, montre que le montage des ampoules rotatives, utilisé avec le protocole établi pour cette série d'expérimentations, simule convenablement la dispersion observée en milieu marin, dans les conditions de la campagne Palmor. **Ce montage et ce protocole seront donc utilisables pour obtenir rapidement des informations sur la dispersion d'un produit flottant en cas d'accident, dans le but de choisir la meilleure stratégie de lutte contre la pollution.**

IV. 2.3 Influence de la solubilité

IV. 2.3.1 Résultats de laboratoire

La dispersion des produits flottants a été réalisée en laboratoire, sur 7 produits, à 15 °C, avec de l'eau de mer de salinité 35. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure suivante, où la dispersion est exprimée en fonction de la solubilité des produits dans l'eau distillée. La droite en pointillés représente une dispersion égale à la solubilité. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type calculé pour l'ensemble des six réplicats effectués pour chaque produit à la température et la salinité de l'expérience.

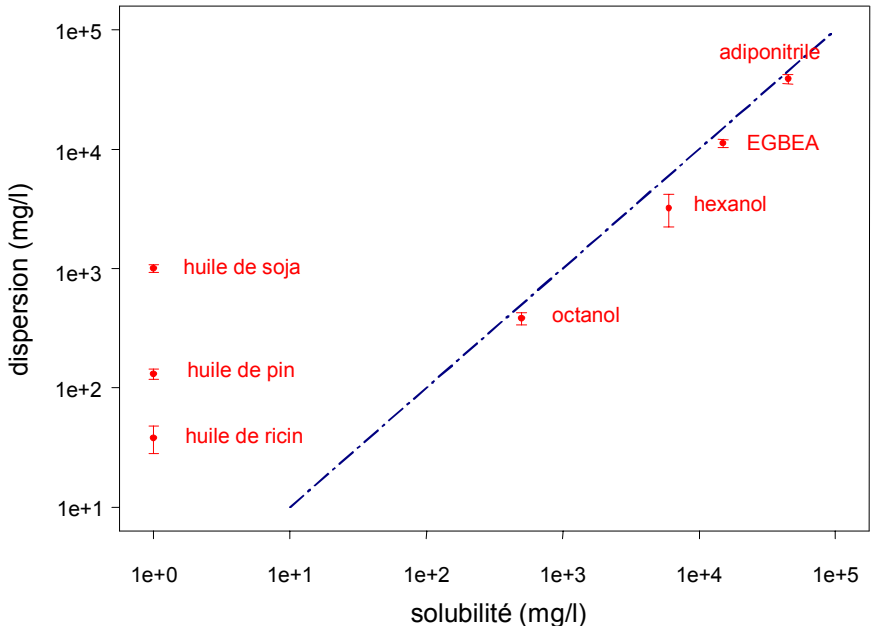


figure 29 : dispersion en laboratoire des produits flottants en fonction de leur solubilité

Les points indiquant la dispersion de l'octanol, de l'hexanol, de l'EGBEA et de l'adiponitrile en fonction de leur solubilité étant situés à proximité de la bissectrice, les produits chimiques présentent une dispersion proche de leur solubilité.

En revanche, les trois huiles végétales testées, dont la solubilité dans l'eau douce est négligeable, se retrouvent en quantités significatives dans la phase aqueuse des ampoules. Un ordre de grandeur sépare la dispersion de l'huile de ricin de celle de l'huile de soja.

IV. 2.3.2 Exploitation des résultats concernant l'influence de la solubilité sur le phénomène de dispersion dans l'eau de mer

Le fait que la dispersion des produits chimiques dans l'eau de mer corresponde à leur solubilité dans l'eau distillée pourrait indiquer que ces produits se trouvent dans la phase aqueuse sous forme dissoute et non dispersée. Des observations au microscope ou en diffraction laser auraient pu permettre de confirmer cette hypothèse.

En tous cas, l'agitation du milieu ne favorise pas la dispersion de ces produits chimiques dans la phase aqueuse au-delà des limites communément atteintes dans l'eau douce. **On peut donc se baser, en cas d'accident, sur les données de solubilité disponibles dans les fiches descriptives ou de sécurité des produits concernés pour évaluer l'ampleur de l'atteinte au milieu marin.**

Le cas des huiles végétales diffère de celui des produits chimiques étudiés. En effet, leur solubilité négligeable pouvait laisser penser qu'on ne trouverait pas de trace d'huile dans la phase aqueuse. Cependant, comme c'est le cas pour les pétroles (National Research Council, 1985), l'agitation de l'eau a provoqué le passage d'une partie de la nappe dans l'eau de mer.

La quantité dispersée ne semble pas dépendre de la viscosité de l'huile, puisque la quantité d'huile de pin (qui présente la plus faible viscosité) retrouvée dans la phase aqueuse se situe entre celles d'huile de soja et d'huile de ricin.

La quantité d'huile de soja dispersée reste tout de même un ordre de grandeur en-dessous de la limite de solubilité qui sépare les produits "flottants" des produits "qui flottent et se dispersent" (GESAMP, 2002). Que penser de cette constatation ? Que cette dispersion reste marginale et que le milieu sous-marin ne devrait par conséquent pas souffrir d'une pollution par huile végétale ? L'accident du M. V. *Kimya* a pourtant montré l'assimilation d'acides gras provenant de l'huile de tournesol déversée, par les moules situées dans les alentours du naufrage, sans que leur coquille ne présente aucune trace d'engluement (Mudge, 1995, Mudge *et al.*, 1993, Mudge *et al.*, 1995). Cette observation laisse supposer une dispersion de l'huile dans la colonne d'eau suffisamment importante pour affecter une communauté de coquillages.

Ainsi, l'observation d'accidents, alliée à ces expérimentations de laboratoire, conduit à constater la dispersion dans la colonne d'eau, en cas d'agitation de la surface de la mer, de produits flottants dont la solubilité dans l'eau pure est négligeable, et qui sont considérés comme des produits flottants purs (par opposition aux produits flottants ayant tendance à se disperser ou à s'évaporer) par la classification européenne des produits transportés par voie maritime (Marchand et Kantin, 1996). **En cas d'accident entraînant le déversement d'un produit flottant, il convient donc d'envisager, non seulement le risque présenté par la nappe qui se formera – qui conduit à l'engluement d'oiseaux et de crustacés et peut, dans certaines conditions environnementales très calmes, entraîner l'anoxie de la colonne d'eau - mais aussi celui présenté par la dispersion du polluant dans la colonne d'eau, sous l'effet de l'agitation de surface, que sa solubilité dans l'eau pure soit**

négligeable ou non. Des mesures d'intervention devraient donc être déployées avec célérité dans de telles circonstances.

De plus, il serait peut-être judicieux d'envisager la révision d'une classification basée sur des données livresques sans refléter, pour certains aspects, la réalité maritime.

IV. 2.4 Influence de la salinité

IV. 2.4.1 Résultats de l'étude en laboratoire

L'octanol est le produit de référence pour les essais en laboratoire portant sur l'influence de la salinité de l'eau de mer. Il a été mis en contact avec de l'eau de mer artificielle de salinité allant de 10 à 45 et agité pendant 40 minutes.

Les résultats de cette étude sont indiqués sur la figure ci-dessous. Les valeurs moyennes de dispersion entre les six réplicats sont représentées, assorties de l'écart-type sur les mesures, en fonction de la salinité de l'eau.

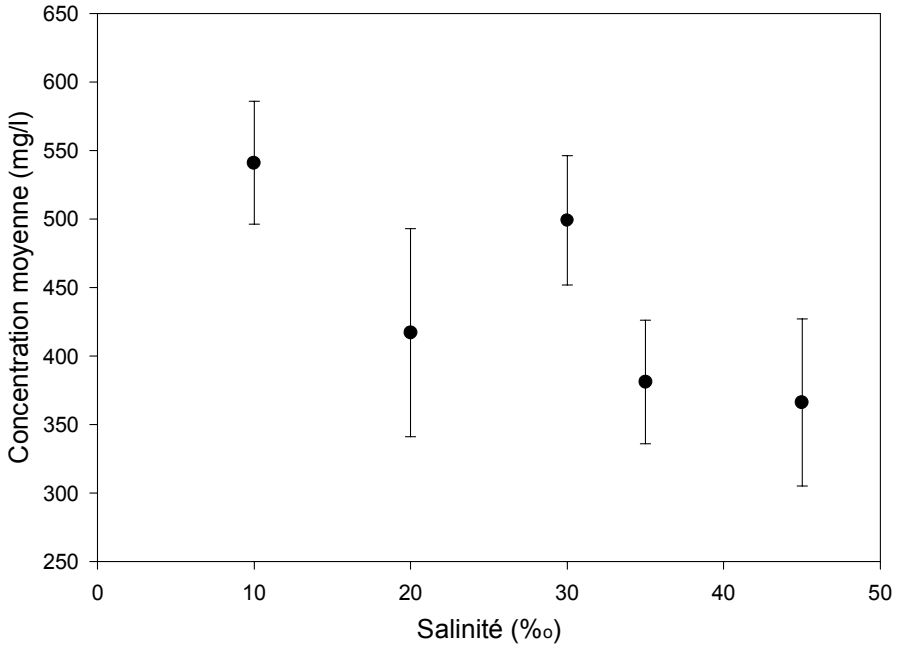


figure 30 : concentration moyenne de l'octanol dans la phase dispersée et écart-type en fonction de la salinité

La concentration moyenne dans la phase aqueuse se situe, pour les différentes salinités, entre 300 mg/l et 600 mg/l.

L'analyse statistique n'a pu déterminer aucune corrélation entre la concentration en octanol dans la phase aqueuse et la salinité de l'eau. Il faut noter que les moyennes les plus basses présentent les coefficients de variation les plus importants (compris entre 10 et 20 %).

IV. 2.4.2 Résultats de l'étude en polludrome

Deux essais ont été conduits en polludrome avec de l'huile de soja. L'un avec de l'eau douce, et l'autre avec de l'eau de mer de la rade de Brest. Ils ont chacun donné lieu à trois prélèvements, entre 30 minutes et 24 heures après le début de l'expérimentation.

Les moyennes des analyses des trois prélèvements sont données dans le tableau ci-dessous, assorties des écart-types correspondants.

	Dispersion moyenne (mg/l)
Huile de soja dans l'eau douce	828 ± 81
Huile de soja dans l'eau de mer (salinité 33)	2141 ± 176

tableau 20 : résultats de l'étude en polludrome de la dispersion d'huile de soja en eau douce et en eau de la rade

Les écart-types sur les mesures sont ici inférieurs à 10 %, malgré le faible nombre d'échantillons. On n'a pas constaté d'évolution temporelle de la dispersion.

La dispersion de l'huile de soja est environ deux fois et demie supérieure dans l'eau de mer de salinité 33 par rapport à l'eau douce.

IV. 2.4.3 Interprétation des résultats concernant l'étude de l'influence de la salinité sur le phénomène de dispersion des produits flottants

Les valeurs de la dispersion de l'octanol dans la phase aqueuse des ampoules du laboratoire, pour des salinités représentatives de l'ensemble de l'océan mondial, s'insèrent dans une gamme relativement étroite. Cet intervalle correspond d'ailleurs plus à une zone d'incertitude sur les mesures qu'à une évolution due à la variation de salinité.

On peut donc estimer que, quelle que soit la zone du globe où intervient une pollution, les conditions environnementales étant par ailleurs similaires, un polluant se dispersera dans la colonne d'eau de façon identique. La variation de la salinité selon la zone touchée n'aura donc pas de répercussion sur le plan opérationnel.

Par contre, la situation en milieu fluvial ou lacustre diffère de celle en milieu marin. Les essais en polludrome ont en effet permis de constater, grâce aux résultats portant sur l'huile de soja et présentant des écart-types inférieurs à 10 %, que la dispersion en milieu marin est deux fois et demie supérieure à celle en eau douce. En effet, la solubilisation des sels minéraux dans l'eau diminue la répulsion entre les gouttelettes d'eau et favorise ainsi la dispersion de phases organiques (Poré, 1993). **Ainsi, une pollution par un produit flottant dans de l'eau douce aura des répercussions moins importantes sur la colonne d'eau qu'une pollution en milieu marin. Ce phénomène sera d'ailleurs accentué dans de nombreux cas par la faible agitation du milieu (en particulier dans les lacs).**

IV. 2.5 Influence de la température

IV. 2.5.1 Résultats de l'étude en laboratoire

Les résultats de l'étude de la dispersion de l'huile de soja dans des eaux de mer de températures différentes sont représentés sur la figure ci-dessous. Les valeurs moyennes de dispersion entre les six réplicats sont indiquées, assorties de l'écart-type sur les mesures.

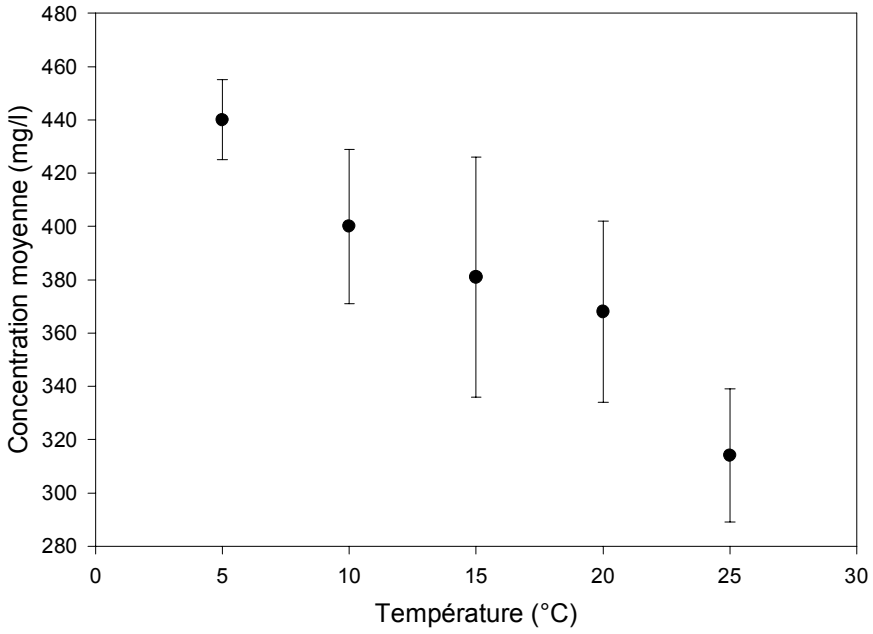


figure 31 : concentration moyenne de l'octanol dispersé et écart-type en fonction de la température

L'étude statistique n'a pu déterminer aucune corrélation entre la concentration d'octanol dans la phase aqueuse et la température de l'essai. L'importance de l'incertitude sur les mesures est à l'origine de cette indétermination. La figure 31 permet tout de même de déceler une diminution de la dispersion avec l'augmentation de la température. Cependant, la

dispersion étant comprise, pour toutes les températures des essais, entre 300 mg/l et 450 mg/l, cette évolution semble peu significative.

IV. 2.5.2 Interprétation des résultats concernant l'influence de la température sur le phénomène de dispersion des produits flottants dans l'eau de mer

La légère diminution de la teneur en octanol dans la phase aqueuse, lorsque la température augmente, est contraire à la variation de la solubilité des composés organiques dans l'eau pure (Finizio et Di Guardo, 2001). La présence dans l'eau de mer de sels qui modifient la dispersion des produits, comme l'a montré la précédente étude, peut être à l'origine de cette différence. Cependant, l'ampleur de la variation constatée pour la dispersion de l'octanol dans des eaux de mer dont la température reflète la majorité des températures observées sur le globe, reste faible (de l'ordre de 50 %).

La variation de température n'entraîne pas de variation de la dispersion suffisamment importante pour que ce paramètre ait des répercussions au niveau opérationnel.

IV. 2.6 Conclusion sur l'étude de la dispersion

L'étude, aux différentes échelles expérimentales (laboratoire, polludrome et mer) de la dispersion des huiles végétales, a montré qu'il est possible d'approcher une situation réelle par des essais en polludrome, qui permet d'observer l'évolution d'un polluant sur une période pouvant aller jusqu'à quelques jours, ou bien par des tests de laboratoire, grâce au protocole expérimental mis au point au cours de ce travail. Ces tests, rapides et faciles à mettre en œuvre

peuvent, en cas d'accident, fournir des informations sur la dispersion du polluant et aider ainsi au choix de la stratégie de lutte.

D'autre part, les essais menés sur des produits de différentes solubilités ont montré que la dispersion des produits chimiques flottants dans la colonne d'eau est de l'ordre de leur solubilité en eau distillée. **Les données de solubilité répertoriées seront donc utiles pour évaluer l'ampleur d'une pollution.**

En revanche, les tests conduits sur les huiles végétales, dont la solubilité dans l'eau est négligeable, ont montré leur dispersion dans la colonne d'eau. Ce phénomène avait été suggéré par Mudge *et al.* (1995) lorsque ces auteurs avaient constaté l'absorption par les moules des principaux acides gras de l'huile de tournesol déversée par le M. V. *Kimya*. On prouve ainsi que **des produits classés comme flottants purs** (par opposition aux flottants ayant tendance à se dissoudre) (GESAMP, 2002) **contaminent la colonne d'eau et sont susceptibles de tuer des organismes marins. Il serait par conséquent utile de réviser la classification sur le comportement des produits susceptibles d'être déversés dans l'eau**.

Enfin, les essais de laboratoire portant sur l'octanol ont révélé que ni la salinité de l'eau, ni sa température, ne présente d'influence significative sur le comportement du produit. Toutefois, les essais en polludrome ont montré que l'impact d'une pollution en eau douce devrait être moins important qu'en milieu marin. Le choix des techniques de lutte ne sera donc affecté ni par la salinité, ni par la température de la zone géographique polluée.

IV. 3 Résultats de l'étude de la dégradation des huiles végétales

IV. 3.1 Etude du cas de l'*Allegra*

IV. 3.1.1 Observations

L'huile de palmiste transportée à 40 °C dans les cuves du navire *Allegra* était un liquide jaunâtre, visqueux, homogène.

Pourtant, les observations aériennes à J (le jour de l'accident, après le déversement de 900 tonnes d'huile en Manche) et J + 1 indiquaient que la nappe était de couleur blanche, constituée de billes d'un diamètre allant de 20 à 30 cm. L'apparence visuelle du produit faisait penser à des fragments dérivants de polystyrène, flottant à la surface de l'eau, toutefois plus denses (taux d'immersion plus important).

L'huile qui s'est déposée à partir de J + 7 sur les plages présentait la même apparence qu'en mer. Les blocs, d'un diamètre allant de 5 à 50 cm, d'aspect interne jaunâtre spongieux, étaient recouverts d'une croûte blanchâtre de quelques millimètres d'épaisseur (Cf. photo 11). L'ouverture des blocs permet de constater que l'intérieur est percé de nombreuses cavités emplies d'eau, vraisemblablement emprisonnée au moment de la solidification de l'huile.

photo 11 : bloc d'huile ouvert : intérieur jaune alvéolé et superficie blanche

Déposée en laisse de haute mer, souvent parmi les algues, l'huile n'a pas englué les galets. Dans les endroits rocheux, les blocs se sont morcelés en fines particules blanches de quelques millimètres de diamètre.

Le changement de coloration de l'huile ainsi que sa station prolongée à la surface de l'eau de mer, au contact de l'air et à l'exposition au soleil, permettent de penser que la nature physico-chimique du produit a pu évoluer. C'est pourquoi des échantillons ont été collectés en mer à J+2, puis sur les côtes des îles anglo-normandes et du Cotentin, afin d'être analysés. Un échantillon de l'huile d'origine a également été obtenu auprès du port de déchargement et servira de référence. Tous ces échantillons ont été stockés au frais et à l'abri de la lumière. Leur liste est donnée en annexe 2.

IV. 3.1.2 Mesures physiques

Les deux graphiques suivants montrent les évolutions, en fonction du temps passé par les échantillons à la surface de l'eau, de la pénétrabilité du cône normalisé dans les blocs d'huile, d'une part, et de la teneur en eau, d'autre part.

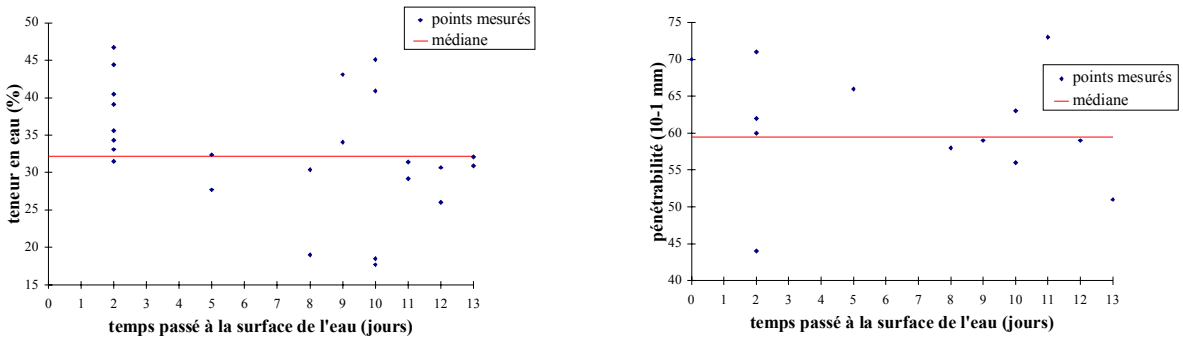


figure 32 : graphes représentant l'évolution de la teneur en eau et de la pénétrabilité en fonction du temps passé par l'échantillon à la surface de l'eau

Tout d'abord, on peut noter la valeur élevée de la quantité d'eau contenue dans les blocs : 33 % en moyenne, alors que l'échantillon d'huile d'origine en était totalement dépourvu.

On constate ensuite que les mesures faites sur plusieurs blocs ramassés 2 jours après l'accident donnent des points épars sur les deux graphiques. En effet, les échantillons ont une consistance qui paraît hétérogène : certaines parties sont très denses (souvent près de la croûte), alors que les autres sont plus ou moins alvéolées. Cela peut provenir d'un emprisonnement irrégulier d'eau.

Les valeurs de pénétrabilité sont bien groupées autour de la médiane à 59.10^{-1} mm (excepté pour l'échantillon récolté le 12 Octobre). Aucune valeur n'est significativement différente de celles des échantillons du 3 Octobre, pas même celle de l'échantillon originel. **La pénétrabilité des échantillons ne semble donc pas avoir évolué au cours du séjour de l'huile dans l'eau.**

En outre, les valeurs de teneur en eau obtenues pour les échantillons ayant passé 5, 8, 11, 12 et 13 jours dans l'eau sont plutôt faibles par rapport à celles du 3 Octobre, mais ne sont pas significativement différentes. Enfin, deux échantillons récoltés 10 jours après le déversement, mais en deux lieux différents, ont été analysés. Ils présentent des valeurs de teneur en eau radicalement différentes avec pourtant à chaque fois une bonne reproductibilité (entre 40 et 45 % pour l'un et environ 18 % pour l'autre). Ainsi, **on ne peut pas déceler d'évolution de la teneur en eau dans les échantillons au cours du séjour de l'huile à la surface de l'eau de mer.**

Ces mesures physiques permettent de penser qu'au moment de la solidification de l'huile ou de l'agglomération de blocs entre eux, de l'eau de mer a été emprisonnée (à hauteur d'un tiers de la masse du bloc, en moyenne) de façon hétérogène, en créant des alvéoles. La situation ne semble pas avoir évolué par la suite.

Il faut noter qu'il n'a pas été possible d'effectuer ces analyses sur la croûte blanche qui entoure les blocs d'huile, les échantillons étant trop petits. On peut pourtant penser que cette partie superficielle a été atteinte par les conditions environnementales (le changement de coloration en témoigne), sans pouvoir prouver que ses propriétés physiques ont été altérées.

IV. 3.1.3 Résultats des analyses chimiques menées sur la partie interne des blocs

Les échantillons d'huile de palmiste récoltés au cours de leur dérive et lors de leur arrivée sur les côtes ont subi des mesures d'acidité laurique et d'indice de peroxyde, ainsi qu'une analyse par CPG-FID. Certains échantillons ont été étudiés en RMN.

Le graphe suivant présente les évolutions de l'indice de peroxyde, qui traduit la présence éventuelle de produits primaires d'oxydation et de l'acidité laurique, témoin d'une éventuelle hydrolyse, en fonction du temps passé par les échantillons dans l'eau de mer.

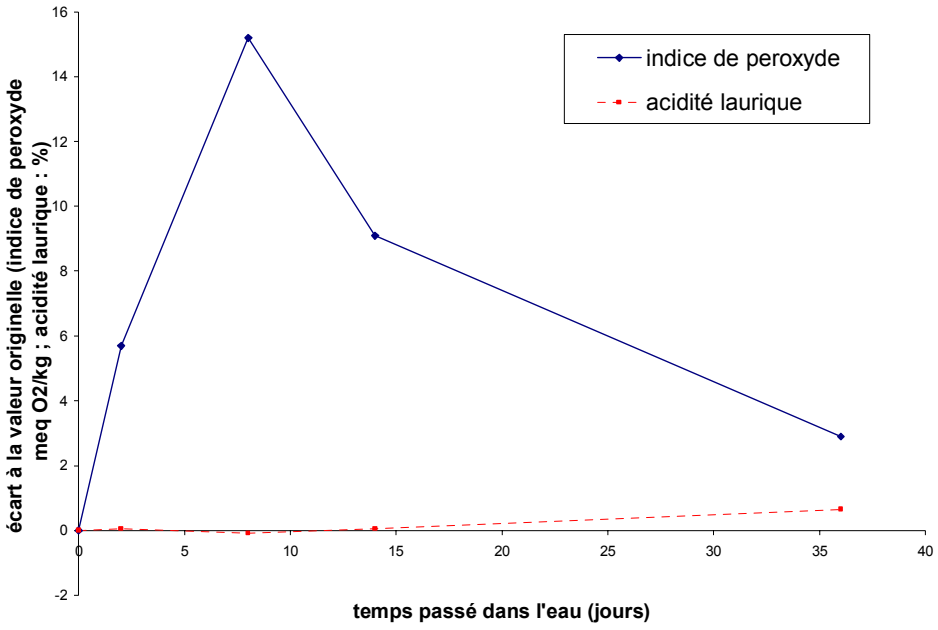


figure 33 : Evolution de l'indice de peroxyde et de l'acidité laurique de l'intérieur des boules, par rapport aux valeurs originelles, en fonction du temps passé par les échantillons dans l'eau

On constate que l'acidité laurique des échantillons ayant séjourné dans l'eau reste stable par rapport à celle de l'échantillon originel. Elle est légèrement supérieure pour l'échantillon le

plus ancien, mais n'en diffère pas de façon significative. De plus, les corps gras dont l'acidité est inférieure à 2 % sont considérés comme peu acides, ce qui est le cas de ces échantillons. On peut en conclure qu'**aucun phénomène d'hydrolyse n'a altéré l'huile au cours de son séjour à la surface de l'eau**.

Par contre, l'indice de peroxyde est dans tous les échantillons significativement supérieur à celui de l'échantillon originel, avec un maximum entre les 3 et 15 Octobre. Cette évolution traduit une **dégradation oxydative de l'huile au cours de son séjour à la surface de l'eau**. La diminution des indices avec l'âge de l'échantillon, après le maximum, est dû au fait que la vitesse de décomposition des peroxydes, qui sont des composés instables, devient supérieure à leur vitesse de formation. Ainsi, les points obtenus épousent la forme de la courbe classique de cinétique de formation / dégradation des peroxydes (Karleskind, 1992).

La mesure de la teneur en acides gras insaturés permet d'évaluer l'ampleur de cette dégradation. Les chromatogrammes et les résultats pour l'échantillon de référence (originel) et l'échantillon ayant dérivé le plus longtemps (Cherbourg n° 63) sont donnés en annexe 3. Comme le montre le graphe de la

figure 34, qui présente le taux de dégradation des acides gras majoritaires de l'huile de palmiste en fonction du temps d'exposition (durée de la dérive), la teneur en acide oléique ($C_{18:1}$) présente, par rapport à l'échantillon originel, une variation inférieure à 5 % en un mois ; l'acide linoléique ($C_{18:2}$) a varié entre 5 et 15 % par rapport à l'échantillon originel. Son taux de dégradation n'est pas supérieur à ceux des acides gras saturés. On ne constate pas non plus de disparition préférentielle des chaînes courtes. D'une manière générale, ces taux de dégradation inférieurs à 20 % semblent peu significatifs. **L'oxydation de l'intérieur des blocs d'huile paraît donc limitée.**

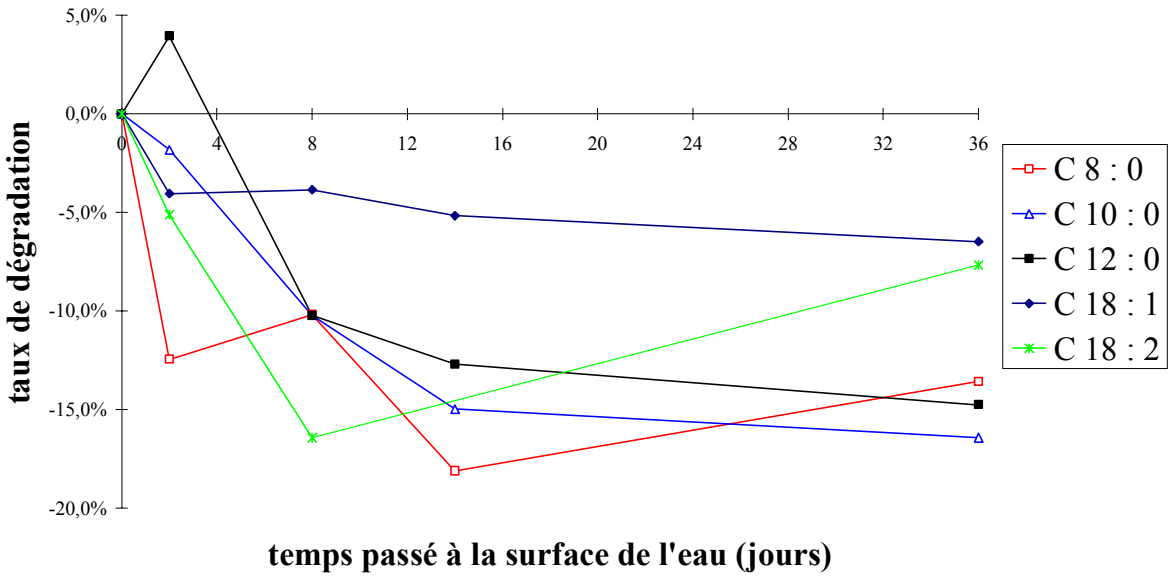


figure 34 : évolution de la teneur en acides gras de l'intérieur des blocs en fonction du temps passé par les échantillons à la surface de l'eau

IV. 3.1.4 Résultats des analyses chimiques menées sur la partie externe des blocs

L'évolution de l'aspect de la superficie des blocs, constituée d'une croûte blanchâtre, laisse penser qu'une dégradation importante a eu lieu sur cette partie des blocs.

Les analyses se rapportant à la croûte blanche ont été moins systématiques que pour l'intérieur des boules car il n'a pas toujours été possible de filtrer les échantillons.

L'indice de peroxyde et l'acidité laurique ont été mesurées sur un seul échantillon. La valeur d'acidité n'est pas significativement différente de celle de l'échantillon originel (1,98 %

pour la croûte blanche au lieu de 1,85 % pour l'huile originelle). Ainsi**, la croûte blanche ne semble pas non plus atteinte par une hydrolyse**.

Par contre, l'indice de peroxyde, mesuré sur la croûte blanche de l'échantillon récolté le 15 Octobre, est environ vingt fois plus élevé que dans l'échantillon originel (43,3 meq O_2 / kg contre 2,9 meq O_2 / kg pour l'huile de palmiste). Cette variation traduit une oxydation importante de la partie superficielle de cet échantillon. Les analyses de RMN révèlent la disparition, au cours de la dérive, de l'acide linoléique ($C_{18:2}$), repérable par ses quatre pics colorés en rouge sur la figure ci-dessous. Cette figure permet de comparer des portions identiques des spectres de l'échantillon originel et d'un échantillon ayant subi 10 jours d'exposition. Trois pics ont disparu sur le spectre de la croûte de l'échantillon exposé. Le pic à 129,96 ppm est commun avec l'acide oléique ($C_{18:1}$), ce qui explique sa persistance.

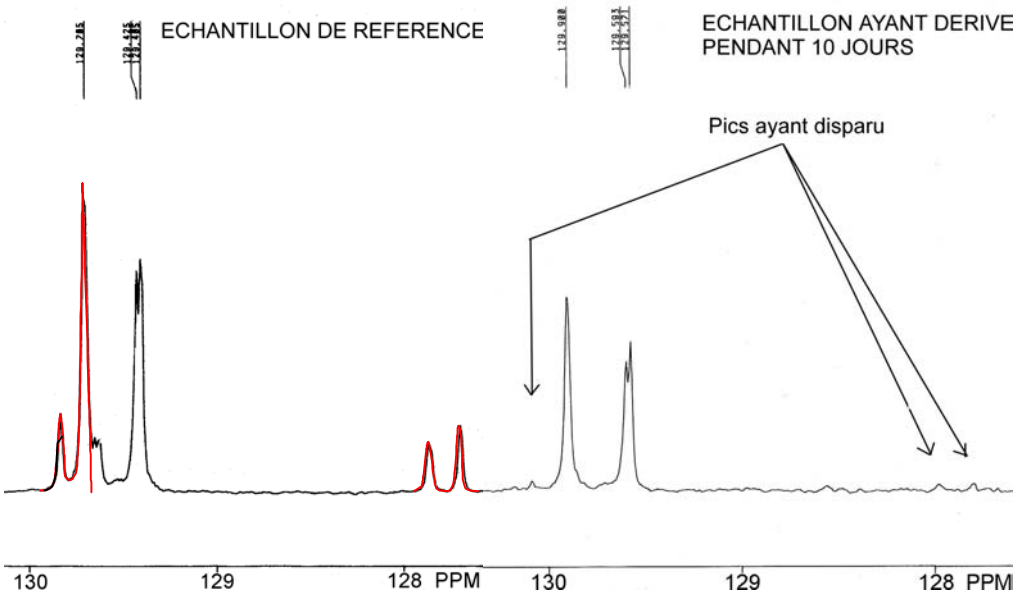


figure 35 : partie de spectre RMN de l'échantillon originel et de la croûte d'un bloc ayant subi 10 jours d'exposition

L'acide linoléique ($C_{18:2}$) a donc été dégradé sur la partie exposée des blocs, contrairement à l'acide oléique ($C_{18:1}$), monoinsaturé.

L'analyse chromatographique des croûtes des échantillons confirme la disparition de l'acide linoléique ($C_{18:2}$), dont la teneur a diminué de moitié en un mois (Cf. figure 36).

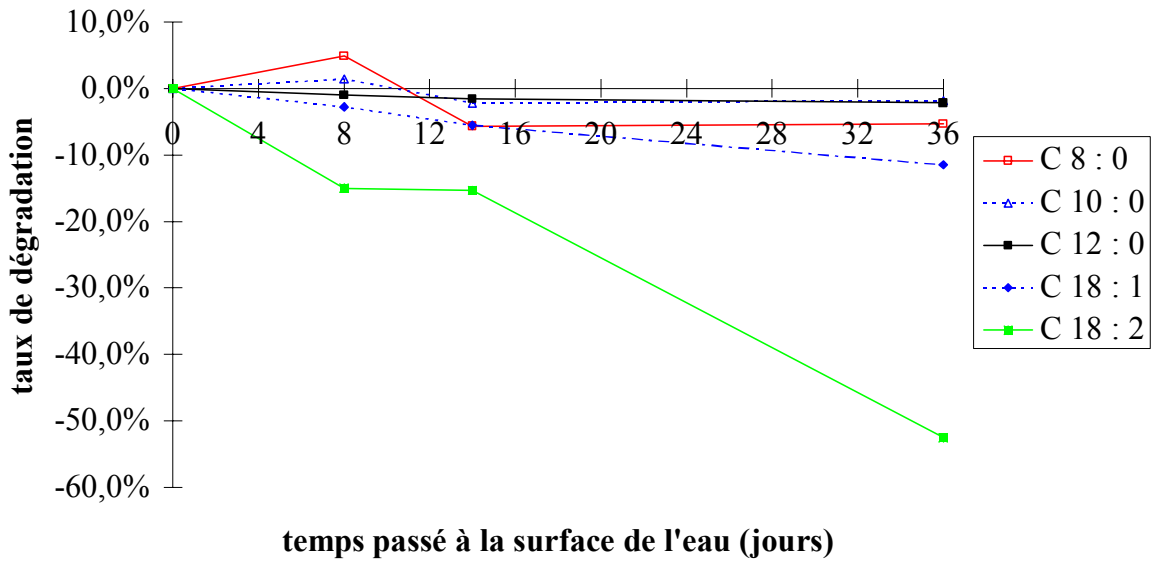


figure 36 : évolution de la teneur en acides gras de la croûte en fonction du temps passé par les échantillons à la surface de l'eau de mer

Le taux de dégradation de l'acide oléique ($C_{18:1}$) reste faible (environ 11 % au bout d'un mois de dérive) et n'est pas significativement différent des taux de dégradation des acides gras saturés. Ces analyses révèlent donc que **lors du séjour de l'huile à la surface de l'eau, la partie exposée à l'air, à l'eau et aux rayonnements U.V. a subi une oxydation qui s'est portée sur le seul acide gras polyinsaturé de l'huile de palmiste : l'acide linoléique, et qui s'est traduite par le blanchissement de l'huile en surface.**

IV. 3.2 Expérimentations en polludrome

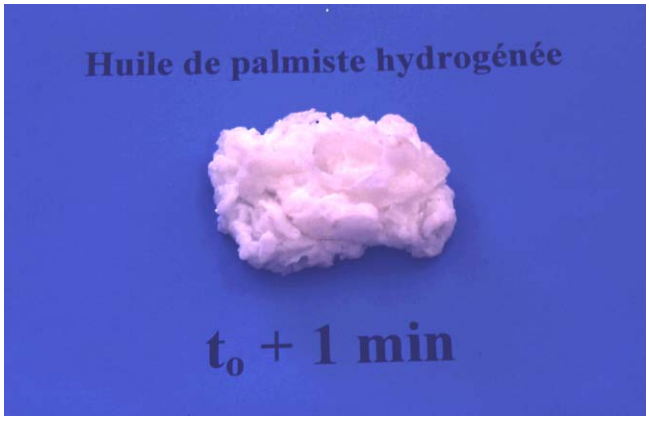
De l'huile de palme et de l'huile de palmiste hydrogénée, toutes deux solides à température ambiante, ont été déversées, fondues, dans le polludrome, dans des conditions environnementales proches de celles de l'accident de l'*Allegra*.

Dès que l'huile chaude est entrée en contact avec l'eau, elle s'est solidifiée en formant, pour l'huile de palme, des particules de 2 à 3 mm de diamètre (Cf. photo 12), et pour l'huile de palmiste hydrogénée, des paillettes de 1 à 2 cm de long.

photo 12 : déversement d'huile de palme en polludrome : formation de boulettes

Quelques agrégats pouvant atteindre 10 cm de diamètre sont apparus immédiatement, plus nombreux et plus gros dans le cas de l'huile de palmiste hydrogénée, versée plus près de la surface que l'huile de palme. Ces agrégats sont cependant hétérogènes. En effet, leur structure

interne est constituée de boulettes (ou paillettes, selon l'huile) et d'air, révélant ainsi leur processus de formation (Cf. photo 13 et photo 14).



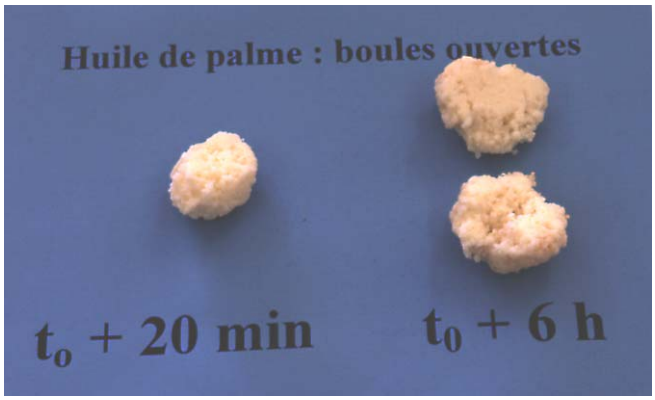


photo 13 (à gauche) : aspect des blocs d'huile de palmiste hydrogénée ;
photo 14 (à droite) : aspects interne et externe des blocs d'huile de palme

On ne retrouve donc pas tout à fait l'aspect des boules d'huile de palmiste de l'*Allegra*. L'huile n'a pas emprisonné d'eau dans le polludrome.

De plus, alors que la nappe d'huile de palme est restée très groupée, celle d'huile de palmiste hydrogénée s'est étirée, visiblement plus sensible à l'action de la houle.

Enfin, le temps passé à la surface de l'eau a permis aux particules solides de s'agglomérer sous forme de blocs pouvant aller jusqu'à 10 cm de diamètre (Cf. photo 15).

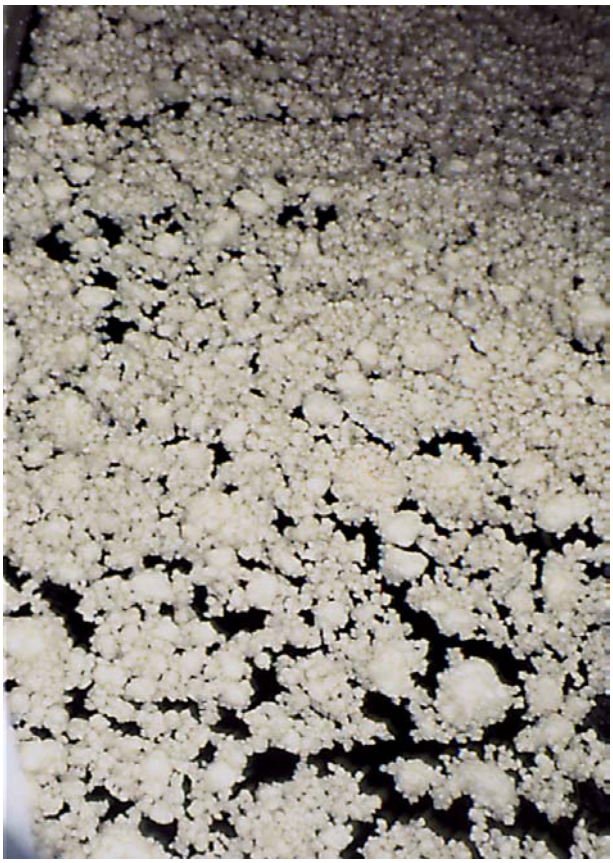


photo 15 : déversement d'huile de palme en polludrome : agglomération et coloration brune

24 h après le déversement, la majorité des particules se trouvait sous forme d'agglomérats. Ceci lève le doute sur le processus de formation des boules récoltées à la suite de l'accident de l'*Allegra*. En effet, on ignorait si les boules résultaient d'agglomérations ou d'une fragmentation de la nappe.

On constate à l'œil que les blocs d'huile brunissent au cours de leur présence à la surface de l'eau du polludrome, alors qu'une partie de l'huile, conservée dans l'enceinte du canal, mais hors de l'eau, a gardé sa couleur jaune pâle (Cf. photo 15 et photo 16).

photo 16 : évolution de la coloration de l'huile de palme en polludrome

Le contact nécessaire avec l'eau pour produire cette coloration permet de penser qu'une hydrolyse pourrait être à l'origine de ce brunissement ou bien une dégradation par l'intermédiaire de bactéries présentes dans l'eau de mer.

Par ailleurs, aucune « croûte » n'est apparue à la surface des blocs, qui présentaient un aspect homogène sur tout leur volume. Le phénomène d'oxydation observé en mer n'a donc pas été reproduit en polludrome, peut-être du fait de la courte durée de l'essai.

Enfin, l'essai impliquant l'huile de palmiste hydrogénée a révélé le passage dans la colonne d'eau de particules de longueur inférieure à 3 cm. Pourtant, avec une densité inférieure à celle de l'eau, l'huile devrait flotter. Ce phénomène, que l'on n'a pas remarqué lors du déversement d'huile de palme, pourrait être lié aux propriétés physiques des huiles. En effet, l'huile de palmiste hydrogénée, très cassante, s'est agglomérée sous forme de paillettes qui présentent une grande surface et une faible épaisseur par rapport aux boulettes d'huile de palme. Les forces s'exerçant entre l'eau et l'huile sont donc différentes dans les deux cas, ce qui est susceptible d'entraîner un comportement différent des deux solides.

IV. 3.3 Etude en laboratoire de la dégradation des huiles végétales liquides

L'expérimentation en laboratoire a permis de mettre en contact, pendant 4 semaines, de l'huile de soja et de l'eau de mer naturelle décantée dans 18 bacs. Tous les bacs contenaient la même concentration en huile de soja (10 g/l) mais représentaient diverses conditions expérimentales. Les bacs 1 à 3 contenaient uniquement de l'huile et de l'eau, tandis que les bacs 4 à 9 contenaient de l'argile en suspension, à la concentration de 0,2 g/l pour les bacs 4 à 6 et à 0,5 g/l pour les bacs 7 à 9. Enfin, l'eau des bacs 10 à 12 était additionnée de bactéricide afin d'éviter toute biodégradation. Les bacs 13 à 18, plus petits, reprenaient les conditions des bacs 1 à 3 et 10 à 12 et étaient exposés à la lumière U. V. afin de suivre la photoxydation de l'huile de soja.

Cette expérimentation a donné lieu à des observations ainsi qu'à des prélèvements réguliers pour des analyses chimiques et bactériologiques.

IV. 3.3.1 Observations

Bacs 1 à 12

L'huile de soja se disperse dans l'ensemble de la colonne d'eau peu de temps après la mise en rotation de l'hélice, donnant à l'eau des bacs une coloration jaune vif.

Au bout de 48 heures, on observe de l'huile collée sur les parois des bacs ne contenant ni argile, ni bactéricide (bacs 1 à 3), bien que la majorité de l'huile reste en suspension. Dans les bacs contenant de l'argile (bacs 4 à 9), la dispersion paraît très homogène (Cf. photo 17).

photo 17 : vue d'ensemble des bacs contenant de l'argile

Au contraire, beaucoup d'huile se colle aux parois des bacs contenant du bactéricide (bacs 10 à 12). Il n'y a même plus d'huile en suspension dans les bacs 10 et 12 (Cf. photo 8). L'huile du bac 11 adhérera aussi aux parois quelques jours plus tard. Cela peut être dû à une réaction entre l'huile et le bactéricide. Le milieu expérimental est modifié par la présence du bactéricide, de telle sorte qu'on ne peut plus utiliser ces bacs comme témoins.

photo 18 : bac 12 après 48 heures d'exposition

Pendant les deux semaines suivantes, on ne note pas de changements dans l'aspect des dispersions. L'éventuelle disparition de l'huile n'est pas visible à l'œil nu. Les bacs contenant de l'argile restent très homogènes. La dispersion de l'huile dans la colonne d'eau se produit donc dans les heures qui suivent son déversement jusqu'à l'obtention d'un état stable qui persiste pendant la durée de l'agitation.

Bacs 13 à 18

L'huile contenue dans les bacs 13 à 18 a évolué plus rapidement que dans les premiers bacs. En effet, si dans tous les béchers, l'huile est toujours en suspension après une semaine, l'huile des bacs 14 et 15 (sans bactéricide) est décolorée. Après 2 semaines d'exposition, tous les bacs sont blancs. Les bacs n° 14 (sans bactéricide) et 18 (avec bactéricide) contiennent alors une substance visqueuse de couleur blanche qui se trouve pendant l'agitation sous forme de petites billes de 1 à 2 mm de diamètre, dispersées dans la colonne d'eau (Cf. photo 19). Quand l'agitation s'arrête, le produit remonte en surface pour former une nappe épaisse.

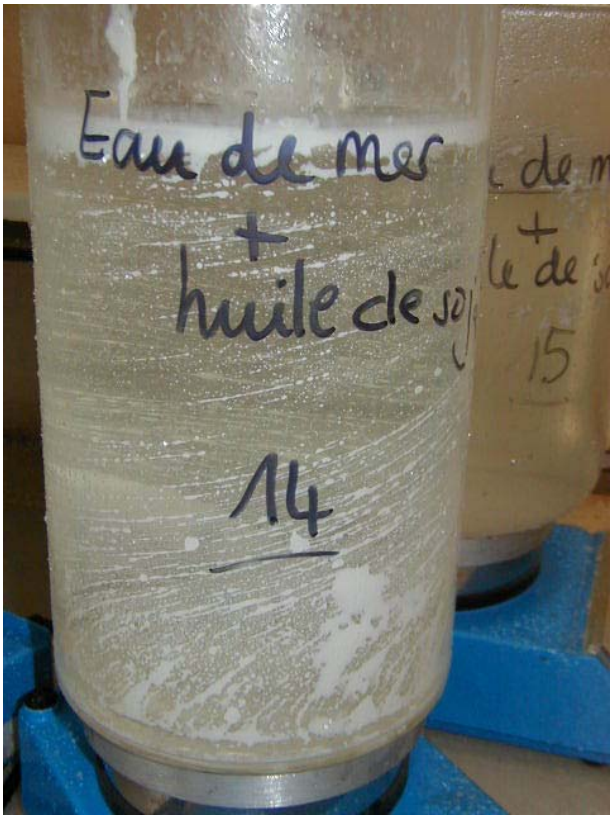


photo 19 : état de l'huile dans le bac 14, après 2 semaines d'exposition aux U.V.

La transformation de l'huile en substance blanche de façon simultanée dans deux bacs, l'un contenant des bactéries naturelles et l'autre pas, permet d'affirmer que le processus de transformation n'est pas biologique. C'est l'irradiation par les lampes U. V. qui semble à l'origine de ce phénomène.

Les prélèvements dans les bacs sont très difficiles à partir de l'apparition des billes car le produit reste collé aux pipettes de prélèvement.

Au bout de 2 semaines et demie d'expérimentation, l'agitation est arrêtée car la substance est devenue tellement visqueuse dans tous les bacs, qu'après sa remontée en surface, il n'est plus possible de séparer le barreau aimanté englué et de remettre le produit en

suspension. L'huile s'est en effet transformée en un solide blanc, très compact, doté d'une certaine élasticité, faisant penser à du mastic séché (Cf. **Erreur! Liaison incorrecte.**20).

photo 20 : aspect de l'huile après deux semaines et demie d'exposition aux U.V.

IV. 3.3.2 Résultats des analyses

Les prélèvements au moment du démarrage de l'essai (t_0) puis après 48 heures ($t_{2\ j}$), 1 semaine ($t_{7\ j}$), 2 semaines ($t_{14\ j}$) et 1 mois ($t_{28\ j}$) ont subi des analyses chimiques et des comptages bactériens.

Le fait de disposer de trois bacs pour chaque condition expérimentale a permis de calculer des moyennes sur les trois réplicats. Ce sont ces résultats qui seront présentés, assortis de l'écart-type sur chaque mesure.

IV. 3.3.2.5 Comptages bactériens

Les comptages bactériens ont montré une croissance du nombre de bactéries, dans tous les bacs excepté ceux contenant du bactéricide, au cours de la première semaine (Cf. figure 37). Cette croissance traduit le début de la dégradation de l'huile de soja. Par la suite, la quantité de bactéries présentes dans les différents bacs se stabilise, ce qui indique que l'activité bactérienne se maintient.

Dans les bacs contenant du bactéricide, aucune bactérie n'a été détectée, excepté dans les bacs 10 à 12 au bout d'un mois d'exposition. Le niveau atteint reste toutefois très inférieur à celui obtenu dans les autres bacs.

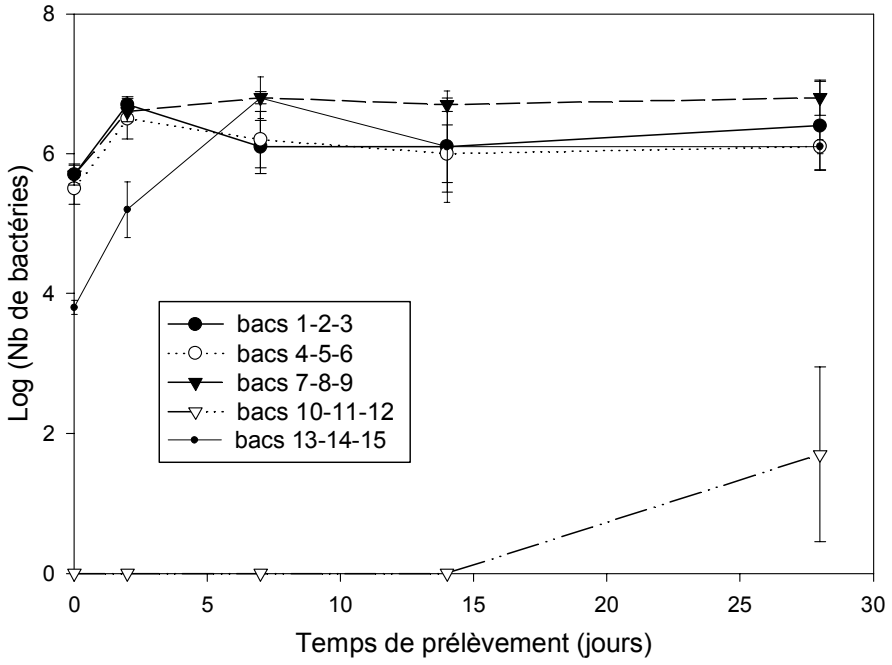


figure 37 : évolution de la quantité de bactéries en fonction du temps d'exposition

IV. 3.3.2.6 Les analyses chimiques

Les analyses chimiques n'ont été réalisées que sur les échantillons des bacs 1 à 9. En effet, au bout de 48 heures, l'huile des bacs 10 à 12 s'étant collée aux parois, ceux-ci n'étaient plus représentatifs d'un déversement d'huile dans la colonne d'eau. De plus, les prélèvements dans les bacs 13 à 18 ayant été impossibles au bout d'une à deux semaines en raison de la viscosité de la substance blanche formée, les échantillons provenant de ces bacs n'ont pas été analysés en CPG-SM. On a tenté d'identifier par RMN la nature de la substance blanche formée, mais aucun solvant, parmi ceux utilisés couramment dans cette discipline, n'a permis de solubiliser l'ensemble du produit. L'analyse n'a donc pas été possible. Cette difficulté de

solubilisation permet d'envisager que les rayons U. V. ont provoqué la polymérisation de l'huile, comme cela a déjà été constaté avec de l'huile de tournesol (Mudge *et al.*, 1994).

Identification et quantification en CPG-SM

Les analyses chimiques, conduites en CPG-SM, ont permis d'identifier les acides gras majoritaires de l'huile de soja.

Les pics des esters méthyliques des quatre acides gras majoritaires de l'huile de soja apparaissent après des temps de rétention proches, ce qui provoque la superposition des pics caractéristiques du $C_{18:1}$ et du $C_{18:2}$ (Cf. **Erreur! Liaison incorrecte.**38).

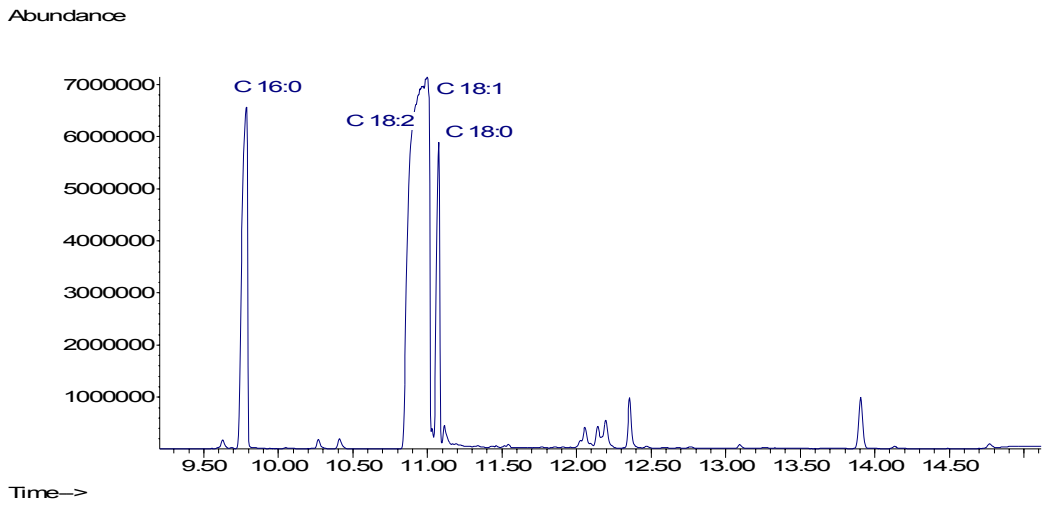


figure 38 : pics caractéristiques des acides gras majoritaires de l'huile de soja

La spectrométrie de masse permet de les séparer. On identifie les esters méthyliques d'acides gras grâce à leur ion moléculaire et au pic de base. Il s'agit, pour chaque acide gras, des ions dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

acide gras	temps de rétention (min)	ion moléculaire	fragment majoritaire
$C_{16:0}$	9,76	270	74
$C_{18:0}$	11,08	298	74
$C_{18:1}$	11,00	296	55
$C_{18:2}$	10,93	294	81

tableau 21 : temps de rétention des pics caractéristiques des acides gras majoritaires de l'huile de soja et m/z des ions de détermination

Les spectres de masse de chaque ester méthylique d'acide gras sont représentés sur les figures suivantes :

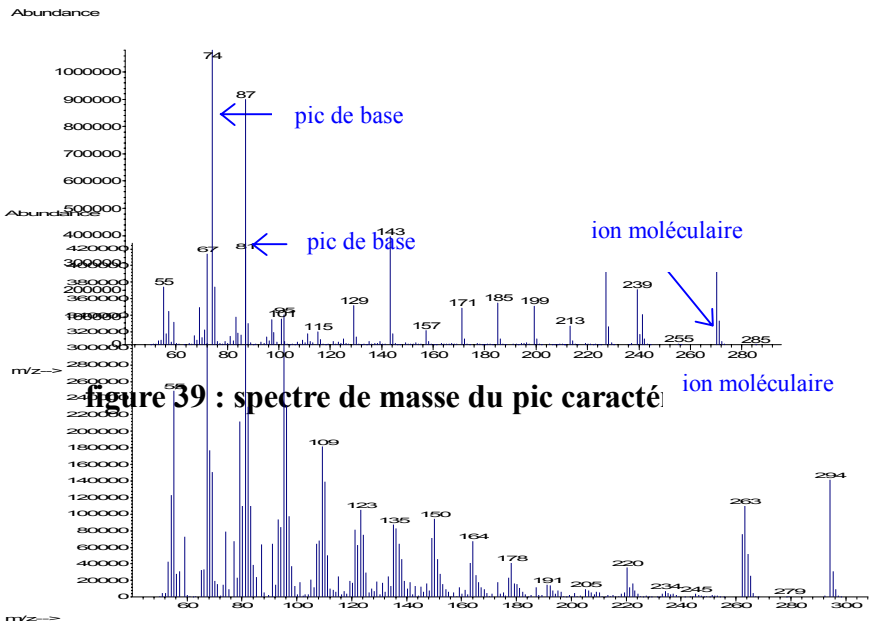


figure 39 : spectre de masse du pic caracté

figure 40 : spectre de masse du pic caractéristique du $C_{18:2}$

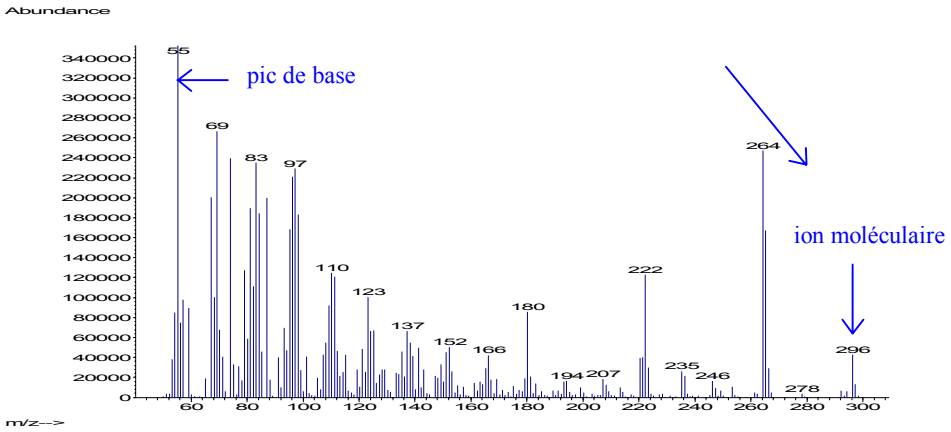


figure 41 : spectre de masse du pic caractéristique du $C_{18:1}$

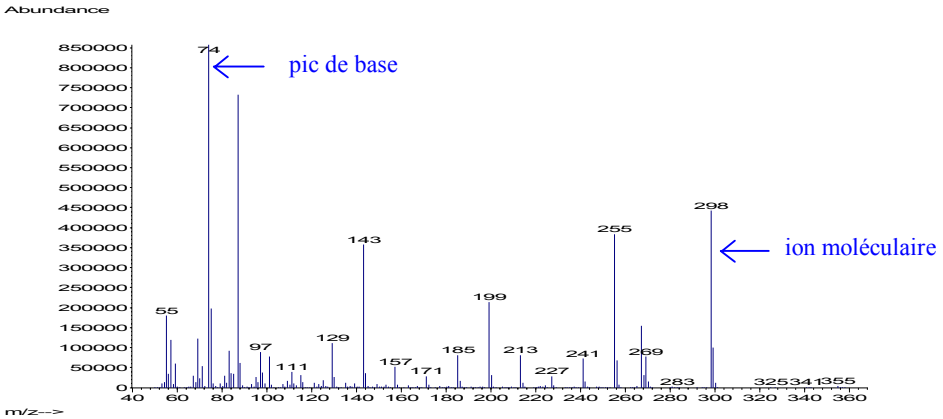
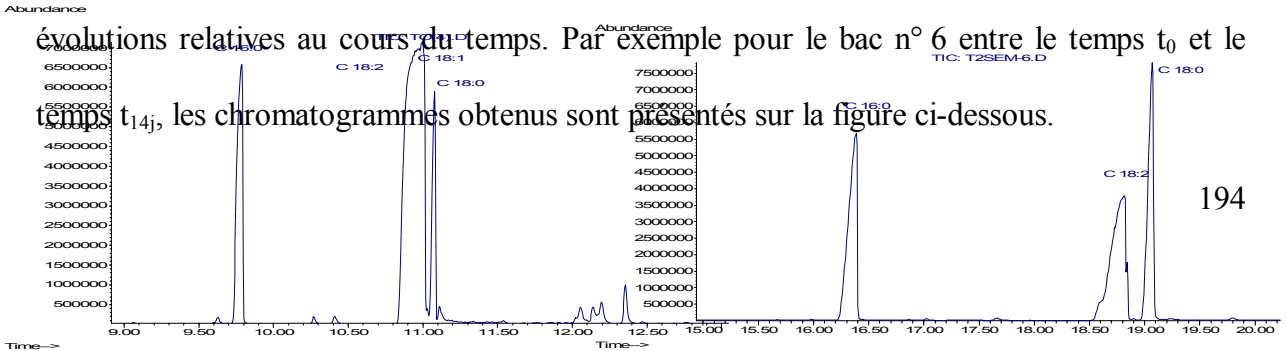


figure 42 : spectre de masse du pic caractéristique du $C_{18:0}$

Les quantifications des quatre acides gras majoritaires permettent de mesurer leurs évolutions relatives au cours du temps. Par exemple pour le bac n° 6 entre le temps t_0 et le temps t_{14j}, les chromatogrammes obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous.



(a) **(b)**

figure 43 : évolution des chromatogrammes représentant le bac 6, entre (a) le début de l'expérimentation et (b) 2 semaines d'exposition

On observe sur la **figure** 4[illegible] du pic caractéristique du C[illegible] ainsi que la diminution du $C_{18:2}$ et, en moindre mesure, du $C_{16:0}$ par rapport au $C_{18:0}$.

Résultats des analyses en CPG-SM

L'expérimentation s'étant déroulée sur un mois, commençons par comparer les teneurs relatives en acides gras entre le temps initial et le temps final, pour les bacs contenant uniquement de l'huile et de l'eau de mer (bacs 1, 2 et 3). On considère pour cela que la somme des aires des pics caractéristiques des esters méthyliques des quatre acides gras majoritaires de l'huile de soja correspond à 100 %. Les résultats sont présentés dans le tableau 22.

Moyenne des bacs 1, 2 et 3	t_0	t_f	t_f - t_o
Acide palmitique $C_{16:0}$	48,8 ± 0,7 %	46,0 ± 0,3 %	- 2,8 ± 0,8 %
Acide stéarique $C_{18:0}$	17,4 ± 0,4%	23,6 ± 0,6%	6,2 ± 0,7 %
Acide oléique $C_{18:1}$	5,7 ± 0,1 %	6,0 ± 0,1 %	0,3 ± 0,1 %
Acide linoléique $C_{18:2}$	28,1 ± 0,3 %	24,4 ± 0,4 %	- 3,7 ± 0,5 %

tableau 22 : teneurs relatives moyennes en acides gras majoritaires dans les bacs 1, 2 et 3 entre t_0 et t_{28j}, obtenues par CPG-SM et préparation des échantillons par la micro-méthode.

Ce tableau montre la diminution des teneurs relatives en $C_{16:0}$ et $C_{18:2}$ entre le début et la fin de l'expérimentation, de 6 % pour l'acide palmitique ($C_{16:0}$) et de 13 % pour l'acide linoléique ($C_{18:2}$). Cette évolution traduit la disparition de ces deux acides gras des triglycérides composant l'huile de soja.

La teneur relative en $C_{18:1}$ varie peu entre le début et la fin de l'expérimentation, ce qui pourrait traduire sa dégradation, mais avec une cinétique plus lente que celles du $C_{16:0}$ et du $C_{18:2}$. En effet, le fait que le taux relatif de cet acide soit constant au cours du temps signifie qu'il disparaît à la même vitesse que l'ensemble des acides gras de l'huile.

Par contre, la teneur relative en $C_{18:0}$ augmente au cours du temps. Cet effet peut s'expliquer par la persistance des $C_{18:0}$, qui ne seraient pas dégradés et verraient par conséquent leur teneur par rapport aux autres composés augmenter.

Ces observations générales conduisent à la supposition que le $C_{18:0}$ n'est pas ou peu dégradé au cours de l'expérimentation. Cet acide gras saturé peut donc servir de référence pour analyser l'évolution des trois autres acides gras majoritaires de l'huile de soja, c'est-à-dire que l'on peut normaliser les aires des pics caractéristiques des acides palmitiques, oléiques et linoléiques par rapport à l'acide stéarique.

Dégradation en fonction du nombre d'insaturations

Afin de déterminer si la cinétique de dégradation dépend du nombre d'insaturations comprises dans les chaînes des acides gras de l'huile de soja, on calcule le rapport des aires des

acides gras ($C_{18:1}$, et $C_{18:2}$) sur l'aire du $C_{18:0}$. L'évolution de ce rapport, accompagné des écarts-types, est représentée, pour le $C_{18:2}$, sur la **Erreur! Liaison incorrecte.**44.

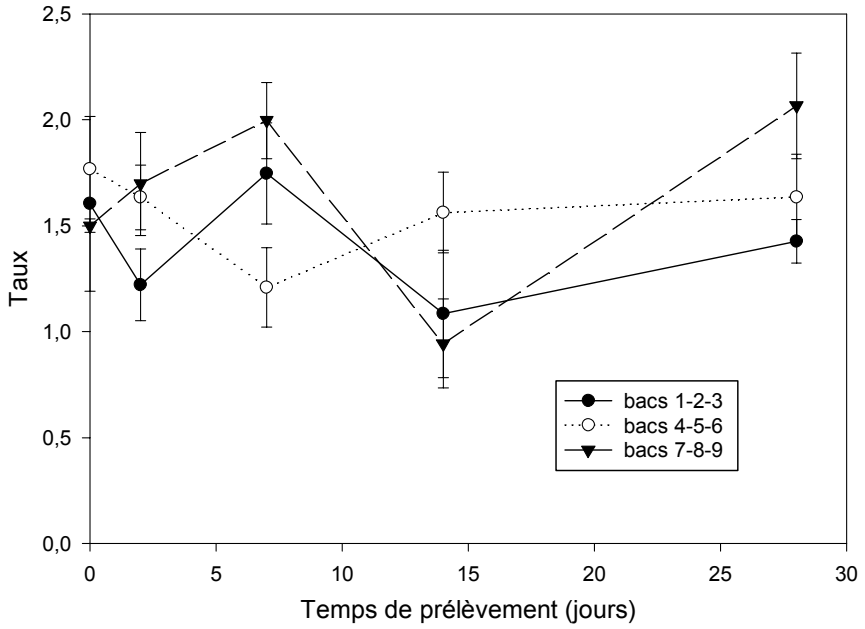


figure 44 : évolution du rapport C 18:2 / C 18:0 en fonction du temps d'exposition

On constate que le rapport $C_{18:2}$ / $C_{18:0}$ diminue dans les bacs 1 à 3, contenant uniquement de l'eau de mer naturelle et de l'huile, ainsi que dans les bacs 4 à 6, contenant en plus une faible quantité d'argile en suspension, pendant les deux premiers jours de l'expérimentation. Cette évolution, qui traduit la disparition du $C_{18:2}$ par rapport au $C_{18:0}$, correspond à l'augmentation du nombre de bactéries dans ces bacs (Cf. figure 37).

Alors que cette tendance s'inverse dans les bacs 1 à 3 pour revenir au taux initial entre t_{2j} et t_{7j}, la disparition du $C_{18:2}$ continue pendant la première semaine dans les bacs contenant un peu d'argile et c'est seulement à t_{14j} que le taux relatif rejoint sa valeur initiale. La cinétique de disparition du $C_{18:2}$ semble donc se ralentir à partir de la deuxième semaine d'expérimentation et atteindre un palier qui peut traduire le début de la dégradation du $C_{18:0}$. Il semblerait qu'au-delà de 15 jours, la cinétique de disparition du $C_{18:2}$ soit proche de celle du $C_{18:0}$.

Dans les bacs contenant beaucoup d'argile en suspension, le rapport $C_{18:2}$ / $C_{18:0}$ a tendance à augmenter pendant la première semaine et présente ensuite de larges variations. La gêne rencontrée pour déterminer précisément la cinétique de disparition du $C_{18:2}$ dans ces conditions d'essais (teneurs élevées en argile) pourrait traduire la difficulté des bactéries à dégrader l'huile agglomérée. La lecture de cette courbe, associée à l'observation de l'excellente dispersion de l'huile dans les bacs contenant de fortes concentrations en agile, permet de penser que l'argile, en s'associant à l'huile en suspension, rend celle-ci inaccessible aux bactéries.

L'évolution de l'ester méthylique d'acide oléique ($C_{18:1}$) par rapport à l'ester méthylique d'acide stéarique ($C_{18:0}$) au cours de l'expérimentation est présentée sur la **Erreur! Liaison incorrecte.**45.

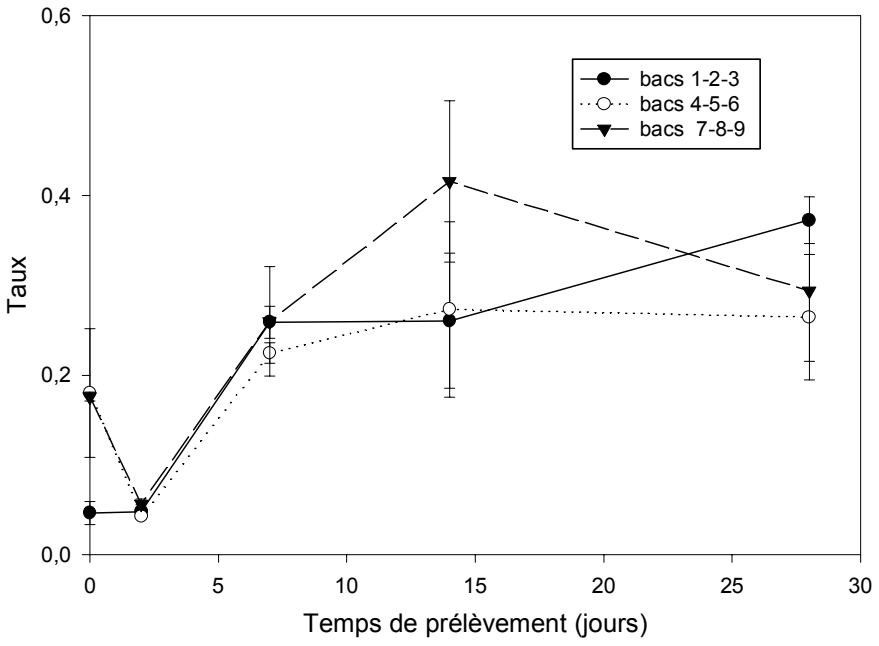


figure 45 : évolution du rapport C 18:1 / C 18:0 en fonction du temps d'exposition

On constate la diminution, au cours des deux premiers jours, des rapports $C_{18:1}$ / $C_{18:0}$ dans les bacs contenant de l'argile. Cette évolution est confortée par des écarts-types très faibles. Dans les bacs contenant uniquement de l'eau et de l'huile, le rapport reste stable pendant les deux premiers jours. La présence d'argile semble donc favoriser la dégradation de l'acide gras monoinsaturé. Ensuite, le rapport $C_{18:1}$ / $C_{18:0}$ augmente dans tous les bacs jusqu'à un pallier particulièrement net dans les bacs contenant une faible concentration d'argile. Cette évolution peut traduire le ralentissement de la cinétique de dégradation de l'acide oléique au bénéfice de celle de l'acide stéarique. Les cinétiques de dégradation des ces deux acides semblent alors équivalentes. On retrouve le schéma de dégradation de l'acide $C_{18:2}$.

Dégradation en fonction de la longueur de chaîne

La longueur de la chaîne carbonée des acides gras constituant l'huile de soja étant susceptible de présenter une influence sur la cinétique de dégradation des divers composés, on étudie ici le rapport des aires des pics caractéristiques du $C_{16:0}$ sur la somme des aires des acides comprenant 18 atomes de carbone (Cf. figure 46).

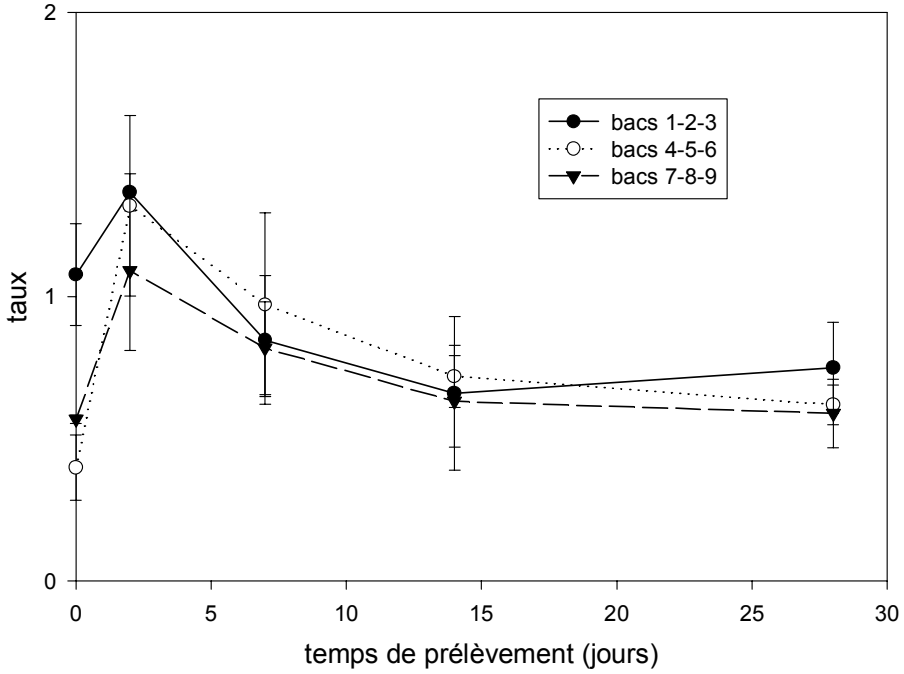


figure 46 : évolution du rapport C 16:0 / somme des C 18 en fonction du temps d'exposition

Ces courbes ne révèlent pas de différence significative entre les types de traitements. On constate cependant que le rapport de l'acide palmitique sur les acides en C 18 augmente au début de l'expérimentation, pendant les deux premiers jours. Cela signifie que cet acide gras n'est pas dégradé en même temps que les acides $C_{18:1}$ et $C_{18:2}$, mais que sa disparition

commence plus tard, à partir du troisième jour d'exposition, lorsque la courbe amorce une descente. En effet, à ce moment, la teneur en $C_{16:0}$ diminue par rapport aux quantités d'acides en C 18 présents. La dégradation du $C_{16:0}$ débute donc après celles des acides insaturés, mais avant celle du $C_{18:0}$. A partir de deux semaines d'expérimentation, on observe un palier qui peut traduire des cinétiques de dégradation similaires pour les différents acides.

IV. 3.3.3 Discussion sur la dégradation de l'huile de soja dans l'eau de mer

Activité des bactéries au cours de la dégradation de l'huile de soja

Les graphiques représentant les teneurs en $C_{18:2}$ et $C_{18:1}$ par rapport au $C_{18:0}$ révèlent la dégradation préférentielle des acides gras insaturés pendant les deux premiers jours d'expérimentation, voire pendant la première semaine dans certaines conditions (en présence d'argile). Cette constatation correspond aux observations de Hui (1992), lors de ses études sur la dégradation des huiles végétales exposées à l'air. **Les bactéries marines réagissent donc, comme les bactéries terrestres, favorablement aux insaturations et la cinétique de dégradation des acides gras insaturés est donc supérieure pendant quelques jours à celle des acides gras saturés**.

A partir du troisième jour d'expérimentation, on a constaté que la longueur de chaîne semble intervenir dans les cinétiques de dégradation. Les bactéries s'attaquent en effet alors à l'acide palmitique, pour ne dégrader l'acide stéarique qu'à partir de la deuxième ou troisième semaine d'exposition. On retrouve ici les conclusions établies par Mudge *et al.* (1994) sur la dégradation de diverses huiles végétales dans des milieux enrichis en sels nutritifs. Cette chronologie peut correspondre à la nécessité pour les lipases qui attaquent les triglycérides d'adapter la longueur de chaîne et le nombre d'insaturations aux besoins des cellules (Ratledge, 1994).

On n'a par contre retrouvé ni les vitesses de dégradation indiquées par Mudge *et al.* (1994) qui se situaient entre 3 et 8 % par jour dans des bacs expérimentaux, ni celles observées par Groenewold *et al.* (1982) dans une station d'épuration qui conduisaient à la disparition des huiles végétales en 14 jours. Il restait en effet dans les bacs la majorité de l'huile après un mois d'exposition. Le choix de ne pas ajouter de sels nutritifs dans les bacs, afin de respecter les conditions naturelles a peut-être entravé le processus de dégradation.

Rôle de l'argile

L'évolution du rapport $C_{18:2}$ / $C_{18:0}$ au cours du temps a montré que la cinétique de dégradation de l'acide linoléique est relativement constante pendant les 7 premiers jours d'exposition, alors qu'elle ralentit dans les bacs ne contenant pas d'argile au bout de 2 jours d'expérimentation. On constate aussi que la dégradation du $C_{18:1}$ est favorisée dans les bacs contenant de l'argile, pendant les deux premiers jours d'exposition. **L'argile semble donc avoir un effet "starter" sur la cinétique de dégradation des acides gras insaturés**.

En revanche, l'évolution du rapport $C_{18:2}$ / $C_{18:0}$ a aussi montré que l'acide linoléique n'est pas dégradé préférentiellement dans les bacs contenant une concentration élevée en argile. La présence de quantités importantes d'argile (ici, 0,5 g/l) semble constituer un obstacle à l'attaque bactérienne par la formation d'agglomérats. En effet, le support peut modifier l'accessibilité des lipases aux acides gras insaturés. Celles-ci se tourneront alors vers d'autres acides gras, tels que l'acide stéarique, qu'elles désaturent pour le rendre utilisable (Ratledge, 1994).

La dégradation des huiles végétales en milieu côtier, à la suite d'une pollution accidentelle peut donc être favorisée par la présence de particules en suspension, comme ce fut vraisemblablement le cas après la catastrophe de l'*Exxon Valdez* (Owens *et al.*, 1994 ; Bragg et Owens, 1995). **Mais une eau trop turbide, comme on en rencontre dans les estuaires ou après une tempête, qui remet les sédiments en suspension, est susceptible de freiner la biodégradation. Il serait par conséquent délicat de tenter de favoriser la mise en suspension de particules afin d'accélérer la dégradation de ce type de polluant**, comme ce faut le cas au Pays de Galles à la suite de l'accident du *Sea Empress* (Lunel *et al.*, 1996 ; Lee *et al.*, 1997a ; Colcomb *et al.*, 1997).

La photoxydation des huiles végétales

L'essai mené dans les locaux du Cedre, consistant en l'exposition à des lampes U. V. d'huile végétale en suspension dans de l'eau de mer naturelle, a conduit à la formation d'un composé solide, blanc, faisant penser à du mastic séché. L'impossibilité d'analyser ce produit en R.M.N. a empêché son identification. Cependant, le fait qu'il soit insoluble, même en très faibles quantités, dans tous les solvants courants à notre disposition, permet de penser que son poids moléculaire est élevé, ou que sa structure est très complexe. On est ainsi amené à penser que **les rayons U.V., en provoquant la photoxydation de l'huile de soja, ont permis sa polymérisation**. Cette observation est conforme aux constatations d'Arnaud (1994), qui précise que la solidification est particulièrement rapide si l'huile est étalée sous forme d'un film mince offrant une grande surface de contact avec l'air. On peut donc ajouter que **si l'huile est largement exposée aux rayons U. V., par sa dispersion sous forme de gouttelettes, par exemple, elle se solidifie tout en changeant de couleur, même si elle se trouve dans un milieu aqueux.**

IV. 3.4 Conclusions sur la dégradation des huiles dans l'eau de mer

En premier lieu, les analyses pratiquées sur les échantillons d'huile de palmiste récoltés, en mer et à terre, après l'accident de l'*Allegra* ont apporté des enseignements sur l'évolution du produit lors de son séjour à la surface de l'eau. Les analyses chimiques ont permis de déceler une **dégradation oxydative de l'huile ciblée sur l'acide gras polyinsaturé de l'huile de palmiste, l'acide linoléique ($C_{18:2}$), tandis que l'acide oléique, monoinsaturé et les acides gras saturés ont été peu oxydés**. Ce résultat est conforme aux observations de Hui (1992) qui a constaté que l'autoxydation dans l'air du $C_{18:2}$ est douze fois plus rapide que celle du $C_{18:1}$. L'étude en laboratoire sur la biodégradation de l'huile de soja a confirmé l'attaque préférentielle des bactéries marines sur l'acide gras polyinsaturé de cette huile, l'acide linoléique ($C_{18:2}$), qui bénéficie d'une cinétique de dégradation supérieure à celle des acides gras saturés, au début de la période d'exposition. Si la cinétique de disparition semble, dans cette étude, inférieure à celle mesurée par Groenewold *et al.* (1982) dans les stations d'épuration ou par Mudge *et al.* (1994) en laboratoire, elle bénéficie en revanche d'un **effet starter lorsque de l'argile est en suspension dans l'eau, en favorisant la dispersion de l'huile. Par contre, une grande quantité de particules en suspension n'augmente pas la vitesse de dégradation des huiles**. Il serait donc délicat de s'appuyer sur l'expérience menée après l'accident du *Sea Empress* (Lunel *et al.*, 1996 ; Lee *et al.*, 1997a ; Colcomb *et al.*, 1997) pour tenter d'accélérer la dégradation de ce type de polluant par la remise en suspension des sédiments.

En second lieu, l'aspect extérieur de l'huile de palmiste déversée par *l'Allegra* s'est modifié très rapidement, puisque la coloration extérieure de l'huile est passée dans les 24 premières heures du jaunâtre au blanchâtre, mais il est resté stable ensuite. Un tel changement

de coloration a été également remarqué, accompagné de la solidification de l'huile, lors de l'exposition aux rayons U.V. de l'huile de soja, en suspension dans l'eau de mer. Dans ce cas, **la photoxydation de l'huile a probablement conduit à un polymère**, comme ce fut le cas pour l'huile de tournesol déversée par le M.V. *Kimya* (Mudge *et al.*, 1994). La dégradation de l'huile polymérisée étant très difficile, **ce processus augmente le temps de résidence du polluant dans le milieu.**

En dernier lieu, les essais en polludrome, qui ont permis de simuler des pollutions à échelle réduite, ont montré que lors du déversement d'une huile ayant un point de fusion élevé :

- la solidification se fait sous des formes différentes selon la nature de l'huile ;
- les boules formées ont tendance à s'agglomérer pour former de plus gros paquets, et non l'inverse ;
- l'eau au contact de l'huile contribue à un brunissement de celle-ci ;
- et enfin, que **les particules de diamètre inférieur à 3 cm peuvent passer dans la colonne d'eau,** bien que la densité de l'huile soit inférieure à celle de l'eau. Ceci pourrait expliquer la disparition de la majorité de l'huile de palmiste, en Manche. Au moment du déversement, la partie de l'huile qui s'est solidifiée sous forme de petites particules a pu passer immédiatement dans la colonne d'eau, et ainsi disparaître. Par la suite, la taille de blocs de surface a pu diminuer (des pêcheurs ont rapporté avoir vu un bloc d'huile de palmiste long de 50 à 70 cm diminuer trois fois de volume en l'espace d'une heure), et former de petites particules qui sont alors susceptibles de passer dans la colonne d'eau et être dégradées.

Cependant, des tests complémentaires en polludrome et en mer sont nécessaires pour confirmer la cause du brunissement des huiles et mieux connaître et quantifier le phénomène de dispersion dans la colonne d'eau.

Le fait que l'huile exposée à l'eau, à l'air, aux rayons U. V. ainsi qu'aux micro-organismes marins, subisse une oxydation peut être dangereuse pour la faune marine car ce processus est susceptible de produire des composés toxiques. De plus, la possibilité de polymérisation augmente le temps de résidence de l'huile dans le milieu. Ces éléments doivent contribuer à inciter à une récupération rapide des huiles végétales après un déversement accidentel en mer.

Il ne faut pas non plus oublier que l'accident de l'*Allegra* ne semble pas avoir occasionné de dommages à la faune et à la flore marines, grâce à la solidification instantanée de l'huile. Cependant, un tel accident survenu dans des conditions de température plus douces aurait pu, du fait de la fonte de l'huile sur le littoral, nuire aux activités maritimes, détériorer les sites et causer la mort d'organismes marins, comme l'ont déjà fait les huiles végétales liquides telles que l'huile de soja (Mc Kelvey *et al.*, 1980), l'huile de tournesol (Mudge, 1995) ou encore l'huile de colza (Smith et Herunter, 1989)

Conclusion

Bien qu'intrinsèquement non-toxiques, les huiles végétales, en majorité transportées par voie maritime en vrac, en quantités toujours croissantes, sont susceptibles d'occasionner des dommages à la faune et à la flore marines ainsi qu'aux activités maritimes littorales (prises d'eau, usage des plages, etc.) en cas de déversement accidentel. A l'instar des pétroles, ce sont en effet les quantités déversées qui constituent le danger. A l'opposé, de nombreux produits chimiques transportés en vrac présentent un risque direct pour l'environnement marin en cas de déversement, en raison d'une toxicité intrinsèque.

Il est donc généralement nécessaire pour la protection de l'environnement et très souvent possible, de récupérer les huiles végétales et les produits chimiques flottants après un déversement. Le choix d'une technique de lutte adaptée et efficace nécessite alors une bonne maîtrise du comportement de ces produits en mer et de leur temps de résidence dans le milieu. C'est pourquoi cette étude avait pour but d'enrichir les connaissances sur l'émulsification et la dispersion des produits flottants ainsi que sur la dégradation des huiles végétales dans l'eau de mer.

La première partie de ce travail a donné lieu à des expérimentations de laboratoire sur quatre produits chimiques flottants et trois huiles végétales. Ceux-ci étaient mis en contact avec de l'eau de mer dans des ampoules placées sur un montage qui leur permettait de tourner et donc d'agiter leur contenu pendant quarante minutes. Des essais en polludrome ont permis de suivre le comportement des polluants flottants à la surface de l'eau sur des durées plus longues et en simulant de façon plus réaliste l'agitation de surface de la mer. Enfin, une campagne en mer avait pour but de valider les résultats de laboratoire et de canal d'essai.

Ces expérimentations à différentes échelles ont montré que le montage expérimental utilisé au laboratoire, selon le protocole mis au point durant de cette étude, ainsi que le canal d'essai, représentent convenablement les phénomènes d'émulsification et de dispersion des produits flottants. Ces deux outils pourront donc être utilisés afin d'acquérir rapidement des informations sur le comportement d'un produit flottant venant d'être déversé accidentellement en mer, dans le but d'aider au choix de la stratégie de lutte la mieux adaptée.

Les essais ont également montré que la variation de la température et de la salinité de l'eau en fonction de la zone géographique touchée n'affecte pas suffisamment les processus d'émulsification et de dispersion pour qu'il soit nécessaire de prendre ces éléments en compte d'un point de vue opérationnel. Il sera donc possible d'utiliser les mêmes techniques de lutte dans divers lieux du globe. De plus, les produits chimiques testés n'ont formé aucune émulsion avec l'eau et l'émulsification des huiles végétales n'augmente pas leur viscosité dans des proportions importantes. La récupération des nappes de produits flottants par pompage sera par conséquent facilitée. Il ne faut cependant pas négliger la persistance des émulsions d'huiles végétales dans l'environnement, puisqu'on a constaté en laboratoire une rémanence supérieure à deux mois.

D'autre part, les expérimentations ont démontré la dispersion des huiles végétales, pourtant de solubilité négligeable, dans la colonne d'eau. Par ailleurs, la concentration dans la phase aqueuse des produits chimiques testés est de l'ordre de leur solubilité dans l'eau distillée. Ainsi, on peut se baser sur les données répertoriées pour évaluer l'ampleur d'une pollution par produit chimique flottant. Par contre, dans le cas d'un déversement d'huile végétale, il faut éviter la mise en suspension du polluant dans la colonne d'eau, en le récupérant au plus vite.

Ce phénomène peut en effet entraîner l'intoxication d'organismes marins comme ce fut le cas des moules après le déversement d'huile de tournesol du *M. V. Kimya* (Mudge *et al.,* 1995).

La deuxième partie de ce travail a porté sur la dégradation des huiles végétales en mer, afin de préciser le temps de résidence de ce type de produit dans l'eau. Le suivi de la pollution par 900 tonnes d'huile de palmiste de l'*Allegra*, associé à une expérimentation en polludrome, a permis d'acquérir des informations sur le devenir des huiles végétales solides à température ambiante. Une étude en laboratoire consistant en la mise en suspension d'huile de soja dans de l'eau de mer sous diverses conditions (présence ou non de bactéries, différentes concentrations d'argile, exposition ou non aux rayons U.V.) et en l'analyse d'échantillons de phase aqueuse par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, avait pour objectif de mieux connaître les mécanismes de dégradation des huiles végétales dans l'eau de mer.

Les analyses chimiques et bactériologiques conduites à la fois sur les échantillons d'huile de palmiste de l'*Allegra* récoltés au cours de leur dérive ou lors de leur échouement, et sur les prélèvements d'eau des bacs expérimentaux contenant de l'huile de soja, ont confirmé que les bactéries marines dégradent préférentiellement les acides gras polyinsaturés (l'acide linoléique $C_{18:2}$ dans ces deux cas). La cinétique de disparition de l'acide oléique $C_{18:1}$ semble plus lente. Les bactéries attaquent alors l'acide palmitique $C_{16:0}$, de chaîne plus courte que l'acide stéarique $C_{18:0}$, dont la dégradation commence plus tard. On retrouve donc dans l'eau de mer les conclusions établies par Hui (1992) sur la dégradation des huiles végétales dans l'air. Cependant, les cinétiques de disparition de l'huile semblent plus lentes que celles observées dans une station d'épuration par Groenewold *et al.* (1982) et par Mudge *et al.* (1994) dans des bacs expérimentaux. Le fait de ne pas avoir ajouté de sels nutritifs afin de s'approcher au mieux d'une situation réelle a peut-être entravé le processus de dégradation.

De plus, la présence d'argile dans certains bacs semble avoir un "effet starter" sur la biodégradation des acides gras insaturés en favorisant leur disparition dans les deux premiers jours de l'essai. Par contre, une quantité trop importante de particules en suspension (ici 0,5 g/l) peut, en permettant la formation avec l'huile d'agrégats de grosse taille, modifier l'accès des bactéries aux triglycérides et retarder la dégradation. Il serait donc délicat de tenter, comme cela fut fait au Pays de Galles après l'accident du *Sea Empress* (Lunel *et al.*, 1996 ; Lee *et al.*, 1997a ; Colcomb *et al.*, 1997) de remettre des sédiments en suspension dans le but d'accélérer la digestion de l'huile par les micro-organismes. Une trop grande turbidité risque en effet de provoquer l'effet contraire.

Enfin, le blanchissement de l'huile de palmiste en surface des blocs formés après l'accident de l'*Allegra* ainsi que la décoloration, accompagnée de la solidification de l'huile, lors de l'expérimentation en laboratoire portant sur la dégradation de l'huile de soja, permettent de penser que les rayonnements U.V. provoquent la polymérisation de l'huile végétale, d'autant plus qu'elle est largement exposée à la lumière (par exemple par dispersion dans l'eau). La formation d'un polymère, déjà observée par Mudge *et al.* (1994) sur de l'huile de tournesol ayant séjourné en mer, risque d'augmenter le temps de résidence de l'huile dans le milieu marin, car sa dégradation bactérienne est difficile. Cet élément contribue donc à inciter à récupérer rapidement les huiles végétales après un déversement accidentel en mer.

Les conséquences des pollutions par huiles végétales ne se limitent donc pas aux effets visibles sur les oiseaux et les plages. Leur dispersion dans la colonne d'eau, la persistance des émulsions qu'elles forment avec l'eau de mer, la possibilité d'être transformées en polymères qui seront difficilement dégradés, peuvent provoquer des dommages moins visibles, sur le

benthos par exemple. Ces éléments doivent donc inciter les autorités à récupérer rapidement ce type de polluant avant que les processus de dispersion, d'émulsification et de polymérisation ne soient avancés. Si les autorités n'avaient pas d'elles-mêmes l'initiative d'agir, la sensibilité de plus en plus forte du public aux conséquences effectives et potentielles d'une pollution accidentelle du littoral viendrait vite générer des pressions qui les contraindraient à agir. L'exemple du blé du céréalier *Fénès* en Corse (Girin, 1997) l'a clairement montré.

De même, la dispersion des produits chimiques flottants jusqu'à leur limite de solubilité dans l'eau douce peut imposer une intervention rapide, en fonction de leur toxicité. Ces produits flottant à la surface de l'eau, il est possible d'utiliser les moyens de récupération classiques mis au point pour les hydrocarbures. Cependant, certains produits chimiques attaquent les matériaux constitutifs des barrages et les pompes sont mal adaptées à la faible viscosité de beaucoup d'entre eux. Enfin, on ne dispose pas de dispersants efficaces pour ces produits. Ils risquent pourtant, en raison de l'accroissement du trafic maritime, d'être de plus en plus souvent déversés en mer.

Ce travail apporte au total peu de connaissances scientifiques réellement nouvelles, ni de données susceptibles de modifier un des principes de la lutte antipollution en mer. Mais il apporte des résultats expérimentaux qui n'ont pas d'équivalent aujourd'hui dans la littérature scientifique et qui permettent aux conseillers techniques de la lutte antipollution, l'équipe du Cedre en premier lieu, de proposer des options et des procédures réalistes d'intervention face à des déversements de produits flottants.

C'est en même temps l'amorce d'une évolution importante dans l'activité du Cedre : il a fallu attendre que l'organisme ait 20 ans pour qu'il lance un premier travail de thèse portant sur autre chose que son unique préoccupation d'origine, les hydrocarbures. Ce travail a

logiquement été axé sur des produits dont le comportement est proche de celui des hydrocarbures.

Deux orientations s'ouvraient à l'issue de cette thèse. La première était de poursuivre et d'affiner le travail sur les huiles végétales, pour élargir et approfondir la gamme des connaissances dans ce domaine : étudier d'autres huiles, étudier l'absorption et la désorption éventuelles de ces huiles par la faune et la flore marine, exploitées ou non, au total renforcer la capacité de réponse dans ce domaine particulier. La seconde était d'engager une action similaire sur d'autres produits chimiques de nature et de comportement tout à fait différents, pour élargir la gamme des connaissances de base.

Comme souvent dans le domaine de la recherche touchant aux pollutions accidentelles, les circonstances ont fait le choix. Le naufrage du chimiquier *Ievoli Sun* en Manche, mettant en jeu trois produits chimiques d'origine pétrolière (styrène, alcool iso-propylique et méthyle-éthyle-cétone) a brutalement axé les projecteurs de l'opinion publique ce type de risque. A sa grande surprise, les scientifiques ignoraient jusqu'à la simple capacité de dissolution de ces produits dans l'eau de mer à 8 atmosphères. Une nouvelle thèse vient d'être lancée entre l'Université de Bretagne Occidenttale et le Cedre. Elle porte tout naturellement sur ces produits.

L'échouement récent du porte-conteneurs *Melbridge Bilbao* sur l'île de Molène est venu ensuite rappeler combien il peut être difficile aux scientifiques de fournir en quelques heures la nature exacte des risques induits par un mélange catalytique dont ils finiront par

trouver la composition détaillée et la fiche de données de sécurité en France, après avoir dû les chercher jusqu'au Mexique. La perte toute récente, par le porte-conteneurs *Lykes liberator*, d'un conteneur portant trois citernes de catalyseurs chimiques hautement réactifs, est venue accentuer la pression pour plus de connaissances sur la multitude des produits que transportent les porte-conteneurs. La messe est donc dite par la force des choses : dans le domaine chimique, la priorité des travaux menés au Cedre va aujourd'hui à un peu de connaissances sur beaucoup de produits, plutôt qu'à des connaissances approfondies sur une famille particulière. Ce travail sur les huiles végétales n'aura donc pas de suite à court terme et restera quelques années au moins la référence de base sur le sujet, sauf à ce qu'une structure scientifique non soumise aux pressions de l'actualité des accidents reprenne le flambeau.

Références bibliographiques

Ackman R. G., 1998. Remarks on official methods employing boron trifluoride in the preparation of methyl esters of the fatty acids of fish oils, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75(4), pp. 541-545.

AFNOR, 1996. Norme NF ISO 660 : Corps gras d'origine animale et végétale : Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité, 7p.

AFNOR, 1995. Norme NF T 60-220 : Corps gras d'origine animale et végétale : Détermination de l'indice de peroxyde, 5 p.

AFNOR, 1990a. Norme NF T 90-345 : Essai des eaux : Produits dispersants : Evaluation en milieu marin de l'efficacité vis-à-vis de la dispersion du pétrole, 6p.

AFNOR, 1990b. Norme NF ISO 5508 : Corps gras d'origine animale et végétale : analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acides gras, 8p.

AFNOR,1978. Norme NF ISO 5509 : Corps gras d'origine animale et végétale : Préparation des esters méthyliques d'acides gras, 6 p.

AFNOR, 1977. Norme NF T 60-233 : Corps gras d'origine animale et végétale : préparation des esters méthyliques d'acides gras, 6p.

AFNOR, 1970a. Norme NF T 60-113 : Produits pétroliers : Détermination de la teneur en eau dans les pétroles et dérivés, 5p.

AFNOR, 1970b. Norme NF T 60-132 : Produits pétroliers : Pénétrabilité au cône des graisses lubrifiantes, 12p.

Aitzetmüller K., Wessels H. et Werner G., 1988. Unterscheidung von Palmölen und Palmöl-fraktionen durch HPLC der Triglyceride, *Fat Science Technology*, 90(11), pp. 442-447.

Aminot A. et Chaussepied M., 1983. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin,* ed. CNEXO, Brest, 395 p.

Andrikopoulos N. K., Brueschweiler H., Felber H. et Taeschler C., 1991. HPLC analysis of phenolic antioxidants, tocopherols and triglycerides, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 68(6), pp. 359-364.

Anonyme, 1975. Cape bird colony hit by pollution, *Birds,* 5 (8), p. 11.

Arnaud P., 1994. Cours de chimie organique, ed. Dunod, Paris, 522 p.

Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO du 3 mars 1998).

Baiocchi C., Saini G., Cocito C., Giacosa D., Roggero M. A., Marengo E. et Favale M., 1993. Analysis of vegetable and fish oils by capillary supercritical fluid chromatography with flame ionization detection, *Chromatographia*, 37(9/10), pp. 525-533.

Bucas G. et Saliot A., en cours de révision. Sea transport of vegetable oils and its environmental consequences, *Marine pollution Bulletin.*

Bligh E. G. et Dyer W. J., 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification, *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37, pp. 911-917.

Boocock D. G. B., Konar S. K., Mao V., Lee C. et Buligan S., 1998. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75(9), pp. 1167-1172.

Bragg J. R. et Owens E. H., 1995. Shoreline cleansing by interaction between oil and fine mineral particles, *Proceedings of the 1995 Oil Spill Conference*, Long Beach, California, February 27-March 2, 1995, American Petroleum Institute, Washington D. C., pp. 219-227.

Bragg J. R., Prince R. C., Harner E. J. et Atlas R. M., 1994. Effectiveness of bioremediation for the *Exxon Valdez* oil spill, *Nature*, 368 (6470), pp. 413-418.

Buettner G. R., 1993. The pecking order of free radicals and antioxidants : lipid peroxidation, α-tocopherol, and ascorbate, *Archives of Biochemistry and Biophysics,* 300(2), pp. 535-543.

Byrdwell W. C. et Neff W. E., 1998. Analysis of hydroxy-containing seed oils using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 21(10), pp. 1485-1501.

Byrdwell W. C. et Emken E. A., 1995. Analysis of triglycerides using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Lipids*, 30(2), pp. 173-175.

Centers for Disease Control and Prevention, 2002. *Site du National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), International Chemical Safety Cards*, [En ligne], Adresse URL : http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng.

CEPPOL, 1998. Trafic maritime de substances dangereuses et d'hydrocarbures au large des côtes françaises de la Manche. Période du 1er janvier au 30 juin 1998, ed. Marine nationale, 48p.

CEPPOL, 1997a. Trafic maritime de substances dangereuses et d'hydrocarbures au large des côtes françaises de la Manche. Période du 1er janvier au 30 juin 1997, ed. Marine nationale, 51p.

CEPPOL, 1997b. Trafic maritime de substances dangereuses et d'hydrocarbures au large des côtes françaises de la Manche. Période du 1er juillet au 31 décembre 1997, ed. Marine nationale, 50p.

CEPPOL, 1996. Trafic maritime de substances dangereuses et d'hydrocarbures au large des côtes françaises de la Manche. Période du 1er juillet au 31 décembre 1996, ed. Marine nationale, 46p.

Chiu Y. C. et Kuo P. R., 1999. An empirical correlation between low interfacial tension and micellar size and solubilization for petroleum sulfonates in enhanced oil recovery, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 152, pp. 235-244.

Code permanent Environnement et nuisances, tome 2, éditions législatives : arrêté particulier d'exploitation n° 232 concernant les huiles végétales.

Colcomb K., Bedborough. D., Lunel T., Swannell, R., Wood P. A., Rusin J., Bailey N., Halliwell C., Davies L., Sommerville M., Dobie A., Mitchell D., McDonagh M., Shimwell S., Davies B., Harries D. et Lee K., 1997. Shoreline cleanup and waste disposal issues during the *sea Empress* incident, *Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference*, Fort Lauderdale, California, April 7-10, 1997, American Petroleum Institute, Washington D. C., pp. 195-203.

Crump-Wiesner H. J. et Jennings A. L., 1975. Properties and effects of nonpetroleum oils, *Proceedings of the 1975 conference on prevention and control of oil pollution*, San Francisco, California, March 25-27, 1975, American Petroleum Institute, Washington D. C., pp. 29-32.

Dabat M.-E. et Lançon F., 1999. Caractéristiques structurelles du marché du soja, ed. Cirad, Paris, 13p.

Desmarquest J. P., Croquette J., Merlin F., Bocard C., Castaing G. et Gatellier C., 1985. Recent advances in dispersant effectiveness evaluation : experimental and field aspects, *Proceedings of the 1985 Oil Spill Conference,* Los Angeles, California, February 25-28, 1985, pp. 445-452.

Diehl B. W. K. et Ockels W., 1995. Ermittlung der Fettsäureverteilung durch ^{13}C-NMR-Spektroskopie, *Fat Science Technology*, 97(3), pp. 115-118.

Dronne Y., 1994. Le commerce mondial des graines oléagineuses et corps gras, *OCL, 1(3),* pp. 191-195.

DTMPL, 1998. Résultats de l'exploitation des ports maritimes, statistiques 1995, *ed.* Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement, pp. 133-189.

DTMPL, 1996. Résultats de l'exploitation des ports maritimes, statistiques 1994, *ed.* Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement, pp. 131-187.

DTMPL, 1994. Résultats de l'exploitation des ports maritimes, statistiques 1993, *ed.* Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement, pp. 135-191.

DTMPL, 1993a. Résultats de l'exploitation des ports maritimes, statistiques 1992, *ed.* Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement, pp. 135-191.

DTMPL, 1993b. Résultats de l'exploitation des ports maritimes, statistiques 1991, *ed.* Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement, pp. 135-199.

DTMPL, 1991. Résultats de l'exploitation des ports maritimes, statistiques 1990, *ed.* Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement, pp. 135-199.

EPA, 1997. *Federal register,* 62 (202), pp. 54 508-54 543.

Fingas M., 1996. Recent chemical spill data, *Proceedings of the thirteenth technical seminar on chemical spills,* Calgary, Alberta, June 10-11, 1996, Environment Canada, Ottawa, pp. 327-369.

Fingas M., Fieldhouse B. et Mullin J., 1997. Studies of water-in-oil emulsions : stability studies, Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Vancouver, British Columbia, June 11-13, 1997, Environment Canada, Ottawa, pp. 21-42.

Fingas M., Fieldhouse B., Gamble L. et Mullin J., 1995. Studies of water-in-oil emulsions : stability classes and measurement, Proceedings of the 18th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Edmonton, Alberta, June 14-16, 1995, Environment Canada, Ottawa, pp. 21-42.

Fingas M., Fieldhouse B. et Mullin J., 1994. Studies of water-in-oil emulsions and techniques to measure emulsion treating agents, Proceedings of the 17th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Vancouver, British Columbia, June 8-10, 1994, Environment Canada, Ottawa, pp. 213-244.

Finizio A. et Di Guardo A., 2001. Estimating temperature dependence of solubility and octanol-water partition coefficient for organic compounds using RP-HPLC, *Chemosphere*, 45, pp. 1063-1070.

Fraser J. P. et Wicks M., 1995. Estimation of maximum stable oil droplet sizes at sea resulting from natural dispersion and from use of a dispersant, Proceedings of the 18th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Edmonton, Alberta, June 14-16, 1995, Environment Canada, Ottawa, pp. 313-316.

Galanos D. S., Kapoulas V. M. et Voudouris E., 1968. Application de la spectrophotométrie ultra-violette dans la région des 315 nm au contrôle des huiles : détection de la falsification de l'huile d'olive par les huiles de Grignons, *Revue Française des Corps Gras*, 15, pp. 291-300.

Gasparoli A. et Giovanessi L., 1995. Proposta di un methodo analitico per la determinazione della composizione acidica dell'olio di ricino, *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 72(5), pp. 207-210.

Gee R. P., 1998. Oil-in-water microemulsions from association structures of surfactant, water and aminosilicone polymer oil, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, pp. 91-101.

GESAMP, 2002. The revised GESAMP hazard evaluation procedure for chemical substances carried by ships, *GESAMP reports and studies n° 64*, ed. International Maritime Organization, London, 121 p.

GESAMP, 1989. The evaluation of the hazards of harmful substances carried by ships : revision of GESAMP reports and studies n° 17, *reports and studies n°* 35, ed. International Maritime Organization,, London, 44 p.

Girin, M., 2000. Circonstances et causes des pollutions maritimes accidentelles récentes, *Séminaire international "Les régions et la prévention des catastrophes maritimes*", Brest, 2-3 novembre 2000, Conférence des régions périphériques maritimes, 9 p.

Girin, M., 1997. Une pollution marine par produit alimentaire, *Bulletin d'information du Cedre*, 9, pp. 15-16.

Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998a. Cypriot tanker suffers storm-related damage and spills vegetable oil in Gulf of Mexico, *Golob's Oil Pollution Bulletin*, X (4), p. 4.

Golob's Oil Pollution Bulletin, 1998b. Panamanian tanker spills palm oil in deadly explosion on the Mississippi River, *Golob's Oil Pollution Bulletin*, X (24), p. 6.

Golob's Oil Pollution Bulletin, 1997. World Spill Briefs, *Golob's Oil Pollution Bulletin*, IX (23), p. 7.

Groenewold J. C., Pico R. F. et Watson K. S., 1982. Comparison of BOD relationships for typical edible and petroleum oils, *Journal WPCF,* 54(4), pp. 398-405.

Guay F. et Bisaillon S., 1983. Validation of a mathematical model using the computer for the evaluation of different parameters related to interfaces of air/water and soyabean oil/water systems, *Journal of Colloïd and Interface Science*, 93(1), pp. 25-32.

Gunstone F. D., 1984. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 61(2), pp. 441-447.

Gurtler J.-L., 1994. Production et consommation dans le monde : caractéristiques et enseignements, *OCL, 1 (3),* pp. 185-188.

Hartley C. W. S., 1977. *The oil palm, 2nd Ed.*, Tropical Agriculture Series, Longman Group Limited, London,. pp. 692-716.

Hirata H., Higuchi K. et Nakasato S., 1984. Reverse phase high-performance liquid chromatographic analyses of fatty acids by a low wavelength detector, *Yukagaku*, 33(1), pp. 11-19.

Horton A. A. et Fairhurst S., 1987. Lipid peroxidation and mechanisms of toxicity, *CRC Critical Reviews in Toxicology,* 18(1), pp. 27-79.

Hui Y. H., 1992. *Encyclopedia of Food Science and Technology*, ed. John Wiley & sons, New-York, pp. 818-832.

Hunter R. J., 1993. Introduction to modern colloid science, ed. Oxford University Press, 338 p.

Husain S., Sastry G. S. R., Prasada Raju N. et Narasimha R., 1988. High-performance size-exclusion chromatography of oils and fats, *Journal of Chromatography*, 454, pp. 317-326.

IMO, 2002. MARPOL 73/78, Consolidated edition 2002, ed. International Maritime Organization, Londres, 511 p.

Jézéquel R., Le Floch S. et Merlin F. X., 1998. The influence of microorganisms on oil-mineral fine interactions in low energy coastal environments : preliminary results, *Proceedings of the 21st Arctic and Marine Oilspill Programme (AMOP) Technical Seminar*, Edmonton, Alberta, June 10-12, 1998, Environment Canada, Ottawa, pp. 957-962.

Ivanoff A., 1972. Introduction à l'océanographie ; propriétés physiques et chimiques des eaux de mer, tome 1, ed. Vuibert, Paris, 208 p.

Kapoulas V. M. et Andrikopoulos N. K., 1986. Detection of olive oil adulteration with linoleic acid-rich oils by reversed-phase high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, 366, pp. 311-320.

Karleskind A., 1992. *Manuel des corps gras*, ed. Lavoisier Tec & doc, Paris, pp. 8-241.

Le Devehat C., 2000. Déversements accidentels de produits chimiques transportés par voie maritime, rapport de stage : Angers : IHIE Ouest ; Cedre, 100 p.

Le Goff G. et Marchand M., 1998. Observation of a palm kernel oil spillage in the English Channel, *Proceedings of the 15th Technical Seminar on Chemical Spills*, Edmonton, Alberta, June 8-9, 1998, Environment Canada, Ottawa, pp. 75-82.

Lee K., Stoffyn-Egli P., Wood P. A. et lunel T., 1998. Formation and structure of oil-mineral fines aggregates in coastal environments, *Proceedings of the 21st Arctic and Marine Oilspill Programme (AMOP) Technical Seminar*, Edmonton, Alberta, June 10-12, 1998, Environment Canada, Ottawa, pp. 911-921.

Lee K., Lunel T., Wood P. A., Swannell R., Stoffyn-Egli P., 1997a. Shoreline cleanup by acceleration of clay-oil flocculation processes, *Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference*, Fort Lauderdale, California, April 7-10, 1997, American Petroleum Institute, Washington D. C., pp. 235-240.

Lee K., St-Pierre S. et Weise A. M., 1997b. Enhanced oil biodegradation with mineral fine interaction, *Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oilspill Programme (AMOP) Technical Seminar*, Vancouver, British Columbia, June 11-13, 1997, Environment Canada, Ottawa, pp. 715-722.

Lunel T., Lee K., Swannell R., Wood P. A., Rusin J., Bailey N., Halliwell C., Davies L., Sommerville M., Dobie A., Mitchell D et McDonagh M., 1996. Shoreline clean up during the *Sea Empress* incident : the role of surf washing (clay-oil flocculation), dispersants and bioremediation, *Proceedings of the 19th Arctic and Marine Oilspill Programme (AMOP) Technical Seminar*, Calgary, Alberta, June 12-14, 1996, Environment Canada, Ottawa, pp. 1521-1540.

Marchand M. et Kantin R., 1997. Contaminants chimiques en milieux aquatiques, 3e partie, *Oceanis* 23 (4), 694 p.

Marchand M. et Kantin R., 1996. Contaminants chimiques en milieux aquatiques, 2e partie, *Oceanis* 22 (3), 400 p.

Marchand M. et Kantin R., 1995. Contaminants chimiques en milieu aquatique, 1re partie, *Oceanis* 21 (2), 430 p.

Martinelli F. N., 1984. The status of the Warren Spring Laboratory's Rolling Flask Test, Oil Spill Chemical dispersants : Research, Experience and Recommendations, ASTM STP 840, T.E. Allen, *ed.* American society for Testing Materials, pp. 56-68.

Mayer B. X., Reiter C. et Bereuter T. L., 1997. Investigation of the triacylglycerol composition of iceman's mummified tissue by high-temperature gas chromatography, *Journal of Chromatography B*, 692, pp. 1-6.

Mc Kelvey R. W., Robertson I. et Whitehead P. E., 1980. Effect of non-petroleum oil spills on wintering birds near Vancouver, *Marine Pollution Bulletin*, 11 (6), pp.169-171.

Molkentin J. et Precht D., 1997. Representative determination of the butyric acid content in European milk fats, *Milchwissenschaft* 52 (2), pp. 82-85.

Molkentin J. et Precht D., 1995. Entwicklung einer Präzisen Kapillar-GC-Methode zur Schnellen Triglyceridanalytik von Milchfetten, *Fat Science Technology*, 97(2), pp. 43-49.

Morin L., Dronne Y. et Requillart V., 1994. La demande non alimentaire des huiles et graisses, *OCL, 1(3),* pp. 188-191.

Mudge S. M., 1997. Can vegetable oils outlast mineral oils in the marine environment?, *Spill Marine Pollution Bulletin,* 34 (3), p. 213.

Mudge S. M., 1995. Deleterious effects from accidental spillages of vegetable oils, *Spill Science & Technology Bulletin,* 2 (2/3), pp. 187-191.

Mudge S. M., Goodchild I. D. et Wheeler M., 1995. Vegetable oil spills on salt marshes, *Chemistry and Ecology*, 10, pp. 127-135.

Mudge S. M., Saunders H. et Latchford J., 1994. Degradation of vegetable oils in the marine environment, *Countryside Council for Wales Science Report* n°91, pp. 7-17.

Mudge S. M., Salgado M.A. et East J., 1993. Preliminary investigations into sunflower oil contamination following the wreck of the M. V. *Kimya*, *Marine Pollution Bulletin*, 26, pp. 40-44.

Nakamura T., Fukuda M. et Tanaka R., 1996. Estimation of polyunsaturated fatty acid content in lipids of aquatic organisms using thin-layer chromatography on plain silica gel plate, *Lipids*, 31(4), pp. 427-432.

National Research Council, 1985. Oil in the sea : inputs, fates and effects, ed. National Academy Press, Washington D. C., 601 p.

Neff W. E. et Byrdwell W. C., 1995. Triacyl glycerol analysis by high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry : *Crepis alpina* & *Vernonia galamensis* seed oils, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 18(20), pp. 4165-4181.

Newman G. G. et Pollock D. E., 1973. Organic pollution of the marine environment by pelagic fish factories in the Western Cape, *South African Journal of Science*, 69, pp. 27-29.

OSIR, 1998a. Collision spills canola oil, *OSIR (Oil Spill Intelligence Report),* XXI (16), pp. 3-4.

OSIR, 1998b. Tanker blast kills one, spills fuel and palm oil in Mississippi, *OSIR (Oil Spill Intelligence Report),* XXI (43), p. 1.

OSIR, 1997a. US EPA affirms hard line on animal fat, vegetable oil spills, *OSIR (Oil Spill Intelligence Report),* XX (41), pp. 3-4.

OSIR, 1997b. Mystery goo in Monterey Bay oils migrating water fowl, *OSIR (Oil Spill Intelligence Report),* XX (42), p. 2.

Owens E. H., Bragg J. R. et Humphrey B., 1994. Clay-oil flocculation as a natural cleaning process following oil spills : Part 2 – Implications of study results in understanding past spills and for future response decisions, *Proceedings of the 17th Arctic and Marine Oilspill Programme (AMOP) Technical Seminar*, Vancouver, British Columbia, June 8-10, 1994, Environment Canada, Ottawa, pp. 25-37.

Peker S., Bora K. et Över Y., 2001. Effect of interfacial properties on the drop size distribution of high internal phase ratio emulsions, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 182, pp. 43-56.

Peña A., Nevárez L., Labastida C. et Capella S., 1997. Triglyceride characterization of different mexican cheeses by high temperature capillary gas chromatography (HT-CGC), *Journal of High Resolution Chromatography*, 20, pp. 572-574.

Percy-FitzPatrick Institute of African Ornithology, 1974. Fish oil kills sea birds, *African Wildlife*, 28 (4), pp. 24-25.

Planck C. et Lorbeer E., 1995. Simultaneaous determination of glycerol and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 697, pp. 461-468.

Poré J., 1992. Emulsions, micro-émulsions, émulsions multiples, *ed.* Lavoisier Tec & Doc, Paris, 276 p.

Ratledge C., 1994. Biochemistry of microbial degradation, Kluwer Academic Publishers, Pays-Bas, pp. 89-141.

Rigger D., 1997. Edible oils : are they really that different?, *Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference*, Fort Lauderdale, California, April 7-10, 1997, American Petroleum Institute, Washington D. C., pp. 59-61.

Robards K., Kerr A. F. et Patsalides E., 1988. Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods. A review, *Analyst,* 113, pp. 213-224.

Russel D. J. et Carlson B. A., 1978. Edible-oil pollution on Fanning Island, *Pacific Science*, 32 (1), pp. 1-15.

Russo M. V., Goretti G. et Soriero A., 1996. Triglyceride analysis with microcapillary gas chromatography columns, *Annali di Chimica*, 86, pp. 281-291.

Sacchi R., Addeo F., Spagna Musso S., Paolillo L. et Giudicianni I., 1995. A high resolution ^{13}C-NMR study of vegetable margarines, *Italian Journal of Food Science*, 1, pp. 27-36.

Simeone M., Molè F. et Guido S., 2001. Measurement of average drop size in aqueous mixtures of Na-alginate and Na-caseinate by linear oscillatory tests, *Food Hydrocolloids*, in press.

Smith D. W. et Herunter S. M., 1989. Oiseaux touchés par un déversement d'huile de colza dans le port de Vancouver, février 1989, *Bulletin de lutte contre les déversements (Spill technology Newsletter),* 14 (14), pp. 3-6.

Sünder A., Scherze I. et Muschiolik G., 2001. Physico-chemical characteristics of oil-in-water emulsions based on whey protein-phospholipid mixtures, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 21, pp. 75-85.

Takahashi K., Hirano T. et Zama K., 1984. A new concept for determining triglyceride composition of fats and oils by liquid chromatography, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 61(7), pp. 1226-1229.

Tan K. H. et Gill C. O., 1985. Effect of culture conditions on batch growth of *Pseudomonas fluorescens* on olive oil, *Applied Microbiology & Biotechnology*, 23, pp.27-32.

Tchernia P., 1978. Océanographie régionale ; description physique des océans et des mers, ed. Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Paris, 257 p.

Trân N. B., Vialle J. et Pham Q. T., 1997. Castor oil-based polyurethanes : 1. structural characterization of castor oil - nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups, *Polymer*, 38(10), pp. 2467-2473.

Ulberth F., Gabernig R. et Roubicek D., 1998. Gas chromatographic triglyceride profiling of milk fat ; comparison of packed and short metal capillary columns, *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung A*, 206, pp. 21-24.

Van Lieshout H. P. M., Janssen H. G. et Craners C. A., 1995. Improvements in high-temperature PTV injection for HT-CGC, *American Laboratory*, 27(12), pp. 38-44.

Van Olphen H. et Fripiat J. J., 1979. *Data handbook for clay minerals,* Pergamon Press, 346 p.

Weise A. M. et Lee K., 1997. The effect of clay-oil flocculation on natural oil degradation, *Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference*, Fort Lauderdale, California, April 7-10, 1997, American Petroleum Institute, Washington D. C., pp. 955-956.

Wolff R. L. et Castera-Rossignol A. F. M., 1987. Mise au point et évaluation d'une méthode d'extraction de la matière grasse de fromage de type emmental, *Revue française des corps gras*, 3, pp. 123-132.

Wood P. A., Lunel T., Daniel F., Swannell R., Lee K. et Stoffyn-Egli P., 1998. Influence of oil and mineral characteristics on oil-mineral interaction, *Proceedings of the 21st Arctic and Marine Oilspill Programme (AMOP) Technical Seminar*, Edmonton, Alberta, June 10-12, 1998, Environment Canada, pp. 51-77.

Annexes

ANNEXE 1 :

Protocoles expérimentaux

Annexe 1. 1 Préparation de l'eau de mer artificielle et de l'eau de rivière artificielle

Dissoudre dans environ 800 ml d'eau distillée	
Composé	Masse (g)
NaCl	32
$MgSO_4$, 7 H_2O	14
$NaHCO_3$	0,2
Compléter à 1 litre avec de l'eau distillée pour obtenir une eau de chlorosité 19,4 g/l (salinité ~ 34,2).	

tableau A.1 : préparation de l'eau de mer artificielle (Aminot et Chaussepied, 1983) :

Les différentes salinités sont obtenues en ajoutant dans l'eau distillée des quantités de sels proportionnelles à celles indiquées dans le tableau A.1.

Dissoudre dans environ 800 ml d'eau distillée	
Composé	Masse (mg)
$CaCl_2$	224
K_2SO_4	26
$MgCl_2$	78
$NaHCO_3$	200
Compléter à 1 litre avec de l'eau distillée pour obtenir une eau de titre hydrotimétrique TH ~ 10.	

tableau A.2 : préparation de l'eau douce artificielle (AFNOR, 1990)

Annexe 1.2 Emulsification en ampoules rotatives et prélèvements

- Les produits nécessaires à l'essai sont placés une heure avant le début de l'expérimentation dans la pièce climatisée, stabilisée à la température de l'essai.
- 200 ml d'eau de mer ou de rivière et 50 ml d'huile sont mis en contact dans une ampoule cylindrique graduée.
- L'ampoule est agitée pendant 40 min à vitesse constante et régulière (environ 30 tours / minute).
- A l'issue de la rotation, l'eau de mer est évacuée par le robinet de l'ampoule.
- On laisse le mélange reposer pendant 10 minutes pour permettre à l'eau libre bloquée dans l'émulsion de décanter. Puis l'eau restant dans l'ampoule est à nouveau évacuée.
- L'émulsion est récoltée par le col de l'ampoule, dans un flacon.
- La viscosité de l'émulsion est alors mesurée, ainsi que sa teneur en eau.

Annexe 1. 3. Mesure de la viscosité

- Allumer le bain thermostaté, la tête de mesure du viscosimètre puis l'ordinateur.
- Mettre en place le corps tournant et remplir le godet avec l'émulsion.
- Définir le programme de mesure : choisir un premier segment de mise en température, d'une durée de cinq minutes, puis imposer un gradient de vitesse de cisaillement allant de zéro à 300 s^{-1}.
- Lancer la mesure et sauvegarder le fichier à l'issue. Tracer le rhéogramme correspondant.
- Mesurer sur le graphique la viscosité, en mPa.s, pour un gradient de cisaillement de 150 s^{-1}.

Annexe 1. 4 Mesure de la teneur en eau

Appareillage - réactifs

Cette analyse nécessite l'utilisation :

- d'un ballon de 250 ml à col rodé,
- d'un chauffe-ballon électrique,
- d'un tube réfrigérant et
- d'un tube de recette "Dean-Stark" de 10 ou 25 ml.

Le solvant utilisé est le xylène.

La figure A.1 représente le montage.

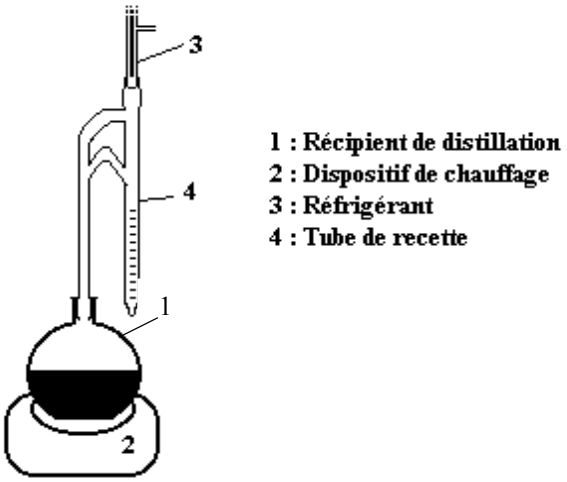


figure A.1 : montage pour la mesure de la teneur en eau

Mode opératoire

1. Afin que la prise d'essai soit représentative de l'échantillon, homogénéiser celui-ci juste avant le prélèvement. Récolter entre 20 et 50 ml d'émulsion. Peser la prise d'essai à température ambiante, dans son contenant.
2. Transvaser la prise d'essai dans le ballon. Ajouter 100 ml de xylène.
3. Peser le contenant vide de la prise d'essai et calculer la masse de celle-ci par différence.
4. Ajouter dans le ballon quelques grammes de pierre ponce concassée afin d'éviter les projections vers les autres parties du montage.
5. Assembler les éléments du montage. Faire circuler de l'eau froide dans le réfrigérant.
6. Chauffer le ballon en réglant l'ébullition pour que le distillat condensé s'écoule à l'extrémité du réfrigérant à la vitesse de 2 à 5 gouttes par seconde. Poursuivre la distillation jusqu'à ce que le volume d'eau recueilli dans le tube de recette soit constant et qu'il n'y ait plus d'eau visible en aucun autre point de l'appareil. Augmenter le chauffage si des gouttelettes d'eau restent visibles sur les parois du réfrigérant.
7. Arrêter le chauffage et laisser l'ensemble refroidir à température ambiante. Lire le volume de l'eau rassemblée au fond du tube de recette, à la division de l'échelle la plus voisine de l'interface eau-solvant.
8. la teneur en eau de l'échantillon se calcule selon l'équation ci-dessous :

$$\% \frac{\text{volume d'eau}}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

Annexe 1.5 Dispersion en ampoules rotatives et prélèvements

1. 200 ml d'eau de mer ou d'eau de rivière artificielle sont versés dans une ampoule cylindrique préalablement passée au four à 450 °C.
2. 4 ml de produit flottant sont prélevés à l'aide d'une seringue. La seringue est bouchée par un bouchon en liège pour être pesée.
3. Le produit est versé dans l'ampoule, que l'on bouche. La seringue rebouchée est pesée de nouveau. La masse de produit introduite est calculée par différence.
4. L'ampoule est agitée pendant 40 min à vitesse constante et régulière (environ 30 tours par minute).
5. On laisse reposer pendant 5 min pour permettre aux particules dispersées en état instable de remonter en surface.
6. A l'issue, on élimine 10 ml de phase aqueuse afin de rincer le robinet.
7. On prélève ensuite 40 ml de phase aqueuse, que l'on recueille dans un flacon stérile de 60 ml.
8. Les prélèvements de phase aqueuse sont alors extraits et analysés.

Annexe 1.6 Extraction du produit flottant dispersé dans la phase aqueuse

Appareillage - réactifs

Cette phase préparatoire nécessite l'utilisation :

- d'une ampoule à décanter de 60 ml,
- d'un ballon en forme de poire de 30 ml,
- d'un entonnoir de petite taille, bouché par du coton et empli de sulfate de sodium anhydre,
- d'un flacon de 5 ml pour CPG, muni d'un bouchon en téflon,
- d'une micro-pipette de 2 ml à embouts jetables,
- d'un évaporateur rotatif.

L'hexane est utilisée comme solvant d'extraction des huiles car c'est un très bon solvant de ce type de produit, non miscible avec l'eau. Le dichlorométhane est préféré pour l'extraction des produits chimiques du fait de sa plus faible spécificité. Les deux solvants sont de qualité "pestipur".

Mode opératoire

1. Introduire dans l'ampoule à décanter la prise d'essai, après l'avoir pesée.
2. Rincer avec 5 ml de solvant le contenant de la prise d'essai et verser ce liquide dans l'ampoule. Agiter l'ampoule pour mettre en contact les deux phases.
3. Laisser décanter puis récupérer la phase aqueuse dans le récipient ayant contenu la prise d'essai. Verser ensuite la phase solvatée dans un ballon en forme de poire, en lui faisant traverser une couche de sulfate de sodium anhydre afin de capturer l'eau susceptible d'avoir été entraînée. Répéter l'opération deux fois.
4. Le contenu du ballon est ensuite évaporé grâce à l'évaporateur rotatif, à 70 °C et 700 mbar.
5. L'huile ou le produit chimique extrait est récupéré dans un flacon pour CPG à l'aide de 2 ml de solvant. Le flacon est bouché et stocké au réfrigérateur dans l'attente d'être analysé.

Annexe 1.7 Transestérification des huiles : « micro-méthode »

Matériel

- micro-pipettes de 500 µl à embouts jetables,
- bain thermostaté à 50 °C,
- balance de pesée de précision,
- solution d'acide chlorhydrique méthanolique 2N,
- solution d'hydroxyde de sodium méthanolique 2N.

Mode opératoire

1. On ajoute à la solution présente dans le flacon, à l'aide d'une micro-pipette, 200 µl de solution de soude méthanolique à 2N.
2. On agite vigoureusement le mélange pendant 10 secondes.
3. On place ensuite le flacon au bain-marie pendant 20 secondes puis on l'en retire et on l'agite pendant 10 secondes.
4. On ajoute enfin à l'aide d'une micro-pipette 200 µl d'acide chlorhydrique méthanolique à 2N. On agite puis on laisse décanter.
5. La phase supérieure est alors prélevée afin d'être analysée.

Annexe 1.8 Campagne en mer Palmor

Déversements

Les produits à déverser sont stockés dans les cuves de 2 m^3 munies d'un couvercle et d'une bouée assurant leur flottaison.

Les cuves sont placées aux positions suivantes, déterminées en fonction de la direction du vent :

huile de ricin : 49°.07.95N / 004°.03.70W

huile de soja : 49°.07.03N / 004°.03.31W

fuel 50/50 : 49°.08.12N / 004.02.81W

Leur couvercle est alors ôté.

L'huile de palme a été réchauffée jusqu'à sa fusion. Elle est déversée par pompage à partir du point 49°.08.19N / 004°.02.54W, au moment où les trois autres produits sont déversés.

Au moment choisi, les trois équipes présentes sur des zodiacs à proximité des trois cuves percent la bouée qui les maintient en surface. Les cuves coulent alors en libérant le produit de façon quasi-instantanée. Les cuves sont récupérées ultérieurement à l'aide de la grue du navire (une bouée reliée à leur fond les maintient à quelques mètres sous la surface). A la fin du déversement, une bouée munie d'une balise est jetée dans la nappe afin de repérer celle-ci lors de sa dérive.

Le déversement de l'huile de ricin et, plus tard, de l'huile de soja, se font de la même manière. La mise en œuvre est cependant plus simple étant donné que chaque huile est

déversée séparément. Un zodiac est alors mis à l'eau avec une équipe de trois personnes, afin d'effectuer des prélèvements.

Collecte d'échantillons - Traitement des échantillons à bord

Les procédures de collecte d'échantillons et de traitement de ceux-ci à bord ont fait l'objet de la rédaction et la distribution de fiches de tâches qui sont jointes ci-après et précisent les différentes procédures.

Les échantillons d'émulsion sont collectés en surface à l'aide d'un entonnoir et transvasés, après décantation, dans des flacons en plastique. Ils sont conservés ainsi jusqu'à leur retour à terre.

La colonne d'eau sous les nappes est échantillonnée à trois profondeurs (1 m, 2 m et 4 m), grâce à des pompes immergées. Les échantillons sont récoltés dans des flacons en verre de 1 litre.

Le zodiac est sensé traverser la nappe en tête, au milieu et en queue. Dans la pratique, il n'a pas toujours été possible de suivre cette trajectoire, mais les points de prélèvement ont été relevés.

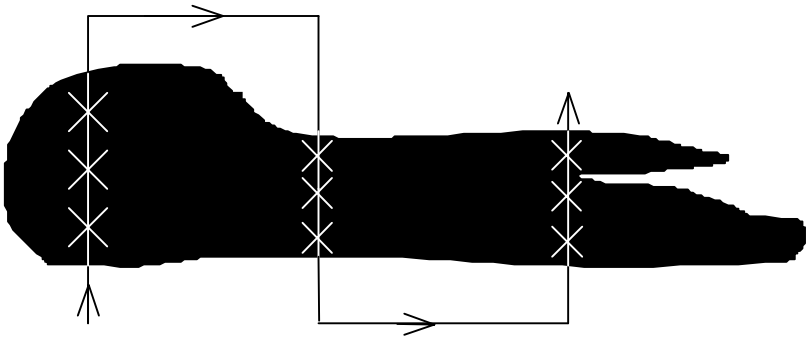
De retour à bord, les échantillons d'eau sont traités par de l'hexane afin de stopper toute prolifération bactérienne. Les échantillons seront de nouveau traités et analysés au laboratoire.

PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE DE LA COLONNE D'EAU

Matériel nécessaire :
Système, lesté, de trois pompes et tuyaux ainsi qu'une batterie pour les huiles liquides
Bouteille de prélèvement pour l'huile solide
2 caisses emplies de bouteilles de 1 litre par traversée
Marqueur indélébile
Chronomètre
Montre

Nappes concernées :
Soja colorée (soja 2)
Ricin colorée (ricin 2)
Palme

Trajet du pneumatique par rapport à la nappe et points de prélèvement :



3 points de prélèvement à chaque passage dans la nappe (en tête, au milieu et en queue), soit 9 points par traversée. A chaque point, 3 profondeurs pour les huiles de ricin et soja, 1 profondeur pour l'huile de palme (successivement 1m, 2m et 4m).

Procédure pour RICIN et SOJA :

- **Annoncer** le prélèvement à la VHF.
- **Noter la position** GPS.
- **Brancher** les pinces sur la batterie (rouge sur ⊕ et noire sur ⊖)
- Laisser les pompes fonctionner pendant 30 s en **rejetant l'eau** derrière le pneumatique
- **Au top**, approcher la réglette de l'embouchure des flacons, selon les repères.
- **Emplir** les flacons aux 3/4.
- Remettre la rampe derrière le pneumatique et décrocher une pince de la batterie
- **Boucher** les flacons
- **Marquer** sur le bouchon : - heure locale au top
  - emplacement dans la nappe (T pour Tête, M pour Milieu, Q pour Queue)

Procédure pour PALME

- **Annoncer** le prélèvement à la VHF.
- **Noter la position** GPS.
- **Préparer la bouteille** de prélèvement : l'ouvrir et bloquer le messager.
- **Descendre** la bouteille à la profondeur voulue (1 m, 2 m ou 4m, successivement), en se basant sur les repères du câble.
- Lâcher le **messager**.
- **Remonter** la bouteille.
- **Ouvrir** la bouteille et laisser le début du prélèvement s'échapper.
- **Récolter** une partie du prélèvement dans 2 flacons.
- Verser le reste du prélèvement par-dessus bord.
- **Boucher** les flacons.
- **Marquer** sur le bouchon: - heure locale au top
  - profondeur
  - emplacement dans la nappe
  (T pour Tête, M pour Milieu, Q pour Queue)

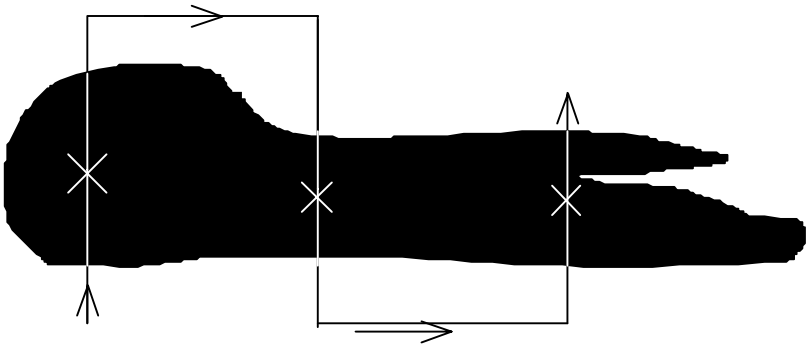
Remarque : il est conseillé de faire un essai de prélèvement au préalable, pour comprendre la manipulation de la bouteille.

PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE DES BLOCS D'HUILE DE PALME

Matériel nécessaire :
Ecope
Sacs en plastique
Flacons plastique de 150 ml
Chronomètre
Montre

Nappe concernée :
Palme

Trajet du pneumatique par rapport à la nappe et point de prélèvement :



3 points de prélèvement possibles : en tête, au milieu et en queue de nappe.
Un seul point suffit si l'apparence de l'huile est identique dans toute la nappe.

Procédure :
Il est conseillé de prélever plusieurs particules, de tailles différentes (1 grosse, quelques moyennes, une poignée de petites) à chaque traversée de la nappe.

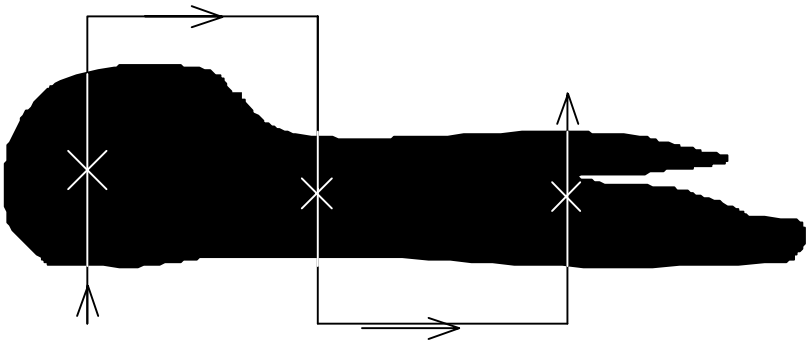
- **Annoncer** le prélèvement à la VHF.
- **Noter la position** GPS.
- Se pencher par dessus bord afin de **prélever** des particules à l'aide d'une écope (le prélèvement peut être effectué à proximité du pneumatique), ou bien prélever un gros bloc à la main.
- **Verser** le contenu de l'écope dans un flacon de 150 ml ou placer un gros bloc dans un sac.
- **Fermer** le flacon ou le sac.
- **Etiqueter** le flacon ou le sac : - **heure locale** au moment du remplissage des flacons
  - **localisation** dans la nappe (T pour Tête, M pour Milieu et Q pour Queue)

PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE DE L'EMULSION

Matériel nécessaire :
Ecope
Ampoules à décanter en plastique de 2,5 l sur un support
10 flacons de 150 ml dans une caisse
Flacon plastique de 1 l
Chronomètre
Montre

Nappes concernées :
Soja colorée (soja 2)
Ricin colorée (ricin 2)

Trajet du pneumatique par rapport à la nappe et point de prélèvement :



3 points de prélèvement : en tête, au milieu et en queue de nappe

Procédure :

- **Annoncer** le prélèvement à la VHF.
- **Noter la position** GPS.
- Se pencher par dessus bord afin de **prélever** l'émulsion à l'aide d'une écope (le prélèvement peut être effectué à proximité du pneumatique).
- **Verser** le prélèvement dans une ampoule à décanter.
- Laisser **décanter 10 à 20 secondes**, puis **vidanger** l'eau dans le flacon de 1 l.
- Remplir à nouveau grâce à l'écope.
- **Renouveler** les opérations de décantation, vidange et remplissage jusqu'à ce que l'ampoule soit pleine d'émulsion.
- Laisser alors **reposer** pendant **10 minutes**.
- **Vidanger** l'eau libre ainsi que 500 ml d'émulsion.
- **Agiter** doucement l'ampoule, 10 fois à 180° afin d'homogénéiser l'émulsion.
- **Répartir** le prélèvement dans 10 flacons de 150 ml. **Fermer** les bouchons.
- **Etiqueter** les flacons : - **heure locale** au moment du remplissage des flacons
  - **localisation** dans la nappe (T pour Tête, M pour Milieu et Q pour Queue)
- **Nettoyer** l'ampoule en la rinçant vigoureusement dans l'eau de mer.

TRAITEMENT DES ECHANTILLONS A BORD

Matériel nécessaire :
Marqueur indélébile
Hexane, munie d'un distributeur automatique
Stylo à bille

Procédure :

Reporter sur les flacons les informations du cahier de prélèvements, selon la procédure de marquage des échantillons.

Puis :

Pour les échantillons d'eau :

Déboucher un flacon (ou tous les flacons de la caisse si la mer est calme).
Ajouter 35 ml d'hexane. Reboucher.
Agiter le flacon pendant 10 secondes.
Marquer d'un trait le niveau de la surface de l'eau.
Reposer le flacon dans la caisse et stocker celle-ci.

Pour les échantillons d'émulsion :

Stocker les échantillons.

MARQUAGE DES ECHANTILLONS

Matériel nécessaire :
Marqueur indélébile
Bande adhésive de couleur
Stylo à bille

Pré-marquage
Bouteilles de 1 litre : sur scotch de couleur ; 1 couleur par nappe
N° de bouteille
Nappe
Profondeur

Une marque sur la caisse et sur la réglette doivent indiquer la profondeur

Bouteilles de 150 ml : au stylo indélébile, directement sur la bouteille
N° de bouteille
Nappe

Sacs plastique : au stylo indélébile, directement sur le sac
nappe
« heure locale : »
« localisation (T, M, Q) : »
« n° réplicat : »

Marquage à bord du pneumatique
Les indications suivantes doivent être présentes (sont indiquées en italique les indications qui devraient déjà être présentes) :

Echantillon d'eau	Echantillon d'émulsion	Echantillon de surface
n° de bouteille *nappe* *profondeur* heure locale localisation (T, M, Q)	*n° de bouteille* *nappe* heure locale localisation (T, M, Q)	*nappe* heure locale localisation (T, M, Q) N° du réplicat

Marquage au stockage
Les indications suivantes doivent être présentes :

Echantillon d'eau	Echantillon d'émulsion	Echantillon de surface
n° de bouteille *nappe* *profondeur* *heure locale* *localisation (T, M, Q)* temps depuis le déversement localisation GPS	*n° de bouteille* *nappe* *heure locale* *localisation (T, M, Q)* temps depuis le déversement localisation GPS	*nappe* *heure locale* *localisation (T, M, Q)* *N° du réplicat* temps depuis le déversement localisation GPS

Cahier de prélèvement

Utiliser UN cahier par nappe

Nappe (début de cahier)
N° de passage (faire un nouveau chapitre à chaque nouvelle traversée de la nappe)

Heure locale
Temps depuis le déversement
N° de bouteille
Localisation GPS
Type de prélèvement
Profondeur de prélèvement (pour les échantillons d'eau)
Nombre de réplicats (pour les échantillons de surface)
Commentaires

Accompagner les caisses d'échantillons d'une copie des feuilles du cahier lors du retour à bord du bateau-soutien.

Présentation du cahier :

Identification de la nappe
N° de passage

Heure locale	Temps depuis le déverse-ment (min)	N° bouteille	Localisa-tion GPS	Type de prélève-ment	Profon-deur (m)	Nombre de réplicats	Commen-taires
			N W	Eau Emulsion Surface			
			N W				

ANNEXE 1.8 Extraction et analyse des échantillons d'eau

Les échantillons d'eau additionnés d'hexane sont versés dans une ampoule de 1 litre. On agite, on laisse décanter et on récolte, après passage dans un entonnoir contenant du sulfate de sodium anhydre, la phase solvatée dans un ballon de 250ml. On ajoute à nouveau 100 ml d'hexane à la phase aqueuse. On agite, on laisse décanter et on récupère de nouveau la phase solvatée dans le ballon. On répète une nouvelle fois cette opération.

Le solvant est ensuite évaporé par l'évaporateur rotatif. L'huile éventuellement présente dans la fiole est récupérée dans un flacon pour CPG par 2 ml d'hexane puis transestérifié selon la méthode présentée dans le paragraphe III.1.5.3.2. avant d'être analysé en CPG selon le protocole décrit dans le paragraphe III.1.5.3.3.

Annexe 1.9 Mesure de pénétrabilité

1. Découper un cube de graisse de 5 cm de côté environ et le placer sur le plateau du pénétromètre.
2. Baisser la pointe du cône jusqu'à ce qu'elle affleure la surface d'une face du cube.
3. Régler l'aiguille du cadran sur zéro.
4. Libérer la tige du cône pendant 5 secondes.
5. Lire la mesure de la profondeur de pénétration.
6. Effectuer trois mesures sur trois faces du cube.
7. Calculer la moyenne arithmétique des trois résultats, qui constitue la valeur de pénétrabilité, en dixièmes de millimètre.

Annexe 1.10Mesure de l'acidité laurique

Matériel-réactifs

- mélange 1+1 en volume de chloroforme et d'éthanol à 95 %,
- solution éthanolique titrée à 0,1 mol/l d'hydroxyde de potassium,
- phénolphtaléine,
- burette, béchers.

Protocole

1. Neutraliser le mélange de solvants à l'aide de la solution d'hydroxyde de potassium en présence de 0,3 ml de phénolphtaléine pour 100 ml de mélange.
2. Dissoudre 2,5 g de chaque échantillon d'huile dans 100 ml de mélange de solvants.
3. Titrer, tout en agitant, avec la solution d'hydroxyde de potassium, jusqu'au virage de l'indicateur au rose.

Le résultat est exprimé en pourcentage massique de l'acide majoritaire dans le produit étudié. Dans le cas de l'huile de palmiste, il s'agit de l'acide laurique

Annexe 1.11 Mesure de l'indice de peroxide (IP)

Matériel-réactifs

- chloroforme privé d'oxygène,
- acide acétique privé d'oxygène,
- solution aqueuse saturée d'iodure de potassium,
- thiosulfate de sodium à 0,01 N,
- dispersion aqueuse d'empois d'amidon à 1 g pour 100 ml,
- burette, flacon.

Méthode

1. Dans un flacon, dissoudre la prise d'essai dans 10 ml de chloroforme.
2. Ajouter 15 ml d'acide acétique puis 1 ml d'iodure de potassium.
3. Boucher le flacon. L'agiter pendant 1 min puis le laisser reposer pendant 5 min à l'abri de la lumière.
4. Ajouter environ 75 ml d'eau distillée puis titrer, en présence d'empois d'amidon et en agitant vigoureusement, l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium.
5. L'indice de peroxyde est calculé par la relation suivante :

$$IP = 80 \times V_{thiosulfate} / M_{prise\ d'essai}.$$

Il s'exprime en millimoles d'oxygène actif par kilogramme de matière grasse.

Annexe 1. 12 Préparation à chaud des esters méthyliques d'acides gras

Matériel - réactifs :

- étalon interne : ester méthylique d'acide gras en C17,
- solution méthanolique d'hydroxyde de potassium à 0,5 N,
- solution méthanolique de trifluorure de bore à 10 %,
- heptane,
- solution saturée de chlorure de sodium,
- sulfate de sodium anhydre,
- billes de verre,
- ballon,
- chauffe-ballon et réfrigérant,
- balance de précision.

Protocole :

1. Peser environ 0,5 g d'échantillon fondu et filtré. Noter sa masse exacte et verser l'échantillon dans un ballon.
2. Ajouter l'étalon interne après avoir noté la masse exacte introduite. Cela permettra de calculer les teneurs en acides gras.
3. Ajouter 10 ml de solution d'hydroxyde de potassium et quelques billes de verre, pour favoriser l'ébullition.
4. Chauffer le ballon à reflux. La réaction de saponification est achevée lorsque la solution est homogène.
5. Ajouter alors 10 ml de trifluorure de bore par le sommet du réfrigérant. Quand l'ébullition a repris, ajouter 5 ml d'heptane afin de solubiliser les esters méthyliques, puis couper le chauffage.
6. Laisser refroidir puis débrancher le réfrigérant.
7. Ajouter peu à peu, en agitant le ballon, le chlorure de sodium afin d'amener la hauteur du liquide au niveau du col du ballon.
8. Transférer une partie de la couche supérieure dans un tube à essai et ajouter un peu de sulfate de sodium anhydre afin d'éliminer les traces d'eau. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse par CPG.

Annexe 1.13 Mise en route des expérimentations sur la dégradation des huiles végétales

Mise en route de l'expérimentation réalisée à Concarneau (bacs 1 à 12) :

1. Tous les récipients sont emplis de 16 litres d'eau de mer naturelle (décantée mais non filtrée), maintenue à 15 °C ; les hélices sont mises en rotation.
2. On ajoute 3,2 g d'argile dans les bacs 4, 5 et 6 et 8 g dans les bacs 7, 8 et 9. On obtient ainsi des concentrations de 0,2 g/l dans les bacs 4 à 6 et 0,5 g/l dans les bacs 7 à 9.
3. On ajoute, dans les bacs 10 à 12, 5 ml de solution d'$HgCl_2$ dans l'eau distillée à 50 g/l.
4. Enfin, 160 g d'huile de soja sont versés dans chaque bac, afin d'obtenir une teneur en huile en suspension de 10 g/l.
5. Le système fonctionne pendant un mois sans discontinuer.

Mise en route de l'expérimentation réalisée au Cedre :

1. Les béchers, munis de barreaux aimantés, sont remplis de 4 litres d'eau de mer naturelle (décantée mais non filtrée), provenant de Concarneau, donc identique à celle contenue dans les 12 bacs de 16 litres.
2. On ajoute dans les bacs 16, 17 et 18, 1,5 ml de solution d'$HgCl_2$ dans l'eau distillée à 50 g/l.
3. On met les agitateurs magnétiques en marche, puis on verse 40 g d'huile de soja dans chaque bac, afin d'obtenir une concentration de 10 g/l.
4. Les béchers sont également soumis à agitation pendant 4 semaines.
5. On met en route le programmateur d'allumage des lampes.

Préparation des échantillons pour les analyses chimiques

1. Peser le flacon contenant l'échantillon.
2. Verser l'échantillon dans une ampoule de 60 ml, préalablement passée au four à 450 °C. Verser 5 ml d'hexane dans le flacon vide. Agiter puis verser dans l'ampoule. Boucher l'ampoule et agiter. Laisser reposer l'ampoule jusqu'à séparation des phases aqueuse et solvatée puis récupérer la phase aqueuse dans le flacon. Verser le solvant dans un ballon en forme de poire de 10 ml. Recommencer deux fois l'opération.
3. Peser le flacon vide et déterminer la masse exacte de l'échantillon par différence.
4. Fixer le ballon en forme de poire sur l'évaporateur rotatif et évaporer le solvant
5. Récupérer l'huile contenue dans le fond du ballon grâce à 2 ml de solvant et stocker l'échantillon dans un flacon pour CPG de 5ml muni d'un bouchon en téflon.

ANNEXE 2 :

liste des échantillons analysés dans le cadre du suivi de la pollution par huile de palmiste de l'*Allegra*

n°	temps passé à la surface de l'eau (jours)	date de prélèvement	lieu de prélèvement
0	0	1/10/97	cuves de l'*Allegra*
1	2	3/10/97	en mer
2	5	6/10/97	en mer, au large de Guernesey
3	8	9/10/97	Guernesey (Eree)
4	9	10/10/97	Herm
5	10	11/10/97	Sark
6	10	11/10/97	Guernesey (Eree)
7	11	12/10/97	Aurigny (Longis)
8	12	13/10/97	Guernesey (petit Bot)
9	13	14/10/97	Guernesey (Petit Port)
12	14	15/10/97	Cherbourg
63	36	6/11/97	Port de Fermanville

tableau A.3 : caractéristiques des échantillons

ANNEXE 3 :
Chromatogrammes des échantillons de l'*Allegra*