
ANALYSE DE L'INERIS SUITE A LA SAISINE DU 2 OCTOBRE 2019 SUR LA GESTION POST-ACCIDENTELLE DE L'INCENDIE SUR L'USINE LUBRIZOL A ROUEN

Dans le contexte du plan de surveillance environnementale à mettre en œuvre suite à l'accident du 26 septembre qui s'est produit dans l'entreprise LUBRIZOL à Rouen, l'Ineris a été saisi, conjointement avec l'ANSES, le 02 octobre 2019, par les directeurs de cabinet des ministres chargés de la santé, de l'écologie et de l'alimentation pour identifier les contaminants, susceptibles de s'être formés à l'occasion de cet accident et de produire des retombées en dehors du site, qui seraient les contributeurs majoritaires aux risques sanitaires associés à différentes voies d'exposition post-accidentelles.

Il s'agit de compléter en tant que de besoin les listes des substances qui méritent d'être surveillées dans les différents milieux d'expositions des populations en s'appuyant sur la liste des substances qui pouvaient être présentes dans les bâtiments A4 et A5 de l'usine LUBRIZOL.

1. ANALYSE DES DONNEES DISPONIBLES SUR LES SUBSTANCES PRESENTES SUR LE SITE

On vise ici à examiner l'apport d'une analyse approfondie du dossier technique rendu public sur le site de la préfecture de la Seine-Maritime, en date du 2/10/2019. L'objectif est d'enrichir, confirmer ou infirmer les premiers avis fournis par l'Ineris dans le cadre de l'appui en situations d'urgence du 26/09/19.

Dans le dossier technique en question, le fichier Excel intitulé « 191001 tableau exploitant » recense une liste de 479 produits, répartis sur plusieurs aires de stockage « codifiées » impliqués dans le feu, pour un total massique de 5262 tonnes (contre 5253 tonnes dans le document « Liste des produits présents dans l'entrepôt LUBRIZOL de Rouen au moment de l'incendie du 26/09/19 » constituant les produits a priori consommés par le feu (soit un différentiel négligeable en masse de 9 tonnes entre les deux listes).

Cet examen s'appuie aussi sur les connaissances acquises par les essais et modélisations de combustion conduits dans les installations de l'Ineris.

La question est examinée sous deux angles, l'aliment au feu, et les émissions gazeuses pour l'homme et l'environnement.

Un complément porte sur les agents toxiques pour l'environnement.

1.1. Généralités sur les produits

La quasi-totalité des produits concernés sont des mélanges de plusieurs constituants (avec une exception, le DEEA diétyléthanolamine substance classée « inflammable » au sens du CLP). Les FDS ne donnant accès pour l'essentiel qu'aux composants classés dangereux selon les critères du règlement CLP, incorporés dans ces mélanges, une fraction non négligeable de l'aliment au feu résultant des produits désignés par des codes internes à LUBRIZOL reste inconnue, et donc cette fraction n'est que très partiellement intégrée dans notre analyse.

1.2. Analyse succincte des produits en termes d'aliment au feu et de sources potentielles d'émissions sur la base de la liste des produits (5253 tonnes de produits indiqués comme ayant été détruits dans l'incendie).

Selon le document « Liste des produits présents dans l'entrepôt LUBRIZOL de Rouen au moment de l'incendie du 26/09/2019 », l'analyse des familles chimiques des produits présents dans le stockage, fait ressortir les points suivants :

- Une forte proportion d'huiles minérales (44% de l'ensemble du tonnage, comprenant essentiellement les éléments chimiques C, H et O ou CHO) et aussi 20% d'autres dérivés d'hydrocarbures en CHO (ex : méthacrylate copolymère)
- Une proportion importante également de composés soufrés (oléfines sulfurées à hauteur de 17%, constitué des éléments chimiques (CHOS), et pour 10% d'autres composés soufrés (alkyl dithiophosphates de zinc, sulfonate de calcium, sulfure d'alkyl phénols), soit au total 27% en masse de composés soufrés
- Une proportion moindre (9%) de composés azotés, essentiellement sous formes de composés aminés (des groupements fonctionnels amides sont également présents dans certaines de ces molécules)

En résumé, de cette première analyse par grandes familles de produits chimiques composant les spécialités stockées, on confirme un aliment au feu comportant une forte base d'hydrocarbures plus ou moins fonctionnalisés et apportant pour l'essentiel les éléments CHO, et dont le potentiel calorifique est relativement important (apport des huiles minérales notamment et des autres composés oléfiniques). Les huiles dites minérales ne font pas l'objet de définition formelle : elles sont obtenues par distillation des pétroles et post-traitement de raffinages et contiennent en général une bonne proportion de paraffines linéaires et ramifiées, ainsi que des cycloparaffines, des naphéniques et des aromatiques. Ces composés sont majoritairement des produits à haut point d'ébullition (fractions en C15 à C50), ce qui peut expliquer le non-classement dans les FDS correspondantes en tant que « inflammable ».

Les émissions résultant de la combustion de ces produits (ne contenant que CHO) en condition d'incendie présentant un caractère toxique ou polluant sont potentiellement :

- COx (oxydes de carbone), H_xC_y (Hydrocarbures totaux, comprenant potentiellement des hydrocarbures plus ou moins légers, aliphatiques et/ou aromatiques dont potentiellement aussi des HAPs, ainsi que d'autres composés d'oxydation ménagée C_xH_yO_z (aldéhydes notamment, assez plausibles avec la combustion d'huiles)
- Des suies (il s'en produit en quantités potentiellement importantes ...), des goudrons (sous formes d'aérosols liquides)
- ...

Les produits soufrés quant à eux sont susceptibles de produire les émissions suivantes :

- SOx (SO₂), H₂S (sulfure d'hydrogène) et autres sulfures
- Des mercaptans (thiols) de formule générale R-SH
- Plus rarement CS₂ (facilement craqué thermiquement), non redouté en situation post-accidentelle.

Dans le cas présent, la formation de composés soufrés est plus que probable, notamment en raison de la présence de groupement thiols dans certaines molécules.

Les produits azotés vont engendrer les principaux composés suivants :

- Pour l'essentiel, l'azote « combustible » (c'est à dire l'azote chimiquement lié dans la molécule combustible) se recombine en azote moléculaire (largement démontrés par essais et par le REX pour les molécules organiques)
- Dans des proportions moindres, mais variables, on peut générer des NOx, de l'acide cyanhydrique (HCN), des amines, éventuellement des nitriles : en milieu oxydant, l'acide cyanhydrique est généralement considéré comme un intermédiaire dans la formation de NOx à partir de l'azote combustible. En régime d'incendie, la formation d'oxydes d'azote à partir de l'azote de l'air reste marginale car cela nécessite des températures très élevées.

On notera que l'examen de ce document « Liste des produits présents dans l'entrepôt LUBRIZOL de Rouen au moment de l'incendie du 26/09/19 » ne permet pas d'identifier d'éléments halogénés, dont on peut donc penser qu'ils sont en quantités limitées.

1.3. Consolidation par l'analyse des fiches de données de sécurité associées aux Fiches de Données de Sécurité (FDS) des produits stockés (479 au total)

Une première information au regard des dangers à caractère physico-chimique tels qu'identifiés par le système de classement et d'étiquetage des produits chimiques dangereux au sens du CLP est qu'un seul parmi les 479 produits stockés est réputé inflammable (point d'éclair < 60°C) : ce produit (DEEA) est présent à hauteur de 8,5 tonnes (soit environ 48 fûts de 200l). Ce produit est par ailleurs toxique et corrosif.

Sur le plan de l'analyse du potentiel toxique, l'exploitation du document « tableau exploitant » (fichier Excel), effectuée par utilisation de mots clés a donné les résultats suivants :

Recherche de métaux	Présence de zinc (175 produits), de calcium, de baryum, pas de plomb (ni autres métaux lourds)
Phosphore	Mentionné dans 249 produits
Chlore	Identifié dans 5 produits (cf. tableau 2)
Recherche d'autres halogènes	Néant (pas de F, Br, I)
Cyanures et nitriles	Néant
Azote (amines)	Présence dans 96 produits
Recherche « soufre » (mots clés « sulf » ou « sulph »)	Présence dans 300 produits
Mercaptans	Trouvé dans 219 produits (cité comme étant un produit possible dans les produits de combustion ou de décomposition)
Thiols (« thio »)	Trouvé dans 68 cas
Présence de noyaux benzéniques (« benz »)	Trouvé dans 240 cas

Tableau 1 : identification d'indicateur utile à l'évaluation de la toxicité des fumées

Ce tableau conforte en première analyse l'identification des substances toxiques plausibles indiqués précédemment qui restent d'intérêt dans l'analyse des risques subaigus pour la suite de l'évaluation sur la base de prélèvements ou de futurs travaux de consolidation par voie expérimentale. En particulier, l'effort d'analyse semble devoir être porté sur :

- Les composés soufrés et/ou azotés qui peuvent être présents dans les dépôts laissés par le panache d'incendie sur son cheminement.
- L'analyse du fichier permet aussi a priori d'exclure tout toxique halogéné en dehors des produits chlorés.
- La problématique des métaux se limiterait aux organométalliques contenant du zinc (peu d'infos sur de tels composés et leur profils toxiques), et à la marge sur les composés du calcium et du baryum, mais ces derniers sont présents en très faibles quantités.
- Au regard de l'importance des fractions pétrolières (base huile minérale notamment), la recherche des HAP semble pertinente.

Une réflexion sur d'éventuels composés du phosphore est éventuellement à poursuivre, sachant qu'en principe, ce sont plutôt des composés particuliers de type P_xO_y attendus dans les combustions de type incendie de produits phosphorés.

Les 5 produits chlorés identifiables via les FDS sont les spécialités suivantes (cf. tableau 2) :

Désignation « LUBRIZOL »	Tonnage des produits concernés	Commentaires
5347	35 t (0,67% du stock)	Produit concentré à 1% (max) en élément Cl sous la forme de chlorure de calcium ; Il n'est pas fait mention explicite de dégagement de produits chlorés dans la FDS à la rubrique 10.6, mais dans l'absolu l'émission de composés chlorés reste possible.
106.44	2519 kg Pas d'information sur la teneur en chlore sous forme de CaCl ₂	Mentionné au titre de l'annexe II du RÈGLEMENT (CE) No 166/2006 concernant la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants, au titre de polluant potentiel qui doit être mentionné s'il est susceptible d'être présent (CaCl ₂) en concentration 0,1 à 1%
5088	422 kg Le chlore introduit sous la forme de sels d'amine sans information sur la teneur	Parmi les produits de décomposition chlorés en cas d'incendie, la FDS mentionne HCl, autres produits chlorés, formation dioxine pas impossible
104.75	404 kg,	Formation de composés chlorés possibles, y compris dioxines, même si de tels composés chlorés ne sont pas spécifiquement listés à la rubrique 10.6 de la FDS
AX2299A	221 kg, Dosage en chlore non précisé, avec indication au maximum 1% en chlorure de baryum	Ce sont plus spécifiquement les produits soufrés qui sont mis en exergue dans la liste des produits de décomposition, ainsi que des oxydes de baryum ; l'émission de produits chlorés reste possible en faible quantité, à noter la présence de noyau benzénique

Tableau 2 : identification des produits chlorés et caractéristiques utiles sur ces produits

Le travail d'identification a permis de trouver 38,5 tonnes de produits informant d'un constituant chloré dans leurs FDS. Cependant cela ne représente que 0,7% de la quantité totale stockée, et de plus ces produits ne contiennent qu'une faible teneur en composé chloré (1% max sous forme de sel minéral (calcium, baryum) et dans un cas sous la forme d'un sel organique).

On peut raisonnablement estimer que la source en chlore est non nulle, contrairement à ce qui ressort de l'analyse précédente, mais faible (environ 380 kg de constituants chlorés en ordre de grandeur),¹ et ne conduit pas à proposer la surveillance des éléments toxiques à forte dose (cf. Cl₂, HCl), tout en justifiant des recherches sur les éléments toxiques à faible dose (cf. dioxines furanes).

Enfin, il convient de souligner que de nombreux produits sont dangereux pour l'environnement, et dans une moindre mesure, toxiques pour l'homme selon diverses voies (inhalation, ingestion, contact cutané...). De nombreux produits indiquent par ailleurs dans leur FDS des risques d'effets allergisant.

Dans un incendie du type de celui qui s'est déroulé chez LUBRIZOL, des fractions de composés ont pu être entraînées sans décomposition significative dans le panache, et s'adsorber sur les suies et les goudrons qui se sont déposés, gardant plus ou moins intactes leurs profils de toxicité en cas de contact, d'inhalation par désorption des suies, ...

In fine, cette analyse, croisant les informations fournies dans deux principaux documents fournis par LUBRIZOL sur les caractéristiques du stockage, ne permet pas d'identifier des substances supplémentaires par rapport aux conseils données par l'Ineris lors de son appui du 26 Septembre et décrits ci-après.

En complément des substances d'intérêt vis-à-vis des risques sanitaires pour la population, les Fiches de Données de Sécurité sur les produits les plus présents ont permis de dresser la liste suivante relative aux organismes aquatiques.

Nom des substances	Classe de danger
2,6-Di-tert-butyl-p-cresol	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Triphenyl phosphite	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Phenol, dodecyl-, branched	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
(Z)-N-9-octadecenylpropane-1,3-diamine	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
(Z)-octadec-9-enylamine, C16-18-(even numbered, saturated and unsaturated)-alkylamine	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Phenol, heptyl derivatives	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Zinc O,O',O'-tetrakis(1,3-dimethylbutyl) bis(phosphorodithioate)	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Zinc bis[O,O-bis(2-ethylhexyl)] bis(dithiophosphate)	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(1,3-dimethylbutyl and iso-Pr)esters, zinc salts	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(iso-Bu and pentyl) esters, zinc salts	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Reaction products of 4-methyl-2-pentanol and diphosphorus pentasulfide, propoxylated, esterified with diphosphorus pentoxide, and salted by amines, C12-14-tert-alkyl	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

¹ A lui seul, le produit 5347 représente 92% des produits chlorés, cependant ce sont les produits 5088 et AX2288A (seulement 643 kg en tout) qui semblent présenter le plus de potentiel à former éventuellement des composés organochlorés, dont éventuellement un peu de dioxines.

Polysulfides, di-tert-Bu	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
1,3,4-Thiadiazolidine-2,5-dithione, reaction products with hydrogen peroxide and tert-nonanethiol	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Reaction product of 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione, formaldehyde and phenol, heptyl derivs.	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Reaction products of Benzeneamine, N-phenyl- with nonene (branched)	Peut-être nocif à long terme pour les organismes aquatiques
Calcium branched alkyl phenate sulphide (overbased)	Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques
Calcium branched alkyl phenate sulphide	Peut-être nocif à long terme pour les organismes aquatiques

Les informations des fiches de sécurité sont précieuses, mais n'ont pas une exhaustivité absolue car en dessous de certains teneurs des substances n'ont pas à être identifiées, et il en va de même d'aspects émergents comme un teneur éventuelle en nano-éléments.

Les analyses effectuées ne sauraient malgré tout refléter toute la complexité d'un événement comme un incendie de grande ampleur : dynamique du feu, ordre de l'implication des produits impliqués dans l'incendie, gradients de température, contribution des autres éléments du feu, comme les emballages, palettes, installations électriques et tout ce qui relève des équipements et structures concernées. Les agents d'extinction (souvent fluorés) utilisés sont également à prendre en compte.

2. EVOLUTION A ENVISAGER DU DISPOSITIF DE SURVEILLANCE POST-ACCIDENTEL ENVIRONNEMENTAL

2.1. Substances initialement identifiées

Un programme de surveillance des substances dans les différentes matrices environnementales a été proposé dans la journée du 26 septembre 2019, d'une part dans le cadre de l'appui aux situations d'urgence de l'Ineris (situations de danger immédiat), et d'autre part en appui à la gestion post-accident. La liste intégrait des éléments propres à la situation sur la base des informations disponibles auprès de la DREAL (EDD) et reposait beaucoup sur les retours d'expérience des incendies². Les substances suivantes ont été ciblées, en raisonnant par matrices à investiguer :

- Pour l'air ambiant :

Polluants à surveiller pendant l'évènement : CO HCN NO₂ SO₂ CO₂ (Appui CASU)

Polluants à surveiller tant qu'il y a des émissions :

Polluants gazeux : SO₂ ; H₂S ; mercaptans ; HCl et H₃PO₄ ; CO ; COV (y compris BTEX) et retombées atmosphériques via des jauges : dioxines et furanes chlorés (PCDD/F), dioxines et furanes bromés (PBDD/F) et HAP, Soufre total et Phosphore total,

- Pour l'eau (milieu et eaux d'extinction) :

Sulfates totaux, acide phosphorique, PCDD/F, HAP, métaux, phtalates, hydrocarbures, PCB-dl et PCB-ndl, pH

- Pour les sols et végétaux :

PCDD/F, HAP, métaux, phtalates, hydrocarbures, PCB-dl et PCB-ndl

2.2. Evolution du plan de surveillance

L'examen ci-avant n'a pas fait apparaître un besoin d'étendre la liste des substances à surveiller. Des exceptions peuvent relever de l'environnement aquatique avec des substances très toxiques – et pour

² Guide sur la stratégie de prélèvements et d'analyses à réaliser suite à un accident technologique – cas de l'incendie. Ineris-DRC-15-152421-053661C, Décembre 2015.

lesquelles il y a des méthodes d'analyse - comme les 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, le Triphenyl phosphite et les Phenol, dodecyl-, branched.

D'autres compléments peuvent provenir des besoins spécifiques à la sécurité sanitaire de l'alimentation.

Néanmoins les stratégies de surveillance doivent évoluer dans le temps, en suivant des schémas qui ont été définis de façon générique² et adaptés à la situation de LUBRIZOL (cf. fiche en annexe).

Pour une stratégie de surveillance il convient à la fois de déterminer les matrices, les lieux, les modalités de prélèvements et d'analyse, ainsi que la temporalité vis-à-vis de l'évènement. De plus les matrices sont en relation les unes avec les autres. Ainsi les dépôts retracent la qualité de l'air, les sédiments celle de l'eau, des matrices comme les lichens intègrent dans la durée etc.

Dans la stratégie, il convient de distinguer, sous peine d'interprétation erronées :

- Les prélèvements **conservatoires** à réaliser au plus tôt qui visent à obtenir la signature chimique de l'incendie (analyse des eaux d'extinction, des suies et des galettes issues du site – type screening) ou des valeurs qui serviront de comparaison avant/après incendie pour les denrées alimentaires d'origine animale (lait, œufs...);
- Des prélèvements **de criblage et alerte** pour identifier un potentiel problème (frottis, sacs tedlar..)
- Les prélèvements **environnementaux** visant à caractériser l'impact environnemental et sanitaire.
- Les prélèvements sur les **produits agricoles** dans un optique de consommation alimentaire.

Par exemple pour passer du criblage initial à la caractérisation de l'impact, il faut effectuer des prélèvements de sol au lieu de frottis. Autre exemple, des dispositifs spécifiques peuvent être installés pour identifier les molécules impliquées dans des zones avec des problèmes d'odeur.

La construction d'un tableau d'ensemble requiert que tous les types de prélèvements soient compilés et confrontés, avec de préférence le fil rouge d'une modélisation (cf. annexe).

Des optimisations sont à organiser entre les prélèvements de végétaux à des fins environnementales et à des fins reliées à l'alimentation. En effet, les analyses sur des produits agricoles apportent des informations sur les dépôts environnementaux, et peuvent être expliquées par des prélèvements de sol.

3. Conclusion

L'exploitation de l'ensemble des documents, notamment le dépouillement complet des « Fiches de données de sécurité » a permis de procéder à l'analyse critique des premières préconisations et des premières actions de surveillance et de détection sur le terrain.

Elle a confirmé qu'il n'y a pas présence de produits halogénés comme le fluor et le brome dans l'inventaire, mais elle a permis d'identifier du chlore quoiqu'en faible quantité. Les limitations tiennent principalement à la présence dans l'incendie d'autres sources de substances à surveiller, comme par exemple les matériaux des emballages, des équipements, du bâti. A ce jour, les agents d'extinction n'ont pas pu être intégrés dans l'analyse.

A ces réserves près, l'étude montre que les premières listes de substances à surveiller étaient pertinentes. Celles étaient basées sur les premières informations, mais aussi sur le retour d'expérience de grands incendies qui avaient conduit à proposer un ensemble « raisonnablement large ».

Une exception pourrait être liée à la surveillance des organismes aquatiques, à cause du nombre de produits dangereux pour l'environnement aquatique. La surveillance a été faite mais il est peut-être possible de cibler mieux des produits persistants notamment dans les eaux d'extinction. Il s'agit dans ce cas de substances imbrulées qui auraient été relarguées de fûts éclatés.

Ceci ne signifie pas que les plans de surveillance doivent rester inchangés. La liste de substances n'est en effet qu'un des éléments parmi d'autres (localisation, mode de prélèvement...) au sein d'un plan de surveillance qui doit évoluer avec le temps passé depuis l'évènement.

Par exemple, les premiers prélèvements étaient plus de type exploratoire pour détecter des « signaux ». Ils doivent être remplacés par des pratiques plus adaptées à l'interprétation. C'est le cas des prélèvements de sols à proximité de l'endroit où des lingettes ont été utilisées.

Tous ces travaux seraient utilement consolidés par des approches innovantes comme les « analyses non ciblées » en chimie, sur des agrégats de suies (les « boulettes » dont parlent les riverains), qui permettraient d'identifier des substances autre que celles que l'on imagine trouver à priori.

Cette analyse ne prend pas en compte les informations diffusées ce 4 octobre concernant Normandie Logistique.

Annexe : fiche réflexe pour LUBRIZOL

FICHE REFLEXE – orientation des prélèvements – adapté à l'incendie du site LUBRIZOL - 30/09/2019

Voies d'exposition	
Inhalation	Peu pertinent si émission de fumées achevée et si précipitations depuis
Ingestion directe	Sols superficiels, eaux, végétaux (fruits et légumes)
Ingestion indirecte	Produits agricoles (lait, œufs)
Enjeux à protéger	Etablissements scolaires, parcs, jardins potagers...

Quelles matrices prélever ?

Matrices à échantillonner selon le délai d'intervention						
	J	J+7	J+30	J+3 mois	J+6 mois	
	A		B	C	D	E
Prélèvements pour caractérisation	Air (gaz, particules) Retombées (frottis) Eaux d'extinction Sols proches		Retombées (frottis) Eaux d'extinction Sols proches			
Prélèvements pour témoins d'avant accident (état initial)	Lait, œufs Aliments bétail stockés (ensilages) Eaux de surface Eaux souterraines		Aliments bétail stockés (ensilages) Lait et œufs stockés antérieurement	Aliments bétail stockés événement	Aliments bétail stockés événement	
Prélèvements pour impact sanitaire	Impact retombées : Végétaux (fruits et légumes) Eaux de surface Sols de jardin, aires de jeux Cultures, herbages		Impact retombées et transferts : Sols de jardin, aires de jeux Fruits et légumes Cultures, herbages Lait et œufs Eaux souterraines	Transferts : Sols de jardin, aires de jeux Fruits et légumes Lait et œufs Eaux souterraines	Transferts : Sols de jardin, aires de jeux Fruits et légumes Lait et œufs Eaux souterraines	Transferts : Sols de jardin, aires de jeux Fruits et légumes Lait et œufs Eaux souterraines
Prélèvements pour délimitation zone d'impact	Sols, lichens, cultures, herbages		Eaux de surface et sédiments Sols, lichens, cultures, herbages	Eaux de surface et sédiments Sols, lichens, cultures, herbages	Eaux de surface et sédiments Sols, lichens, cultures, herbages	Eaux de surface et sédiments Sols, lichens, cultures, herbages

Où prélever ?

Où prélever ?	
Vent avec une direction clairement identifiée	Faire plusieurs points dans la trajectoire du vent dominant (communes impactées visuellement par le panache et les retombées de suie, et au-delà), et dans le sens opposé pour disposer de plusieurs stations « témoin ». A appliquer pour toutes les matrices à prélever
	Possibilité de s'appuyer sur une modélisation des retombées atmosphériques pour identifier les zones de retombées maximales et les zones témoin
	Si possible, garder le même usage (parc, jardin potager, prairie...) et la même lithologie pour les prélèvements de sol et de végétaux entre les zones impactées et les zones témoin

Quelles substances rechercher ?	Voir annexe page suivante pour le programme analytique par matrice
En lien avec la combustion de fuels, d'additifs	A minima : HAP, PCDD/F, métaux En complément : hydrocarbures*, PCB-dl et PCB-ndl
En lien avec la combustion de contenants plastiques	Phtalates

*Ne pas analyser dans les matrices végétales sauf si l'objectif est d'identifier/confirmer un marquage environnemental

Comment prélever ?	
Sols superficiels	<ul style="list-style-type: none"> - Prélèvement à la profondeur de 0-5 cm quand exposition directe et ingestion possible par enfants, travailleurs (parc, pelouse, école, maraîchage) - Prélèvement à la profondeur de 0-30 cm pour évaluer la qualité des jardins potagers et le transfert possible vers les végétaux potagers - Pour obtenir un horizon non impacté par l'incendie, prélèvement par exemple, à 20-30 cm (même couche de terre= même faciès) <p>Faire des échantillons composites à partir de 4 à 5 points prélevés sur la parcelle étudiée</p> <p>Pour les prairies, privilégier les zones nues, sinon zone végétalisée (parties aériennes et souterraines supprimées)</p>
Végétaux potagers/maraîchage	<ul style="list-style-type: none"> - Pour identifier le marquage environnemental de l'incendie (signature chimique et délimitation géographique des zones) : prélèvement des légumes-feuilles, -fruits, -fleurs. Ne pas laver les légumes-feuilles, légumes-fruits, légumes-fleurs et les faire analyser tels quels - Pour l'évaluation des risques sanitaires : procéder au lavage des fruits et légumes tels que consommés (protocole de lavage : eau déminéralisée, sous filet d'eau, environ 1 min) pour enlever les traces de suie. Possibilité d'analyser des végétaux non lavés pour évaluer l'efficacité d'un lavage à l'eau.
Lichens	Faire appel aux structures spécialisées pour le prélèvement. Permet d'avoir la signature chimique de l'incendie
Cultures agricoles/pâtures (selon saison et stade de maturité)	Cultures (maïs, luzerne, ...) et herbes de prairie : à couper, ne pas prendre les racines, éviter la contamination par la terre. A analyser sans lavage préalable
Œufs, lait	Analyser les œufs, le lait non impactés par l'incendie qui serviront de prélèvements conservatoires (=valeurs de comparaison avant incendie) Analyser les œufs, le lait potentiellement impactés par l'incendie
Eau de surface, idem eaux d'extinction	1 L minimum. Prélèvement amont et aval des rejets et/ou du site. Eaux souterraines : avec du matériel adapté Eaux de surface : prélever sans toucher les sédiments. Analyse totale. Les sédiments peuvent être prélevés en parallèle, notamment s'il y a abreuvement d'animaux.
Conservation des échantillons	Pour tous les échantillons, à conserver à une température inférieure ou égale à 4-8°C

Ne pas hésiter à prélever beaucoup d'échantillons et d'en analyser que certains en première approche (tout en s'assurant d'une conservation appropriée pour les échantillons en attente)

Qui prélève et analyse	
Sols superficiels	RIPA dont Ineris
Végétaux (selon la saison et degré de maturité) : Fruits et légumes	
Air <ul style="list-style-type: none"> - Canisters, sacs Tedlar - Tubes, filtres - Lingettes 	<ul style="list-style-type: none"> - Ineris, ATMO Normandie - RIPA dont Ineris - RIPA dont Bureau Véritas, Ineris (selon protocole défini)
Lichens	Air Lichens, Biomonitor
Productions agricoles, herbes de prairie	Prélèvement : DDCSPP/ DRAAF – analyses : LABERCA, laboratoires départementaux
Eaux	RIPA dont Ineris

Remarques

- 1) Les prélèvements doivent être réalisés en concertation entre les différents services déconcentrés de l'Etat (Environnement, Agriculture, Santé, Sécurité Civile...)
- 2) Même en cas de source connue, **ne pas négliger les émissions dues aux plastiques d'emballage, papiers, cartons, solvants,...etc, matériaux des bâtiments**

Annexe : proposition de programme analytique par matrice / A minima :

(Programme analytique à adapter en fonction des résultats sur les retombées atmosphériques le cas échéant)

➔ Sols et végétaux/ lichens

- Prélèvements de sols de surface pour analyses en différé de : PCDD/F, HAP, métaux, phtalates, hydrocarbures, PCB-dl et PCB-ndl, pH, carbone organique total
- Prélèvements de végétaux potagers (fin de saison, selon degré de maturité – privilégier les végétaux matures) + productions agricoles d'origine végétale : PCDD/F, HAP, métaux, phtalates, PCB-dl et PCB-ndl
- Prélèvements agricoles d'origine animale : PCDD/F, HAP, métaux, phtalates, PCB-dl et PCB-ndl

➔ Eaux

- Prélèvements d'eau de surface pour analyses en différé de : sulfates totaux, acide phosphorique, PCDD/F, HAP, métaux, phtalates, hydrocarbures, PCB-dl et PCB-ndl, pH
- Eaux d'extinction (sans filtration préalable) : screening organique et inorganique pour déterminer signature chimique de l'incendie. A défaut : programme analytique similaire aux eaux de surface

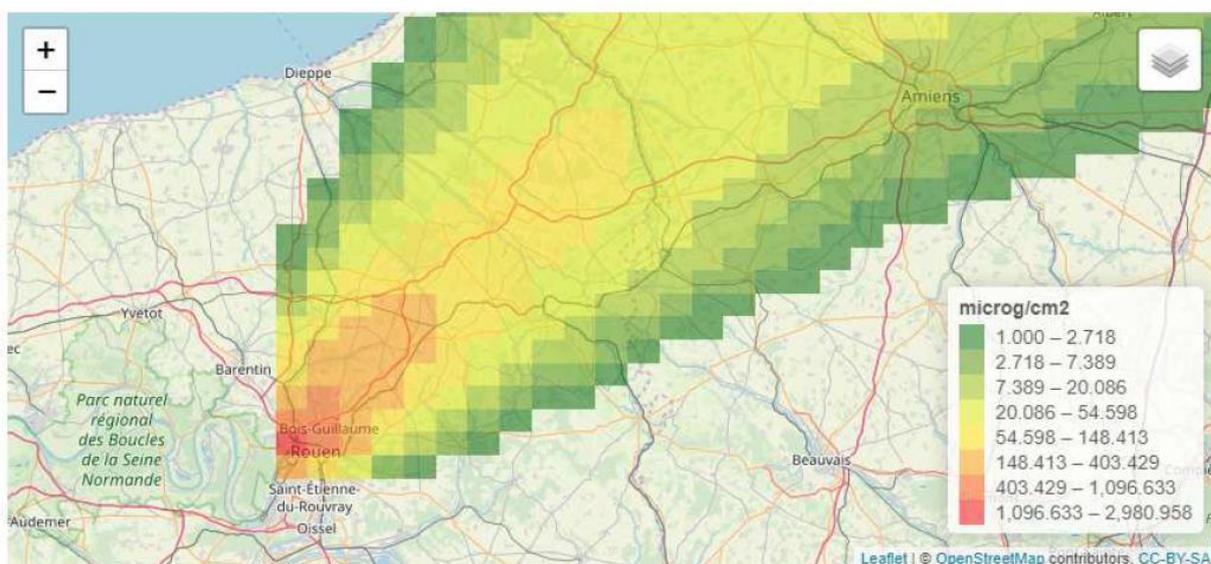
Dans la continuité des prélèvements et analyses réalisés à ce jour autour de Rouen :

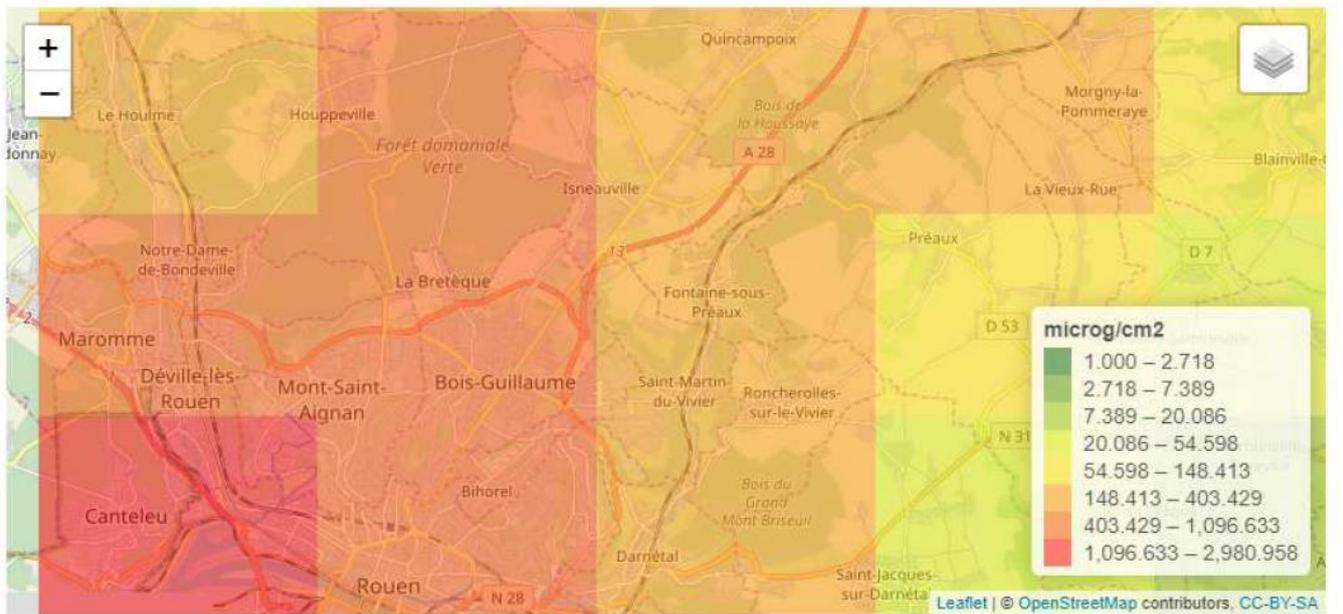
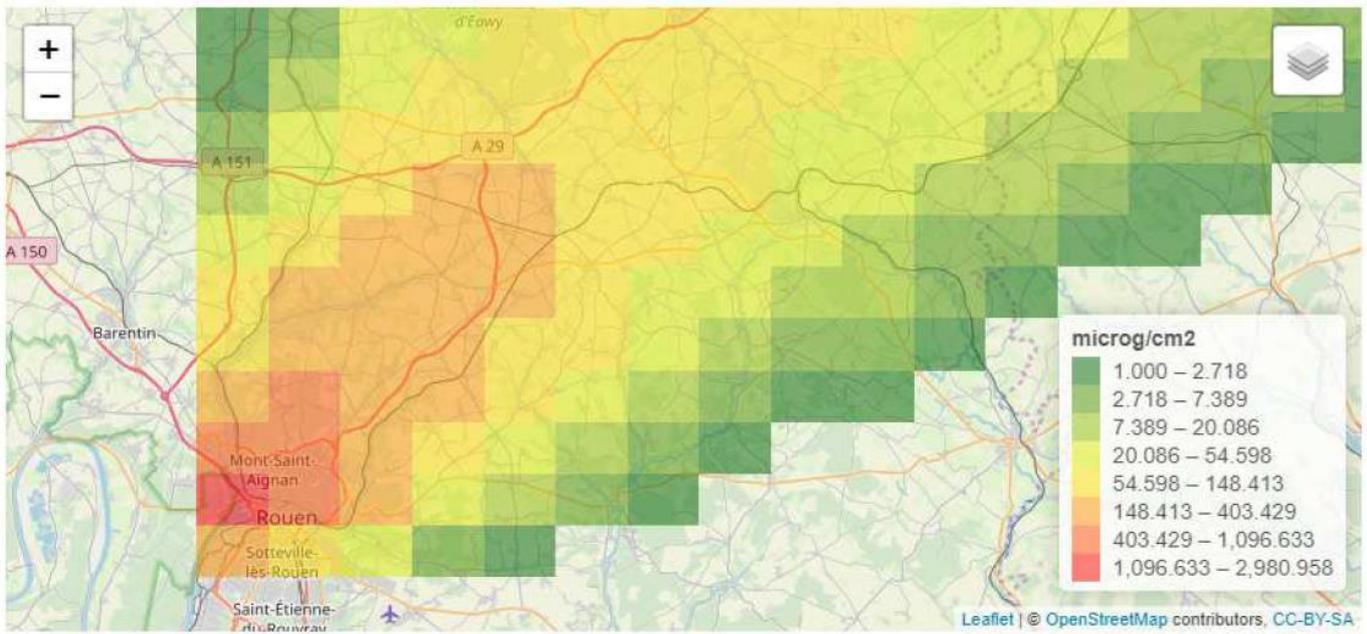
➔ Prélèvement surfacique (lingettes)

- Prélèvements pour analyses en différé de : PCDD/F, HAP, métaux

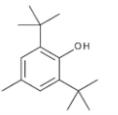
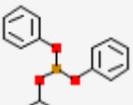
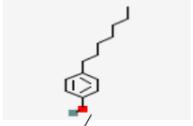
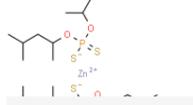
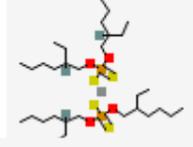
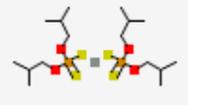
Annexe : modélisation pour orientation des stratégies de prélèvement

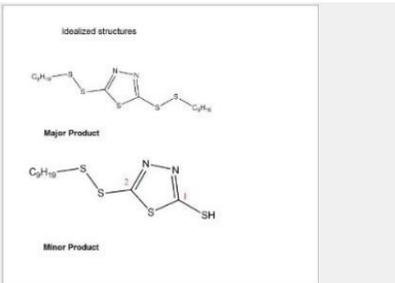
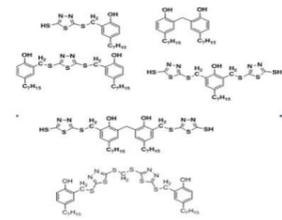
Une simulation du panache et des dépôts de suies émises par l'incendie a été réalisée par l'Ineris à l'aide du modèle grande échelle CHIMERE (co-développé par l'Ineris et le CNRS), afin d'estimer l'étendue possible des retombées. La carte représente la distribution des dépôts maximaux de suies retombées pendant la période durant laquelle l'incendie était actif (3h-15h heure locale). Le comportement de celles-ci est assimilé à celui des particules de diamètre inférieur à 10 microns (PM10), en supposant qu'une quantité de 1728t de particules a été rejetée.

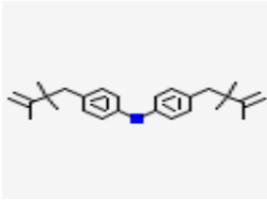
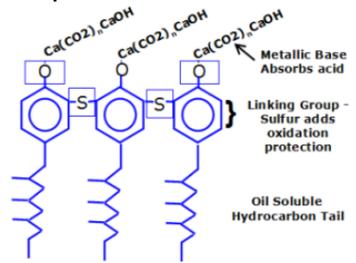




4. Annexe : substances toxiques pour l'environnement aquatique.

Nom des substances	Classe de danger	Autre nom	Etalon Ineris	Etalon Disponible	CAS	Boiling point	Mass	Structure	Technique	Littérature	Formule chimique	Capacité analytique
2,6-Di-tert-butyl-p-cresol	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	BHT	Oui	Oui	128-37-0	265	220.182715	C ₁₅ H ₂₄ O	GC-MS			Oui (BHT – WatchList)
Triphenyl phosphite	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Phosphorus acid triphenyl ester	Non	Oui	101-02-0	360	310.075881	(C ₆ H ₅ O) ₃ P	GC-MS	Se décompose en phosphorus oxide		A priori oui. Se dégrade à Tp élevée pour former de l'acide phosphorique
Phenol, dodecyl-, branched	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		Oui	Oui	121158-58-5		234.198365	C ₁₆ H ₂₆ O				Oui
(Z)-N-9-octadecenylpropane-1,3-diamine	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	N-oleyl propane diamine	Non	Non	7173-62-8	436	324.350449	C ₂₁ H ₄₄ N ₂				Analysable (GC ou LC) mais pas d'étalon
(Z)-octadec-9-enylamine, C16-18- (even numbered, saturated and unsaturated)-alkylamine	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	(9Z)-9-Octadécén-1-amine Oleylamine (C18)	Non	Pas trouvé pour C16, oui pour le C18	112-90-3 (C18) 1213789-63-9 (mélange)	348-350	267.292603	C ₁₈ H ₃₇ N	GC-MS			Analysable (GC ou LC) mais pas d'étalon pour C16
Phenol, heptyl derivatives	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	4 heptylphenol (para)	Non	Oui (para)	1987-50-4 72624-02-3	332	192.151415	C ₁₃ H ₂₀ O				Analysable (GC ou LC)
Zinc O,O,O',O'-tetrakis(1,3-dimethylbutyl) bis(phosphorodithioate)	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	ZINC BIS(1,3-DIMETHYLBUTYL DITHIOPHOSPHATE	Non	Non	2215-35-2		658.151489	C ₂₄ H ₅₂ O ₄ P ₂ S ₄ Zn				Non
Zinc bis[O,O-bis(2-ethylhexyl)] bis(dithiophosphate)	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Phosphorodithioic acid, O,O-di-2-ethylhexyl ester, zinc salt	Non	Non	4259-15-8			C ₃₂ H ₆₈ O ₄ P ₂ S ₄ Zn				Non
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(1,3-dimethylbutyl and iso-Pr)esters, zinc salts	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		Non	Non	14548-64-2 84605-29-8		576.1	C ₁₈ H ₄₀ O ₄ P ₂ S ₄ Zn				Non
Phosphorodithioic acid, mixed O,O-bis(iso-Bu and pentyl) esters, zinc salts	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		Non	Non	68457-79-4		548.1	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ P ₂ S ₄ Zn				Non

Nom des substances	Classe de danger	Autre nom	Etalon Ineris	Etalon Disponible	CAS	Boiling point	Mass	Structure	Technique	Littérature	Formule chimique	Capacité analytique																											
Reaction products of 4-methyl-2-pentanol and diphosphorus pentasulfide, propoxylated, esterified with diphosphorus pentaoxide, and salted by amines, C12-14- tert-alkyl	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Aucune info disponible produits non identifiés d'une réaction		Non																																			
Polysulfides, di-tert-Bu	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		Non	Non	68937-96-2 (ref subs ditherbutyl hexasulfide CAS 7330-33-8)		206.4	C10H22S2				Oui mais a priori pas d'étalon																											
1,3,4-Thiadiazolidine-2,5-dithione, reaction products with hydrogen peroxide and tert-nonanethiol	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme				91648-65-6							Mélange complexe de substances partiellement connues ; analyse complète très peu probable																											
Reaction product of 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione, formaldehyde and phenol, heptyl derivs.	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	x https://echa.europa.eu/documents/10162/e114c566-9eaa-ac43-c3fe-1dc90cc58dbc								<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Reaction products of benzeneamine, N-phenyl with nonene (branched) EC: 253-249-4 R = highly branched nonyl- (C₉H₁₉)</th> <th colspan="2">Reaction products of Benzeneamine, N-phenyl with 2,4,4-trimethylpentene EC: 270-128-1 R = tert-butyl or tert. octyl</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Sum of mono-nonyl-diphenylamine isomers</td> <td>31.1% MW=295 C₂₁H₂₉N</td> <td>Tert-butyl-diphenylamine</td> <td>14.3% MW=225 C₁₉H₁₉N</td> </tr> <tr> <td>Sum of dialkyl-diphenylamine isomers</td> <td>62.4% MW=421 C₂₉H₄₁N</td> <td>Group A: sum of p- and o-substituted mono-tert. octyl or di-tert.butyl isomers</td> <td>35.3% MW=281 C₂₃H₂₇N</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Group B: sum of p- and o-substituted tert-butyl-tert. octyl or di-tert.butyl mono-tert. octyl isomers (may be either di- or trialkylated)</td> <td>32.0% MW=338 C₂₄H₃₃N</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Group C: p-di-tetramethylbutyl-diphenylamine and isomers of p or o-substituted tert-octyl isomers</td> <td>17.3% MW=394 C₂₄H₄₃N</td> </tr> <tr> <td>Sum of tri-alkyl diphenylamine isomers</td> <td>2.2% MW= 547 C₃₉H₆₁N</td> <td>Sum of tri-alkyl diphenylamine isomers</td> <td>0.3% + trialkyl isomers of group B MW =449.77, or 505.88 or 337.55</td> </tr> <tr> <td>Sum of other mono- and poly-alkyl-diphenylamine isomers</td> <td>4.3% -</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Reaction products of benzeneamine, N-phenyl with nonene (branched) EC: 253-249-4 R = highly branched nonyl- (C ₉ H ₁₉)		Reaction products of Benzeneamine, N-phenyl with 2,4,4-trimethylpentene EC: 270-128-1 R = tert-butyl or tert. octyl		Sum of mono-nonyl-diphenylamine isomers	31.1% MW=295 C ₂₁ H ₂₉ N	Tert-butyl-diphenylamine	14.3% MW=225 C ₁₉ H ₁₉ N	Sum of dialkyl-diphenylamine isomers	62.4% MW=421 C ₂₉ H ₄₁ N	Group A: sum of p- and o-substituted mono-tert. octyl or di-tert.butyl isomers	35.3% MW=281 C ₂₃ H ₂₇ N			Group B: sum of p- and o-substituted tert-butyl-tert. octyl or di-tert.butyl mono-tert. octyl isomers (may be either di- or trialkylated)	32.0% MW=338 C ₂₄ H ₃₃ N			Group C: p-di-tetramethylbutyl-diphenylamine and isomers of p or o-substituted tert-octyl isomers	17.3% MW=394 C ₂₄ H ₄₃ N	Sum of tri-alkyl diphenylamine isomers	2.2% MW= 547 C ₃₉ H ₆₁ N	Sum of tri-alkyl diphenylamine isomers	0.3% + trialkyl isomers of group B MW =449.77, or 505.88 or 337.55	Sum of other mono- and poly-alkyl-diphenylamine isomers	4.3% -			Mélange complexe de substances partiellement connues; analyse complète très peu probable
Reaction products of benzeneamine, N-phenyl with nonene (branched) EC: 253-249-4 R = highly branched nonyl- (C ₉ H ₁₉)		Reaction products of Benzeneamine, N-phenyl with 2,4,4-trimethylpentene EC: 270-128-1 R = tert-butyl or tert. octyl																																					
Sum of mono-nonyl-diphenylamine isomers	31.1% MW=295 C ₂₁ H ₂₉ N	Tert-butyl-diphenylamine	14.3% MW=225 C ₁₉ H ₁₉ N																																				
Sum of dialkyl-diphenylamine isomers	62.4% MW=421 C ₂₉ H ₄₁ N	Group A: sum of p- and o-substituted mono-tert. octyl or di-tert.butyl isomers	35.3% MW=281 C ₂₃ H ₂₇ N																																				
		Group B: sum of p- and o-substituted tert-butyl-tert. octyl or di-tert.butyl mono-tert. octyl isomers (may be either di- or trialkylated)	32.0% MW=338 C ₂₄ H ₃₃ N																																				
		Group C: p-di-tetramethylbutyl-diphenylamine and isomers of p or o-substituted tert-octyl isomers	17.3% MW=394 C ₂₄ H ₄₃ N																																				
Sum of tri-alkyl diphenylamine isomers	2.2% MW= 547 C ₃₉ H ₆₁ N	Sum of tri-alkyl diphenylamine isomers	0.3% + trialkyl isomers of group B MW =449.77, or 505.88 or 337.55																																				
Sum of other mono- and poly-alkyl-diphenylamine isomers	4.3% -																																						

Nom des substances	Classe de danger	Autre nom	Etalon Ineris	Etalon Disponible	CAS	Boiling point	Mass	Structure	Technique	Littérature	Formule chimique	Capacité analytique
Reaction products of Benzeneamine, N-phenyl- with nonene (branched)	Peut-être nocif à long terme pour les organismes aquatiques		Non	Non	68411-46-1			C39H66N				Mélange complexe de substances partiellement connues ; analyse complète très peu probable
Calcium branched alkyl phenate sulphide (overbased)	Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques		Non	Non	122384-87-6							Non
Calcium branched alkyl phenate sulphide	Peut-être nocif à long terme pour les organismes aquatiques		Non	Non								Non