



---

**IGS**  
**Promotion : 2010 - 2011**

---

**HIERARCHISATION DES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR LES  
PRIMO-INTERVENANTS LORS D'OPERATIONS DE SECOURS A  
PERSONNES SUR PETROLIERS PERDANT LEUR CARGAISON AVEC OU  
SANS DEPART DE FEU**

**Etude proposée par M. Mullot, Chef du laboratoire de chimie analytique de Toulon,  
et M. Glorennec, Enseignant chercheur en évaluation des risques sanitaires**

---

**GORECKI Sébastien  
HO-A-CHUCK Stéphanie  
LE BRIS Virginie  
LOYER Stéphanie**

## Sommaire

### **PARTIE I: Hiérarchisation des substances dangereuses émises lors d'un naufrage de pétrolier pour les primo-intervenants venant au secours de personnes.**

|   |    |
|---|----|
| A- Les hydrocarbures et produits pétroliers .....                           | 3  |
| 1- Classification des hydrocarbures .....                                   | 3  |
| 2- Diversité des produits pétroliers .....                                  | 3  |
| 3- Conséquence de cette diversité en évaluation des risques .....           | 4  |
| B. Présentation des différentes approches d'évaluation des risques .....    | 5  |
| 1- La méthode des composés indicateurs.....                                 | 5  |
| 2- L'approche par type de produits pétroliers .....                         | 5  |
| 3- Méthodes des fractions d'hydrocarbures.....                              | 5  |
| a) Approche du TPHCWG.....  | 6  |
| b) Approche du MADEP .....  | 7  |
| c) Approche de l'ATSDR.....   | 8  |
| 4- Approche retenue pour notre étude .....                                  | 9  |
| C. Identification des dangers et Sélection des composants d'intérêt.....    | 10 |
| 1- Démarche générale .....  | 10 |
| a) Méthode de réduction du nombre de substances à étudier .....             | 10 |
| b) Choix des substances de référence .....                                  | 10 |
| c) Choix de la VTR.....   | 11 |
| 2- Fractions aliphatiques .....   | 11 |
| a) Sélection des composés.....  | 11 |
| b) Description des substances sélectionnées.....                            | 12 |
| 3- Fractions aromatiques.....   | 16 |
| a) Sélection des composés.....  | 16 |
| b) Descriptions des composés sélectionnés.....                              | 17 |
| 4- Tableau récapitulatif.....   | 25 |
| D. ESTIMATION DES EXPOSITIONS.....  | 26 |
| 1- Personnel exposé .....   | 26 |
| 2- Voie d'exposition.....   | 26 |
| 3- Période d'exposition.....  | 26 |
| 4- Estimation des expositions.....  | 27 |
| a) Modèle d'évaporation / concentration à saturation dans l'atmosphère..... | 27 |

|   |    |
|---|----|
| b) Choix des produits pétroliers.....   | 29 |
| E. Caractérisation du risque et hiérarchisation des substances.....   | 29 |
| 1- Caractérisation du risque et critère de hiérarchisation des substances entre elles.....                                      | 29 |
| a) Risque systémique.....   | 29 |
| b) Risque cancérigène.....  | 29 |
| 2- Résultats.....   | 30 |
| a) Classement des substances à effet cancérigène.....   | 30 |
| b) Classement des substances à effets systémiques.....  | 31 |
| 3- Discussion.....  | 32 |
| a) Facteurs d'incertitude .....   | 32 |
| b) Etude de sensibilité .....   | 34 |
| c) Etude comparative avec des situations similaires .....   | 36 |
| d) Composés non pris en compte dans le travail de hiérarchisation .....   | 41 |
| 4- Conclusion du cas « situation de secours à personne sur un navire avec déversement d'hydrocarbures sans départ de feu »..... | 42 |

## **PARTIE II : Evaluation des risques lors d'un déversement d'hydrocarbures avec incendie**

|  |    |
|--|----|
| A. Substances émises lors de la combustion d'un hydrocarbure et données toxicologiques .....                     | 43 |
| 1- Produits de combustion .....  | 43 |
| a) Particules.....   | 44 |
| b) Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques .....   | 45 |
| c) Composés Organiques Volatiles .....   | 45 |
| d) Carbonyles.....   | 46 |
| e) Autres gaz issus de la combustion d'un hydrocarbure .....   | 48 |
| 2- Tableau récapitulatif des VTR retenues.....   | 51 |
| B. Evaluation des risques liés à une exposition à des substances émises par la combustion d'un hydrocarbure..... | 51 |
| 1- Estimation des expositions : concentrations des polluants des fumées de combustion d'hydrocarbures .....      | 52 |
| a) Les mesures réalisées lors de la deuxième guerre du Golfe .....   | 52 |
| b) Les essais expérimentaux de combustion de pétrole .....   | 53 |
| c) L'accident de la plate-forme DeepWater Horizon .....  | 53 |
| 2- Caractérisation du risque et hiérarchisation des substances.....  | 54 |
| a) Caractérisation du risque.....  | 54 |

|  |    |
|--|----|
| b) Résultats .....   | 55 |
| 3- Discussion.....   | 56 |
| a) Facteurs d’incertitude dans notre caractérisation des risques .....   | 56 |
| b) Données complémentaires sur les particules .....  | 57 |
| c) Cas des HAPs .....  | 58 |
| d) Données complémentaires sur les BTEXs .....   | 58 |
| 4- Conclusion du cas « situation de secours à personne sur un navire avec déversement d’hydrocarbures avec départ de feu » ..... | 59 |

**PARTIE III : Métrologie associée à la mesure des expositions des primo-intervenants lors d’un naufrage de pétrolier avec ou sans départ de feu**

|  |    |
|--|----|
| A. Stratégie d’échantillonnage .....                         | 60 |
| B. Méthodes de prélèvements et d’analyses.....               | 61 |
| 1- Mesures par familles de composés : .....                  | 61 |
| a) Les Composés Organiques Volatils (COVs) :.....            | 61 |
| b) Les Aromatiques Polycycliques (HAPs) .....                | 62 |
| c) Les mélanges de vapeurs d’hydrocarbures de C6 à C12 ..... | 62 |
| 2- Mesures individuelles de composés : .....                 | 63 |
| a) Les composés sous forme gazeuse .....                     | 63 |
| b) L’Acroléine :.....  | 64 |
| c) Les Particules PM 10 et 2.5 : .....                       | 64 |
| C. Discussion .....  | 64 |
| 1- L’échantillonnage : .....                                 | 64 |
| 2- Les méthodes d’analyses .....                             | 65 |
| Références bibliographiques .....                            | 68 |
| Liste des annexes.....                                       | 75 |

## Liste des tableaux

---

|  |    |
|--|----|
| Tableau 1: Les 6 fractions d'hydrocarbures selon le THCPWG .....   | 6  |
| Tableau 2 : VTR choisies par le THCPWG pour chaque fraction (source : THCPWG, 1997b) .....                             | 7  |
| Tableau 3 : VTR choisies par le MADEP pour chaque fraction (source : MADEP, 1994) .....                                | 8  |
| Tableau 4 : VTR choisies par l'ATSDR (source : ATSDR, 1999).....   | 8  |
| Tableau 5 : VTR par inhalation existant pour le n-hexane ou des mélanges contenant majoritairement du n-hexane .....   | 13 |
| Tableau 6 : VTR par inhalation existant pour la fraction aliphatique C9 à C16 .....                                    | 15 |
| Tableau 7: Hydrocarbures aromatiques disposant de VTR par inhalation.....  | 16 |
| Tableau 8 : VTR à seuil par inhalation existant pour le benzène .....  | 17 |
| Tableau 9 : VTR sans seuil par inhalation existant pour le benzène .....   | 18 |
| Tableau 10 : VTR à seuil par inhalation existant pour le toluène .....   | 19 |
| Tableau 11 : VTR à seuil existant pour l'éthyl-benzène par inhalation .....  | 20 |
| Tableau 12 : VTR sans seuil existant pour l'éthyl benzène par inhalation .....   | 20 |
| Tableau 13 : VTR chronique à seuil par inhalation existant pour le xylène .....  | 21 |
| Tableau 14 : VTR chronique à seuil par inhalation existant pour le cumène .....  | 22 |
| Tableau 15 : VTR à seuil existant pour le naphtalène par inhalation.....   | 22 |
| Tableau 16 : VTR sans seuil existant pour le naphtalène par inhalation.....  | 23 |
| Tableau 17 : VTR chroniques par inhalation existant pour le benzo(a)pyrène .....                                       | 23 |
| Tableau 18 : VTR chronique par inhalation pour les effets sans seuil existant pour les autres HAP pris en compte ..... | 24 |
| Tableau 19 : Synthèse des VTR à seuil et sans seuil par inhalation retenues pour les différentes substances.....       | 25 |
| Tableau 20 : Hiérarchisation des substances à effet cancérigène .....  | 30 |
| Tableau 21 : Hiérarchisation des substances à effet à seuil .....  | 31 |
| Tableau 22 : Evaluation de l'effet « choix du produit pétrolier » sur la hiérarchisation .....                         | 35 |
| Tableau 23 : Hiérarchie des substances à effet cancérigène à partir des données Deepwater (NIOSH, 2010b).....          | 38 |
| Tableau 24 : hiérarchisation des substances à effets à seuil à partir des données de Deepwater (NIOSH, 2010b).....     | 39 |
| Tableau 25 : Etudes des substances émises lors de la combustion d'hydrocarbures (Fingas, 2011)....                     | 43 |
| Tableau 26 : valeurs guides existant pour les particules .....   | 44 |
| Tableau 27 : VTR chronique à seuil existant pour le 1-3 butadiène. ....  | 45 |
| Tableau 28 : VTR chroniques sans seuil existant pour le 1-3 butadiène par inhalation.....                              | 45 |
| Tableau 29 : VTR chroniques à seuil existant pour le formaldéhyde par inhalation.....                                  | 46 |
| Tableau 30 : VTR sans seuil existant pour le formaldéhyde .....  | 47 |
| Tableau 31 : VTR à seuil existant pour l'acétaldéhyde par inhalation .....   | 47 |
| Tableau 32 : VTR chronique sans seuil existant pour l'acétaldéhyde par inhalation .....                                | 47 |
| Tableau 33 : VTR à seuil par inhalation existant pour l'acroléine .....  | 48 |
| Tableau 34 : VTR à seuil par inhalation existant pour le monoxyde de carbone et valeur guide de l'OMS.....             | 49 |
| Tableau 35 : VTR à seuil existant pour le dioxyde d'azote.....   | 49 |
| Tableau 36 : VTR à seuil existant pour le sulfure d'hydrogène par inhalation chronique.....                            | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Tableau 37 : VTR à seuil existant pour le cyanure d'hydrogène par inhalation chronique.....   | 50 |
| Tableau 38 : Tableau récapitulatif des VTR pour le « cas feu » .....  | 51 |
| Tableau 39 : Concentration moyennes de différents gaz et particules dans la fumée issue de la combustion de pétrole au Kuwait en 1991 (en µg/m <sup>3</sup> ) (Ferek, 1992).....  | 53 |
| Tableau 40: Calcul des ratios et hiérarchisation des substances pour les effets systémiques .....   | 55 |
| Tableau 41 : Calcul du produit et hiérarchisation des substances pour les effets à seuil .....  | 56 |
| Tableau 42 : Comparaison des concentrations de différents polluants dans la fumée et des valeurs guides d'exposition maximale recommandée par les Etats-Unis (Fingas, 2011) ..... | 57 |
| Tableau 43 : Concentration en COVs dans le sang du personnel américain (µg/L) (Etzell, 1994).....   | 58 |
| Tableau 44 : Techniques de prélèvement et d'analyses des COVs .....   | 61 |
| Tableau 45 : Méthodes de prélèvement et d'analyse des HAPs.....   | 62 |
| Tableau 46 : Méthode de prélèvement et analyse des composés C6 à C12 .....  | 62 |
| Tableau 47 : Méthodes de prélèvement et d'analyse de différents gaz.....  | 63 |
| Tableau 48 : Méthode de prélèvement et d'analyse de l'acroléine .....   | 64 |

## Liste des abréviations et acronymes utilisés

---

|               |   |
|---------------|---|
| <b>ATSDR</b>  | : Agency for Toxic Substances and Disease Registry.   |
| <b>BaP</b>    | : Benzo(a)pyrène  |
| <b>BMD</b>    | : Benchmark Dose  |
| <b>BTEX</b>   | : benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene, and p-xylene  |
| <b>CAS</b>    | : Chemical Abstract Service registry number.  |
| <b>CIRC</b>   | : Centre International de Recherche sur le Cancer.  |
| <b>COV</b>    | : Composé Organique Volatil   |
| <b>DGS</b>    | : Direction Générale de la Santé  |
| <b>ERI</b>    | : Excès de Risque Individuel.   |
| <b>ERU</b>    | : Excès de Risque Unitaire  |
| <b>FET</b>    | : Facteur d'Équivalence Toxique   |
| <b>HAP</b>    | : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.  |
| <b>INERIS</b> | : Institut National de l'Environnement industriel et des RISques.   |
| <b>INRS</b>   | : Institut National de Recherche et de Sécurité   |
| <b>INVS</b>   | : Institut National Veille Sanitaire.   |
| <b>IRIS</b>   | : Integrated Risk Information System, base de données toxicologiques de l'EPA.                              |
| <b>LOAEL</b>  | : Lowest Observed Adverse Effect Level, correspondant à la dose minimale entraînant un effet nocif observé. |
| <b>MADEP</b>  | : Massachusetts Department of Environmental Protection  |
| <b>NOAEL</b>  | : No Observed Adverse Effect Level, correspondant à la dose où aucun effet nocif n'est observé.             |
| <b>OEHHA</b>  | : Office of Environmental Health Hazard Assessment  |
| <b>OMS</b>    | : Organisation Mondiale de la Santé   |
| <b>ORSEC</b>  | : Organisation de la Réponse de Sécurité Civile   |
| <b>MRL</b>    | : Minimal Risk Level  |
| <b>REL</b>    | : Recommended Exposure Limit  |
| <b>RfC</b>    | : Concentration de référence exprimée en mg ou $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , définie par l'US-EPA              |

- RIVM** : Institut National de la santé de la santé publique et de la protection de l'environnement, Pays Bas
- TPHCWG** : Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group
- UF** : Uncertainty Factor
- US-EPA** : Unites States Environmental Protection Agency
- VTR** : Valeur Toxicologique de Référence



Le déversement d'hydrocarbures en pleine mer, également connu sous le nom de marée noire, est défini comme une catastrophe industrielle et écologique provoquant de nombreuses inquiétudes quant aux impacts sur le milieu marin (flore et faune) et sur les activités économiques des collectivités touchées (tourisme, pêche et aquaculture). En France, quatre grandes marées noires ont été recensées. Deux d'entre elles ont concerné les côtes Bretonnes, et ont eu pour origine les naufrages de l'Amoco Cadiz (233 000 tonnes) et de l'Erika (37 000 tonnes), qui eurent lieu respectivement en mars 1978 et en décembre 1999. En avril 1991, l'explosion du pétrolier « Haven » sur la côte Ligure en Italie provoqua le déversement de près de 130 000 tonnes de pétrole brut qui touchèrent la côte d'Azur. Enfin, en novembre 2002, le pétrole transporté par le pétrolier « le Prestige », lors de son naufrage au large des côtes de Galice se répandit sur le littoral atlantique (déversement de 50000 tonnes de fioul). Il ne s'agit donc pas de phénomènes uniques et prévisibles.

Pour tenter de parer à ces événements, un plan national d'intervention contre les déversements d'hydrocarbures a été mis en place via des circulaires et des instructions. On distinguait le plan Polmar-mer pour les façades maritimes et le plan Polmar-terre pour les départements. L'état permit ainsi la création d'une organisation qui unissait sous des commandements uniques des services de l'état, des collectivités locales et des établissements spécialisés dans la lutte antipollution. Depuis août 2004, ces plans ont été remplacés par des plans ORSEC maritime pour la lutte en mer. Cependant, parmi l'ensemble de ces plans, les principales préoccupations d'ordre sanitaire concernent essentiellement la consommation des produits de la mer et la santé des travailleurs et bénévoles intervenant sur les côtes polluées.

Au-delà de ces deux aspects, la prise en compte du risque chimique pour les primo-intervenants est mal estimée. Pour autant, lors de naufrages de pétroliers, le nombre d'intervenants peut être très élevé et leurs origines très diverses. On peut ainsi trouver des fonctionnaires civils et militaires de l'état, des fonctionnaires et contractuels de collectivités territoriales, voire du personnel d'entreprises privées et ce, pendant plusieurs jours. Pour exemple, la lutte contre la pollution de l'Erika a impliqué des opérations en mer et à terre pendant environ 30 mois avec un effectif pouvant aller jusqu'à 15 000 personnes par jour. Une forte proportion de ces intervenants ne possède aucune expérience spécifiquement liée à la lutte contre les marées noires, ni même de matériel adapté, bien qu'un grand nombre d'entre eux participe à d'autres types d'interventions le reste de l'année tels que des incendies de forêts. En pleine mer, les principales actions des primo-intervenants consistent à évacuer les marins et tenter de stopper ou de réduire le déversement. Aux alentours du naufrage, la dispersion du polluant, son confinement en utilisant des barrages ou encore sa récupération à l'aide de pompes et de récupérateurs sont pris en charge. Dans tous les cas, l'ensemble de ces intervenants est susceptible d'inhaler des substances ayant des effets toxiques pour la santé.

Les risques chimiques auxquels sont soumis les primo-intervenants venant au secours des personnes sur un pétrolier en détresse sont mal connus voire inconnus et encore très peu étudiés à ce jour. Or, les produits pétroliers contiennent de nombreuses substances toxiques susceptibles d'affecter la santé de ces professionnels de secours. Dans cette étude nous tâcherons donc d'identifier les substances pouvant entraîner un risque pour les primo-intervenants et de hiérarchiser ces substances par dangerosité décroissante. Nous établirons ainsi une liste de substances « dangereuses » ou « supposées dangereuses » à étudier de manière approfondie, c'est-à-dire, à mesurer sur le terrain. En effet, à ce jour, ce qui manque

le plus pour évaluer les risques chimiques auxquels sont soumis les primo-intervenants, ce sont de données mesurées en situation. La mesure de ces substances sur le terrain, même si elles n'affectent pas la conduite immédiate des opérations puisqu'elles ne se font pas en temps réel, permettront de garder une traçabilité des expositions. Cette traçabilité est très importante et pourra servir à plusieurs niveaux :

- La tenue des registres médicaux professionnels,
- La prévention de contentieux ou au contraire l'initiation de démarches de réparation,
- L'accroissement des connaissances, les retours d'expérience et, si besoin, dans le cas où des effets sanitaires apparaîtraient dans le futur, la proposition de construction de nouvelles valeurs toxicologiques de référence pour les substances susceptibles d'être à l'origine de l'effet observé.
- La proposition de mesures de gestion du risque adaptées
- La mise en place de mesures de prévention secondaire : par exemple, suivi médical renforcé, traitement particulier si les expositions ont été importantes,
- L'orientation et l'initiation d'éventuelles études biométriologiques ou épidémiologiques.

L'objectif de ce travail est donc d'identifier les cinq ou six polluants à mesurer prioritairement dans deux situations distinctes : lors des opérations de secours aux personnes sur un pétrolier en train de couler, avec ou sans départ de feu, le feu étant du à l'inflammation de la cargaison, c'est-à-dire, du ou des produits pétroliers transportés. Pour cela, plusieurs étapes seront réalisées :

- Réalisation de l'inventaire de tous les polluants
- Identification des dangers
- Evaluation de la relation dose-réponse
- Estimation des expositions
- Et enfin, hiérarchisation des polluants en comparant les données d'exposition aux valeurs toxicologiques de référence.

Pour notre étude, le risque sera envisagé comme un risque chronique, l'intérêt des mesures n'étant pas d'éviter un risque aigu mais bien de tracer les expositions pour évaluer l'impact sanitaire à long terme.

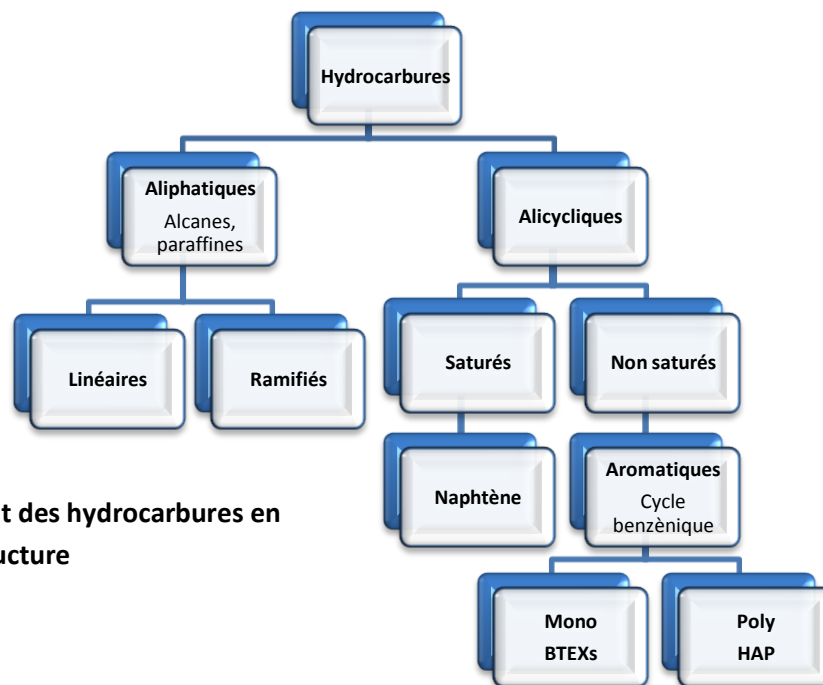
Le travail se partagera en trois parties. La première s'intéressera à la hiérarchisation des substances émises lors d'un naufrage de pétrolier par ordre de dangerosité décroissante pour les primo-intervenants. Dans la seconde, le même travail sera effectué pour une situation similaire mais avec départ de feu. Et enfin, dans la troisième partie sera abordée la métrologie associée aux substances retenues.

# Première partie : Hiérarchisation des substances dangereuses émises lors d'un naufrage de pétrolier pour les primo-intervenants venant au secours de personnes.

## A- LES HYDROCARBURES ET PRODUITS PETROLIERS

### 1- CLASSIFICATION DES HYDROCARBURES

Le terme « hydrocarbures » constitue un nom générique pour rendre compte de nombreux mélanges de substances présentant des chaînes carbone-hydrogène. Il existe plusieurs centaines de composés d'hydrocarbure dont seulement 250 sont identifiés. Leur classement repose sur leur degré de saturation et la forme de leur chaîne carbonée (linéaire ou cyclique). Le classement en fonction de la structure de la chaîne, privilégié dans le cadre d'étude d'évaluation des risques sanitaires est le suivant (Gomez, 2010) :

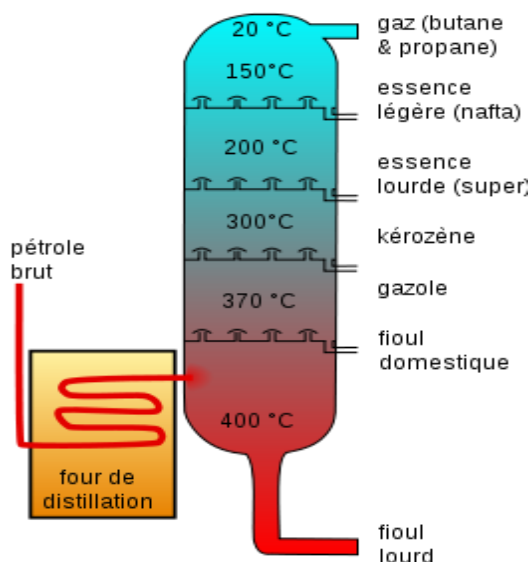


**Figure 1 : Classement des hydrocarbures en fonction de leur structure**

### 2- DIVERSITE DES PRODUITS PETROLIERS

Les produits pétroliers sont issus de pétroles bruts auxquels des traitements et transformations sont appliqués de manière à en tirer un maximum de valeur commerciale. L'ensemble de ces procédés sont réalisés en raffinerie. Le raffinage consiste à utiliser les caractéristiques physiques comme la température d'ébullition des composants contenus dans le mélange d'hydrocarbures pour les séparer et extraire des fractions primaires. Cette opération est appelée la distillation. Le pétrole est chauffé dans une colonne fermée appelée colonne de distillation et, grâce à la différence de température d'ébullition des

composants en présence, les produits légers (gaz, naphthas, et essences) sont séparés des produits moyens (kérosène, gazoles et fuel domestique) eux-mêmes séparés des lourds (bitumes et goudrons). Les produits ainsi transformés sont utilisés comme produits



énergétiques (carburants ou combustibles) et non énergétiques (matière première pour la pétrochimie, lubrifiants, paraffines et bitumes). Même si l'objectif du raffinage est d'obtenir des produits de composition constante, utilisables par l'industrie, les coupes pétrolières ainsi produites, tout en présentant des caractéristiques similaires peuvent avoir des compositions différentes selon la provenance du pétrole brut et les étapes de raffinage réalisées.

**Figure 2 Séparation des composants principaux par distillation**

### 3- CONSEQUENCE DE CETTE DIVERSITE EN EVALUATION DES RISQUES

Les mélanges tels que les essences, fioul, huiles, etc. sont composés de plusieurs hydrocarbures en proportions différentes. Le nombre de composants d'hydrocarbures de divers pétroles a été estimé à plusieurs centaines voire plus d'un millier (ATSDR, 1999). Les propriétés physico-chimiques et toxicologiques de ces produits dépendent de la nature et des proportions des hydrocarbures dans le mélange. Une démarche d'évaluation des risques sur le pétrole brut ainsi que les différents carburants apparaît donc extrêmement compliquée.

Ainsi, envisager une évaluation des risques en considérant l'effet sur l'homme d'un pétrole bien particulier ne serait pas représentatif de l'ensemble des carburants puisque le pétrole brut et donc l'ensemble des carburants ont des compositions très hétérogènes en hydrocarbures. Il faudrait quasiment faire autant d'évaluations des risques qu'il y a de types de pétroles. C'est pour cela qu'il n'existe que très peu de profils toxicologiques et de valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour les différents carburants (diesel, kérosène...).

Envisager une évaluation des risques à partir de la connaissance de la composition en hydrocarbures des produits pétroliers semble également ambitieux : d'une part, parce qu'analyser tous les hydrocarbures connus serait très long et surtout trop coûteux et, d'autre part, parce que les connaissances sur ces hydrocarbures sont, à ce jour, limitées : tous n'ont pas de profil toxicologique ni de VTR. Considérer les effets toxiques sur l'homme de l'ensemble des hydrocarbures pris individuellement dans une démarche d'évaluation des risques sanitaires est aujourd'hui inconcevable. Il est donc nécessaire de sélectionner des substances toxiques prioritaires à prendre en compte pour l'évaluation des risques pour l'homme suite à une exposition à un carburant.

C'est pour ces raisons que d'autres approches ont donc été développées pour caractériser et quantifier les risques liés aux hydrocarbures.

## **B. PRESENTATION DES DIFFERENTES APPROCHES D'ÉVALUATION DES RISQUES**

### **1- LA METHODE DES COMPOSES INDICATEURS**

Il s'agit de la méthode la plus utilisée et la mieux appropriée pour l'évaluation du risque cancer. Elle repose sur l'hypothèse que le risque est lié à un petit nombre de composants appelés indicateurs tels que les BTEXs ou les HAPs et qu'ainsi la toxicité du mélange peut être déterminée à partir de la toxicité d'uniquement un ou plusieurs constituants de ce mélange. Cette approche a conduit à l'élaboration du système d'équivalence toxique développée à la fin des années 1970, consistant à attribuer à des molécules chimiquement stables et ayant le même mécanisme d'action un facteur d'équivalence toxique (FET) représentant le rapport de toxicité équivalent entre la molécule étudiée et la molécule de référence. Le concept de FET (Nisbet et al, 1992) est fondé sur l'hypothèse que l'organe cible et l'activité toxique sont identiques pour chaque molécule apparentée et qu'il n'y a pas d'interaction entre elles. Les FET permettent donc de quantifier le pouvoir cancérigène des membres d'un même groupe chimique, en fonction d'une substance de référence (par exemple, le benzo(a)pyrène pour les HAPs), quand les études toxicologiques n'ont pas fourni de données spécifiques pour chacun d'entre eux. Pour les HAPs, cette démarche permet de calculer une concentration équivalente en benzo(a)pyrène qui pourra ensuite être comparée à la VTR de cette molécule.

Selon l'InVS, la confiance que l'on peut accorder aux FET n'est pas totale, ils ont néanmoins le mérite d'éviter l'exclusion de composés cancérigènes des calculs de risques alors que leur présence dans l'environnement humain est attestée par des analyses de laboratoire.

Cette méthode est intéressante mais ne permet pas de prendre en compte les effets à seuil.

### **2- L'APPROCHE PAR TYPE DE PRODUITS PETROLIERS**

Certains types de produits, par exemple le kérosène, ont une VTR déterminée par le TPHCWG, le MADEP et l'ATSDR. Cette approche permettant de prendre en compte le mélange dans son ensemble est intéressante notamment dans le cas d'accidents. Cependant, en utilisant cette méthode, il faut garder à l'esprit qu'entre deux produits du même nom, des différences de composition existe, et ainsi potentiellement de toxicité.

### **3- METHODES DES FRACTIONS D'HYDROCARBURES**

Il s'agit de décomposer le mélange par fractions prédéfinies et de comparer les doses d'exposition aux valeurs toxicologiques de référence de ces mêmes fractions. Les VTR retenues pour les fractions peuvent être les VTR d'un constituant indicateur, de mélanges similaires, ou encore de produits pétroliers.

Quantifier des fractions est une bonne alternative à l'évaluation de centaines de composés individuels. Deux groupes ont travaillé sur cette approche : le TPHCWG qui a séparé le mélange en fractions en fonction des propriétés de comportements et mobilité dans l'environnement de celles-ci et le MADEP qui s'est attaché, quant à lui, à constituer des groupes de fractions mesurables à partir de considérations toxicologiques.

### a) Approche du TPHCWG

Le TPHCWG a décidé de séparer le mélange d'hydrocarbures en fractions ayant les mêmes caractéristiques physico-chimiques, supposant un comportement similaire dans l'environnement (dégradation, migration, atténuation naturelle) (TPHCWG, 1999a ; TPHCWG, 1997b). Les hydrocarbures sont donc classés en fractions en fonction de leur type de chaîne (aliphatique ou aromatique) et du nombre de carbones qu'elles portent. Le TPHCWG les a placées à la base en 13 fractions représentatives : chaque fraction ayant des caractéristiques physico-chimiques bien homogènes (pression de vapeur saturante, solubilité). Compte tenu du peu d'information d'ordre toxicologique existant, seules six ont été retenues pour évaluer les effets sur la santé de l'homme :

| <b>Chaîne aliphatique</b> | <b>Chaîne aromatique</b> |
|---------------------------|--------------------------|
| De 5 à 8 carbones         | De 5 à 8 carbones        |
| De 9 à 16 carbones        | De 9 à 16 carbones       |
| De 17 à 35 carbones       | De 17 à 35 carbones      |

Tableau 1: Les 6 fractions d'hydrocarbures selon le THCPWG

A noter que le TPHCWG ne considère pas les hydrocarbures composés de moins de 5 carbones à cause de leur grande volatilité. En effet, suite à un déversement, ces fractions se seront volatilisées relativement rapidement, et donc dans notre situation avant que les secouristes ne viennent au contact de l'incident. Cette fraction ne serait à prendre en compte que dans le cas d'une exposition aiguë à un pétrole frais (dont les fractions volatiles ne se seraient pas encore évaporées). Or dans notre étude nous nous intéressons à une exposition chronique.

Au-delà de leur similarité physico-chimique, le TPHCWG émet l'hypothèse que les substances d'une même fraction ont des caractéristiques toxicologiques analogues. Cette hypothèse peut être discutable mais compte tenu du peu d'informations d'ordre toxicologique qui existent sur les hydrocarbures, nous ne pouvons que nous tenir à cette hypothèse. Ainsi, il suffit de choisir pour chaque fraction une ou plusieurs substances bien caractérisées (existence d'un profil toxicologique et d'une VTR) comme référence de la fraction.

Pour le choix de la substance de référence la méthode est la suivante :

- Choisir en priorité un produit « entier » représentatif de la fraction considérée afin de prendre en compte les phénomènes d'interaction entre substances.
- Choisir un mélange de substances proche de la composition de la fraction
- Choisir une seule substance de référence, la plus toxique s'il n'y a pas d'informations sur les autres constituants de la fraction

Le THCPWG est ainsi arrivé au tableau suivant avec des VTR correspondantes :

|                        | Fraction | RfC (mg/m <sup>3</sup> ) | Substances/composés de la classe ayant cette VTR                       | UF   | Effet                          |
|------------------------|----------|--------------------------|--|------|--------------------------------|
| Fractions aliphatiques | C5-C8    | 18.4                     | Hexane commercial  | 100  | Neurotoxique                   |
|                        | C9-C16   | 1                        | White spirit desaromatisé C7-C11<br>Isoparaffines C10-C11<br>Fuel JP-8 | 1000 | Hépatotoxique<br>Neurotoxique  |
|                        | C17-C35  | Non volatils             |  |      |                                |
| Fractions aromatiques  | C5-C8    | 0.4                      | Toluène  | 300  | Hépatotoxique<br>Néphrotoxique |
|                        | C9-C16   | 0.2                      | C9 aromatiques   | 300  | Diminution du poids            |
|                        | C17-C35  | Non volatils             |  |      |                                |

Tableau 2 : VTR choisies par le THCPWG pour chaque fraction (source : THPCWG, 1997b)

Cette approche repose également sur quelques principes de base intéressants à prendre en compte lors d'une analyse de risque :

- Deux familles d'hydrocarbures sont distinguées : les aliphatiques et les aromatiques
- La toxicité des aromatiques est plus importante que celle des aliphatiques
- Les phénomènes de dégradation ne sont pas pris en compte, ce qui revient à potentiellement surestimer le risque.
- Les effets non cancérigènes ne sont pas pris en compte lorsque des effets cancérigènes existent (et sont supportés par des données fiables, ce qui est le cas pour deux composés uniquement, le benzène et le benzo(a)pyrène)
- les risques pour les substances à effet à seuil s'additionnent si ceux-ci affectent le même organe ou le même système selon le même mécanisme, d'après le principe d'additivité
- La fraction est choisie en fonction de son comportement dans le sol.

Ce dernier principe vient du fait que l'approche du TPHCWG a été développée pour l'évaluation des risques liés aux hydrocarbures sur les sites et sols pollués. Dans la situation étudiée ici, ce n'est pas le cas, les hydrocarbures sont « entiers » au moment où les intervenants sont exposés. S'appuyer sur cette approche pourra présenter une source d'incertitude dans les résultats.

### **b) Approche du MADEP**

Cette approche a été développée en 1994, elle repose sur la séparation des hydrocarbures en deux grandes familles :

- les composés ayant des effets cancérigènes (benzène et benzo(a)pyrène) (EPA) ou un effet cancérigène probable (benz(a)anthracène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, dibenz(a,h)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène), pour lesquels l'approche individuelle est retenue.
- les composés ayant des effets avec seuil, pour lesquels deux grandes familles d'hydrocarbures sont établies : les aliphatiques et les aromatiques, ces deux familles étant

ensuite subdivisées en fractions déterminées par le nombre d'atomes de carbone. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les composés d'une même fraction ont les mêmes propriétés toxicologiques. Ainsi, une valeur toxicologique de référence est attribuée à chaque fraction à partir du choix d'un indicateur de référence (composé individuel ou mélange) ou d'un substitut (MADEP, 1994).

|                        | Fraction | RfC (mg/m <sup>3</sup> ) | Substances/composés de la classe ayant cette VTR          | UF   | Effet   |
|------------------------|----------|--------------------------|---|------|---|
| Fractions aliphatiques | C5-C8    | 0.2                      | n-Hexane  | 300  | Neurotoxique  |
|                        | C9-C16   | 0.2                      | White spirit desaromatisé C7-C11<br>Isoparaffines C10-C11 | 3000 | Hépatotoxique<br>Neurotoxique                                 |
|                        | C17-C35  | Non volatils             |   |      |   |
| Fractions aromatiques  | C5-C8    | Toxicité des BTEX        |   |      |   |
|                        | C9-C16   | 0.05                     | Naphta aromatiques  | 3000 | Diminution du poids, SNC,<br>Néphrotoxicité,<br>Développement |
|                        | C17-C35  | Non volatils             |   |      |   |

Tableau 3 : VTR choisies par le MADEP pour chaque fraction (source : MADEP, 1994)

### c) Approche de l'ATSDR

L'ATSDR utilise la même approche que le TPHCWG : les mélanges d'hydrocarbures sont séparés en fractions selon leurs propriétés physico-chimiques de comportement et de transport dans l'environnement (ATSDR, 1999). Les différences sont les suivantes :

- Diminution du nombre de fractions considérées
- Considération de toutes les voies d'exposition et de toutes les durées d'exposition

|                        | Fraction | RfC (mg/m <sup>3</sup> ) | Substances/composés de la classe ayant cette VTR | UF   | Effet        |
|------------------------|----------|--------------------------|--|------|--------------|
| Fractions aliphatiques | C5-C8    | 2.1                      | n-Hexane   | 100  | Neurotoxique |
|                        | C9-C16   | 0.3                      | JP -7  | 3000 | Neurotoxique |
|                        | C17-C35  | Non volatils             |  |      |              |
| Fractions aromatiques  | C5-C9    | 0.3                      | Toluène  | 100  | Neurotoxique |
|                        |          | 0.43                     | Xylène   | 100  | Neurotoxique |
|                        | C10-C16  | 3.5*10 <sup>-3</sup>     | Naphtalène                                       | 300  | Respiratoire |
|                        | C17-C35  | Non volatils             |  |      |              |

Tableau 4 : VTR choisies par l'ATSDR (source : ATSDR, 1999)

L'approche de l'ATSDR est donc une approche individuelle pour la fraction aromatique C5-C9, pour laquelle l'ensemble des BTEX sont pris en compte sans pour autant « représenter » la fraction. Le benzène est quant à lui pris en compte de part son effet cancérigène à long terme par inhalation. La VTR retenue par l'ATSDR est celle de l'US-EPA (ERUi = 2.2 à 7.8\*10<sup>-6</sup> (mg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>).



En revanche, pour les fractions aliphatiques et la fraction C10-C16 aromatique, l'approche par fraction avec un composé ou un produit venant « se substituer » à la fraction a été gardée.

#### 4- APPROCHE RETENUE POUR NOTRE ETUDE

Parmi ces différentes approches, aucune n'est idéale ni parfaite. L'approche parfaite serait celle permettant de connaître la composition des mélanges d'hydrocarbures déversés, les données toxicologiques et la relation dose-réponse sur ces mélanges, et enfin l'exposition des primo-intervenants à ces mélanges. En effet, ainsi, seraient pris en compte les interactions, les synergismes et les antagonismes de toxicité entre les constituants.

Cependant, comme nous l'avons montré, l'étendue des mélanges possibles est presque infinie, et il est impossible à moins de réaliser une analyse de chaque composé d'en connaître la teneur. De plus, les données toxicologiques n'existent pas pour l'ensemble des constituants d'un mélange d'hydrocarbures. On s'attachera donc à adopter la méthode la plus proche de la situation réelle et la plus réaliste en termes d'évaluation des expositions et des risques.

La méthode développée par le THCPWG servira de base à notre raisonnement et nous nous en inspirerons pour hiérarchiser les substances prioritaires. Afin de limiter les analyses à réaliser et à prendre en compte l'ensemble des hydrocarbures, nous raisonnerons par fractions pour les hydrocarbures aliphatiques. En revanche, nous adopterons l'approche molécules par molécules pour les fractions aromatiques à courtes chaînes (ce qui revient à prendre en considération l'ensemble des BTEXs dont le pouvoir toxique a été bien identifié et étudié), les aromatiques à chaînes moyennes et pour les HAPs. Enfin, si les molécules présentent des effets sans seuil, celles-ci seront étudiées en priorité et considérées de manière individuelle.

Une fois notre approche définie, nous avons pu commencer le travail de hiérarchisation. Dans un premier temps, nous avons généré une liste de substances potentiellement dangereuses, puis nous avons réuni les données toxicologiques sur ces substances dont la relation dose-réponse, enfin nous avons recherché des données d'exposition.

## C. IDENTIFICATION DES DANGERS ET SELECTION DES COMPOSANTS D'INTERET

### 1- DEMARCHE GENERALE

#### a) Méthode de réduction du nombre de substances à étudier

La première étape a été d'identifier à partir de la liste des hydrocarbures établie par le TPHCWG (ATSDR, 1999) les hydrocarbures d'intérêt, c'est-à-dire, présentant des données toxicologiques et surtout ayant au moins une VTR par inhalation en exposition chronique. Pour cela, nous avons utilisé la base de données Hazardous Substance Bank de Toxnet puis la base de données Furetox de l'InVS regroupant les VTR publiées par l'ensemble des grands organismes. Toutes les substances ne présentant pas de profil toxicologique ont été exclues, puis celles n'ayant pas de VTR ont également été écartées (*annexes 1 à 4*).

Ce travail nous a permis de passer de 68 à 20 substances. Un travail plus approfondi de recherche sur les données toxicologiques de ces substances a ensuite été effectué à partir des bases de données de l'INERIS, de l'INRS, de l'US-EPA et de l'ATSDR.

Enfin, une VTR pour chacune de ces substances a été choisie parmi les différentes bases de données de manière à retenir la VTR la plus pertinente pour notre situation.

#### b) Choix des substances de référence

Pour chaque fraction, le choix de la substance de référence repose sur la méthode suivante :

- Choisir en priorité un produit « entier » représentatif de la fraction considérée. C'est pourquoi, une recherche de VTR a été effectuée sur certains produits pétroliers (carburants JP-4, 5, 7 et 8 notamment étudié par l'ATSDR et huiles paraffiniques et white spirit désaromatisé étudiés par le TPHCWG).
- Choisir des mélanges de composés proches des mélanges retrouvés dans certaines des fractions d'hydrocarbures identifiées.
- Choisir une seule substance de référence, la plus toxique s'il n'y a pas d'informations sur les autres constituants de la fraction ou pas de données toxicologiques suffisantes sur ces autres constituants.
- Raisonner molécule par molécule pour les fractions dans lesquelles de nombreux composés toxiques ont été identifiés, notamment la fraction aromatique à chaîne courte.

### **c) Choix de la VTR**

Si pour les substances ou produits retenus pour évaluer la toxicité d'une fraction, plusieurs VTR existent, une seule VTR a du être choisie. Pour faire ce choix, les critères suivants (dont la plupart sont cités dans la circulaire DGS/SD. 7B n° 2006-234 du 30 mai 2006 relative aux modalités de sélection des substances chimiques et de choix des valeurs toxicologiques de référence pour mener les évaluations des risques sanitaires dans le cadre des études d'impact) ont été étudiés dans cet ordre :

- Construction de la VTR à partir d'une situation la plus proche possible de celle que nous étudions
- Notoriété de l'organisme ayant construit la VTR
- Etude de référence pour la construction de la VTR (avec une préférence pour les études chez l'homme par rapport aux études chez l'animal pour des études de même qualité).
- Transparence de la construction de cette VTR, plus particulièrement quant au choix des facteurs d'incertitude.
- Date de construction de la VTR.

Dans les cas où les critères précédents ne nous ont pas permis de discriminer les différentes VTR, la VTR la plus protectrice pour l'homme a été choisie.

Nous avons donc appliqué cette démarche générale sur les composés aliphatiques et aromatiques dans le but d'obtenir une liste de substances potentiellement dangereuses pour les primo-intervenants munies d'une VTR.

## **2- FRACTIONS ALIPHATIQUES**

### **a) Sélection des composés**

En appliquant la méthode de sélection décrite ci-dessus, nous sommes passés de 25 substances appartenant aux différentes fractions d'hydrocarbures aliphatiques à une seule substance. En effet, sur les 25 substances, seules 11 ont fait l'objet d'au moins une étude d'évaluation de leur effet ou de l'effet d'un mélange contenant cette substance sur la santé lors d'une exposition aiguë ou chronique (d'après la base de données Hazardous Substance Bank de Toxnet). Parmi les 11 substances restantes, seule une, le n-hexane, s'est vu attribuer une VTR.

Afin de ne pas éliminer les fractions aliphatiques de notre étude (elles peuvent contenir des substances éventuellement toxiques), nous nous sommes attachés à chercher des produits pétroliers ayant une VTR et susceptibles de représenter ces fractions. Ce travail est développé dans la partie suivante.

Enfin, notre étude ne considérant que l'exposition par inhalation, tous les aliphatiques ayant plus de 16 carbones, non volatils, n'ont pas été étudiés. En outre, cette fraction ne comprenant aucune substance ayant une VTR et aucun produit pétrolier ou mélange représentatif, elle aurait été éliminée dès cette première étape de sélection.

## **b) Description des substances sélectionnées**

### **i. Fraction C5-C8**

Dans cette fraction, seul le n-hexane a fait l'objet de l'élaboration d'un profil toxicologique. Il s'agit du constituant provoquant les effets les plus néfastes de cette fraction (TPHWCG, 1997b ; INRS, 2008).

Il est établi que le n-hexane agit sur le système nerveux et provoque des polynévrites périphériques sensitivo-motrices se traduisant dans un premier temps par des troubles sensitifs de types paresthésies (fourmillement, engourdissement) puis moteurs (faiblesse des jambes et des bras). A un stade plus avancé apparaît une atteinte de la motricité prédominant aux membres inférieurs avec paralysie flasque et atrophie musculaire plus ou moins importante. Les cas les plus sévères montrent une atteinte du système nerveux central avec dysarthrie, incoordination de la démarche et troubles de la vision. Cette symptomatologie correspond chez l'animal à une dégénérescence des systèmes périphériques et centraux se traduisant par une diminution de la vitesse de conduction de l'influx nerveux (INRS, 2008).

Le n-hexane n'a pas d'effet cancérigène ni reprotoxique.

L'US-EPA, l'OEHHA, le THPCWG, le MADEP, et l'ATSDR ont construit une valeur limite de référence pour le n-hexane ou des mélanges contenant du n-hexane. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 5 page suivante.

| Organisme | Composé testé                                     | VTR                            | NOAEL  | UF  | Etude de référence   | Effet                            | Année |
|-----------|---|--------------------------------|--|---|--|----------------------------------|-------|
| US-EPA    | n-hexane pur                                      | RfC =<br>0.7mg/m <sup>3</sup>  | BMD <sub>HEC</sub> =<br>215mg/m <sup>3</sup> | 300<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>A</sub> =3<br>UF <sub>S</sub> = 3<br>UF <sub>D</sub> =3 | Huang et al (1989) – rats  | Neurotoxique                     | 2005  |
| ATSDR     | n-hexane +<br>acétone<br>(mélange de<br>solvants) | MRL =<br>2.1mg/m <sup>3</sup>  | LOAEL =<br>204mg/m <sup>3</sup>              | 100<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>L/B</sub> =10   | Sanagi et al (1980) – travailleurs d'une usine faisant des carbures de tungstène | Neurotoxique                     | 1999  |
| OEHHA     | 68% n-hexane<br>dans un solvant                   | REL =<br>7mg/m <sup>3</sup>    | NOAEL =<br>325mg/m <sup>3</sup>              | 30<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>A</sub> =3   | Miyagoki (1967) - souris   | Neurotoxique                     | 2000  |
| MADEP     | n-hexane  | RfC =<br>0.2mg/m <sup>3</sup>  | LOAEL =<br>73mg/m <sup>3</sup>               | 300<br>UF <sub>L/B</sub> =10<br>UF <sub>A</sub> =3<br>UF <sub>H</sub> =10                     | Ancienne VTR de l'US-EPA (1993a)   | Neurotoxique                     | 2003  |
| TPHCWG    | Hexane commercial                                 | RfC =<br>18.4mg/m <sup>3</sup> | NOAEL =<br>1840mg/m <sup>3</sup>             | 100<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>A</sub> =10   | Kelly et al, 1994 – Rats<br>Daughtrey et al (1994) - Souris                      | Irritation des muqueuses nasales | 1997  |

Tableau 5 : VTR par inhalation existant pour le n-hexane ou des mélanges contenant majoritairement du n-hexane

**UF<sub>H</sub>**= Incertitude liée à la variabilité intra-espèces  
**UF<sub>A</sub>**=Incertitude liée à la variabilité inter-espèce  
**UF<sub>S</sub>** = Incertitude liée à l'extrapolation des effets suite à exposition sub-chronique à une exposition chronique  
**UF<sub>L/B</sub>**=Incertitude liée à l'extrapolation d'une LOAEL en NOAEL  
**UF<sub>D</sub>**= Incertitude liée à un manque de données

Dans un premier temps sont écartées les VTR de l'US-EPA et du MADEP car elles sont construites à partir de n-hexane pur, non représentatif de l'ensemble de la fraction C5-C8 aliphatique, contrairement à l'hexane commercial utilisé par le TPHCWG ou l'OEHHA plus proche de la situation réelle.

La valeur de la VTR construite par l'ATSDR est également écartée car l'acétone est un neurotoxique potentialisant l'effet toxique du n-hexane. La part des effets toxiques dus au n-hexane dans cette étude ne peut pas être évaluée.

Le TPHCWG n'est pas un organisme reconnu pour la construction de VTR. De plus, les études sur lesquels ce groupe de travail s'est appuyé pour construire la VTR de l'hexane commercial n'ont pas été publiées et ne peuvent pas faire l'objet d'une analyse critique. Cette VTR sera donc écartée malgré son intérêt de part la bonne représentativité de l'hexane commercial avec la fraction C5-C9 des hydrocarbures aliphatiques.

L'OEHHA a construit sa VTR à partir d'une étude principale réalisée sur des souris avec un solvant contenant 70% de n-hexane. La construction de cette VTR repose également sur les études épidémiologiques chez l'homme (Sanagi *et al*, 1980 et Chang *et al*, 1993). L'OEHHA n'a pas été très transparent sur la construction de sa VTR et notamment sur l'utilisation des facteurs d'incertitude. En effet, un facteur de 3 a été utilisé pour l'extrapolation de l'animal

à l'homme sans explication sur ce facteur ni l'utilisation d'ajustement allométrique, contrairement à l'US-EPA.

Par conséquent, aucune VTR n'étant réellement bien construite, nous choisirons la plus protectrice, celle de l'US-EPA à  $0.7\text{mg}/\text{m}^3$ . La VTR du MADEP construite à partir de l'ancienne VTR de l'US-EPA est écartée. En effet, nous estimons que si l'US-EPA a construit une nouvelle VTR en 2005, celle-ci doit être plus pertinente que celle construite en 1993.

## ii. Fraction C9-C16

Aucun composé de la fraction aliphatique C9-C16 n'a fait l'objet d'une étude toxicologique complète. En effet, seuls les n-decane, decène, nonène et n-tridecane ont été trouvés dans la base de données de ToxNet mais sans avoir réellement été étudiés quant à leurs effets sur la santé par inhalation, et aucun d'entre eux n'a de VTR.

En revanche, quelques produits pétroliers sont des mélanges d'hydrocarbures riches en hydrocarbures aliphatiques appartenant à cette fraction et pourraient servir de substitut en tant que produit au profil toxicologique similaire à la fraction étudiée. Ainsi le TPHCWG a identifié le carburant JP-8 riche en hydrocarbures C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>, et l'ATSDR a créé un profil toxicologique pour ce carburant. Le JP-8 contient néanmoins encore environ 20% d'hydrocarbures aromatiques. Il en est de même pour le JP-5, JP-7 et kerosène qui ont tous fait l'objet d'études toxicologiques et ont au moins une MRL, mais qui contiennent au maximum respectivement 16%, 5% et 24% d'hydrocarbures aromatiques. Il est à noter aussi que les carburants contiennent un certain nombre d'additifs comme les antioxydants, des inhibiteurs de corrosion (...) pouvant affecter leur toxicité.

Parmi ces quatre carburants qui ont été identifiés, seul le JP-7 a une VTR construite sur une exposition par inhalation en chronique. Par conséquent, seule la construction de la VTR pour ce carburant sera développée ci-dessous.

Plusieurs études sur des produits pétroliers désaromatisés contenant moins de 0.1% d'aromatiques et sans additifs ont également été analysées par le TPHCWG et le MADEP. Ces études semblent être le meilleur outil de base pour évaluer les effets santé de cette fraction.

Ainsi l'ATSDR, le TPHCWG et le MADEP ont développé des MRL par inhalation en chronique sur des produits pétroliers composés essentiellement d'hydrocarbures aliphatiques à chaînes carbonées de 9 à 16 carbones. Les VTR construites sont récapitulées dans le tableau suivant :

| Organisme | Substances                             | VTR                           | NOAEL   | UF  | Effet  | Etude                                     | Année |
|-----------|--|-------------------------------|---|---|--|---|-------|
| ATSDR     | JP-7                                   | MRL =<br>0.3mg/m <sup>3</sup> | LOAEL <sub>rat</sub> =<br>150mg/m <sup>3</sup><br>Soit LOAEL <sub>homme</sub> =<br>89.1mg/m <sup>3</sup> après<br>ajustement animal<br>/ homme et<br>exposition<br>continue | 300<br>UF <sub>L/B</sub> =10<br>UF <sub>A</sub> =3<br>UF <sub>H</sub> =10                         | Hépatotoxique                                    | (Air force,<br>1991) - Rat                | 1998  |
| TPHCWG    | White spirit<br>désaromatisé<br>C7-C11 | RfC =<br>1mg/m <sup>3</sup>   | NOAEL =<br>5485mg/m <sup>3</sup>  | 1000<br>UF <sub>A</sub> =10<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>S</sub> =10                         | Poids corporel<br>Hépatotoxique<br>Néphrotoxique | (Philipps et<br>Egans,<br>1994) -<br>Rats | 1999  |
| TPHCWG    | Isoparaffine<br>C10-C11                | RfC =<br>0.9mg/m <sup>3</sup> | NOAEL =<br>5226mg/m <sup>3</sup>  | 1000<br>UF <sub>A</sub> =10<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>S</sub> =10                         | Néphrotoxique                                    | (Philipps et<br>Egans,<br>1994) -<br>Rats | 1999  |
| MADEP     | White spirit<br>désaromatisé<br>C7-C11 | RfC =<br>0.2mg/m <sup>3</sup> | LOAEL =<br>2620mg/m <sup>3</sup> soit<br>468mg/m <sup>3</sup> après<br>extrapolation à<br>une exposition<br>continue  | 3000<br>UF <sub>A</sub> =10<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>L/B</sub> =10<br>UF <sub>S</sub> =3 | Neurotoxique                                     | Lund et al,<br>1995                       | 2003  |
| MADEP     | Isoparaffine<br>C10-C11                | RfC =<br>0.3mg/m <sup>3</sup> | LOAEL =<br>5226mg/m <sup>3</sup> soit<br>933mg/m <sup>3</sup> après<br>extrapolation à<br>une exposition<br>continue  | 3000<br>UF <sub>A</sub> =10<br>UF <sub>H</sub> =10<br>UF <sub>L/B</sub> =3<br>UF <sub>S</sub> =10 | Hépatotoxique,<br>neurotoxique +<br>hémotoxique  | (Philipps et<br>Egans,<br>1994) -<br>Rats | 2003  |

Tableau 6 : VTR par inhalation existant pour la fraction aliphatique C9 à C16

Pour la fraction des hydrocarbures aliphatiques à chaînes carbonées de 8 à 16 atomes de carbone sera retenue la RfC de l'ATSDR sur le carburant JP-7. En effet, bien que conserver les VTR construites à partir d'études réalisées sur des hydrocarbures désaromatisés donc relativement similaires à la fraction considérée semble plus pertinent, la construction des VTR sur ces produits ne semble pas très fiable : facteurs d'incertitude très élevés pour le MADEP et calculs d'ajustement non expliqués par le TPHCWG, construction à partir d'études pas toutes publiées.

Ainsi, sera retenue la VTR la plus protectrice de l'ATSDR, organisme reconnu, à 0.3mg/m<sup>3</sup>. Cette VTR surestime certainement le risque puisque le JP-7 contient environ 20% d'hydrocarbures aromatiques plus toxiques que les aliphatiques et des additifs dont les teneurs et les toxicités ne sont pas connues.

### 3- FRACTIONS AROMATIQUES

#### a) Sélection des composés

Partant de la liste d'hydrocarbures établie par le TPHCWG, nous avons procédé à notre propre sélection. Pour les hydrocarbures aromatiques, 43 substances sont référencées dans les diverses fractions. Nous ne disposons pas de VTR pour des produits totaux représentatifs des différentes fractions (car la part aromatique est très variable d'un produit à l'autre). Conformément à la méthode du TPHCWG, nous devons donc sélectionner des substances représentatives. Pour cela, nous avons dans un premier temps éliminé les substances qui ne disposent pas à ce jour de données mettant en évidence une toxicité chez l'homme. La recherche de ces informations a été effectuée sur la base de données Hazardous Substance Bank de Toxnet. Ainsi 15 substances ont pu être éliminées faute d'information. Nous avons ensuite retiré celles ne disposant pas de VTR par inhalation (notre voie d'exposition étant l'inhalation) ; en effet il n'est pas possible d'effectuer une évaluation quantitative des risques sanitaires sur une substance n'ayant pas de VTR. Cette recherche des VTR a quant à elle été effectuée sur la base de donnée Furetox de l'InVS. 14 autres substances ont ainsi été écartées de la liste.

Au final sur les 43 hydrocarbures aromatiques seules 13 disposent d'informations suffisantes sur leur toxicité chez l'homme et de VTR (*annexe 2 à 4*). Notons que huit HAP disposent de VTR à seuil et/ou sans seuil pour une voie d'exposition par ingestion.

| Fraction                    | Composants                 |
|-----------------------------|----------------------------|
| <b>Aromatique C5 à C9</b>   | Benzène                    |
|                             | Toluène (Méthylbenzène)    |
|                             | EthylBenzène               |
|                             | Xylène                     |
|                             | Isopropyl-benzène (cumène) |
| <b>Aromatique C10 à C16</b> | Naphtalène                 |
| <b>Aromatique C17 à C35</b> | Benzo(a)Anthracene         |
|                             | Chrysene                   |
|                             | Benzo(b)Fluoranthène       |
|                             | Benzo(k)Fluoranthène       |
|                             | BaP                        |
|                             | Indeno(1,2,3,cd)pyrene     |
|                             | Dibenzo(ah)anthracene      |

Tableau 7: Hydrocarbures aromatiques disposant de VTR par inhalation



## b) Descriptions des composés sélectionnés

### i. Les Composés Organiques Volatils :

#### ✓ Le benzène :

Le benzène est un composé très volatil (pression de vapeur 10 032 Pa) appartenant à la famille des composés organiques volatils. L'exposition de l'homme au benzène se fait principalement par inhalation. A forte dose, en aigu, le benzène peut provoquer une dépression du système nerveux central. Suite à une exposition chronique, des effets hémotoxiques et immunotoxiques ont été mis en évidence chez l'homme dans plusieurs cohortes sur travailleurs. De plus cette substance est depuis 1987 considérée par le CIRC comme cancérigène pour l'homme (classé 1) et génotoxique. En effet, environ 25 études sur l'homme ont mis en évidence une augmentation de cas de cancers et plus particulièrement de leucémies suite à une exposition au benzène (INERIS, 2006a).

Il existe à ce jour 4 VTR à seuil pour la voie inhalation décrites dans le tableau 8 suivant :

| Organisme | Voie d'exposition        | Construction VTR               | VTR                          | Facteur d'incertitude | Effet                                | Etude  | Source                 | Année |
|-----------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------|------------------------|-------|
| ATSDR     | Inhalation sub-chronique | LOAEL = 32,5 mg/m <sup>3</sup> | MRL = 0,02 mg/m <sup>3</sup> | 300                   | Diminution du nombre de lymphocytes  | Animal | Rosenthal et al., 1987 | 2005  |
|           | Inhalation chronique     | BMCL = 0,325 mg/m <sup>3</sup> | MRL = 0,01 mg/m <sup>3</sup> | 10                    | Diminution nombre de cellules B      | Homme  | Lan et al., 2004       | 2005  |
| US EPA    | Inhalation chronique     | BMCL = 23 mg/m <sup>3</sup>    | RFc= 0,03 mg/m <sup>3</sup>  | 300                   | Diminution nombre cellules sanguines | Homme  | Rothman et al., 1996   | 2003  |
| OEHHA     | Inhalation chronique     | NOAEL = 1,7 mg/m <sup>3</sup>  | REL= 0,06mg/m <sup>3</sup>   | 10                    | Diminution nombre cellules sanguines | Homme  | Tsai et al., 1983      | 2003  |

Tableau 8 : VTR à seuil par inhalation existant pour le benzène

Tout d'abord la VTR de l'ATSDR pour une exposition sub-chronique est basée sur une étude animale et peut donc d'ores et déjà être écartée par rapport aux autres VTR. Les trois autres études de type cohorte ont étudié comme effet critique du benzène la réduction des cellules sanguines et immunitaires. La procédure de génération de la VTR est relativement proche dans les trois cas : les doses d'exposition sont proches, et les VTR sont issues de benchmark doses ajustées temporellement.

En ce qui concerne les facteurs d'incertitude, celui l'US-EPA est de 300 et se décompose de la manière suivante :

- un facteur 10 pour la variabilité intra-espèce,
- un facteur de 3 pour l'utilisation d'une BMDL au lieu d'une NOAEL,

- un facteur de 3 pour l'extrapolation sub-chronique à chronique. En effet dans l'étude de Rothman *et al*, 1996 l'exposition totale des travailleurs a été de 6,3 ans ce qui est inférieur aux 7 ans requis par l'US-EPA pour considérer un effet chronique.
- Un facteur 3 compte tenu du manque de données sur le benzène dans les banques toxicologiques

L'ATSDR et l'OEHHA ont quant à eux a utilisé un facteur 10 pour la variabilité intra-espèce. Il semble difficile de départager ces trois études. Nous avons donc choisi la valeur la plus protectrice qui est également la plus récente : celle de l'ATSDR avec une MRL de 0,01mg/m<sup>3</sup>.

Dans la mesure où le benzène provoque des leucémies chez l'homme, plusieurs VTR sans seuil par inhalation ont été élaborées (voir tableau 9).

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR  | Effet    | Etude | Source               | Année |
|-----------|----------------------|--|----------|-------|----------------------|-------|
| US EPA    | Inhalation chronique | ERUi=2,2 à 7,8 10 <sup>-6</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | Leucémie | Homme | Crump & Allen        | 1998  |
| OMS       | Inhalation chronique | ERUi=6 10 <sup>-6</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>         | Leucémie | Homme | Crump & Allen        | 2000  |
| OEHHA     | Inhalation chronique | ERUi=2,6 10 <sup>-6</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>       | Leucémie | Homme | (Rinsky et al., 1981 | 2003  |

Tableau 9 : VTR sans seuil par inhalation existant pour le benzène

L'US EPA, l'OMS et l'OEHHA se sont basés sur les mêmes études de cohortes de travailleurs chez l'homme. Les ERUi qui en dérivent sont très proches. Il serait judicieux de choisir pour notre étude celle de l'OMS qui s'inscrit dans les air quality guidelines pour l'Europe et qui se situe dans la fourchette proposée par l'US-EPA. Nous considérerons donc pour notre étude un ERUi de 6 10<sup>-6</sup> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>.

## ✓ Toluène

Le toluène est un composé très volatil (pression de vapeur 2922 Pa) de la famille des COVs. Tout comme le benzène, la voie d'exposition principale est par inhalation. A forte dose, en aigu, le toluène provoque des maux de tête. En exposition chronique, il a été démontré qu'il provoque chez l'homme des troubles neurologiques sévères : le syndrome psycho-organique. Cette substance est classée 3 par le CIRC (ne peut être classé comme cancérigène) (INERIS, 2005a).

Il existe à ce jour cinq VTR chroniques par inhalation pour le toluène, ces VTR sont récapitulées dans le tableau 10 suivant.

| Organisme    | Voie d'exposition    | Construction VTR              | VTR                         | Facteur d'incertitude | Effet   | Etude  | Source                          | Année |
|--------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|---|--------|---------------------------------|-------|
| ATSDR        | Inhalation chronique | LOAEL = 134 mg/m <sup>3</sup> | MRL = 0,3 mg/m <sup>3</sup> | 100                   | Neurologique : troubles de la vision des couleurs | Homme  | Zavalic et al., 1998            | 2000  |
| US EPA       | Inhalation chronique | NOAEL = 128 mg/m <sup>3</sup> | RFc= 5 mg/m <sup>3</sup>    | 10                    | Neurologique : troubles de la vision              | Homme  | Abbate et al., 1993             | 2005  |
| OEHHA        | Inhalation chronique | NOAEL = 153 mg/m <sup>3</sup> | REL= 0,3mg/m <sup>3</sup>   | 100                   | Baisse du poids du cerveau                        | Animal | Hillefors-Berglund et al., 1995 | 2003  |
| Santé Canada | Inhalation chronique |                               | CA= 3,75mg/m <sup>3</sup>   | 10                    |   | Homme  | US-EPA, ATSDR                   | 1991  |
| RIVM         | Inhalation chronique |                               | TCA= 0,4mg/m <sup>3</sup>   | 300                   |   | Animal | US-EPA, ATSDR                   | 2001  |

Tableau 10 : VTR à seuil par inhalation existant pour le toluène

Afin de sélectionner la meilleure VTR, nous pouvons écarter celles de l'OEHHA et du RIVM qui se sont fondées sur des études animales. Celle de Santé Canada, bien que fondée sur une étude chez l'homme, n'est pas récente. De plus, les critères concernant les facteurs d'incertitude et les NOAEL choisis ne sont pas consultables sur le rapport de santé Canada et du RIVM. Celle de l'US EPA est construite sur une NOAEL ; un facteur 10 a été choisi pour la variabilité intra espèce. Celle de l'ATSDR a été bâtie à partir d'une LOAEL : un facteur 100 lui a été appliqué, 10 pour la variabilité intra-espèce et 10 pour avoir utilisé une LOAEL au lieu d'une NOAEL. La NOAEL de l'US-EPA et la LOAEL de l'ATSDR ont été ajustées temporellement.

Cependant, bien que fondée sur une synthèse de plusieurs études épidémiologiques chez l'homme, celle de l'US-EPA est très éloignée des autres VTR. Celle de l'ATSDR se rapproche de celle de l'OEHHA basée sur une étude animale relativement fiable.

Par prudence, il semblerait donc plus judicieux de choisir la VTR de l'ATSDR avec une MRL de 0,3mg/m<sup>3</sup>.

## ✓ Ethyl-benzène

L'éthyl-benzène est un composé volatil (pression de vapeur 944 Pa) de la famille des COVs. La voie d'absorption principale de ce composé est la voie pulmonaire. En exposition aigue l'éthyl-benzène provoque des irritations des yeux, des voies respiratoires. Aucun effet néfaste n'a pu être démontré chez l'homme en exposition chronique mais les études chez les animaux suggèrent que le composé pourrait avoir des effets toxiques sur le foie et les reins. Enfin l'éthyl-benzène est classé 2B par le CIRC et pourrait être cancérigène pour l'homme (INERIS, 2005b).

Il existe à ce jour trois VTR chroniques par inhalation pour l'éthyl-benzène (tableau 11).

| Organisme | Voie d'exposition    | Construction VTR                  | VTR                          | Facteur d'incertitude | Effet                          | Etude  | Source              | Année |
|-----------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------|---------------------|-------|
| ATSDR     | Inhalation chronique | LOAEL HEC = 76 mg/m <sup>3</sup>  | MRL = 0,26 mg/m <sup>3</sup> | 300                   | Néphrotoxicité, perte de poids | Animal | NTP. 1999           | 2010  |
| US-EPA    | Inhalation chronique | NOAEL HEC = 434 mg/m <sup>3</sup> | RFc=1mg/m <sup>3</sup>       | 300                   | Néphrotoxicité, perte de poids | Animal | Andrew et al., 1981 | 1991  |
| OEHHA     | Inhalation chronique | NOAEL = 330 mg/m <sup>3</sup>     | REL = 2mg/m <sup>3</sup>     | 30                    | Néphrotoxicité, perte de poids | Animal | Chan et al., 1998   | 2000  |

Tableau 11 : VTR à seuil existant pour l'éthyl-benzène par inhalation

Toutes ces études ont été effectuées chez l'animal. L'ATSDR vient de remettre à jour sa VTR en 2010. Auparavant elle était équivalente à celle de l'US-EPA et la même étude servait de référence avec un NOAEL auquel a été appliqué un facteur d'incertitude de 300. L'organisme s'est appuyé sur une étude chez le rat pour bâtir une LOAEL ajustée HEC. Un facteur 300 a été appliqué : 3 pour l'extrapolation à l'homme, 10 pour avoir utilisé un LOAEL et 10 pour la variabilité intra espèce. Nous pourrions nous référer à la VTR de l'ATSDR plus récente qui a été arrondie à une MRL = 0,26 mg/m<sup>3</sup>.

L'éthyl benzène étant un cancérigène probable, il possède une VTR sans seuil :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR  | Effet           | Etude  | Source    | Année |
|-----------|----------------------|--|-----------------|--------|-----------|-------|
| OEHHA     | Inhalation chronique | ERUi = 2,5 10 <sup>-6</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | Tumeurs rénales | Animal | NTP, 1999 | 1999  |

Tableau 12 : VTR sans seuil existant pour l'éthyl benzène par inhalation

Nous pourrions donc considérer cette ERUi de 2,5 10<sup>-6</sup> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> pour notre étude.

## ✓ Xylène

Le xylène est également un composé volatil (pression de vapeur 663 Pa) de la famille des COVs. Tous comme les autres composés de la famille BTEXs, la voie principale d'absorption du xylène est pulmonaire. L'exposition aiguë au xylène provoque des troubles respiratoires, digestifs et nerveux et peut même provoquer la mort à très forte dose. Le xylène est classé 3 par le CIRC et ne peut être considéré comme cancérigène. Chez l'homme aucune donnée ne permet de supporter des effets chroniques particuliers après une exposition chronique. En revanche, chez l'animal les effets à long terme sont des troubles hépatiques et neurologiques (INERIS, 2006b).

Il existe à ce jour cinq VTR chroniques par inhalation pour le xylène récapitulées dans le tableau 13 suivant :

| Organisme    | Voie d'exposition    | Construction VTR                              | VTR                         | Facteur d'incertitude | Effet          | Etude  | Source                | Année |
|--------------|----------------------|---|-----------------------------|-----------------------|----------------|--------|-----------------------|-------|
| ATSDR        | Inhalation chronique | LOAEL = 61 mg/m <sup>3</sup>                  | MRL = 0,22mg/m <sup>3</sup> | 300                   | Neurologique   | Homme  | Uchida et al. 1993    | 1995  |
| US EPA       | Inhalation chronique | NOAEL <sub>(HEC)</sub> = 39 mg/m <sup>3</sup> | RfC=0,1mg/m <sup>3</sup>    | 300                   | Neurologique   | Animal | Korsak et al., 1994   | 2003  |
| Santé Canada | Inhalation chronique | LOAEL = 250 mg/m <sup>3</sup>                 | CA=0,18mg/m <sup>3</sup>    | 1000                  | Embryotoxicité | Animal | Ungvary, Tatrai, 1985 | 1991  |
| RIVM         | Inhalation chronique | LOAEL = 870 mg/m <sup>3</sup>                 | TCA = 0,87mg/m <sup>3</sup> | 1000                  | Neurologique   | Animal | Haas, Jackobsen, 1993 | 2001  |
| OEHHA        | Inhalation chronique | LOAEL = 61 mg/m <sup>3</sup>                  | REL = 0,7 mg/m <sup>3</sup> | 30                    | Neurologique   | Homme  | Uchida et al. 1993    | 2003  |

Tableau 13 : VTR chronique à seuil par inhalation existant pour le xylène

Seules deux VTR ont été fondées sur des études chez l'homme. L'OEHHA et l'ATSDR se sont appuyés sur la même étude sur 175 travailleurs chinois. La seule différence provient du facteur d'incertitude appliqué. L'ATSDR a choisi un facteur 300 : 10 pour avoir utilisé un LOAEL, 10 pour la variabilité intra espèce et 3 afin de prendre en compte le peu de données permettant de supporter une neurotoxicité du xylène chez l'homme. L'OEHHA a choisi un facteur de 30 : 10 pour la variabilité intra espèce et 3 pour prendre en compte l'incertitude liée à l'utilisation d'un LOAEL. Le facteur d'incertitude de l'ATSDR de 300 semble plus transparent ; de plus la VTR qui en découle semble plus proche des autres et est plus protectrice. Nous privilégierons donc une MRL de 0,22 mg/m<sup>3</sup>.

### ✓ Isopropyl-benzène (cumène)

Le cumène est une molécule très volatile (pression de vapeur saturante 611 Pa). La voie principale d'absorption du cumène est pulmonaire. Aucune donnée épidémiologique n'existe chez l'homme. De manière générale cette substance est considérée comme peu toxique même s'il a été prouvé chez l'animal que le cumène est toxique pour les reins et le système nerveux central (WHO, 2005 ; US-EPA, 1997)

Une seule VTR chronique par inhalation existe à ce jour pour le cumène :

| Organisme | Voie d'exposition    | Construction VTR                                  | VTR                            | Facteur d'incertitude | Effet                   | Etude  | Source              | Année |
|-----------|----------------------|---|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------|---------------------|-------|
| US EPA    | Inhalation chronique | NOAEL <sub>(HEC)</sub> :<br>435 mg/m <sup>3</sup> | RfC = 0,4<br>mg/m <sup>3</sup> | 1000                  | augmentation poids rein | Animal | Cushman et al, 1995 | 1997  |

Tableau 14 : VTR chronique à seuil par inhalation existant pour le cumène

Nous n'avons pas d'autres choix que de choisir la RfC de l'US EPA de 0,4mg/m<sup>3</sup>.

## ii. Les HAPs

### ✓ Naphtalène

Le naphtalène est une molécule relativement volatile (pression de vapeur saturante de 7,2 Pa) de la famille des HAP. Les voies principales d'absorption du naphtalène sont l'ingestion puis l'inhalation. L'inhalation à forte dose peut même être létale. En exposition chronique le naphtalène peut provoquer des problèmes cérébraux et respiratoires chez l'homme. Enfin, cette substance est classée 2B par le CIRC et pourrait donc être cancérigène pour l'homme (INERIS, 2005c).

A l'heure actuelle, il existe 3 VTR chroniques par inhalation pour le naphtalène :

| Organisme   | Voie d'exposition    | Construction VTR                     | VTR   | Facteur d'incertitude | Effet               | Etude  | Source          | Année |
|-------------|----------------------|--------------------------------------|---|-----------------------|---------------------|--------|-----------------|-------|
| ATSDR Draft | Inhalation chronique | LOAEL = 52<br>mg/m <sup>3</sup>      | MRL = 3,5<br>10 <sup>-3</sup> mg/m <sup>3</sup> | 300                   | Voies respiratoires | Animal | Abdo et al 2001 | 2003  |
| US EPA      | Inhalation chronique | LOAEL HEC =<br>9,3 mg/m <sup>3</sup> | RfC=3 10 <sup>-3</sup><br>mg/m <sup>3</sup>     | 3000                  | Voies respiratoires | Animal | NTP, 1992       | 1998  |
| OEHHA       | Inhalation chronique | LOAEL = 52<br>mg/m <sup>3</sup>      | CA=9 10 <sup>-3</sup><br>mg/m <sup>3</sup>      | 1000                  | Voies respiratoires | Animal | NTP, 1992       | 2003  |

Tableau 15 : VTR à seuil existant pour le naphtalène par inhalation

La VTR de l'ATSDR dérive d'une compilation de plusieurs études dont celle sur laquelle se sont appuyés l'US EPA et l'OEHHA. Toutes les VTR sont du même ordre de grandeur. Nous pouvons privilégier celle de l'US EPA qui a ajusté son LOAEL. Nous considérerons donc comme VTR, la RfC de 3 10<sup>-3</sup> mg/m<sup>3</sup>.

Le naphtalène est un cancérigène possible pour l'homme. Il a été démontré chez l'animal que la substance pouvait provoquer des adénomes au niveau des voies respiratoires et plus particulièrement au niveau du nez. Ainsi une VTR sans seuil a été dérivée chez l'homme à partir d'une étude chez le rat (OEHHA, 2006) :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR  | Etude  | Source           | Année |
|-----------|----------------------|--|--------|------------------|-------|
| OEHHA     | Inhalation chronique | ERUi=3,4 10 <sup>-5</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | Animal | NTP (1992, 2000) | 2005  |

Tableau 16 : VTR sans seuil existant pour le naphthalène par inhalation

Nous considérerons donc un ERUi de 3,4 10<sup>-5</sup> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> pour les effets sans seuil par inhalation chez l'homme.

#### ✓ Le Benzo(a)pyrène

Le benzo(a)pyrène fait partie du groupe des HAPs. Il est présent dans les combustibles fossiles, ainsi que lors de combustions incomplètes où il est rejeté dans l'atmosphère (sa pression de vapeur est extrêmement faible : 7,3 10<sup>-7</sup> Pa à 25°C). On note que la volatilisation de ce produit depuis le milieu aquatique est très faible. L'exposition de l'Homme se fait principalement par inhalation et ingestion. Des essais sur les rats ont montré des résultats très variés tels que des effets carcinogènes, mutagènes et tératogènes *in vitro* et *in vivo*. Les organes ciblés seraient le foie, les reins, la rate, le système immunitaire, ainsi que le système nerveux central. Sur le court terme, ce produit ne présente pas de pouvoir irritant pour les yeux et les muqueuses. On suppose que des cancers du poumon, de la peau et du scrotum sont les plus probables chez l'homme (INERIS, 2006c).

Le benzo(a)pyrène est considéré par le CIRC comme étant un composé cancérigène pour l'Homme (classé groupe 1) (CIRC, 2010).

Il existe à ce jour 3 VTR sans seuil pour la voie inhalation (produit cancérigène) :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR  | Effet   | Etude   | Année |
|-----------|----------------------|--|---------|---------|-------|
| OMS       | Inhalation chronique | ERUi = 8,7.10 <sup>-5</sup> (ng/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | Tumeurs | Homme   | 2000  |
| OEHHA     | Inhalation chronique | ERUi = 1,1.10 <sup>-3</sup> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | Tumeurs | Hamster | 2002  |

Tableau 17 : VTR chroniques par inhalation existant pour le benzo(a)pyrène

La VTR présentée par l'OMS a été établie à partir de données épidémiologiques chez des Hommes exposés en milieu professionnel. Pour autant la mesure a été effectuée sur un mélange de HAPs en considérant le benzo(a)pyrène comme un indicateur. L'ERUi calculé est donc celui d'un mélange d'HAPs. La VTR construite par l'OEHHA est quant à elle extrapolée en utilisant un modèle multi-étape basé sur les résultats de tests observés chez le hamster. Pour notre étude, nous retiendrons l'ERUi de 1,1 10<sup>-3</sup> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup> de l'OEHHA qui a été obtenue à partir d'une exposition au benzo(a)pyrène et non à un mélange de HAPs. De plus, c'est à partir de cette ERUi qu'on a été dérivées les VTR de nombreux HAPs par la méthode des facteurs d'équivalence toxique.

#### ✓ Les autres HAPs :

Les HAPs par définition sont un mélange de substances appartenant à la même famille chimique. De nombreux HAPs ne peuvent pas être considérées comme cancérigènes chez l'homme faute de données humaines et/ou animales. Cependant, compte tenu de leur structure chimique proche, il est suspecté que plusieurs d'entre eux pourraient l'être. Des relations dose-réponses ont ainsi été définies par l'usage de facteurs d'équivalence toxique (FET). L'OEHHA a ainsi établi des VTR par inhalation sans seuil pour différents HAPs en prenant pour référence le benzo(a)pyrène ; cette substance étant la plus documentée et

considérée à l'heure actuelle comme le HAP le plus toxique pour l'homme. L'OEHHA (OEHHA, 2006) a ainsi attribué un facteur d'équivalence toxique (FET) aux différents HAPs. Ce FET est en quelque sorte un facteur de pondération compris entre 0 et 1. Il a été déterminé sur la base d'études de cancérogénicité chez l'animal. Plus il est proche de 1 plus l'effet cancérigène du HAP est proche de celui du benzo(a)pyrène. Cette démarche a été appliquée pour les autres HAPs d'intérêt que nous avons identifié, à savoir :

- Le Benzo(k)Fluoranthène,
- Le benzo[b]fluoranthène,
- L'indeno(1,2,3-cd)pyrène
- Le Dibenzo(a,h)anthracène,
- Le benzo(a)anthracène
- Le chrysène.

Ces HAPs sont présents dans les combustibles fossiles et sont émis lors de combustions incomplètes d'hydrocarbures. Ils se volatilisent très faiblement à partir des eaux de surface (avec des pressions de vapeur saturante bien inférieures à 1, de l'ordre de  $10^{-7}$  Pa). Chez l'Homme, en aiguë comme en chronique, aucune donnée ne porte sur les effets défavorables ou cancérigènes spécifiques à chaque composé. Des essais sur des rats ont quant à eux montré que le mélange de plusieurs HAPs provoque des effets cancérigènes et génotoxique avec une probable toxicité sur les organes reproducteurs. Ces six HAPs sont d'ailleurs classées 2B par le CIRC et considérés comme cancérogènes possibles (INERIS, 2005d ; INERIS, 2005e ; INERIS 2006d).

| Organisme | Substances               | Voie d'exposition    | VTR   | Mode de calcul                  | Etude   | Année |
|-----------|--------------------------|----------------------|---|---------------------------------|---------|-------|
| OEHHA     | BkF / BbF                | Inhalation chronique | $ERU_i = 1,1 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ | FET = 0,1                       | Hamster | 2002  |
|           | L'indeno(1,2,3-cd)pyrène | Inhalation chronique | $ERU_i = 1,1 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ | FET = 0,1                       | Hamster | 2002  |
|           | Dibenzo(a,h)anthracène   | Inhalation chronique | $ERU_i = 1,2 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ | Extrapolation depuis voie orale | Souris  | 2002  |
|           | Benzo(a)Anthracene       | Inhalation chronique | $ERU_i = 1,1 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ | FET = 0,1                       | Souris  | 2002  |
|           | Chrysene                 | Inhalation chronique | $ERU_i = 1,1 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ | FET = 0,01                      | Souris  | 2002  |

Tableau 18 : VTR chronique par inhalation pour les effets sans seuil existant pour les autres HAP pris en compte

L'OEHHA a établi les VTR des BkF, BbF, de l'indeno(1,2,3-cd)pyrène et du benzo(a)anthracène en appliquant un FET de 0,1 au ERU<sub>i</sub> du benzo(a)pyrène de  $1,1 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ . Quant au chrysène un FET de 0,01 a été utilisé.

Pour le Dibenzo(a,h)anthracène, la VTR a été calculée à partir des données d'une étude de cancérogenèse expérimentale chez la souris par voie orale en utilisant un modèle multi-étapes linéarisé. Le risque par inhalation a été établi en faisant l'hypothèse que l'absorption du Dibenzo[a,h]anthracène et son potentiel cancérigène sont similaires par les deux voies (OEHHA, 2006).



#### 4- TABLEAU RECAPITULATIF

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des VTR retenues pour les substances que nous hiérarchiserons. Comme expliqué précédemment, compte tenu du manque de données et du potentiel toxique des composés aliphatiques, nous effectuerons une hiérarchisation par fraction pour ces derniers.

| Fraction             | Composants                 | VTR à seuil (mg/m <sup>3</sup> ) | VTR sans seuil (µg/m <sup>3</sup> )-1 |
|----------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| Aromatique C5 à C9   | Benzène                    | 0,01                             | 0,000006                              |
|                      | Toluène (Méthylbenzène)    | 0,3                              |                                       |
|                      | EthylBenzène               | 0,26                             | 0,0000025                             |
|                      | Xylène                     | 0,22                             |                                       |
|                      | Isopropyl-benzène (cumène) | 0,4                              |                                       |
| Aromatique C10 à C16 | Naphtalène                 | 0,003                            | 0,000034                              |
| Aromatique C17 à C35 | Benzo(a)Anthracene         |                                  | 0,00011                               |
|                      | Chrysene                   |                                  | 0,000011                              |
|                      | Benzo(b)Fluoranthène       |                                  | 0,00011                               |
|                      | Benzo(k)Fluoranthène       |                                  | 0,00011                               |
|                      | BaP                        |                                  | 0,0011                                |
|                      | Indeno(1,2,3,cd)pyrene     |                                  | 0,00011                               |
|                      | Dibenzo(ah)anthracene      |                                  | 0,0012                                |
| Aliphatique C5 à C8  | n-Hexane                   | 0,7                              |                                       |
| Aliphatique C9 à C16 | JP-7                       | 0,3                              |                                       |

Tableau 19 : Synthèse des VTR à seuil et sans seuil par inhalation retenues pour les différentes substances

Une fois les substances potentiellement dangereuses listées, nous avons pu estimer les expositions des primo-intervenants à ces polluants. Ces données sont nécessaires pour la hiérarchisation des substances.

## D. ESTIMATION DES EXPOSITIONS

### 1- PERSONNEL EXPOSE

Parmi les divers corps de métier présents, deux types d'intervenants peuvent être distingués:

- le personnel intervenant dans le périmètre immédiat du sinistre, il s'agit de sauveteurs, de médecins ou encore de mécaniciens. Ces derniers ne possèdent que des systèmes de protection légers, tels que de simple combinaisons de travail, voir inadaptés tels que des gants de manœuvres qui ne sont pas étanches aux produits chimiques.
- Le personnel se situant à quelques dizaines de mètres du navire, tels que les équipages des bateaux remorqueurs et des hélicoptères. En général ce type de personnel ne possède aucun système de protection bien qu'il soit tout autant exposé aux polluants.

Dans le cas présent, on considérera le cas extrême où l'ensemble du personnel est exposé sans système de protection et à proximité immédiate du sinistre.

### 2- VOIE D'EXPOSITION

Dans cette étude ne sera considérée que l'exposition par inhalation. En effet, l'ingestion a été exclue d'emblée du fait qu'une ingestion d'hydrocarbures est uniquement accidentelle et que bien que nous placions dans un scénario enveloppe nous estimons que cette situation n'arrivera pas.

L'exposition par voie cutanée a également été écartée de nos scénario car nous étudions les primo-intervenants portant secours aux personnes, ces derniers ne seront donc pas directement en contact avec le pétrole.

Notons toutefois, que ces hypothèses sont sources d'incertitude et pourraient aboutir à une sous-estimation du risque, si jamais toutes les voies d'exposition devaient être considérées, d'une part, parce que la multiplication des voies d'exposition augmente le risque et d'autre part, parce que certains composés à longue chaîne carbonée non volatils ont été exclus de notre étude mais pourraient présenter une toxicité par voie cutanée ou par ingestion.

### 3- PERIODE D'EXPOSITION

Les secouristes interviennent environ quatre fois par an sur des naufrages de navires pétroliers et le sauvetage des personnes dure entre deux et quatre jours. Afin de travailler sur un scénario enveloppe une durée de quatre jours sera retenue. Un facteur d'ajustement sera appliqué pour le calcul des expositions pour les composés à effet sans seuil. Ce facteur est le suivant :  $16/365 * 12/24 * 20/70$ . Ainsi il est considéré que les secouristes interviennent 16 jours dans l'année sur ce type de catastrophe, qu'ils travaillent alors 12 heures sur les 24 heures d'une journée et que leur carrière de primo-intervenant est de 20 ans (sur les 70 considérés dans le calcul des excès de risque pour les effets sans seuil).

Etant donné que les primo-intervenants interviennent dans l'année sur d'autres types d'accidents pouvant les confronter aux mêmes types de composés toxiques, le risque global sera sous estimé dans notre étude. Cependant, pour l'ensemble des calculs, nous considérerons que ces derniers sont soumis à une exposition chronique.

#### 4- ESTIMATION DES EXPOSITIONS

Plusieurs problèmes se posent à nous pour l'estimation des expositions :

- Il est impossible de considérer tous les mélanges d'hydrocarbures possibles
- Nous ne disposons pas de mesures de concentrations des polluants dans l'air à proximité des primo-intervenants, et nous ne pourrions pas disposer de ces mesures pour évaluer les risques a priori. En outre, si des mesures étaient faites lors d'une intervention, du fait de la diversité des mélanges, celles-ci ne seraient peut être pas représentatives des expositions lors d'un nouveau déversement d'hydrocarbures en mer.

Par conséquent, nous tenterons de prendre en compte la diversité des mélanges d'hydrocarbures en raisonnant à partir de données de concentrations minimales et maximales de différents produits pétroliers (US-EPA, 2003). D'autre part, ne disposant pas de mesures des expositions, des modèles seront utilisés pour estimer les expositions.

##### a) *Modèle d'évaporation / concentration à saturation dans l'atmosphère*

Dans un premier temps nous utiliserons le modèle de saturation/évaporation (INRS, 2010). Le choix de ce modèle repose sur deux critères :

- Celui de maximisation du risque : en effet, en choisissant d'utiliser les pressions de vapeur saturante pour le calcul de nos expositions, nous nous plaçons dans une situation théorique la plus défavorable pour les primo-intervenants et ne pouvant pas refléter la réalité.
- celui de poursuivre notre objectif qui n'est pas d'estimer le risque de manière réelle mais de hiérarchiser les polluants en fonction de leur dangerosité pour les primo-intervenants. Si nous choisissons de maximiser le risque de la même manière pour toutes nos substances, le résultat de hiérarchisation ne devrait pas s'en trouver perturber.

La pression de vapeur saturante pour une substance liquide est la pression à laquelle la phase gazeuse est à l'équilibre avec la phase liquide. La concentration dans l'air de la substance ne peut donc pas être supérieure à sa concentration à saturation, c'est-à-dire à :

$$C_{\text{sat}} = P_{\text{sat}} / P_{\text{atm}} * 10^6 \text{ ppm}$$

Avec  $C_{\text{sat}}$  : Concentration à saturation de la substance

$P_{\text{sat}}$  : Pression de vapeur saturante

$P_{\text{atm}}$  : Pression atmosphérique

Ce modèle est normalement applicable pour des substances émises dans des lieux clos et non ventilés, où un laps de temps suffisamment long et une concentration suffisamment importante de la substance dans le liquide permettent à la substance d'atteindre sa pression

de vapeur saturante et donc la concentration de saturation dans l'espace en question. Dans le cas d'un accident pétrolier, le liquide est à l'air libre, la concentration à saturation dans l'air ne sera jamais atteinte, le risque est bien maximisé par l'utilisation de ce modèle. D'autre part, ce modèle ne rend pas compte de la composition initiale du produit pétrolier, or nous avons vu que les compositions d'un brut, ou d'un gazole par exemple sont très différentes. Ainsi un facteur de correction sera appliqué à la formule de manière à corriger en partie ce problème : sera utilisée la loi de Raoult. Cette loi repose sur les deux hypothèses suivantes :

- les substances du mélange d'hydrocarbures sont entièrement miscibles
- elles ne réagissent pas entre elles

La loi de Raoult nous dit que la pression partielle dans la phase gazeuse de chaque composant du mélange est égale à la tension de vapeur saturante de la substance pure que multiplie sa fraction molaire dans la phase liquide.

Mathématiquement, cela se traduit par la formule suivante pour une substance qu'on appellera X :

$$P_x = F_x * X / 100$$

Avec  $P_x$  : pression partielle de X

$F_x$  : pression de vapeur saturante de X

X : fraction molaire de X dans le mélange (en %)

Par utilisation du modèle saturation / évaporation, la concentration à saturation pourra être déduite en utilisant la formule suivante :

$$C_{sat(x)} = P_x / P_{atm} * 10^6 \text{ (ppm)}$$

N'ayant pas la donnée de la fraction molaire de chaque substance dans le pétrole et ne pouvant pas calculer a posteriori cette fraction molaire ne connaissant pas la masse molaire du liquide pétrolier, une adaptation de la loi de Raoult a été utilisée dans notre étude par utilisation de la fraction massique à la place de la fraction molaire.

L'équation suivante a donc été utilisée pour les calculs :

$$C_{sat(x)} = P_{sat(x)} * F_{m(x)} / P_{atm} * 10^6 \text{ (ppm)}$$

Avec :  $C_{sat(x)}$  : concentration de la substance X dans l'air à saturation en ppm

$F_{m(x)}$  : fraction massique de la substance X dans le liquide pétrolier

$P_{atm}$  : pression atmosphérique

Ce modèle que nous avons décidé d'utiliser pour estimer les expositions présente une limite importante : il estime bien les concentrations pour les composants peu volatils ( $P_{sat} < 0.01$  Pa), et surestime les expositions pour les composants volatils (INRS, 2010).

## **b) Choix des produits pétroliers**

Considérer l'ensemble des produits pétroliers est impossible. En effet, nous avons vu dans la première partie que les produits pétroliers sont très variables de part leur provenance, leur traitement, les proportions dans lesquelles ils sont mélangés etc...

Connaitre les compositions exactes et détaillée des produits pétroliers est également impossible, aucun organisme n'a réalisé des mesures sur tous les composants d'un produit pétrolier, d'une part parce que de telles analyses sont très coûteuses et d'autre part, parce qu'un produit pétrolier renferme un grand nombre de substances différentes.

L'US-EPA a cependant réalisé des analyses relativement complètes sur dix produits pétroliers (US-EPA, 2003). Les résultats de ces analyses sont récapitulés en annexes 5 et 6. Nous utiliserons ces données pour notre étude, n'ayant pas trouvé de données d'analyses plus complètes.

## **E. CARACTERISATION DU RISQUE ET HIERARCHISATION DES SUBSTANCES**

### **1- CARACTERISATION DU RISQUE ET CRITERE DE HIERARCHISATION DES SUBSTANCES ENTRE ELLES**

#### **a) Risque systémique**

Afin de caractériser le risque, nous avons calculé des ratios entre la concentration de la substance dans l'atmosphère calculée par modélisation et la VTR de la substance. Le résultat de ce calcul ne représente pas un risque mais ce ratio nous permettra de hiérarchiser les substances entre elles : si le ratio calculé pour une première substance est plus élevé que le ratio calculé pour une deuxième substance, cela signifie que cette première substance risque d'être plus dangereuse pour l'homme que la deuxième. En d'autres termes, un polluant sera d'autant plus dangereux pour l'homme que sa toxicité est grande (VTR faible) et que sa concentration dans l'air est élevée (exposition par inhalation).

#### **b) Risque cancérigène**

Pour les risques cancérigènes, la concentration dans l'air calculée par modélisation a été multipliée par l'ERU et par le facteur d'ajustement temporel. De la même manière que pour les effets à seuil, une substance sera d'autant plus dangereuse que son ERU et que sa concentration dans l'air sont grands.

## 2- RESULTATS

En utilisant le modèle des pressions de vapeur saturante nous sommes parvenus à déterminer la concentration dans l'air des différents polluants à partir des fractions massiques de ces polluants dans le pétrole d'origine (annexe 7). Pour le calcul des ratios (pour les effets à seuil) et des produits (pour les effets sans seuil) nous avons considéré les fractions massiques maximales pour chaque substance dans 10 pétroles bruts et lourds de provenance différente. Pour les COVs les concentrations maximales se retrouvent dans les pétroles bruts ou pétroles « plus légers » comme le diesel n°2 alors que pour les HAPs les concentrations sont les plus grandes dans les pétroles lourds. Ainsi nous maximisons les expositions pour les COVs et les HAPs en nous positionnant dans la situation la moins favorable. Enfin, les approximations liées au modèle sont les mêmes pour toutes les substances ; elles ne joueront donc pas sur leur hiérarchie.

Vu que les effets sans seuil et avec seuil ne sont pas les mêmes et que les modalités de calcul sont différentes pour ces substances, nous ne pouvons pas hiérarchiser toutes les substances sur le même plan. Nous considérerons donc séparément les substances ayant des effets à seuil et celles provoquant des cancers.

### a) Classement des substances à effet cancérigène

| Composants             | Concentration maximale dans l'air (mg/m <sup>3</sup> ) | ERI (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | Produit maxi |
|------------------------|--|--|--------------|
| Benzène                | 922,4  | 6,0E-06                                | 3,5E-02      |
| Ethyl Benzene          | 199,1  | 2,5E-06                                | 3,1E-03      |
| Naphtalène             | 7,8  | 3,4E-05                                | 1,7E-03      |
| Benzo(b)Fluoranthène   | 8,7E-07  | 1,1E-04                                | 6,0E-10      |
| BaP                    | 3,3E-08  | 1,1E-03                                | 2,3E-10      |
| Benzo(k)Fluoranthène   | 2,4E-07  | 1,1E-04                                | 1,6E-10      |
| Chrysene               | 9,1E-07  | 1,1E-05                                | 6,3E-11      |
| Benzo(a)Anthracene     | 3,4E-08  | 1,1E-04                                | 2,3E-11      |
| Dibenzo(ah)anthracene  | 9,9E-11  | 1,2E-03                                | 7,5E-13      |
| Indeno(1,2,3,cd)pyrene | 3,6E-11  | 1,1E-04                                | 2,5E-14      |

Tableau 20 : Hiérarchisation des substances à effet cancérigène

Pour les effets sans seuil qui sont les plus graves pour l'homme (survenue de cancers), les trois substances qui ressortent de manière évidente sont le benzène, l'éthyl-benzène et le naphtalène. Il est relativement logique de les retrouver si bien placées car parmi les substances cancérigènes que nous avons identifiées, même si elles ont des ERU et donc une toxicité a priori inférieures à la plupart des HAPs, il s'agit des plus volatiles. Les primo intervenants seront donc plus exposés à ces dernières qu'aux HAPs plus lourds.

Nous pouvons remarquer que les calculs sur le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène et le benzo(a)pyrène génèrent des résultats très proches. Non

seulement ces trois polluants se retrouvent dans le pétrole à des concentrations bien inférieures au benzène et au naphthalène mais en plus ils sont très peu volatils.

De manière générale tous les HAPs que nous avons identifiés à l'exception du naphthalène sont peu volatils : même si ces HAPs sont supposés être cancérigènes, l'exposition à ces derniers par la voie pulmonaire devrait être limitée pour les primo intervenants du fait de leur très faible volatilité. Cependant, parmi les HAPs peu volatils, si l'on doit considérer un polluant, il serait judicieux de conserver le benzo(a)pyrène dont les effets sont très documentés. Il s'agit d'ailleurs du HAP de référence dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires.

### **b) Classement des substances à effets systémiques**

| Composants                                     | Concentration maximale dans l'air (mg/m <sup>3</sup> ) | VTR à seuil (mg/m <sup>3</sup> ) | Ratio max |
|--|--|----------------------------------|-----------|
| <b>Benzène</b>                                 | 922  | 0,01                             | 92244     |
| <b>Fraction aliphatique C5-C8 (n-Hexane)</b>   | 2027   | 0,7                              | 2896      |
| <b>Fraction aliphatique C9-C16 (Fuel JP-7)</b> | 821  | 0,3                              | 2738      |
| <b>Toluène (Méthylbenzène)</b>                 | 817  | 0,3                              | 2723      |
| <b>Naphtalène</b>                              | 8  | 0,4                              | 2589      |
| <b>Xylène</b>                                  | 258  | 0,003                            | 1175      |
| <b>Isopropyl-benzène</b>                       | 408  | 0,22                             | 1020      |
| <b>EthylBenzène</b>                            | 199  | 0,26                             | 766       |

Tableau 21 : Hiérarchisation des substances à effet à seuil

Si l'on considère les effets à seuil, le benzène arrive de nouveau en tête des substances les plus « dangereuses » pour les primo-intervenants. Le naphthalène, le toluène et le xylène génèrent également des ratios très élevés. Ces substances doivent être prises en compte dans l'évaluation des risques, d'autant qu'elles provoquent des troubles neurologiques sévères en exposition chronique.

Les fractions aliphatiques semblent également jouer un rôle important dans la toxicité du mélange d'hydrocarbures. En effet, les aliphatiques courte chaîne se positionnent en deuxième position et les aliphatiques à chaîne moyenne (C9-C16) en troisième. Cela s'explique plus par leurs concentrations relativement élevées dans l'air du à leur volatilité élevée. Prendre en compte ces composés semble important car ils entraînent des effets neurotoxiques tout comme le benzène, le naphthalène, le toluène, et le xylène, nous pouvons donc supposer, de part le principe d'additivité des effets, que l'effet neurotoxique global du mélange peut être très sévère.

De manière surprenante, contrairement aux suppositions du THPCWG, les composés aromatiques, en dehors du benzène qui sort en tête, ne sont pas plus toxiques que les composés aliphatiques en ce qui concerne les effets systémiques. En revanche, comme nous l'avons vu, la plupart des aromatiques sont également des cancérigènes contrairement aux aliphatiques, leur toxicité globale est donc bien plus importante que celle des aliphatiques.

### 3- DISCUSSION

#### a) Facteurs d'incertitude

##### ✓ **Le modèle :**

Le modèle utilisé ne permet pas de connaître la véritable fraction évaporée. En effet, beaucoup de données nous manquent pour estimer les concentrations dans l'air de nos composés :

- Les vitesses d'évaporation sont inconnues
- La température, le vent sont autant de données inconnues également. Pour les données de pression de vapeur saturante a été choisie la température de 21°C par défaut (seule température pour laquelle nous avons les données disponibles), en sachant que l'opération de sauvetage pourrait avoir lieu à une autre température.
- La fraction molaire des différents composés dans le produit
- La composition réelle du mélange : il nous est impossible de savoir à l'avance si un des composés retenus n'est en réalité pas présent dans le mélange qui se déverse.
- Le comportement des composés entre eux : existence d'interaction modifiant leur capacité d'évaporation ?
- Le comportement des composés dans l'eau ?

Dans le cas de notre modèle, nous avons donc décidé de ne pas prendre en compte la vitesse d'évaporation des composants de notre liquide, le produit pétrolier, en travaillant sur un modèle majorant avec l'utilisation des pressions de vapeur saturante. Ce modèle repose sur des hypothèses : toutes les substances sont considérées en permanence (pendant les quatre jours de sauvetage) à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide. Ceci suppose que les primo-intervenants sont soumis à un flux constant de pétrole en train de s'évaporer et que l'état d'équilibre est permanent à leur hauteur de nez. Cette hypothèse est bien sûr majorante, et suppose que les substances ont eu le temps de s'évaporer, de se mettre à l'équilibre avec la phase liquide au moment où les primo intervenants arrivent sur le navire, ce qui ne sera certainement pas le cas dans la situation réelle. En effet, les composés volatils seront très certainement évaporés, mais ce ne sera certainement pas le cas pour les substances les moins volatiles. D'autre part, cette hypothèse repose aussi sur le fait que les conditions météo sont extrêmement stables (pas de vent notamment) et que le lieu du naufrage peut être assimilé à un milieu clos, ce qui n'est absolument pas le cas. L'incertitude majeure par l'utilisation de ce modèle est notre incapacité à prédire à quel point notre marge d'erreur est grande pour les différents composés et si celle-ci diffère réellement d'un composé à l'autre. En tout état de cause, le modèle évaporation et concentration à saturation est majorant pour les substances volatiles. Or ceux sont bien ces dernières qui « sortent en tête » de notre classement avec des ratios pouvant être très élevés (92 244 pour le benzène par exemple). Ces valeurs peuvent paraître aberrantes, et montrent bien l'effet majorant du modèle pour les substances volatiles.

##### ✓ **L'interaction entre les substances**

Les effets d'interaction entre les composés de notre mélange n'ont pas été pris en compte. En effet, nous ne pouvons pas estimer les synergismes ou les antagonismes entre les toxicités de nos substances.



✓ **La non prise en compte de certains composants**

Certains composants potentiellement toxiques n'ont pas été pris dans cette évaluation des risques par manque de données sur ces derniers. Ont été écartés dès le début de l'étude toutes les substances ne possédant pas de VTR par inhalation et pour lesquelles aucune étude toxicologique n'avait été faite. Or peut-être que certaines d'entre elles possédaient en réalité une toxicité mais non évaluée jusqu'alors. D'autre part, par manque de données d'exposition, les métaux et les additifs ont également été écartés. Evaluer le risque ces composés aurait pu être intéressant.

✓ **Considération de fractions d'hydrocarbures vs des composés individuels**

La hiérarchisation a été faite à la fois sur des composés individuels (par exemple les BTEXs) et des fractions (fractions aliphatiques). Il est légitime de se demander si comparer des molécules avec des fractions n'entraîne pas un biais important dans le résultat. En effet, pour la fraction aliphatique C9-C16, afin d'avoir le pourcentage massique de la fraction nous avons additionné les différents alcanes de C9 à C16, ce qui revient à additionner huit molécules. Par conséquent, la proportion d'alcane de longueur de chaîne de 9 à 16 carbones s'est retrouvée « gonflée » par rapport aux molécules prises individuellement et le ratio calculé a lui aussi été augmenté.

Cependant, il nous semblait important de ne pas négliger les composés aliphatiques puisqu'ils ont un pouvoir toxique.

✓ **VTR pour un composé individuel vs VTR pour un produit entier**

Pour la fraction aliphatique C9-C16, la VTR du carburant JP-7 a été utilisée. Cette VTR d'un produit entier, choisi pour sa richesse en aliphatique C9-C16, permet de rendre compte des interactions entre les différents constituants du mélange. A l'inverse, pour toutes les autres substances ou fractions, les VTR étaient construites sur une seule substance, sans prise en compte de l'effet mélange. Nous pouvons supposer que du fait de ce choix, la VTR de la fraction aliphatique C9-C16 s'est trouvée diminuée en comparaison des autres.

✓ **Prise en compte des n-alcane uniquement**

Le fait d'avoir pris en compte uniquement les n-alcane pour la fraction aliphatique (par manque de données pour les autres composants) alors que cette fraction contient aussi les alcène et les alcynes pourrait conduire à une sous évaluation des effets dus aux fractions aliphatiques C5 à C16. Cependant, les alcène ne se trouvent généralement pas dans les pétroles bruts mais sont plutôt le résultat d'un chauffage de ces derniers (US-EPA, 2003). L'erreur ne devrait donc pas être trop importante.

En conclusion, notre évaluation montre un certain nombre de facteurs d'incertitude dont le plus important reste la marge d'erreur entre la valeur d'exposition estimée par notre modèle et la valeur réelle de l'exposition des primo-intervenants.

## **b) Etude de sensibilité**

### **i. Choix de la VTR**

Le choix de certaines VTR a été délicat. Dans quelques cas, aucune des VTR ne nous semblait très bien construite et nous avons alors décidé par défaut de garder la plus protectrice. Ce choix a notamment été fait pour les fractions aliphatiques courtes et moyennes chaînes. Il nous a alors paru important de mesurer l'impact de ces choix sur la hiérarchisation finale de nos composés. Les calculs de ratio ont donc été faits une deuxième fois en prenant les VTR conseillées par le TPHCWG, les moins protectrices que nous avons écartées par manque de transparence dans leur construction et calcul. Les résultats de ce nouveau calcul sont récapitulés dans le tableau suivant :

|  | <b>Concentration<br/>max dans l'air<br/>(mg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>VTR<sub>1</sub> la plus<br/>protectrice<br/>(mg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>VTR<sub>2</sub> la moins<br/>protectrice<br/>(mg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Ratio 1 le plus<br/>protecteur</b> | <b>Ratio 2 le<br/>moins<br/>protecteur</b> |
|--|--|---|--|---------------------------------------|--|
| <b>Fraction<br/>aliphatique<br/>C5-C8</b>  | 2027   | 0.7   | 18.4   | 2896                                  | 110  |
| <b>Fraction<br/>aliphatique<br/>C9-C16</b> | 821  | 0.3   | 1  | 2738                                  | 821  |

Le choix de la VTR joue un rôle non négligeable dans le classement final des composés. En effet, choisir les VTR les moins protectrices pour les calculs fait passer les fractions aliphatiques en queue de classement, et rend la fraction aliphatique C9-C16 plus « dangereuse » que la fraction C5-C8. Cette dernière remarque s'explique aisément par la différence extrêmement importante entre la VTR la plus faible et la plus forte pour la fraction à C5-C8. Cependant, poursuivant notre objectif qui est d'identifier les composés d'intérêt dans une évaluation des risques sanitaires pour les primo-intervenants, cette différence ne va pas entraîner de changement radical : dans tous les cas, seront mesurés les fractions d'hydrocarbures aliphatiques, ceux-ci présentant un potentiel danger pour la santé à long terme des primo-intervenants.

Nous pouvons de plus souligner que les VTR les moins protectrices ont été construites par le TPHCWG dont le but était de construire des VTR pour les évaluations des risques en sites et sols pollués, rendant compte d'un transfert de ces hydrocarbures vers les différents milieux (air, eaux) et non d'une situation accidentelle avec contact direct avec les hydrocarbures telle que la situation étudiée ici. Nous pouvons donc penser que le risque a été sous-évalué par cet organisme par rapport à une exposition immédiate aux produits pétroliers comme c'est le cas lors d'un accident de pétrolier en mer.

Enfin, ce désaccord entre les différents organismes quant au choix des VTR pour les aliphatiques courtes chaînes montre le manque de connaissances sur la toxicité de cette fraction : il pourrait être intéressant d'étudier plus avant la toxicité des hydrocarbures aliphatiques.

## ii. Choix des concentrations dans l'air

Nous avons présenté les résultats en choisissant les valeurs maximales de concentrations dans l'air calculées pour chacun des composés. Ce choix s'expliquait par notre objectif de maximiser les risques. Nous pourrions nous demander si les résultats auraient été différents en choisissant d'utiliser les concentrations moyennes. Le calcul a donc été fait sur ces concentrations moyennes dans l'air et la hiérarchisation n'est pas affectée du tout par ce choix (*voir annexe 7*).

En poussant le raisonnement un peu loin, nous nous sommes posé la question de la hiérarchisation des substances pour deux pétroles de composition bien différente. Les calculs ont alors à nouveau été fait pour deux pétroles choisis de part la disparité de leur composition : l'Alaska North Slope Crude oil et le Fuel oil n°5. Les résultats de hiérarchisation pour les effets systémiques sont présentés dans le tableau suivant :

| Alaska North slope crude oil |                       | Fuel oil n°5        |                       |
|------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Composants                   | Ratio (effet à seuil) | Composants          | Ratio (effet à seuil) |
| Benzène                      | 92244                 | Naphtalène          | 1538                  |
| Aliphatique C5-C8            | 2250                  | Aliphatiques C9-C16 | 143                   |
| Toluène                      | 2182                  | Cumène              | 130                   |
| Aliphatique C9-C16           | 1165                  | Xylène              | 80                    |
| Xylène                       | 812                   | Toluène             | 55                    |
| Naphtalène                   | 595                   | EthylBenzène        | 5                     |
| Cumène                       | 416                   | Benzène             | 0                     |
| EthylBenzène                 | 54                    | Aliphatiques C5-C8  | 0                     |

Tableau 22 : Evaluation de l'effet « choix du produit pétrolier » sur la hiérarchisation

Ce tableau met bien en évidence que la hiérarchisation est différente selon le produit pétrolier considéré. En effet, le benzène apparaît comme la substance à mesurer en priorité d'après notre modèle. Or il apparaît clairement que mesurer le benzène alors que notre navire transporte un Fuel Oil n°5 n'est pas utile. D'autre part, ce tableau semble montrer que tous les produits pétroliers n'entraînent pas le même risque pour les primo-intervenants. Le fuel n°5 semble, en effet, présenter moins de danger que l'Alaska North Slope Crude Oil.

## c) Etude comparative avec des situations similaires

### i. Pourquoi avoir choisi le modèle et non les données de la littérature ?

Afin de hiérarchiser les substances toxiques bénéficiant d'une VTR, nous avons dû estimer leur concentration dans l'air afin d'estimer les expositions des primo-intervenants à ces substances. Pour cela deux solutions s'offraient à nous :

- Faire une recherche bibliographique
- Appliquer un modèle nous permettant d'estimer la quantité de polluants retrouvée dans l'air à partir de la composition de pétroles bruts.

Nous avons décidé d'utiliser la méthode d'estimation par modélisation bien que dans une démarche d'évaluation des risques, pour une plus grande fiabilité, il soit préférable d'avoir accès à des mesures d'exposition réelles, sur le terrain dans une situation similaire à celle que nous étudions.

Plusieurs arguments viennent justifier notre choix :

- il existe très peu de mesures d'exposition par l'air pour les polluants que nous avons identifiés. Les seules données de ce type existant à ce jour ont été générées dans le cadre de l'accident sur la plateforme pétrolière Deepwater Horizon. Deux types de données peuvent être utilisées pour cela :
  - La banque de données de L'US-EPA (<http://www.epa.gov/bpspill/download.html>). En effet, l'US-EPA a effectué de nombreuses mesures de polluants (BTEXs, HAPs...) dans l'air en une cinquantaine de points de prélèvement dispersés sur les côtes du Golfe du Mexique. Les mesures ont démarré le 28 avril 2010, une semaine après l'explosion de la plateforme Deepwater Horizon et s'étalent jusqu'à aujourd'hui. Tous les résultats sont accessibles dans leur base de données.
  - Les rapports Deepwater du NIOSH. Afin d'évaluer l'exposition aux hydrocarbures des travailleurs impliqués dans les opérations de nettoyage, écumage et brûlage du pétrole en mer, le NIOSH a effectué un certain nombre de mesures sur les bateaux.

La banque de données de l'US-EPA permet un accès à de nombreuses mesures dans l'air de tous les polluants que nous avons identifiés. Cependant, le protocole de mesure est très peu détaillé et les mesures ont été effectuées sur les côtes. Il est donc improbable que les COVs, HAPs et autres hydrocarbures aient comme unique source le pétrole déversé en mer. En effet, les activités industrielles, les transports sont de grandes sources d'hydrocarbures. Les incertitudes et biais étant trop grands, nous avons choisi de ne pas construire notre travail sur ces mesures.

Enfin, le NIOSH a publié 9 rapports sur les expositions et les effets sur la santé des hydrocarbures sur les travailleurs impliqués dans le nettoyage de la marée noire. Les données semblent fiables dans la mesure où les prélèvements ont été effectués directement au niveau des travailleurs et que les méthodes de mesure sont normalisées.

- Se référer uniquement aux données issues de la bibliographie et notamment du rapport du NIOSH présente certains désavantages dans le cadre de notre étude :

- Cela nous rend tributaires des substances mesurées dans l'air dans ces études. Ainsi, toutes les substances que nous avons identifiées n'ont pas été mesurées. En effet, les hydrocarbures aliphatiques volatils n'ont pas été mesurés malgré leur possible toxicité. Si nous nous reposons uniquement sur ces données d'exposition nous ne pourrions pas appliquer la méthode de fractionnement du THCPWG et devrions ainsi mettre de côté des substances potentiellement dangereuses pour les primo intervenants.
  - La plupart des substances mesurées sont en dessous des seuils de détection (concentrations minimales de quantification). Les résultats sont donc difficilement interprétables.
  - Les situations dans lesquelles ont été effectuées ne correspondent pas exactement à notre situation d'étude.
- L'utilisation des modèles peut s'avérer un avantage par rapport à une mesure dans le sens où une mesure représente la valeur d'une concentration en un lieu donné à un instant donné. La variation des conditions dans lesquelles les mesures sont effectuées peuvent les rendre non représentatives des conditions habituelles d'exposition des primo-intervenants. La notion même de niveau d'exposition prenant la dimension d'une distribution à la place d'une unique valeur, des mesures ponctuelles peu nombreuses, peuvent ne pas rendre compte de la situation réelle mais correspondre à des valeurs extrêmes de la courbe de distribution (INRS, 2010).

Par conséquent, même si les données d'exposition issues de la bibliographie sur des cas similaires, et notamment sur Deepwater sont beaucoup plus proches de la réalité que celles calculées à l'aide d'un modèle, compte tenu des quelques désavantages cités précédemment, nous avons considéré que nous ne pouvions pas nous baser seulement sur ces mesures incomplètes pour effectuer la hiérarchisation des polluants. Ainsi, nous avons décidé pour notre situation sans incendie de calculer les concentrations dans l'air à l'aide d'un modèle et de nous servir des données d'exposition Deepwater dans le but de valider notre hiérarchie de substances.

## ii. Résultat de hiérarchisation à partir des données de Deepwater

Toutes les mesures détaillées dans les 9 rapports du NIOSH n'ont pas été effectuées dans des situations similaires à notre cas à savoir : sauvetage en mer après déversement de pétrole. Nous avons donc choisi parmi les différentes situations celle qui se rapproche le plus de notre cas. Nous avons décidé de ne pas considérer les mesures effectuées sur les travailleurs impliqués dans le ramassage de pétrole au niveau des plages, ainsi que celles effectuées lors des opérations d'écumage et d'ajout de dispersant en mer. Ces situations ne sont pas représentatives de notre étude car dans notre cas, les sauveteurs seront exposés à un pétrole « frais » n'ayant pas eu le temps de vieillir. Ainsi pour l'étude sans incendie, nous avons choisi de nous baser sur le rapport 4C Deepwater du NIOSH (NIOSH, 2010). Les mesures ont été effectuées sur deux bateaux impliqués dans le forage et la récupération du pétrole brut directement au niveau du puits défectueux. Le personnel sur quai est exposé à un pétrole frais et intervient à une vingtaine de mètres de la nappe ce qui se rapproche de notre situation d'étude.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la plupart des polluants se retrouvaient à des concentrations inférieures aux limites de détection de la méthode de mesure utilisée. Seules les mesures de xylène, chrysène, toluène, et naphtalène étaient au dessus du seuil de détection. Pour les autres substances, afin de maximiser l'exposition, nous avons considéré que les concentrations étaient égales au seuil de détection. Pour chaque substance une dizaine de mesures ont été prises (sur dix travailleurs différents : cinq dans chaque bateau mais aussi quelques mesures dans l'air sur le pont). Toujours afin de se placer dans le pire scénario d'exposition nous avons conservé la mesure la plus élevée pour chaque substance. Tout comme pour la hiérarchisation par modèle, nous avons séparé les polluants à effets sans seuil de ceux ayant des effets à seuil et calculé un ratio et un produit. Puisque les concentrations mesurées sont beaucoup plus conformes à la réalité que celles calculées par modélisation, nous obtenons des ratios et des produits pouvant respectivement être assimilés à des quotients de danger et des excès de risque individuel. Pour les effets à seuil, dans un deuxième temps, afin d'être au plus proche de la réalité, les ratios ont aussi été pondérés, les primo-intervenants n'étant pas soumis en permanence aux polluants. La pondération pour les effets à seuil est la suivante : 12 heures par jour, 16 jours sur 365.

#### ✓ Effets sans seuil

Pour les substances ayant des effets sans seuil, nous obtenons la hiérarchisation suivante :

| Substance              | Concentration (mg/m <sup>3</sup> ) | ERU (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | ERI (pondéré) |
|------------------------|------------------------------------|--|---------------|
| BaP                    | 3,00E-04                           | 0,0011                                 | 2,10E-06      |
| Dibenzo(ah)anthracene  | 1,00E-04                           | 0,0012                                 | 7,50E-07      |
| Naphtalène             | 2,00E-03                           | 0,000034                               | 4,40E-07      |
| Benzène                | 9,80E-03                           | 0,000006                               | 3,70E-07      |
| Ethyl Benzene          | 8,80E-03                           | 0,0000025                              | 1,4E-07       |
| Benzo(a)Anthracene     | 2,00E-04                           | 0,00011                                | 1,40E-07      |
| Indeno(1,2,3,cd)pyrene | 2,00E-04                           | 0,00011                                | 1,40E-07      |
| Benzo(b)Fluoranthène   | 1,00E-04                           | 0,00011                                | 6,90E-08      |
| Benzo(k)Fluoranthène   | 1,00E-04                           | 0,00011                                | 6,90E-08      |
| Chrysene               | 4,10E-04                           | 0,000011                               | 2,80E-08      |

En violet : les substances mesurées au dessus du seuil de détection

Tableau 23 : Hiérarchie des substances à effet cancérigène à partir des données Deepwater (NIOSH, 2010b)

Ce tableau montre que le benzo(a)pyrène génère le résultat le plus élevé. De plus, le ratio est légèrement supérieur à 10<sup>-6</sup>, limite d'acceptabilité du risque. Il sera important de mesurer le benzo(a)pyrène, le risque pour les primo-intervenants étant non négligeable.

Les autres HAP dont le naphtalène et le benzène seraient de dangerosité équivalente avec un risque aux alentours de 10<sup>-7</sup>, ce qui est relativement proche du risque acceptable.

Le calcul des risques par l'utilisation des données Deepwater montre qu'il est primordial de mesurer les HAPs et le benzène, d'autant plus que les secouristes n'interviennent pas uniquement sur les naufrages de pétroliers et pourront être exposés à ces mêmes substances lors d'autres interventions.

La hiérarchisation trouvée ici diffère quelque peu de la hiérarchisation trouvée par utilisation du modèle où le benzène et le naphtalène sortaient en premier. Cette observation vient

confirmer notre hypothèse de majoration des risques pour les composés les plus volatiles par notre modèle.

#### ✓ Effets à seuil

Pour les effets à seuil, la hiérarchisation suivante est obtenue :

| Substance     | Concentration mg/m <sup>3</sup> | VTR à seuil (mg/m <sup>3</sup> ) | Ratio (QD) | QD pondéré |
|---------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|------------|
| Benzène       | 9,80E-03                        | 0,01                             | 0,98       | 2,15E-02   |
| Naphtalène    | 2,00E-03                        | 0,003                            | 0,68       | 1,46E-02   |
| Xylène totaux | 1,80E-02                        | 0,22                             | 0,08       | 1,17E-03   |
| Ethyl Benzène | 8,80E-03                        | 0,26                             | 0,03       | 3,51E-05   |
| Toluène       | 4,60E-03                        | 0,3                              | 0,02       | 7,01E-07   |

En violet :  
les substances mesurées  
au dessus du seuil  
de détection

Tableau 24 : hiérarchisation des substances à effets à seuil à partir des données de Deepwater (NIOSH, 2010b)

Ainsi, ce sont à nouveau le naphtalène et le benzène qui génèrent les ratios les plus grands. Les autres BTEX se retrouvent à des concentrations équivalentes dans l'air mais vu qu'elles sont moins toxiques (VTR plus élevée) leur ratio est relativement faible.

Les ratios sont très largement inférieurs à ceux que nous avons trouvés avec les modèles. Ils sont ici plus proches de ratios réels, c'est pourquoi nous avons estimé que nous pouvions les appeler quotients de danger. Le benzène et naphtalène génèrent des quotients de danger proches de 1, valeur pour laquelle le risque est considéré inacceptable. Ces deux composés devront être mesurés en priorité. Cependant, ce propos peut être nuancé par le fait que ces quotients deviennent très inférieurs à 1 si on leur applique un facteur de pondération en fonction de la fréquence d'exposition sur l'année.

La hiérarchisation trouvée ici est relativement semblable à la hiérarchisation trouvée par modélisation des expositions. Seul la place du toluène, sorti en deuxième par modèle se trouve changée. Cette nouvelle hiérarchisation vient donc confirmer le classement trouvé par modèle.

#### ✓ Limites à l'utilisation de ces données

Une limite importante à ces résultats est à considérer. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, seuls quatre polluants ont pu être mesurés au dessus du seuil de détection : le toluène, le xylène, le naphtalène et le chrysène. Les autres composés recherchés peuvent aussi bien ne pas être émis que se retrouver dans l'air à des concentrations proches du seuil de détection. C'est pourquoi nous avons décidé de prendre en compte ces autres composés en leur affectant la valeur du seuil de détection. Or ceux sont le benzo(a)pyrène, le dibenzo(ah)anthracene pour les effets sans seuil et le benzène pour les effets à seuil, trois substances non détectées qui sortent en tête du classement en utilisant cette méthode : ces résultats basés sur les données Deepwater sont donc très approximatifs et ne peuvent servir qu'à titre indicatif.

Ils nous permettent néanmoins de confirmer que le naphtalène est un composé à prendre en compte prioritairement à la fois pour ses effets sans seuil et avec seuil. En revanche, les risques liés au toluène et au xylène semblent moindres. Les résultats pour le benzène et le benzo(a)pyrène sont à nuancer : ces deux substances génèrent des ratios et/ou un produit

relativement élevés mais cela peut être dû à une surestimation de notre part puisque nous avons été contraints de choisir comme concentration le seuil de détection.

✓ **Etude sur les concentrations les plus élevées tous bateaux confondus**

Si nous considérons les concentrations maximales mesurées sur d'autres bateaux, dans une situation différente de la notre puisqu'ils interviennent alors sur du pétrole vieilli sur lequel ont été appliqués préalablement des dispersants, nous obtenons les résultats suivants :

| Substance            | Concentration (mg/m <sup>3</sup> ) | VTR à seuil (mg/m <sup>3</sup> ) | VTR sans seuil (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | Ratio | Ratio pondéré | Produit  |
|----------------------|------------------------------------|----------------------------------|---|-------|---------------|----------|
| <b>Naphtalène</b>    | 0,06288                            | 0,003                            | 3,40E-05  | 21    | 0,46          | 1,34E-05 |
| <b>Ethyl benzene</b> | 0,41895                            | 0,26                             | 2,50E-06  | 1,6   | 0,04          | 6,56E-06 |
| <b>Toluene</b>       | 0,35236                            | 0,3                              |   | 1,2   | 0,03          |          |
| <b>Benzene</b>       | 0,010075                           | 0,01                             | 6,00E-06  | 1     | 0,02          | 3,79E-07 |
| <b>Xylène</b>        | 0,20286                            | 0,22                             |   | 0,9   | 0,02          |          |

Ces résultats nous semblent intéressants pour deux raisons :

- ils viennent confirmer que le naphtalène entraîne un risque inacceptable de part son effet cancérigène, même en ne considérant que les interventions de secours sur naufrage de pétrolier (estimées à quatre par an). De même, l'exposition maximale à l'éthylbenzène entraîne un risque cancérigène inacceptable.
- les concentrations les plus élevées se trouvent dans la cabine d'un des bateaux. Ainsi, même si la situation est un peu différente de celle que nous étudions, cette donnée nous a paru intéressante à prendre en compte : il semblerait y avoir un effet de concentration des molécules dans les cabines des bateaux impliqués dans le nettoyage (concentrations supérieures qu'en extérieur pour la plupart des polluants mesurés). Les primo intervenants pourraient être beaucoup plus exposés aux molécules s'ils sont amenés à agir en milieu confiné. Des mesures pourraient donc être prises en intérieur pour confirmer cela.

***La comparaison avec les quelques données d'exposition issues de situations similaires vient confirmer les résultats de hiérarchisation trouvés par le modèle utilisé dans le cadre de l'estimation des expositions. Cependant, les « risques » calculés semblent bien moins alarmants que ceux estimés après modélisation des expositions. Néanmoins, le risque cancérigène devra être considéré sérieusement pour plusieurs substances : le naphtalène et l'éthylbenzène de manière certaine, et de nouvelles investigations devront être menées pour le benzo(a)pyrène et le benzène.***

***D'autre part, la hiérarchisation obtenue par modélisation nous permet de prendre en compte les risques liés aux hydrocarbures aliphatiques que nous aurions ignorés si nous nous étions seulement appuyés sur les données Deepwater.***



#### d) Composés non pris en compte dans le travail de hiérarchisation

Outre les hydrocarbures, de nombreux produits pétroliers contiennent aussi des additifs tels que des alcools, des éthers, des métaux et d'autres composés chimiques dont les effets peuvent affecter la toxicité du mélange, ce qui vient ajouter de la complexité à l'évaluation des risques sur ces produits.

##### i. Additifs et métaux

Les hydrocarbures contiennent souvent des métaux. Certains ont été mesurés dans le pétrole lors du naufrage de l'Erika, il s'agit de l'aluminium, du vanadium, du nickel, de l'étain, du molybdène, antimoine, zinc, plomb, cobalt, baryum, manganèse, fer, chrome, titane, cuivre et cadmium (INERIS, 2000a) alors que le mercure a été mesuré dans l'air lors de la catastrophe Deepwater (NIOSH, 2010b). Bien que ces métaux ne soient certainement pas tous présents dans les produits pétroliers et s'ils sont présents, c'est certainement en faible quantité, leur toxicité intrinsèque pourrait avoir un impact sur la toxicité globale du mélange. Cependant, de part leurs propriétés physicochimiques, les métaux requièrent beaucoup d'énergie pour s'évaporer, ce qui nous permet de supposer que l'exposition des primo-intervenants aux métaux par inhalation sera nulle voire très faible.

Les données issues du rapport n°4 du NIOSH sur le mercure viennent soutenir cette hypothèse. En effet, les concentrations mesurées lors de la catastrophe Deepwater sont toujours inférieures au seuil de détection de la méthode d'analyse utilisée, soit inférieure à  $0,0005\text{mg/m}^3$ , ce qui est inférieure à la VTR la plus protectrice construite par l'ATSDR en 2001 (de  $2 \cdot 10^{-4}\text{mg/m}^3$ ).

Parmi les additifs, il faut compter également les agents anticorrosion, antigel... nous n'avons aucune donnée sur ces additifs mais nous pouvons supposer qu'ils peuvent jouer un rôle dans la toxicité globale des produits pétroliers.

##### ii. Les thiophènes

Les thiophènes sont des HAPs soufrés. Ils pourraient dans certaines conditions présenter une toxicité au moins égale à celle du benzo(a)pyrène. Cependant il n'existe, à ce jour, aucune donnée chez l'homme et les études expérimentales sont fragmentaires (INERIS, 2000b). Ainsi, il est difficile, en l'état actuel des connaissances d'intégrer le thiophène et ses dérivés dans l'évaluation du risque sanitaire.

##### iii. H<sub>2</sub>S

Les hydrocarbures sont susceptibles de « relarguer » de l'hydroxyde de soufre. Ce gaz a un effet toxique de type neurotoxique entre autre. Seul le rapport Deepwater à nouveau, nous a permis d'avoir des données sur cette substance. Les concentrations en H<sub>2</sub>S mesurées sur les bateaux et travailleurs dans l'ensemble des rapports du NIOSH sont nulles. De cette étude, nous pouvons donc conclure que le risque lié au H<sub>2</sub>S pour les primo-intervenants est nul. D'autres études venant confirmer ce résultat pourraient cependant être intéressantes.

#### 4- CONCLUSION DU CAS « SITUATION DE SECOURS A PERSONNE SUR UN NAVIRE AVEC DEVERSEMENT D'HYDROCARBURES SANS DEPART DE FEU »

**En conclusion, les molécules à prendre en compte et à mesurer prioritairement dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires pour les secouristes intervenant dans le cadre d'un déversement de pétrole sans incendie sont :**

- **Les COVS et plus particulièrement tous les BTEX**
- **Les fractions C5-C8 et C9-C16 des hydrocarbures aliphatiques.**
- **Les HAPs avec une attention toute particulière à porter au naphtalène et au benzo(a)pyrène.**

Cependant, si nous poussions le raisonnement du TPHCWG jusqu'au bout, nous pourrions envisager de mesurer l'ensemble des hydrocarbures par fractions, six fractions ayant été définies (C5-C8, C9-C16 et C17-C35 pour les aliphatiques et les aromatiques) et de travailler à la construction de VTR pour chacune de ces fractions. En effet, cela pourrait permettre de mieux prendre en considération les effets d'interaction entre certains composants et de considérer l'ensemble des hydrocarbures du produit pétrolier.

## Deuxième partie : Evaluation des risques lors d'un déversement d'hydrocarbure avec incendie

Dans cette partie, nous ne considérons que l'incendie des hydrocarbures échappés ou déversés, que cela se passe sur le bateau ou au contact de la mer. Nous aborderons d'abord la composition chimique des émissions issues de la combustion d'un hydrocarbure ainsi que les données toxicologiques afférentes. Après avoir fait la synthèse de ces données, nous présenterons la démarche d'évaluation des risques en tant que telle qui nous permettra de mettre en évidence les substances potentiellement à risque pour les sauveteurs.

### A. SUBSTANCES EMISES LORS DE LA COMBUSTION D'UN HYDROCARBURE ET DONNEES TOXICOLOGIQUES

#### 1- PRODUITS DE COMBUSTION

La composition chimique des émissions issues de la combustion d'un hydrocarbure dépend de la composition de ce dernier, des conditions climatiques pendant l'épisode de combustion et du degré de combustion atteint.

Un travail important de mesures des composés émis lors de la combustion d'hydrocarbures débuta en 1991, avec en particulier une série d'expérimentations en Alabama aux Etats-Unis (Fingas et al, 1993). En 1993, deux combustions furent réalisées en mer afin d'étudier plus spécifiquement les émissions et de répondre aux interrogations soulevées par la combustion d'hydrocarbures en mer lors d'un déversement accidentel. Toutes ces études sont résumées dans le tableau 25 (Fingas, 2011).

| Lieu         | Année | Nombre de combustions analysées | Type d'hydrocarbure | Aire étudiée (m <sup>2</sup> ) | Durée de la combustion (minutes) | Nombre de composés mesurés |
|--------------|-------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Alabama      | 1991  | 14                              | Louisiana brut      | 37 à 231                       | 20 à 60                          | 30                         |
| Alabama      | 1992  | 6                               | Louisiana brut      | 36 à 231                       | 20 à 60                          | 30                         |
| Calgary      | 1992  | 3                               | Brut, diesel        | 37                             | 20 à 70                          | 25                         |
| Newfoundland | 1993  | 2                               | Brut                | 467 à 600                      | 60 à 90                          | 200                        |
| Alabama      | 1994  | 3                               | Diesel              | 199 à 231                      | 60 à 80                          | 95                         |
| Alabama      | 1997  | 8                               | Diesel              | 60                             | 60                               | 95                         |

Tableau 25 : Etudes des substances émises lors de la combustion d'hydrocarbures (Fingas, 2011).

Ces études nous ont permis d'établir une liste initiale de substances émises par la combustion d'hydrocarbures en mer et nous ont servi de point de départ pour l'identification des dangers.

Nous avons ainsi répertorié un certain nombre de substances issues de la combustion d'un hydrocarbure susceptibles d'avoir un impact sur la santé humaine : les particules (PM 10, PM 2,5), les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les composés organiques volatils (alcools partiellement oxydés, aldéhydes, cétones), les carbonyles et des gaz divers (dioxyde

de carbone, monoxyde de carbone, dioxyde de soufre, oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub>, sulfure d'hydrogène, cyanure d'hydrogène) (Fingas et al., 1993, Fingas et al., 1994).

Toutes ces substances sont susceptibles de présenter un danger pour l'Homme par inhalation et les données toxicologiques relatives à ces substances ont alors été étudiées à partir des différentes bases de données toxicologiques.

### a) Particules

Les particules sont des petits fragments de matériaux solides (poussières, suie, émanations) ou liquides (brouillards, sprays) qui subsistent dans l'air assez longtemps pour être inhalés. Les particules absorbant beaucoup la lumière, le panache de fumée est le plus souvent noir. La taille des particules détermine leur temps de suspension dans l'air. Les grosses particules, d'un diamètre de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ , précipitent près de la zone de combustion. Les plus petites particules (jusqu'à quelques  $\mu\text{m}$ ) restent longtemps dans l'air et sont transportées sur de longues distances avec l'effet du vent. Toutes les combustions d'hydrocarbures, en particulier celles de diesel, produisent d'importantes quantités de particules. Un diesel produit en effet quatre fois plus de particules qu'un hydrocarbure brut. La majorité des particules trouvées ont un diamètre inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$  (PM 2.5).

Pour la plupart des gens, une exposition à de hautes concentrations en particules peut constituer un danger pour la santé (pour plusieurs mg de particules par  $\text{m}^3$ ). Certains individus sensibles (personnes âgées, allergiques ou ayant des problèmes respiratoires) peuvent développer des problèmes respiratoires pour des concentrations en particules bien inférieures. Plusieurs études suggèrent qu'une corrélation existe entre la concentration en particules dans l'air et la mortalité (Schwartz 1992; Pope et al. 1992; Dockery et al. 1992). En particulier, une augmentation de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  du niveau de particules par jour serait associée à une augmentation de 6% de la mortalité (Schwartz 1992).

Selon le diamètre des particules, le système respiratoire est plus ou moins touché :

- Plus de 10 $\mu\text{m}$  : déposition au niveau du nez et dans la partie supérieure des voies respiratoires.
- 5 à 10  $\mu\text{m}$  : déposition le long des voies respiratoires jusqu'aux bronches, les particules deviennent un danger pour le système respiratoire.
- Moins de 5  $\mu\text{m}$  : déposition au niveau des parties les plus profondes des poumons, les alvéoles pulmonaires. Les particules atteignant les alvéoles ont un diamètre d'environ 0,5 $\mu\text{m}$  (Wright, 1978)

Il n'existe pas de VTR pour les particules, seules des valeurs guides de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ont été construites :

| Particules | Organisme | Valeur guide                | Etude                    | Année |
|------------|-----------|-----------------------------|--------------------------|-------|
| PM 10      | OMS       | 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Homme<br>(épidémiologie) | 2005  |
| PM 2.5     | OMS       | 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Homme                    | 2005  |

Tableau 26 : valeurs guides existant pour les particules

## b) Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Des HAPs sont émis au cours d'incendie d'hydrocarbures et se retrouvent dans les fumées de combustion. Leurs risques toxicologiques ont été présentés et étudiés dans le cadre de l'étude sans incendie (partie 1).

## c) Composés Organiques Volatiles

Les composés organiques volatiles (COVs) sont davantage trouvés lors de l'évaporation que lors de la combustion d'un hydrocarbure. Les risques toxicologiques liés aux COVs ont pour la plupart été décrits dans la première partie. Cependant, certains d'entre eux sont spécifiquement des produits de combustion, comme le 1,3-butadiène, décrit ci-après.

Le 1,3 butadiène se dégage dans l'atmosphère sous forme gazeuse grâce à son importante pression de vapeur ( $2,8 \cdot 10^5$  à 25 °C). Au bout d'un certains temps sous l'effet de la température, apparaissent ces produits de dégradation que sont l'acroléine et le formaldéhyde. Chez l'Homme, la principale voie d'absorption est l'inhalation. En effet, la toxicité de ce produit s'exerce essentiellement par cette voie. Les travailleurs exposés de manière aigue présentent des irritations oculaires et des voies respiratoires supérieures. En exposition chronique, il semble qu'il existe un lien entre la survenue de leucémie et l'exposition au 1,3 butadiène. Aucune donnée n'est disponible quant à d'éventuels effets reprotoxiques (INERIS, 2006e). En 1999, le CIRC classe le 1,3 butadiène comme « agent probablement cancérigène pour l'Homme » (Groupe 2A) et celui-ci est récemment passé dans le groupe 1, cancérigène certain pour l'Homme (CIRC, 2010).

Il existe deux VTR avec seuil pour le 1,3-butadiène :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR  | Facteur d'incertitude | Etude  | Année |
|-----------|----------------------|--|-----------------------|--------|-------|
| OEHHA     | Inhalation chronique | REL = $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$            | 30                    | Souris | 2001  |
| US EPA    | Inhalation chronique | RFC = $2 \cdot 10^{-3} \text{mg}/\text{m}^3$ | 1000                  | Souris | 2002  |

Tableau 27 : VTR chronique à seuil existant pour le 1-3 butadiène.

La VTR de l'US-EPA étant la plus protectrice, nous l'avons choisi pour l'évaluation des risques.

Concernant les VTR sans seuil, deux sont disponibles :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR  | Facteur d'ajustement | Etude  | Année     |
|-----------|----------------------|--|----------------------|--------|-----------|
| OEHHA     | Inhalation chronique | $\text{ERU}_i = 1,7 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ | -                    | Souris | 1999/2002 |
| US EPA    | Inhalation chronique | $\text{ERU}_i = 3 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$   | 2                    | Homme  | 2002      |

Tableau 28 : VTR chroniques sans seuil existant pour le 1-3 butadiène par inhalation

La VTR conservée pour les effets sans seuil est celle de l'US EPA. En effet, elle est fondée sur une étude de cohorte réalisée chez des ouvriers alors que l'OEHHA a construit sa VTR à partir d'une étude sur la souris.

D'autre part, l'US-EPA prend en compte un facteur d'incertitude de 2 pour éviter de sous estimer les effets dans la population générale (l'étude ayant été faite uniquement sur des hommes).

#### **d) Carbonyles**

Lors de la combustion d'un hydrocarbure, il y a production de petits aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde...) et de cétones (acétone...) couramment appelés carbonyles. Trois apparaissent fréquemment dans la littérature : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acroléine.

##### **✓ Le formaldéhyde**

Le formaldéhyde est un composé très volatil sous forme pure, du fait d'une importante pression de vapeur (5,2.105 Pa à 25°C). Chez l'Homme, la principale voie d'exposition est l'inhalation. De manière chronique, l'inhalation de ce composé peut entraîner des effets systémiques et locaux. En effet, on observe chez l'homme une irritation au niveau des voies aériennes supérieures ainsi qu'au niveau des yeux. Le formaldéhyde peut alors être à l'origine de cancers du nasopharynx chez l'homme (INERIS, 2005f). Il est donc classé comme composé « cancérogène pour l'Homme » depuis 2004 selon le CIRC (groupe 1). Des études *in vitro* et *in vivo* montrent également que le formaldéhyde est un composé génotoxique.

Deux VTR chroniques sans seuil par inhalation ont été construites :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR                                      | Facteur d'incertitude | Etude | Année |
|-----------|----------------------|--|-----------------------|-------|-------|
| ATSDR     | Inhalation chronique | MRL = 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ | 30                    | Homme | 1999  |
| OEHHA     | Inhalation chronique | REL = 9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  | 10                    | Homme | 2008  |

Tableau 29 : VTR chroniques à seuil existant pour le formaldéhyde par inhalation

La VTR établie par l'ATSDR provient de la définition d'un LOAEL à partir d'une étude chez l'Homme en milieu professionnel. Le facteur appliqué comprend une incertitude sur l'utilisation d'un LOAEL et sur la variabilité de la population. La VTR proposée par l'OEHHA est définie sur une étude épidémiologique réalisée chez des travailleurs exposés durant 1 à 36 ans (moyenne 10 ans).

Nous choisirons la VTR avec seuil de l'OEHHA à 9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  car d'autant il s'agit de la VTR la plus protectrice.

Il est possible de recenser trois VTR chronique par inhalation sans seuil:

| Organisme    | Voie d'exposition    | VTR  | Etude | Année |
|--------------|----------------------|--|-------|-------|
| US EPA       | Inhalation chronique | $ERU_i = 1,3 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$ | Rat   | 1991  |
| OEHHA        | Inhalation chronique | $ERU_i = 6 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$   | Rat   | 2008  |
| Santé Canada | Inhalation chronique | $CT_{0,05} = 9,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$                   | Rat   | 2000  |

Tableau 30 : VTR sans seuil existant pour le formaldéhyde

Les valeurs établies par ces trois organismes reposent toutes sur des études effectuées chez le rat pendant deux ans. On sait également que les doses expérimentées sont très similaires. Les effets obtenus sont dans tous les cas une augmentation des tumeurs nasales. La valeur retenue est celle de l'US-EPA car il s'agit à nouveau de la plus protectrice.

### ✓ *L'acétaldéhyde*

L'acétaldéhyde est un composé volatil (Pression de vapeur de  $100,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  à  $20 \text{ °C}$ ), appartenant à la famille des aldéhydes. A partir de sa réactivité, des études ont estimé que la durée de demi-vie de l'acétaldéhyde dans l'air est de moins de 10 heures. Par inhalation, très peu d'études sont disponibles sur les effets de ce composé, mais il est soupçonné d'être à l'origine d'effets cancérigènes (iNERIS, 2008). Depuis 1999, le CIRC-IARC classe l'acétaldéhyde comme « cancérigène possible pour l'homme » (groupe 2B).

Il n'existe que deux VTR pour les effets avec seuil par inhalation :

| Organisme    | Voie d'exposition        | VTR  | Facteur d'incertitude | Etude | Année |
|--------------|--------------------------|--|-----------------------|-------|-------|
| US EPA       | Inhalation sub-chronique | $RFC = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 1000                  | Rat   | 1991  |
| Santé Canada | Inhalation chronique     | $CT = 390 \mu\text{g}/\text{m}^3$                      | 100                   | Rat   | 1999  |

Tableau 31 : VTR à seuil existant pour l'acétaldéhyde par inhalation

Nous retiendrons la VTR de santé Canada. Elle correspond en effet à une inhalation chronique, l'étude est plus récente et présente un facteur d'incertitude plus faible.

Une seule VTR existe pour les effets sans seuil :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR   | Facteur d'incertitude | Etude | Année |
|-----------|----------------------|---|-----------------------|-------|-------|
| US EPA    | Inhalation chronique | $ERU_i = 2,2 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ | 1000                  | Rat   | 1991  |

Tableau 32 : VTR chronique sans seuil existant pour l'acétaldéhyde par inhalation

### ✓ *L'acroléine*

L'acroléine est un aldéhyde faisant partie de la famille des aldéhydes alpha-saturés. Sa principale source est la dégradation du 1,3 butadiène dont il est un sous produit. L'acroléine est extrêmement toxique par inhalation. Les effets aigus sont, entre autres, une sensation de brûlure, de la toux, une respiration difficile et un essoufflement. Il peut apparaître des

symptômes retardés. Aucune étude sur les effets chroniques n'est disponible sur l'Homme. Le CIRC classe l'acroléine comme produit « inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme » (groupe 3).

Il n'existe que deux VTR avec seuil :

| Organisme   | Voie d'exposition        | VTR  | Facteur d'incertitude | Etude | Année |
|-------------|--------------------------|--|-----------------------|-------|-------|
| OEHHA draft | Inhalation chronique     | REL = 0,35 µg/m <sup>3</sup>               | 200                   | Rat   | 2008  |
| US EPA      | Inhalation Sub-chronique | RFC = 2.10 <sup>-2</sup> µg/m <sup>3</sup> | 1000                  | Rat   | 2003  |

Tableau 33 : VTR à seuil par inhalation existant pour l'acroléine

Nous retiendrons la VTR de l'OEHHA plus récente, malgré que celle-ci soit moins protectrice.

### e) *Autres gaz issus de la combustion d'un hydrocarbure*

#### ✓ ***Le dioxyde de carbone***

Le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> est un produit final de combustion, trouvé en concentrations croissantes près du foyer. Dans l'atmosphère, sa concentration normale est d'environ 300 ppm.

Le dioxyde de carbone est un gaz asphyxiant à partir de 30% chez le rat. Sa diffusion très aisée à travers les membranes tissulaires est responsable de la rapidité d'apparition des effets sur le pH sanguin, les poumons, le cœur et le système nerveux central (excitation psychomotrice, somnolences...). Chez l'homme, à forte concentration, il peut entraîner la mort. L'importance des effets observés dépend de la concentration dans l'atmosphère, de paramètres physiologiques ou climatiques. A 4-5%, on observe une augmentation de la fréquence respiratoire puis des céphalées et des vertiges. Des troubles visuels apparaissent vers 10% et c'est vers 20% qu'on observe la survenue de graves troubles respiratoires, du coma et de la mort. On a aussi observé des troubles dans le cas d'une exposition chronique (problèmes respiratoires) (INRS, 2005).

Il n'existe pas de VTR pour le dioxyde de carbone que ce soit pour des effets avec ou sans seuil.

#### ✓ ***Le monoxyde de carbone***

Le monoxyde de carbone CO est un produit courant de la combustion. Sa toxicité est élevée et provient de sa grande affinité avec l'hémoglobine des hématies, entraînant alors une privation de l'organisme en oxygène.

Les signes d'appel d'une toxicité chronique sont les mêmes que ceux d'une intoxication subaiguë : céphalées, vertiges et asthénie, parfois associés à des troubles digestifs.

Il n'existe pas de VTR pour le monoxyde de carbone par inhalation en chronique. Cependant, afin de pouvoir considérer les effets de ce gaz dans notre évaluation des risques, nous avons relevé la VTR par inhalation en aigu et la valeur guide de l'OMS sur 8 heures.



| Organisme | Voie d'exposition   | VTR                        | Facteur d'incertitude | Etude | Année |
|-----------|---------------------|----------------------------|-----------------------|-------|-------|
| OEHHA     | Inhalation aigue    | REL= 23 mg/m <sup>3</sup>  | 1                     | Homme | 2003  |
| OMS       | Inhalation 8 heures | VG = 10 mg/ m <sup>3</sup> |                       |       | 2000  |

Tableau 34 : VTR à seuil par inhalation existant pour le monoxyde de carbone et valeur guide de l'OMS

Nous avons choisi de garder la valeur guide de l'OMS, plus protectrice et se référant à une étude sur 8 heures (OMS, 2000).

✓ **Le dioxyde de soufre**

Le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> est un gaz toxique émis lors de la combustion d'hydrocarbures. La voie principale d'absorption est l'inhalation avec en particulier une irritation des voies aériennes (nez, gorge) observée chez l'homme et une atteinte au niveau pulmonaire pour une exposition chronique. Des études sur l'animal ont aussi mis en évidence des effets hématologiques (altération des érythrocytes).

Il n'existe pas de VTR en inhalation chronique pour le dioxyde de soufre.

✓ **Les oxydes d'azote**

Les oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> peuvent se former lors d'incendies de forêts ou de matières azotées, en particulier lors de la combustion de combustibles fossiles comme les hydrocarbures. La principale voie d'exposition au monoxyde et dioxyde d'azote est l'inhalation. Ce sont des irritants des muqueuses oculaires et respiratoires avec des symptômes comme le larmolement, la toux et les nausées. De faibles concentrations en NO<sub>2</sub> peuvent suffire à provoquer un œdème, ce dernier pouvant être retardé dans le temps (Amdur, 1986). De manière chronique, des études sur l'animal ont montré des effets sur le système immunitaire avec une atteinte des macrophages alvéolaires et une baisse des capacités respiratoires.

Concernant le monoxyde d'azote, il n'existe aucune VTR.

Concernant le dioxyde d'azote, il existe une VTR pour les effets avec seuil, mais celle-ci a été construite pour une exposition aigue. Il existe aussi une valeur guide de l'OMS :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR                        | Facteur d'incertitude | Etude | Année |
|-----------|----------------------|----------------------------|-----------------------|-------|-------|
| OEHHA     | Inhalation aigue     | REL= 470 µg/m <sup>3</sup> | 1                     | Homme | 1999  |
| OMS       | Inhalation chronique | VG = 40 µg/m <sup>3</sup>  |                       |       | 2008  |

Tableau 35 : VTR à seuil existant pour le dioxyde d'azote.

Nous retiendrons la valeur guide de l'OMS puisque elle construite pour une exposition chronique.

Il n'existe pas de VTR pour les effets sans seuil.

### ✓ **Le sulfure d'hydrogène**

Le sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S est un gaz facilement émis dans l'air (Pression de vapeur 15 600 mm Hg à 25 °C) présent sous forme gazeux à température ambiante et naturellement présent dans le pétrole. L'inhalation est la voie essentielle d'exposition au sulfure d'hydrogène. Bien que très peu de données soient disponibles, des études ont montré une augmentation des cas de pathologies cardiovasculaires et du système nerveux pour les expositions chroniques par inhalation. Le sulfure d'hydrogène n'a pas été classé par Le CIRC et l'US EPA considère les données insuffisantes pour évaluer le pouvoir cancérigène de ce composé.

Il existe trois VTR pour des effets avec seuil :

| Organisme | Voie d'exposition        | VTR  | Facteur d'incertitude | Etude  | Année |
|-----------|--------------------------|--|-----------------------|--------|-------|
| ATSDR     | Inhalation sub-chronique | MRL = 0,03 mg/m <sup>3</sup>               | 30                    | Rat    | 2006  |
| US EPA    | Inhalation chronique     | RFC = 2.10 <sup>-3</sup> mg/m <sup>3</sup> | 300                   | Rat    | 2003  |
| OEHHA     | Inhalation chronique     | REL = 0,01 mg/m <sup>3</sup>               | 100                   | Souris | 2007  |

Tableau 36 : VTR à seuil existant pour le sulfure d'hydrogène par inhalation chronique.

Nous avons choisi de garder la VTR de l'US-EPA, la plus protectrice.

### ✓ **Le cyanure d'hydrogène**

Dans l'atmosphère, le cyanure est essentiellement présent sous forme de cyanure d'hydrogène HCN (Pression de vapeur 8,3.10<sup>4</sup> Hg à 20 °C). Ce composé gazeux possède un faible taux de dégradation dans l'air, sa demi-vie dans l'atmosphère étant de 1,4 à 3 ans. La principale voie d'intoxication à l'acide cyanhydrique est l'inhalation. On estime que 58% de ce composé est retenu dans les poumons. En exposition aiguë, il peut se produire une mort rapide par arrêt respiratoire en présence de concentration allant de 200 à 300 mg. Lors d'une inhalation chronique, les principaux effets observés sont de types respiratoires et cardiovasculaires mais on note également une atteinte du système nerveux central et de la thyroïde. Il est important de noter que certains des symptômes peuvent être encore observables sept mois après la fin de l'exposition. Pour autant l'US EPA ne classe pas l'acide cyanhydrique comme produit cancérigène. Le CIRC n'a quant à lui pas évalué le pouvoir cancérigène du produit.

Il existe deux VTR avec seuil :

| Organisme | Voie d'exposition    | VTR                           | Facteur d'incertitude | Etude | Année |
|-----------|----------------------|-------------------------------|-----------------------|-------|-------|
| OEHHA     | Inhalation chronique | REL = 9 µg/m <sup>3</sup>     | 300                   | Homme | 1999  |
| US EPA    | Inhalation chronique | RFC = 0.003 mg/m <sup>3</sup> | 1000                  | Homme | 1994  |

Tableau 37 : VTR à seuil existant pour le cyanure d'hydrogène par inhalation chronique.

Ces deux VTR sont fondées sur la même étude épidémiologique qui a été réalisée chez des employés exposés à des doses moyennes comprises entre 6,4 et 10,4 ppm (El Ghawabi et

al., 1975). La valeur toxicologique de l'US EPA prend en compte une LOAEL de 7,07 mg/m<sup>3</sup> contre une LOAEL corrigée de 2,5mg/m<sup>3</sup> appliquée par l'OEHHA. Nous garderons la VTR de l'OEHHA, sa VTR ayant été corrigée et son année de révision étant plus récente.

Aucune VTR n'existe pour des effets sans seuil.

## 2- TABLEAU RECAPITULATIF DES VTR RETENUES

| Familles de composés | Substance                  | VTR à seuil (mg/m <sup>3</sup> ) | VTR sans seuil (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> |
|----------------------|----------------------------|----------------------------------|---|
| Particules           | PM10                       | 0.02 (valeur guide)              |   |
|                      | PM2,5                      | 0.01 (valeur guide)              |   |
| COVs                 | Benzène                    | 0,01                             | 0,000006  |
|                      | Toluène (Méthylbenzène)    | 0,3                              |   |
|                      | EthylBenzène               | 0,26                             | 0,0000025   |
|                      | Xylène                     | 0,22                             |   |
|                      | Isopropyl-benzène (cumène) | 0,4                              |   |
|                      | 1,3 butadiène              | 0.002                            | 0.00003   |
| HAPs                 | Naphtalène                 | 0,003                            | 0,000034  |
|                      | Benzo(a)Anthracene         |                                  | 0,00011   |
|                      | Chrysene                   |                                  | 0,000011  |
|                      | Benzo(b)Fluoranthène       |                                  | 0,00011   |
|                      | Benzo(k)Fluoranthène       |                                  | 0,00011   |
|                      | BaP                        |                                  | 0,0011  |
|                      | Indeno(1,2,3,cd)pyrene     |                                  | 0,00011   |
|                      | Dibenzo(ah)anthracene      |                                  | 0,0012  |
| Carbonyles           | Formaldéhyde               | 0.009                            | 0.000013  |
|                      | Acétaldéhyde               | 0.39                             | 0.0000022   |
|                      | Acroléine                  | 0.00035                          |   |
| Autres gaz           | Monoxyde de carbone        | 10 (valeur guide)                |   |
|                      | NO <sub>2</sub>            | 0.04 (valeur guide)              |   |
|                      | H <sub>2</sub> S           | 0.002                            |   |
|                      | HCN                        | 0.009                            |   |

Tableau 38 : Tableau récapitulatif des VTR pour le « cas feu »

De plus, les principaux effets de ces substances sur la santé humaine sont récapitulés dans l'annexe 10.

## B. EVALUATION DES RISQUES LIES A UNE EXPOSITION A DES SUBSTANCES EMISES PAR LA COMBUSTION D'UN HYDROCARBURE

Dans cette partie, nous confronterons les VTR choisies aux concentrations des substances dans les fumées de combustion, ces valeurs étant le fruit de différentes campagnes de mesures que nous allons évoquer par la suite. Cela nous permettra enfin de hiérarchiser les substances et de caractériser le risque entraîné par la combustion d'un hydrocarbure.

### 1- ESTIMATION DES EXPOSITIONS : CONCENTRATIONS DES POLLUANTS DES FUMÉES DE COMBUSTION D'HYDROCARBURES

Différents contextes d'exposition ont été étudiés pour avoir une idée des concentrations en polluants des fumées de combustion d'hydrocarbures. Plusieurs scénarios détaillés par la suite nous permettent d'avoir une idée générale des expositions auxquelles sont soumis les primo intervenants lors d'une intervention dans un contexte d'incendie d'hydrocarbures :

- Les mesures réalisées lors de la deuxième guerre du Golfe.
- les essais expérimentaux de combustion de pétrole.
- Les mesures réalisées lors de l'accident de la plate-forme DeepWater Horizon.

#### a) Les mesures réalisées lors de la deuxième guerre du Golfe

Après l'invasion du Koweït par l'Iraq en août 1990 et l'intervention de la coalition, les soldats irakiens se sont retirés en février 1991 en sabotant des centaines de puits de pétrole. D'importants incendies eurent alors lieu, l'équivalent de six millions de barils de pétrole par jour furent brûlés, et ce pendant plusieurs mois jusqu'en novembre 1991. Les militaires et la population environnante ont donc été fortement exposés et les services sanitaires américains ont alors réalisé un certain nombre de mesures.

Les concentrations de certains polluants ont été mesurées, le choix des substances s'étant principalement fait d'après une sélection de l'US Army Environmental Hygiene Agency (USAEHA).

Par exemple, concernant les teneurs en particules, les valeurs mesurées étaient de quelques centaines de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Luke, 1992 ; Roland et al, 1994 ; Aurell et al, 2010).

Le tableau ci-dessous extrait d'une publication de Ferek en 1992 montre les concentrations moyennes de différents gaz issus de la combustion des hydrocarbures.

| Type de pétrole et distance du prélèvement par rapport au feu               | CO <sub>2</sub> | CO  | CH <sub>4</sub> | SO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | Particules de diamètre < 3.5 µm |
|---|-----------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|
| Super-composite (à 160 km de Kuwait dans le sens du vent)                   | 10,313          | 52  | 20              | 215             | 4               | 241                             |
| Composite des terrains Greater Burgan (à 20 km du feu dans le sens du vent) | 29,143          | 264 | 99              | 423             | 25              | 910                             |

Tableau 39 : Concentration moyennes de différents gaz et particules dans la fumée issue de la combustion de pétrole au Kuwait en 1991 (en µg/m<sup>3</sup>) (Ferek, 1992)

Ces valeurs de concentrations pour la caractérisation des risques liés à l'émission de produits de combustion ne seront pas utilisées. En effet, les mesures ont été faites à plusieurs dizaines de kilomètres du sinistre, ce qui est trop éloigné de la situation que nous étudions.

### **b) Les essais expérimentaux de combustion de pétrole**

La combustion du pétrole est étudiée de manière expérimentale afin d'optimiser la technique dite de « *in-situ burn* », qui consiste à brûler un déversement d'hydrocarbures en mer au lieu de le récupérer, cette solution étant plus simple, rapide et économique. Afin de garantir une efficacité et une sécurité maximales, plusieurs paramètres sont donc étudiés : le rendement de la combustion, le comportement du panache de fumée et les substances émises, afin de connaître les dangers encourus par le personnel intervenant et les populations et de limiter leur exposition.

#### **✓ Test de combustion d'une nappe de pétrole brut, BP Exploration, Alaska, 1994**

Les instruments de mesure utilisés lors de ce test sont alors placés près des flammes. A titre d'exemple, un essai expérimental a permis de mesurer les teneurs en CO<sub>2</sub>, CO et particules à 50 mètres de la zone de combustion, qui étaient respectivement de 600 ppm, quelques ppm et 20mg/m<sup>3</sup> (Lawson et al, 2003).

Fingas et al en 1993 ont également trouvé des teneurs en monoxyde de carbone et de SO<sub>2</sub> respectivement de 1 à 5 ppm et de 2 ppm à 150 mètres du feu dans le sens du vent pour des durées de combustion de 15 à 30 minutes (Fingas et al, 1993).

### **c) L'accident de la plate-forme DeepWater Horizon**

Après l'explosion de la plate-forme DeepWater Horizon du groupe BP le 20 avril 2010, une quantité importante de pétrole s'était déversé dans le golfe du Mexique, l'équivalent de 30000 barils par jour, et BP était parvenu à installer au début du mois de juin un dôme de confinement pour pomper le brut avant qu'il ne se répande. Cependant, le navire de stockage devenant trop étroit et l'idée d'envoyer sur place de nouveaux pétroliers ayant été abandonnées, le groupe décida par la suite de brûler en mer le pétrole recueilli. C'est dans ce cadre que l'Institut National de la Médecine du Travail américain (NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health) a mis en place du 8 au 10 juin 2010 un

dispositif de surveillance destiné à suivre l'état de santé des travailleurs lors de cette combustion et les polluants auxquels ils étaient exposés.

Un certain nombre de bateaux ont été mis à contribution pour brûler le pétrole, pour la plupart des vaisseaux et des chalutiers. Un vaisseau de tête avait comme responsabilité de contrôler tous les aspects de la combustion et avait à son bord une trentaine de personnes chargées de tâches diverses. Les chalutiers avaient été engagés par BP pour assister à l'opération de combustion du pétrole et avaient à leur bord un capitaine et deux matelots de pont, chargés d'allumer le feu et de le maintenir (voir figure ci-dessous). Restant en mer plusieurs semaines et réalisant jusqu'à cinq combustions par jour, leur exposition aux fumées a donc été importante.

Une analyse de l'air ambiant et de l'air respiré par le personnel sur les chalutiers et sur les autres bateaux participant à l'opération a été réalisée pendant les combustions du pétrole. Des molécules ont ainsi été ciblées : COVs, aldéhydes, monoxyde de carbone, sulfure d'hydrogène et benzène principalement.

## 2- CARACTERISATION DU RISQUE ET HIERARCHISATION DES SUBSTANCES

### a) Caractérisation du risque

Tout comme pour les hiérarchisations effectuées au cours de la partie sans feu, la classification des composés émis lors de la combustion d'hydrocarbures permet la mise en évidence des substances pouvant représenter un « danger » pour la santé des travailleurs sur le long terme. Les modalités de classifications pour les risques systémiques et les risques cancérigènes restent les mêmes que précédemment. Pour les risques systémiques, la classification est réalisée en utilisant un ratio entre la concentration d'une substance dans l'atmosphère et la VTR avec seuil qui lui est associée. Pour les effets cancérigènes, la concentration dans l'air est multipliée par l'ERU (nous l'appellerons « produit »). Comme nous l'avons effectué dans la première partie, dans les deux cas, un ajustement temporel est effectué afin de prendre en compte une exposition de 12 heures par jour 16 jours par an pendant 20 ans.

Dans le cas particulier de la combustion d'hydrocarbures, nous disposons de peu de données d'exposition. Par ailleurs, nous ne pouvons pas appliquer le modèle utilisé dans la première partie. En effet, le modèle établi par nos soins, repose en partie sur la pression de vapeur saturante des composés ; or cette valeur est majoritairement déterminée à des températures allant de 20°C à 25°C. Ces données ne sont donc pas appropriées dans le contexte d'un incendie et ne feraient qu'augmenter l'incertitude des résultats. En ce qui concerne les données bibliographiques, les plus pertinentes ont été produites dans le cadre de l'accident sur la plateforme pétrolière Deepwater Horizon en avril 2010 (NIOSH, 2010a). Afin de maximiser la pertinence des résultats, seules les mesures effectuées *via* des dispositifs portés par le personnel ou installés sur les bateaux intervenant *in-situ* lors de l'embrasement des nappes de pétrole ont été prises en compte. Pour autant, il existe encore un manque de données provenant du fait que l'ensemble des composés identifiés lors de la combustion d'hydrocarbures n'a pas été mesuré lors de l'étude.

## b) Résultats

La hiérarchisation des molécules est effectuée en deux parties, l'une classant les substances en fonction de leurs effets sans seuil et l'autre en fonction de leurs effets avec seuil. Afin de maximiser le risque d'exposition, les ratios et « produits » présentés sont déterminés pour la concentration maximale en polluant dans l'air relevée sur les différents points de mesure. Dans la mesure où nous disposons de données d'exposition réalistes, nous pourrions interpréter le ratio comme un quotient de danger et le produit comme un ERI. Pour les effets systémiques, seront considérées comme dangereuses les substances ayant un ratio supérieur à 1. Pour les effets sans seuil, le risque sera décrété inacceptable pour les polluants ayant un ERI supérieur à  $10^{-6}$ .

### i. Classement des substances à effets systémiques

| Composé             | VTR (mg/m3) | concentration dans l'air (ppm) | Cair (mg/m3) | QD      |
|---------------------|-------------|--------------------------------|--------------|---------|
| Acroléine           | 3,5E-04     | 2,0E-02                        | 4,6E-02      | 2,9E+00 |
| Naphtalène          | 3,0E-03     | 2,3E-02                        | 1,2E-01      | 8,8E-01 |
| Benzène             | 1,0E-02     | 5,9E-02                        | 1,9E-01      | 4,2E-01 |
| Ethyl Benzene       | 2,6E-01     | 6,6E-02                        | 2,9E-01      | 2,5E-02 |
| Formaldéhyde        | 9,0E-03     | 8,0E-03                        | 9,8E-03      | 2,4E-02 |
| 1,3 butadiène       | 2,0E-03     | 7,0E-04                        | 1,6E-03      | 1,7E-02 |
| Xylène              | 2,2E-01     | 2,4E-02                        | 1,1E-01      | 1,1E-02 |
| monoxyde de carbone | 1,0E+01     | 3,0E+00                        | 3,4E+00      | 7,5E-03 |
| Toluène             | 3,0E-01     | 1,8E-02                        | 6,9E-02      | 5,0E-03 |
| Acétaldéhyde        | 3,9E-01     | 4,0E-03                        | 7,2E-03      | 4,0E-04 |
| Sulfure d'hydrogène | 2,0E-03     | 0,0E+00                        | 0,0E+00      | 0,0E+00 |

Tableau 40: Calcul des ratios et hiérarchisation des substances pour les effets systémiques

Les substances en vert n'ont pas été détectées au delà du seuil de détection. Afin de maximiser le risque nous avons considéré leur concentration dans l'air égale au seuil de détection.

L'acroléine apparaît comme la substance la plus dangereuse pour les primo-arrivants en ce qui concerne les effets avec seuil. De plus, elle génère un risque inacceptable pour l'homme (QD>1). Ce propos est à nuancer du fait que l'acroléine n'a en réalité pas été détectée dans l'air.

Parmi les substances réellement mesurées, le naphtalène, le benzène et l'éthylbenzène génèrent les ratios les plus élevés tout comme dans la situation « sans incendie » (partie 1). Les autres substances ont des ratios beaucoup plus faibles et sembleraient moins dangereuses. Enfin, de manière assez surprenante, l'H<sub>2</sub>S n'a été détecté sur aucun point de prélèvement.

En dehors de l'acroléine peut être, aucune substance ne présente de danger inacceptable pour les primo-intervenants pour les effets systémiques (QD<1).

## ii. Classement des substances à effet cancérigène

| Composé       | ERU ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$ | Cair ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) | Produit |
|---------------|---|---------------------------------|---------|
| Naphtalène    | 3,4E-05                                     | 1,2E-01                         | 2,6E-05 |
| Benzène       | 6,0E-06                                     | 1,2E-01                         | 7,2E-06 |
| Ethyl Benzene | 2,5E-06                                     | 2,9E-01                         | 4,6E-06 |
| Formaldéhyde  | 1,3E-05                                     | 9,8E-03                         | 8,0E-07 |
| 1,3 butadiène | 3,0E-05                                     | 1,6E-03                         | 2,9E-07 |
| Acétaldéhyde  | 2,2E-06                                     | 7,2E-03                         | 9,9E-08 |

Tableau 41 : Calcul du produit et hiérarchisation des substances pour les effets à seuil

Les substances en vert n'ont pas été détectées au delà du seuil de détection. Afin de maximiser le risque, nous avons considéré leur concentration dans l'air égal au seuil de détection.

Au niveau de la hiérarchie, ce sont le naphtalène, le benzène et l'éthylbenzène qui arrivent à nouveau en tête. Si l'on interprète le « produit » comme un ERI nous pouvons mettre en évidence que ces trois substances présentent un risque inacceptable pour les travailleurs (ERI de l'ordre de  $10^{-5}$ ).

Le 1,3-butadiène devra aussi être surveillé, le risque associé à cette substance étant proche du seuil de  $10^{-6}$ .

Les résultats pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont à nuancés car leurs concentrations dans l'air étaient inférieures au seuil de détection.

***L'analyse des résultats montre que le naphtalène, le benzène et l'éthylbenzène présentent un risque inacceptable pour les primo-intervenants de part leur effet cancérigène. L'acroléine dont la VTR est très faible pourrait entrainer un risque systémique inacceptable pour les travailleurs si elle se retrouve dans l'air, ce qu'il faudra confirmer par de nouvelles mesures.***

## 3- DISCUSSION

### a) Facteurs d'incertitude dans notre caractérisation des risques

Les résultats restent discutables dans la mesure où beaucoup de facteurs d'incertitudes persistent. Ces éléments reposent notamment sur le choix des VTR et la façon dont les mesures de concentrations en composés ont été réalisées sur le terrain. Bien que reposant sur des critères prédéfinis, le choix de la VTR n'est pas toujours aisé et certaines incertitudes peuvent parfois subsister quant à la qualité de leur construction. Concernant les concentrations employées pour la hiérarchisation, peu d'éléments associés permettent de déterminer les conditions dans lesquelles ont été effectuées les mesures (météorologie, qualité de l'échantillonnage et de son transport). Ainsi, une généralisation de ces résultats lors de la survenue d'événements d'apparence similaires ne pourra pas se faire sans davantage d'investigations.



Par ailleurs, il faut également considérer que les mesures réalisées ne correspondent qu'à une faible partie de l'ensemble des composés émis lors de la combustion d'hydrocarbures. En effet, certaines substances que nous avons identifiées comme potentiellement dangereuses n'ont pas été mesurées (par exemple, le cyanure d'hydrogène, les particules, le NO<sub>2</sub> etc.). Elles n'ont ainsi pas pu être intégrées à notre hiérarchisation. Certaines substances n'ont tout simplement pas de données toxicologiques associées, notamment pas de VTR. Or, elles sont peut être toxiques pour l'homme. Enfin, les substances émises et les quantités émises vont dépendre du mélange d'hydrocarbures en train de se répandre et de brûler. Le pétrole étudié dans le cas de Deepwater est un brut. Or, les pétroles légers comme le diesel présentent une combustion différente, avec par exemple des teneurs en HAPs et en éthyl-benzène plus élevées dans la fumée (Barnea et al, 1993) et une émission plus importante de particules. Ce type de pétrole amène donc à des considérations différentes et leur impact sur la santé humaine pourrait être davantage étudié.

### **b) Données complémentaires sur les particules**

La bibliographie présentée précédemment nous indique que les particules issues de la combustion semblent constituer une préoccupation majeure pour la santé humaine lors d'une intervention. En effet, des études issues de la littérature ont montré que les particules peuvent représenter un risque lorsque le personnel est exposé directement à la fumée (Fingas, 2011), ce qui peut arriver lorsque le vent change trop vite ou qu'une intervention à proximité du feu doit être réalisée. Le tableau suivant permet de mettre en évidence un risque lié aux particules dans les fumées, les concentrations de celles-ci excédant la VTR à 500 mètres et 1500 mètres du feu, surtout dans le cas de la combustion d'un diesel. Une distance de sécurité est également calculée pour chaque type d'hydrocarbures (Fingas, 2011).

| Substance          | Brut (feu continu de 500m <sup>2</sup> ) |                     |                          | Diesel (feu continu de 500m <sup>2</sup> ) |                     |                          |
|--------------------|--|---------------------|--------------------------|--|---------------------|--------------------------|
|                    | % de la VTR à 500m                       | % de la VTR à 1500m | Distance de sécurité (m) | % de la VTR à 500m                         | % de la VTR à 1500m | Distance de sécurité (m) |
| Particules totales | 130                                      | 0                   | 510                      | 1180                                       | 560                 | 3340                     |
| PM 10              | 130                                      | 0                   | 520                      | 920  | 580                 | 6930                     |
| PM 2.5             | 300                                      | 0                   | 530                      | 1910                                       | 1170                | 7340                     |
| COVs               | 0  | 0                   | -                        | 0  | 0                   | -                        |
| HAPs               | 0  | 0                   | -                        | 4  | 0                   | -                        |
| Gaz divers         | 0  | 0                   | -                        | 0  | 0                   | -                        |
| Carbonyles         | 0  | 0                   | -                        | 0  | 0                   | -                        |

Tableau 42 : Comparaison des concentrations de différents polluants dans la fumée et des valeurs guides d'exposition maximale recommandée par les Etats-Unis (Fingas, 2011)

Avec % de la VTR = émission calculée/exposition maximum tolérée pour la santé.

Fingas montre ainsi que les particules émises par un feu d'hydrocarbures entraînent un risque totalement inacceptable pour les travailleurs, si ces derniers devaient se retrouver dans le panache de fumée. Les particules PM<sub>2,5</sub> semblent également plus dangereuses que les PM<sub>10</sub>.

### c) Cas des HAPs

Même si les HAPs sont de forte toxicité et présents en quantité importante dans les hydrocarbures, ils sont majoritairement détruits lors de la combustion et se retrouvent peu dans la fumée. Fingas et al. ont ainsi mesuré des concentrations d'environ 0,01 ppm pour les HAPs (Fingas et al. 1994) et conclu qu'ils ne représentent pas de danger important.

Dans notre étude, le naphthalène qui fait partie des HAPs ressort tout de même comme une substance à étudier prioritairement et entraînant un risque inacceptable. L'apparente contradiction entre nos résultats mériterait d'être investiguée plus avant (conditions des mesures, distance par rapport à la source...)

### d) Données complémentaires sur les BTEXs

Etzell a étudié l'effet des BTEXs émis lors d'incendies d'hydrocarbures sur des soldats et pompiers américains intervenants au Koweït pendant les brûlages de puits de pétrole. Il a mis en évidence des différences significatives en termes de concentrations sanguines en BTEXs entre les pompiers ayant intervenu au Koweït et le groupe de contrôle américain. Les concentrations en éthyl-benzène sont en effet dix fois plus importantes dans le sang des pompiers et celles de benzène, toluène et xylène deux fois plus importantes. La demi-vie de ces composés dans le sang étant de 4 heures, ce n'est normalement que l'exposition aux COVs pendant les feux du Koweït qui est ainsi mise en évidence, les effets à long terme sur la santé étant quant à eux inconnus (Etzell, 1994). Par ailleurs, il faudrait aussi considérer le métabolisme des COVs et leur devenir dans l'organisme humain.

| COVs          | Militaires basés dans la ville de Kuwait<br>(Groupe I) | Pompiers de<br>l'armée<br>(Groupe II) | Référence<br>américaine<br>(Groupe de contrôle) |
|---------------|--|---------------------------------------|---|
| Benzene       | 0.035  | 0.18                                  | 0.066   |
| Ethyl-benzene | 0.075  | 0.53                                  | 0.052   |
| m,p-Xylene    | 0.14   | 0.41                                  | 0.18  |
| o-Xylene      | 0.096  | 0.26                                  | 0.10  |
| Toluene       | 0.24   | 1.5                                   | 0.30  |

Tableau 43 : Concentration en COVs dans le sang du personnel américain (µg/L) (Etzell, 1994)

Cette étude semble montrer que les incendies d'hydrocarbures entraînent bien une exposition importante des intervenants aux BTEXs. Leur mesure sur le terrain paraît donc importante pour mieux appréhender cette exposition.

#### **4- CONCLUSION DU CAS « SITUATION DE SECOURS A PERSONNE SUR UN NAVIRE AVEC DEVERSEMENT D'HYDROCARBURES AVEC DEPART DE FEU »**

Au vue des résultats de la hiérarchisation, les molécules prioritaires à prendre en considération dans le cas d'un incendie de pétrole sont le naphthalène, le benzène et l'éthyl benzène car elles génèrent les ratios et produits les plus élevés, avec notamment un risque cancérigène inacceptable. Les COVs et les HAPs étant mesurés en famille, l'ensemble des substances composant ces deux familles seront mesurées, ce qui permettra de prendre en compte le 1,3 butadiène récemment reconnu comme cancérigène et détecté dans les mesures effectuées par le NIOSH sur Deepwater.

L'acroléine devrait également être suivie au moins dans un premier temps. En effet, son potentiel toxique est important (VTR très faible) et pourrait être à prendre sérieusement en compte si celle-ci se retrouvait dans l'air respiré par les primo-intervenants.

Au vue de la bibliographie, la mesure des particules semble aussi être une priorité (Fingas, 2011).

Le sulfure d'hydrogène a toujours été mesuré à zéro dans les mesures Deepwater, il ne nous paraît donc pas prioritaire. De même, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde n'ont jamais été détectés. Le monoxyde de carbone a toujours été mesuré à des valeurs entraînant un risque négligeable. Il nous semble donc plus prioritaire de mesurer le cyanure d'hydrogène et le dioxyde d'azote.

**Les substances à mesurer prioritairement dans le cadre d'une intervention de secouriste sur un naufrage de pétrolier dont la cargaison brûle sont :**

- **Les COVs avec une attention particulière portée au benzène, ethylbenzène et 1,3-butadiène**
- **Les HAPs et plus particulièrement le naphthalène**
- **Les particules : PM 10 et PM2,5 (en choisissant, s'il le faut, les PM2,5 en priorité)**
- **Le HCN**
- **Le NO<sub>2</sub>**

## **Partie 3 : Métrologie associée à la mesure des expositions des primo-intervenants lors d'un naufrage de pétrolier avec ou sans départ de feu**

---

Maintenant que nous avons déterminé les composés à mesurer en priorité sur le terrain, nous allons exposer quelles sont les stratégies et les méthodes d'analyse qui pourront être mis en œuvre pour effectuer ces mesures.

### **A. STRATEGIE D'ÉCHANTILLONAGE**

Dans le cadre d'une évaluation de l'exposition des primo-intervenants à des hydrocarbures et autres produits dérivés lors d'un péril de pétrolier avec et sans incendie, il est nécessaire, dans un premier temps, d'établir une stratégie d'échantillonnage (NIOSH, Manual of Analytical Methods). Cette dernière repose sur divers paramètres tels que :

- Déterminer la voie d'exposition majoritaire des différents composés cibles,
- Prendre en compte l'état chimique du composé à mesurer, de sa concentration, ainsi que des conditions environnementales pouvant impacter l'échantillonnage (humidité, température),
- Employer des systèmes d'échantillonnages adaptés,
- Établir une bonne représentativité de l'échantillonnage : prise en compte du nombre de mesures, de leur fréquence, ainsi que de sa localisation (sur les bateaux remorqueurs, sur le pétrolier en péril ou encore sur le personnel primo-intervenant lui-même).

Dans le cas présent, la seule voie d'exposition considérée est l'inhalation, toutes les mesures seront donc réalisées sur l'air extérieur. L'inhalation de fumées de combustion sera également prise en compte par la mesure de produits émis lors d'un incendie.

La mesure peut être menée de différentes façons :

- **Durée** : la mesure peut se faire sur une longue période (de 8h à 24h), ou sur une courte période pré-déterminée (de 30 min à 2h). De manière générale, les prélèvements de longues durées permettent une représentation fidèle de l'exposition des professionnels durant toutes les phases de l'intervention. Les mesures de courtes durées ne permettent d'évaluer l'exposition que durant une tâche de travail spécifique (hélicoptère, réparation du navire, etc...)(NIOSH, 2010a).
- **Mesures actives ou passives** : les mesures peuvent être réalisées de manière active à l'aide d'une pompe reliée à des collecteurs de différentes natures (sacs, ampoules ou canisters) ou à un analyseur automatique. Il existe également des systèmes où les composés diffusent de manière passive sur un milieu adsorbant ou absorbant contenu dans un badge ou dans un tube à diffusion (Mosqueron L. et Nedellec V. 2001).

En se basant sur différents supports tels que les bases de données du NIOSH (NIOSH, Manual of Analytical Methods) et celle de l'INRS (Fiches Métropol INRS), nous avons réalisé des

tableaux synthétiques regroupant les différentes méthodes de prélèvements et d'analyses des composés (ou famille de composés) retenus comme étant à étudier prioritairement.

## B. METHODES DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES

Il est possible de distinguer les méthodes de prélèvements et les mesures permettant l'analyse d'une famille entière de composés et celles permettant l'analyse plus précise d'un seul composé, ou encore d'un ensemble de composés non affiliés. Seules les méthodes référencées sont ici présentées.

### 1- MESURES PAR FAMILLES DE COMPOSES :

#### a) Les Composés Organiques Volatils (COVs) :

Deux types de mesures sont envisageables. Le premier, consiste en une mesure directe des composés sans les individualiser. Le dosage est réalisable grâce à un analyseur automatique d'hydrocarbures totaux avec détection par ionisation de flamme (système actif avec pompage d'air pouvant être transportable). Le second, permet une identification, suivi ou non d'une quantification, d'un groupe de composés après leur séparation (Mosqueron L. et Nedellec V. 2001). Le tableau 43 est un récapitulatif des techniques de prélèvements et d'analyses pouvant être employés pour chaque groupe de composés constituant les COVs.

| Composé | Stabilité de l'échantillon | Modes d'échantillonnages | Matériels d'échantillonnages   | Méthodes d'analyses   |
|---------|----------------------------|--------------------------|--|---|
| COVs    | 30 jours à 5°C             | ACTIF OU PASSIF          | (1) tubes renfermant des adsorbants faible (système Tenax avec désorption thermique)<br><br>(2) flacon de récupération pour un type de mélange pétrolier | (1) Chromatographie en phase gazeuse et détection par FID<br><br>(2) Chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse |
|         | 30 jours de -10°C à 5°C    | Passif                   | (2) tube ou badge contenant des adsorbant forts (charbon actif (50 ou 100mg avec désorption chimique)  |   |

Tableau 44 : Techniques de prélèvement et d'analyses des COVs

### b) Les Aromatiques Polycycliques (HAPs)

Ces derniers peuvent être produits aussi bien en présence qu'en absence d'incendies. Lors de l'analyse de cette famille de composés, une attention toute particulière doit être apportée au naphthalène et au Benzo(a)pyrène car ces derniers présentent un risque inacceptable. Le tableau 44 récapitule l'ensemble des techniques de prélèvements et d'analyses référencées employées pour la mesure de ce groupe de composés.

| Famille de composé | Stabilité de l'échantillon  | Modes d'échantillonnages | Matériels d'échantillonnages   | Méthodes d'analyses  |
|--------------------|---|--------------------------|--|--|
| HAPs               | protéger contre la chaleur et les UV.<br>Conservation maximale pendant 15j entre 0°C et 5°C | Actif<br>Ou<br>Passif    | (1) Filtres de 2µm à 37mm en verre ou en quartz ou membrane PTFE<br><br>(2) tube adsorbant avec résine polymérique type XDA-2 (méthode favorisée pour les HAPs volatils) | (1)HPLC et détection par fluorescence ou par UV<br><br>(2)Chromatographie gazeuse- détection FID |

Tableau 45 : Méthodes de prélèvement et d'analyse des HAPs

### c) Les mélanges de vapeurs d'hydrocarbures de C6 à C12

Le tableau 45 est un récapitulatif des méthodes employées :

| famille de Composé | Stabilité de l'échantillon   | modes d'échantillonnages | Matériels d'échantillonnages   | Méthodes d'analyses  |
|--------------------|--|--------------------------|--|--|
| Composé C6 à C12   | moins de 15J après prélèvement / protéger de la lumière et de la chaleur | ACTIF                    | Tubes en verres contenant deux plages de charbon actif de 100 et 50mg ou de 900 et 300mg | Chromatographie en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme |

Tableau 46 : Méthode de prélèvement et analyse des composés C6 à C12

## 2- MESURES INDIVIDUELLES DE COMPOSES :

Il s'agit de composés essentiellement émis lors de la combustion d'hydrocarbures. Le choix des composés à mesurer est basé sur l'analyse des risques et sur le fait, qu'en l'absence de données, il est préférable de conserver ces substances dans la liste des composés à mesurer en l'attente d'informations supplémentaires. Les substances sélectionnées sont les suivantes :

### a) Les composés sous forme gazeuse

Il s'agit du monoxyde de carbone, du dioxyde de soufre, du dioxyde d'azote, du dioxyde de carbone et du cyanure d'hydrogène. L'ensemble de ces composés est mesurable à l'aide d'appareils de mesures multi-gaz pouvant être de type portatif. Les mesures sont alors basées, soit sur de l'infra-rouge, soit sur de la détection par cellule électrochimique (sondes) ou encore sur des méthodes colorimétriques. Pour ce dernier système, les mesures peuvent être effectuées de manière ponctuelles par pompage de l'air à travers un tube imprégné d'un indicateur coloré (système actif) ou de manière prolongée via un tube à diffusion (système passif) (Mosqueron L. et Nedellec V. 2001).

À l'exception du monoxyde de carbone, tous ces gaz peuvent également être mesurés individuellement. Le tableau 46 présente un récapitulatif de ces méthodes.

| Composé             | modes d'échantillonnage | Matériels d'échantillonnages   | Méthodes d'analyses  |
|---------------------|-------------------------|--|--|
| Dioxyde de soufre   | ACTIF OU PASSIF         | (1) filtre en fibre de quartz imprégné d'une solution de KOH<br>(2) filtre non imprégné de porosité inf. à 1µm | (1) Chromatographie ionique<br>(2) Électrophorèse capillaire |
| Dioxyde d'azote     | ACTIF                   | pompe automatique  | Chimiluminescence  |
|                     | PASSIF                  | filtre imprégné de Triethanolamine   | Spectrométrie UV   |
| Dioxyde de carbone  | ACTIF OU PASSIF         | sac pour échantillon de gaz  | Chromatographie gazeuse                                      |
| Cyanure d'hydrogène | ACTIF OU PASSIF         | filtre en cellulose imprégné de soude  | Chromatographie ionique avec détection par conductimétrie    |

Tableau 47 : Méthodes de prélèvement et d'analyse de différents gaz

### **b) L'Acroléine :**

L'acroléine est l'un des seuls aldéhydes mesuré individuellement.

| Composé   | Modes d'échantillonnages | Matériels d'échantillonnages   | Méthodes d'analyses   |
|-----------|--------------------------|--|---|
| Acroléine | ACTIF OU PASSIF          | support absorbant contenant du 2-(hydroxyméthyl)piperidine sur une résine XAD-2 (120 mg/60 mg) | Chromatographie en phase gazeuse et détecteur spécifique au nitrogène |

Tableau 48 : Méthode de prélèvement et d'analyse de l'acroléine

### **c) Les Particules PM 10 et 2.5 :**

Les particules peuvent être mesurées par granulométrie après collecte sur un filtre en fibre de quartz ou de verre ou encore, à l'aide de systèmes portatifs de collecte de particules. L'air est alors pompé à travers un filtre (souvent de type Teflon) qui sépare les particules en fonction de leur taille.

## **C. DISCUSSION**

De manière générale, le choix du système d'échantillonnage (mode et matériel) est basé sur sa simplicité d'utilisation, sa stabilité et lorsque cela est possible, sa capacité d'adsorption vis-à-vis du composé ou de la famille de composé à mesurer. Le choix du système d'analyse est quant à lui essentiellement réalisé sur les critères spécificité /sensibilité.

### **1- LE PRELEVEMENT**

Concernant le mode de prélèvement, les systèmes passifs sont généralement utilisés en raison de leur faible coût en comparaison aux systèmes actifs et de leur facilité d'utilisation. Ainsi, ces derniers seraient les mieux indiqués pour le personnel intervenant directement sur le pétrolier ou portant assistance aux passagers en dangers car moins encombrants. Cependant ces procédés ne permettent pas l'identification des pics de pollution qui ont tendance à se diluer sur la durée de l'échantillonnage. De plus, pour certains types de prélèvement tels que celui des particules, le mode d'échantillonnage reconnu comme étant le plus fiable est celui effectué de manière active. Seul ce procédé permettrait de mesurer les particules en suspension (Mosqueron L. et Nedellec V. 2001). Sur les remorqueurs ou autres bateaux à proximité du pétrolier, ces deux systèmes pourraient être employés indifféremment.

Selon la concentration du polluant dans l'air, il est possible d'utiliser différents types de support de prélèvement. Les composés dont la concentration est estimée suffisante pour permettre une mesure directe sans étape de concentration préalable, peuvent être prélevés dans des sacs, des ampoules ou encore des canisters. Pour autant, ces types de



prélèvements ne semblent pas adaptés au contexte. En effet des phénomènes d'adsorptions sur les parois, ainsi que des réactions chimiques entre les composés emprisonnés pourraient apparaître. Ce mode de prélèvement reste généralement réservé pour des composés inertes et non pas pour des mélanges réactifs. Les méthodes de prélèvement sur adsorbant ou adsorbant permettent quant à elles de mesurer des composés présents en faible concentration. Cette méthode permet une sélectivité par familles de composés mais pas d'un composé particulier (Jacob V. *et al* 1998). Parmi les supports adsorbants sont utilisés :

- Du charbon actif, qui possède une forte affinité d'adsorption pour les composés organiques. Ce dernier est conseillé pour les composés très volatils mais ses performances sont limitées pour des composés azotés ou oxygénés.
- Des adsorbants inorganiques tels que la silice sont intéressants pour l'adsorption de différentes classes chimiques de composés et en particulier pour les composés polaires. Cependant ces types de supports sont peu utilisés pour le prélèvement des composés organiques de l'atmosphère.
- Des polymères organiques tels que les résines XAD, ou les systèmes Tenax, sont préconisés pour la capture d'une large gamme de composés à l'exception des produits très volatils (éthane, éthène, chlorure de vinyle), et de certaines substances polaires à faible poids moléculaire (alcools, cétones, aldéhydes).
- Des supports adsorbants spécifiques de composés présentant des difficultés d'adsorption. Ces supports sont constitués d'une phase particulaire inerte sur laquelle est ajoutée une phase liquide qui permet d'adsorber les molécules par réaction chimique. Cette technique est couramment utilisée pour les composés carbonylés.

Au vu de l'ensemble des supports disponibles et de leurs caractéristiques, il est possible de favoriser certains systèmes par rapport à d'autres pour une famille de composé. Pour exemple, parmi les matériels proposés pour mesurer les BTEX, un support contenant du charbon actif semble plus approprié que ceux contenant des polymères organiques (système Tenax) dans la mesure où ces composés ne permettent pas la capture des composés volatils. A contrario, une résine en polymère organique (résine XAD) est préférable pour le dosage de l'ensemble des HAPs car elle permet la capture de HAPs sous forme volatils. Ainsi, compte tenu du nombre et de la diversité des composés organiques émis dans l'atmosphère en présence ou non d'un incendie, il est peu probable qu'un seul type d'absorbant ne puisse piéger l'ensemble des polluants organiques.

## 2- LES METHODES D'ANALYSES

Il existe à la fois des systèmes dits portatifs, pouvant être plus ou moins encombrants et des systèmes uniquement utilisables en laboratoires, du fait de leur taille et de leur fragilité. Parmi les systèmes de type portatif il existe des appareils permettant des mesures ponctuelles ou en continu. Il est ainsi possible de mesurer une large gamme de composés sur une majeure partie de l'intervention. Parmi les différents appareils de mesure existants

sont retrouvés, les analyseurs multi-gaz, les spectromètres et les chromatogrammes. Les analyseurs multi-gaz ont pour avantages d'être petits (peu encombrants), d'avoir des systèmes de batteries permettant des mesures sur plusieurs jours, de proposer la mesure d'un large panel de gaz (jusqu'à 200 gaz pour certains appareils), et d'avoir un faible coût. De plus, en fonction de la qualité et des systèmes de détection employés, il n'existe pas de différences significatives entre les mesures réalisées in-situ et celles réalisées de manière individualisées au laboratoire (Mosqueron L. et Nedellec V. 2001). Ce type d'appareillage pourrait donc être favorisé par rapport aux méthodes de mesures individuelles.

Les autres méthodes employées pour le dosage de composés ou de familles de composés sont les méthodes spectrométriques et chromatographiques. De manière générale, les méthodes spectroscopiques nécessitent un appareillage sophistiqué qui est souvent jugé fragile et coûteux. Pour autant, l'utilisation de la chromatographie en phase liquide est souvent limitée à la mesure des composés carbonylés et des HAPs via des détecteurs par ionisation de flamme. Actuellement il existe deux méthodes de chromatographies prépondérante pour l'analyse de composés organiques volatils que sont l'HPLC dans le cas des substances peu volatiles ou thermolabiles et les systèmes de chromatographies couplées à de la détection par spectrométrie de masse. Ce système permet à lui seul d'obtenir un résultat spécifique pour chaque composé lorsqu'une mesure spécifique est nécessaire (Jacob V. *et al* 1998).

## Conclusion

---

Les connaissances sur les risques chimiques encourus par les primo-intervenants de secours sur les situations de naufrage avec déversement de pétrole et départ ou non de feu sont limitées et insuffisantes pour mener une véritable évaluation des risques.

Cependant, une analyse bibliographique a permis d'identifier et de lister l'ensemble des substances potentiellement dangereuses pour les secouristes. Un premier tri a ensuite été réalisé : seules les substances ayant déjà fait l'objet d'études toxicologiques et ayant au moins une VTR pour une exposition chronique par inhalation ont été gardées pour l'étape de caractérisation des risques.

Un modèle évaporation / saturation a permis l'estimation des expositions dans le cas d'un naufrage pétrolier sans feu, alors que l'analyse des mesures réalisées par le NIOSH lors de la catastrophe Deepwater a servi de base à l'estimation des expositions pour la situation avec départ de feu.

La caractérisation des risques par confrontation des expositions aux valeurs toxicologiques de référence pour chaque substance a enfin permis de hiérarchiser les substances en fonction de leur dangerosité pour les primo-intervenants.

Ainsi pour la situation sans départ de feu, nous préconisons la mesure des COVS, des fractions aliphatiques C5-C8 et C9-C16, et enfin des HAPs.

Pour la situation avec départ de feu, les substances à mesurer prioritairement sont les COVs, les HAPs, les particules PM 10 et PM2.5, le HCN et le NO<sub>2</sub>. Dans le cas où des mesures complémentaires peuvent être réalisées, l'analyse des concentrations en monoxyde de carbone, en formaldéhyde et en acétaldéhyde pourrait également présenter un intérêt.

Il s'agira désormais de réaliser des campagnes de mesures en suivant une stratégie d'échantillonnage réfléchi :

- en situation réelle, de manière à avoir une véritable mesure des expositions.
- lors d'études, en effet, des mesures d'ambiance pourrait également être réalisées en dehors des catastrophes afin d'accroître les connaissances sur les émissions de certaines substances dans l'air
- en routine lors des interventions de manière à tracer les expositions des intervenants.

Ces mesures sont importantes et viendront combler le manque de données pour l'évaluation des risques chimiques encourus par les primo-intervenants.

## Références bibliographiques

---

**Abbate C, Giorgianni C, Munaò F, Brecciaroli R.** Neurotoxicity induced by exposure to toluene. An electrophysiologic study. *Int Arch Occup Environ Health* 1993;64(6):389-392.

**Abdo KM, Grumbein S, Chou BJ, Herbert R.** Toxicity and carcinogenicity study in F344 rats following 2 years of whole-body exposure to naphthalene vapors. *Inhal Toxicol* 2001 ;13(10):931-950.

**Air Force.** Tumorigenic evaluation of jet fuels JP-TS and JP-7. Report no. AAMRL-TR-91-0020. Wright-Patterson Air Force Base, OH: Aerospace Medical Research Laboratory, Aerospace Medical Division, Air Force Systems Command. 1991.

**Amdur. M.O.** Air pollutants. In C.D. Klaassen, M.O. Amdur, and J. Doull, eds., *Casarett and Doull's Toxicology, The Basic Science of Poisons* 1986 ; 801-824.

**Andrew, F.D., Buschbom R.L., Cannon W.C., Miller R.A., Montgomery L.F., Phelps D.W.** Teratologic assessment of ethylbenzene and 2- ethoxyethanol. 1981.

**ATSDR** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Fuel Oils, 1995a.

**ATSDR** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry .Toxicological Profile for Jet Fuels JP-4 and JP-7, 1995b.

**ATSDR**: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.Toxicological Profile for Jet Fuels JP-5 and JP-8. 1998.

**ATSDR** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for n-Hexane, 1999a.

**ATSDR** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), 1999b.

**Aurell J., and Gullett B.** Aerostat Sampling of PCDD/PCDF Emissions from the Gulf Oil Spill In Situ Burns. U.S. Environmental Protection Agency 2010.

**Barnea N.** Health and Safety Aspects of In-situ Burning of Oil. National Oceanic and Atmospheric Administration 1993.

**CIRC.** Agents Classified by the *IARC Monographs*, Volumes 1–100. Dernière mise à jour : 22 Oct 2010 <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsCASOrder.pdf>

**Chan PC, Haseman JK, Mahleri J, Aranyi C.** Tumor induction in F344/N rats and B6C3F1 mice following inhalation exposure to ethylbenzene. *Toxicol. Lett* 1998 ; 99(1) :23-32.

**Chang CM, Yu CW, Fong KY, Leung SY, Tsin TW, Yu YL, Cheung TF, Chan SY..** N-hexaneneuropathy in offset printers. 1993. J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry 56(5):538-542.

**Crump KS.** Risk of benzene-induced leukemia: a sensitivity analysis of the pliofilm cohort with additional follow-up and new exposure estimates. J Toxicol Environ Health 1994 ; 42(2):219-242.

**Cushman, J.R., Norris J.C., Dodd D.E. Darmer , K.I, Morris C.R..** Subchronic inhalation toxicity and neurotoxicity assessment of cumene in Fischer 344 rats. J. Am. Coll. Toxicol 1995 ; 14(2): 129-147.

**Daughtrey, W.C., Duffy, J.S., Haddock, L.S., Kelly, D.W., Keenan, T.H., Richter, W.R., and Rhoden, R.A.** Chronic inhalation study of commercial hexane in mice. Toxicologist 1994 ; 14: 317.

**Dockery, D.W., J. Schwartz, and J. D. Spengler.** Air pollution and daily mortality: associations with particulates and acid aerosols. Environmental Research 1992; 59: 362-373.

**Draxler R.R., McQueen J.T., Stunder B.** An Evaluation of Air Pollutant Exposures due to the 1991 Kuwait Oil Fires using a Lagrangian Model. Atmospheric Environment 1994; 28(13):2197-2210.

**El Ghawabi S.H., Gaafar M.A., El-Saharti A.A., Ahmed S.H., Malash K.K. Fares R.** Chronic cyanide exposure: a clinical, radioisotope and laboratory study. Br J Ind Med 1975 : 32(215).

**Etzell, R. A., and D. L. Ashley.** Volatile Organic Compounds in the Blood of Persons in Kuwait During the Oil Fires. Arch Occup Environ Health, 66. 1994, pp. 125-129.

**Ferek, R. J., P. V. Hobbs, H. A. Herring, and K. K. Laursen.** Chemical Composition of Emissions from the Kuwait Oil Fires,"J Geophys Res. 1992 : 97: 14 483-14 489.

**Fingas, M.F., F. Ackerman, K. Li, P. Lambert, Z. Wang, M. C. Bissonnette, P.R. Campagna, P. Boileau, N. Laroche, P. Jokuty, R. Nelson, R. Turpin, M.J. Trespalacios, G. Halley, J. Belanger, J. Pare, N. Vanderkooy, E. Tennyson, D. Aurand, and R. Hiltabrand.** The Newfoundland offshore burn experiment - NOBE preliminary results of emissions measurement. Proceedings of the Seventeenth Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar. 1994 ; 1099-1164.

**Fingas M.F., Li K., Ackerman F., Campagna P., Turpin R., Getty S.J., Soleki M., Trespalacios M.J., Wang Z., Paré J., Bélanger J., Bissonnette M., Mullin J., Tennyson E.J.** Emissions from mesoscale *in situ* oil fires: the mobile 1991 experiments. Spill science and technology bulletin 1996; 3(3): 123-137.

**Fingas M. An overview of in-situ burning. Oil spill science and technology, 2011; 737-903.**

**Gomez D.** Etude approfondie de l'influence de la nature chimique fine des polluants hydrocarbures sur le calcul du risque sanitaire. Mémoire de fin d'étude EHESP. 2010.

**Hass, U. et Jakobsen, B.M..** Prenatal toxicity of xylene inhalation in the rat : a teratogenicity and postnatal study. *Pharmacology and Toxicology* 1993 ; 73(1): 20-23.

**Hillefors-Berglund M, Liu Y, von Euler G.** Persistent, specific and dose-dependent effects of toluene exposure on dopamine D2 agonist binding in the rat caudate-putamen. *Toxicology* 1995 ; 100(1-3):185-194.

**Huang J, Kato K, Shibate E, Sugimura K, Hisanaga N, Ono Y, Takeuchi Y.** 1989. Effects of chronic nhexane exposure on nervous system-specific and muscle-specific proteins. *Arch. Toxicol.* 1989 ; 63(5):381-385.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Jullien D. Analyse de rejets de fioul récupérés sur la plage de la Baule le 15 fevrier 2000. Dossier Erika, rapport 1, 2000a.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Lafond D., Pichard A., Bisson M. Evaluation du danger toxicologique du fioul rejeté sur les côtes. Dossier Erika, rapport 3. 2000b.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Boudet C., Chemin F. Bois F. Evaluation du risque sanitaire de la marée noire consécutive au naufrage de l'Erika. Dossier Erika, rapport 6 modifié. 2000d.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le toluène. 2005a.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : l'éthyl-benzène. 2005b.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le naphtalène. 2005c.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le benzo(b)fluoranthène. 2005d.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le benzo(k)fluoranthène. 2005e.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le benzène. 2006a.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le xylène. 2006b.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données

toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le benzo(a)pyrène. 2006c.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le benzo(ghi)pérylène. 2006d.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : 1,3 butadiène. 2006e.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Le formaldéhyde. 2005f.

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : L'acétaldéhyde. 2008.

**INRS** : Institut National de Recherche et de Sécurité. Fiche toxicologique Hexane FT 113. 2008.

**INRS** : Institut National de Recherche et de Sécurité. Fiche toxicologique Dioxyde de carbone FT 238. 2005

**INRS** : Institut National de Recherche et de Sécurité. Bertrand N. Vincent R., Modélisation des expositions professionnelles aux polluants chimiques. Bilan et perspectives. INRS Hygiène et sécurité au travail. 2010.

**INRS** : Institut National de Recherche et de Sécurité. Fiches MétroPol. Bases de données Métropol.

**InVS** : Institut National de Veille sanitaire. Guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact, 2000.

**Jacob V, Denis I, et Foster P.** La métrologie des Composés Organiques Volatils (COV) : méthodes et difficultés. Analysis Magazine 1998 ; 26(9):33-37.

**Kelly, D.W., Duffy, J.S., Haddock, L.S., Daughtrey, W.D., Keenan, T.H., Newton, P.E., and Rhoden, R.A.** Chronic inhalation study of commercial hexane in rats. Toxicologist 1994 ; 14: 317.

**Korsak Z, Wiśniewska-Knypl J, Swiercz R.** Toxic effects of subchronic combined exposure to n-butyl alcohol and m-xylene in rats. Int J Occup Med Environ Health 1994 ; 7(2):155-166.

**Lan Q, Zhang L, Li G, Vermeulen R, Weinberg RS, Dosemeci M, Rappaport SM, Shen M, Alter BP, Wu Y, Kopp W, Waidyanatha S, Rabkin C, Guo W, Chanock S, Hayes RB, Linet M, Kim S, Yin S, Rothman N, Smith MT.** Hematotoxicity in workers exposed to low levels of benzene. Science 2004 ; 306(5702):1774-1776.

**Lund, S.P., Simonsen, L., Hass, U., Ladefoged, O., Lam, H.R., and Ostergaard, G.** Dearomatized white spirit inhalation exposure causes long-lasting neurophysiological changes in rats. *Neurotox Terat* 1995 ; 18:67-76.

**Massachusetts Department of environmental Protection (MADEP).** Interim final petroleum report- Development of health based alternative to the Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) parameters. 1994.

**Miyagaki H.** Electrophysiological studies on the peripheral neurotoxicity of n-hexane. *Jap. J. Ind. Health* 1967 ; 9(12-23): 660-671.

**Mosqueron L. et Nedellec V.** Inventaire des données Française sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments. *Observatoire de la qualité de l'air intérieur* 2001

**NIOSH** : National Institute for Occupational Safety and Health. *Manual of Analytical Methods*. 2003.

**NIOSH** : National Institute for Occupational Safety and Health. *Health Hazard Evaluation of Deepwater Horizon Response Workers Interim report 2*. 2010a.

**NIOSH** : National Institute for Occupational Safety and Health. *Health Hazard Evaluation of Deepwater Horizon Response Workers. Interim report 4C* 2010b.

**Nisbet ICT, Lagoy PK. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).** *Regulatory Toxicology and pharmacology* 1992 ; 16 : 290-300.

**NTP:** National Toxicology Program. *Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (CAS No. 91-20-3) (inhalation studies)*. 1992.

**NTP:** National Toxicology Program. *Toxicology and Carcinogenesis Studies of Ethylbenzene (CAS No. 100-41-4) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies)*. 1999.

**NTP:** National Toxicology Program. *Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (CAS N.91-20-3) in F344/N rats (inhalation studies)*. 2000.

**OEHHA:** Office of Environmental Health Hazard Assessment. *Chronic Toxicity summary N-hexane*, 2000.

**OEHHA:** Office of Environmental Health Hazard Assessment. *Acrolein Reference Exposure Levels DRAFT*. Dec. 2008

[http://oehha.ca.gov/air/toxic\\_contaminants/pdf\\_zip/acrolein\\_112508.pdf](http://oehha.ca.gov/air/toxic_contaminants/pdf_zip/acrolein_112508.pdf)

**OEHHA:** Office of Environmental Health Hazard Assessment. *Cancer Potency Values*. 2006.

**OMS (Organisation Mondiale de la Santé).** *WHO Air Quality Guidelines for Europe, second edition No.91 Carbon monoxide*. Page 75. 2000



**Phillips, R.D., and Egan, G.F.** Subchronic inhalation exposure of deaeromatized white spirit and C10 - C11 isoparaffinic hydrocarbon in Sprague-Dawley rats. *Fundam. Appl. Tox* 1984 ; 4:808-818.

**Pope, C.A. III, J. Schwartz, and M.R. Ransom.** Daily mortality and PM-10 pollution in Utah valley. *Archives of Environmental Health* 1992; 47: 211-217.

**Randall Lawson J., Mulholland G.W., Koseki H.** An airborne smoke sampling package for field measurements of fires. *Fire technology* 1994; 30(1) : 55-172.

**Rinsky RA, Young RJ, Smith AB.** Leukemia in benzene workers. *Am. J. Ind. Med* 1981 ; 2(3):217-245.

**Rothman N, Li GL, Dosemeci M, Bechtold WE, Marti GE, Wang YZ, Linet M, Xi LQ, Lu W, Smith MT, Titenko-Holland N, Zhang LP, Blot W, Yin SN, Hayes RB.** Hematotoxicity among Chinese workers heavily exposed to benzene. *Am. J. Ind. Med* 1996 ; 29(3):236-246.

**Sanagi. S, Seki. Y; Sugimoto, K.** Peripheral nervous system functions of workers exposed to n-hexane at a low level. *Int Arch Occup Environ Health* 1980 ; 47:69-79.

**Schwartz, J.** Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis. *Public Health Review* 1992; 19: 39-60.

**THCPWG** : Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. Development of fraction specific doses (RfDs) and reference concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons. 1997a.

**THCPWG** : Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations. 1997b.

**Tsai SP, Wen CP, Weiss NS, Wong O, McClellan WA, Gibson RL.** Retrospective mortality and medical surveillance studies of workers in benzene areas of refineries. *J Occup Med* 1983;25(9):685-692.

**Uchida Y, Nakatsuka H, Ukai H, Watanabe T, Liu YT, Huang MY, Wang YL, Zhu FZ, Yin H, Ikeda M.** Symptoms and signs in workers exposed predominantly to xylenes. *Int Arch Occup Environ Health* 1993 ; 64(8):597-605.

**Ungváry G, Tátrai E.** On the embryotoxic effects of benzene and its alkyl derivatives in mice, rats and rabbits. *Arch. Toxicol. Suppl* 1985 ; 8:425-430.

**US-EPA** : United States Environmental Protection Agency. Toxicological review of cumene. 1997.

**US-EPA** : United States Environmental Protection Agency. Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: Composition and Properties of Selected Oils. 2003.

**US-EPA:** United States Environmental Protection Agency. n-hexane. 2005

**WHO :** World Health Organisation. Concise International Chemical Assessment Document 18: Cumene. 2005.

**Wright, G.R, G.D. Clayton and F.E. Clayton.** The pulmonary effects of inhaled inorganic dust. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology 1978; Volume 1: 165-202.

**Zavalic M, Mandic Z, Turk R, Bogadi-Sare A, Plavec D, Gomzi M, Skender LJ.** Assessment of colour vision impairment in male workers exposed to toluene generally above occupational exposure limits. Occup Med (Lond) 1998 ; 48(3):175-180.

**Zhendi Wang, B.P. Hollebone, M. Fingas, B. Fieldhouse, L. Sigouin, M. Landriault, P. Smith, J. Noonan, and G. Thouin, James W. Weaver.** Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: 1. Composition and Properties of Selected Oils. 2003.

### **Références internet :**

Base de données ToxNet. <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

**InVS :** Institut National de Veille Sanitaire : Base de données Furetox. <http://www.furetox.fr/>

# Liste des annexes

---

**Annexe 1** : Données toxicologiques des composés des fractions aliphatiques

**Annexe 2** : Données toxicologiques des composés de la fraction aromatique C5-C9

**Annexe 3** : Données toxicologiques des composés de la fraction aromatique C10-C16

**Annexe 4** : Données toxicologiques des composés de la fraction aromatique C17-C35

**Annexe 5** : Composition des dix produits pétroliers en COVs et HAPs (Source : US-EPA, 2003)

**Annexe 6** : Composition de dix produits pétroliers en Alcanes (US-EPA, 2003)

**Annexe 7** : Tableau de calcul des ratios et produits (composition moyenne de 10 pétroles)

**Annexe 8** : Tableau de calcul des ratios et produits (composition maximale de 10 pétroles)

**Annexe 9** : Tableau de calcul des ratios et produits (composition minimale de 10 pétroles)

**Annexe 10** : Récapitulatif des substances issues de la combustion des hydrocarbures et de leurs effets toxiques par inhalation sur l'homme

## Annexe 1 : Données toxicologiques des composés des fractions aliphatiques

| Fractions TH                | Composants          | Effets toxiques par inhalation chez l'homme Hazardous substance databank                        | VTR chronique par inhalation? Recherche sur Furetox |
|-----------------------------|---------------------|---|---|
| Aliphatiques C5-C6          | n-pentane           | Dépression du SNC (faible), irritation peau (par vapeur)  | non   |
|                             | n-hexane            | Neurotoxique (neuropathie périphérique)   | oui   |
|                             | penten              | Non trouvé  | non   |
|                             | methyl-butane       | Neurotoxique (à très forte dose)  | non   |
| Aliphatiques C6-C8          | N-heptane           | Cancerigène : groupe D pas de données<br>Neurotoxique faible (vertige, perte d'appétit, nausée) | non   |
|                             | n-octane            | Neurotoxique faible (2 fois plus fort que le N-heptane mais bien moins fort que le n-hexane)    | non   |
|                             | hexen               | Neurotoxique (dépression SNC) - très peu de données   | non   |
|                             | heptene             | Pas de données  | non   |
|                             | methyl-pentane      | Irritation oculaire   | Non   |
|                             | methylhexane        | Pas de données  | non   |
|                             | methyl-heptane      | Non trouvé  | non   |
| Aliphatiques C8-C10         | N-nonane            | Pas de données  | non   |
|                             | n-decane            | Irritant  | non   |
|                             | octene              | Pas de données  | non   |
|                             | nonene              | Irritant + effet neurotoxique (fébrilité / perte de conscience) - très peu de données           | non   |
|                             | decene              | Irritant - très peu de données  | non   |
|                             | ethylheptane        | Non trouvé  | non   |
|                             | ethyl-heptane       | Non trouvé  | non   |
|                             | methyl-octane       | Non trouvé  | non   |
|                             | methyl-nonane       | Non trouvé  | non   |
| Aliphatiques C11-C12        | n-undenane          | Non trouvé  | non   |
|                             | n-docecane          | Non trouvé  | non   |
| Aliphatiques C13-C16        | n-tridecane         | Asphyxiant - très peu de données  | non   |
|                             | n-hexadecane        | Pas de données  | non   |
| <b>Aliphatiques C17-C35</b> | <b>NON VOLATILS</b> |   |   |

Non renseignés : Aucune donnée à ce jour d'effets aigus ou chroniques certains chez l'homme

Non trouvés : Substance non référencée dans les banques de données utilisées

**Annexe 2 : Données toxicologiques des composés de la fraction aromatique C5-C9**

| Fractions TH              | Composants                               | Effets toxiques par inhalation chez l'homme Hazardous substance databank   | VTR chronique par inhalation? Recherche sur Furetox |
|---------------------------|--|--|---|
| <b>Aromatique C5 à C9</b> | Benzène                                  | Atteinte du SNC en aigue, effets hémotoxiques, immunotixiques en chronique Groupe 1 CIRC                                     | Oui   |
|                           | Toluène (Méthylbenzène)                  | Maux de tête, irritation muqueuses en aigu, atteinte SNC en chronique, ne peut pas être classé comme cancérrogène (groupe 3) | Oui   |
|                           | EthylBenzène                             | Irritation yeux, muqueuses, effets cancérrogènes non démontrés (groupe 2B)   | Oui   |
|                           | Xylène                                   | Atteinte du SNC en aigue, groupe 3 CIRC ne peut pas être classé comme cancérrogène   | Oui   |
|                           | Isopropyl-benzène (cumène)               | Hépatotoxicité, Irritation   | Oui   |
|                           | 1,2,3 ou 1,2,4 ou 1,3,5 triméthylbenzène | Problèmes auditifs, Irritation yeux, voies respiratoires   | Non   |

### Annexe 3 : Données toxicologiques des composés de la fraction aromatique C10-C16

| Fractions TH                | Composants                                     | Effets toxiques par inhalation chez l'homme Hazardous substance databank          | VTR chronique par inhalation? Recherche sur Furetox |
|-----------------------------|--|---|---|
| <b>Aromatique C10 à C16</b> | Butylbenzène                                   | Non renseignés  | Non   |
|                             | Indan  | Non renseignés  | Non   |
|                             | Naphtalène                                     | Groupe 2B CIRC substance pouvant être cancérogène                                 | Oui   |
|                             | Méthyl-indan                                   | Non renseignés  | Non   |
|                             | Methyl-propyl-benzène (P cymene)               | Pas d'effets trouvés  | Non   |
|                             | Diethyl-benzène                                | Forte irritation yeux et nez  | Non   |
|                             | Dimethyl-ethyl-benzène (T butylbenzene)        | Non renseignés  | Non   |
|                             | nbutylbenzène                                  | Non renseignés  | Non   |
|                             | tretramethyl-benzène                           | Non trouvé  | Non   |
|                             | npentylbenzène                                 | Non trouvé  | Non   |
|                             | Methyl-naphtalène                              | Irritation peau, voies respiratoires, nausées                                     | Non   |
|                             | Ethyl-naphtalène                               | Non renseignés  | Non   |
|                             | Dimethylnaphtalène                             | Non renseignés  | Non   |
|                             | Acenaphtylène <sup>1</sup>                     | Non cancérigène (catégorie D) pas de renseignements                               | Non   |
|                             | Acénaphtène <sup>2</sup>                       | Irritation yeux, muqueuses, effets cancérogènes non démontrés                     | Non   |
|                             | Triethyl-benzène                               | Peu toxique par ingestion, aucune autre information                               | Non   |
|                             | n-hexyl-benzène                                | Non renseignés  | Non   |
|                             | Biphenyl <sup>3</sup>                          | Effets exposition long terme :atteinte SNC, polyneuropathie, problèmes gastriques | Non   |
| Methyl-biphenyl             | Irritation des yeux et des voies respiratoires | Non   |   |

Non renseignés : Aucune donnée à ce jour d'effets aigus ou chroniques certains chez l'homme.

Non trouvés : Substance non référencée dans les banques de données utilisées

<sup>1</sup> : Existence d'une VTR à seuil ingestion RIVM

<sup>2</sup> : Existence d'une VTR sans seuil ingestion USEPA et ATSDR et d'une VTR avec seuil RIVM 1999

<sup>3</sup> : Existence d'une VTR à seuil ingestion US EPA

## Annexe 4 : Données toxicologiques des composés de la fraction aromatique C17-C35

| Fractions TH                       | Composants  | Effets toxiques par inhalation chez l'homme Hazardous substance databank                           | VTR chronique par inhalation? Recherche sur Furetox |
|------------------------------------|---|--|---|
| <b>Aromatique C17 à C35</b>        | Fluorene <sup>1</sup>                             | Cancérogène du groupe D USEPA groupe 3 CIRC, pas de données épidémiologiques                       | Non   |
|                                    | Phenanthrene <sup>2</sup>                         | Cancérogène du groupe D USEPA groupe 3 CIRC,   | Oui   |
|                                    | Anthracene <sup>3</sup>                           | Cancérogène du groupe D USEPA groupe 3 CIRC, pas de données épidémiologiques                       | Non   |
|                                    | Methyl-fluorene                                   | Pas de données comme fluorene?   | Non   |
|                                    | Methyl-anthracene                                 | Pas de données, comme anthracene?  | Non   |
|                                    | Methyl-phenantrene                                | Pas de données comme phenanthrene?   | Non   |
|                                    | Pyrene <sup>3</sup>                               | Cancérogène du groupe D USEPA groupe 3 CIRC, irritation peau                                       | Non   |
|                                    | Fluoranthene <sup>3</sup>                         | Cancérogène du groupe D USEPA groupe 3 CIRC, irritation peau, mutagène?                            | Non   |
|                                    | BenzoFluorene                                     | Pas de données, comme le fluorene  |   |
|                                    | Benzo(a)Anthracene <sup>4</sup>                   | Cancérogène suspecté groupe B2 USEPA   | Oui   |
|                                    | Chrysene <sup>4</sup>                             | Cancérogène suspecté groupe B2 USEPA groupe 3 CIRC pas classé cancérigène                          | Oui   |
|                                    | Benzo(b)Fluoranthène <sup>5</sup>                 | Pas d'effets aigus, chroniques connus à ce jour, groupe 2B CIRC substance pouvant etre cancerigène | Oui   |
|                                    | Benzo(k)Fluoranthène <sup>5</sup>                 | Pas d'effets aigus, chroniques connus à ce jour groupe 2B CIRC substance pouvant etre cancerigène  | Oui   |
|                                    | Perylene  | groupe 3 cancérogène, pas d'informations   | Non   |
|                                    | BaP <sup>6</sup>                                  | Groupe 1 CIRC cancérigène certain  | Oui   |
|                                    | Indeno(1,2,3,cd)pyrene <sup>4</sup>               | groupe 2B CIRC substance pouvant etre cancerigène  | Oui   |
|                                    | Benzo(ghi)Pérylène                                | Groupe 3 CIRC, groupe D USEPA ne peut pas être classé comme cancérigène                            | Non   |
| Dibenzo(ah)anthracene <sup>4</sup> | groupe 2B CIRC substance pouvant etre cancerigène | Oui  |   |

<sup>1</sup> : Existence d'une VTR à seuil ingestion US EPA, ATSDR et RIVM

<sup>2</sup> : Existence VTR à seuil ingestion et VTR sans seuil inhalation et ingestion INERIS en prenant benzo(a)pyrene comme référence)

<sup>3</sup> : Existence d'une VTR à seuil ingestion ATSDR et USEPA

<sup>4</sup> : Existence d'une VTR sans seuil ingestion et inhalation OEHHA, RIVM

<sup>5</sup> : Existence d'une VTR sans seuil ingestion et inhalation OEHHA

<sup>6</sup> : Existence d'une VTR sans seuil ingestion et inhalation US EPA et OMS

## Annexe 5 : Composition des dix produits pétroliers en COVs et HAPs (Source : US-EPA, 2003)

| En mg/g de pétrole | Type de pétrole       | Fuel oil n°2 diesel | Alaska north slope crude oil | Alberta sweet mixed blend #5 crude oil | Arabian light crude oil | Sockeye black | South Louisiana | West texas intermediate | fuel oil n°5 (lourd) | Heavy fuel oil 6303 | Orimulsion - 400 |
|--------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|--|-------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|----------------------|---------------------|------------------|
| <b>COV</b>         | benzène               | 0,136               | 2,866                        | 2,261                                  | 0,979                   | 1,343         | 1,598           | 1,026                   | 0                    | 0,04                | 0,016            |
|                    | toluène               | 1,024               | 5,926                        | 5,308                                  | 3,05                    | 2,031         | 3,552           | 7,395                   | 0,149                | 0,136               | 0,029            |
|                    | Ethylbenzène          | 0,619               | 1,319                        | 1,646                                  | 1,995                   | 0,974         | 0,891           | 4,845                   | 0,124                | 0,058               | 0,022            |
|                    | xylène                | 3,774               | 6,187                        | 8,954                                  | 4,927                   | 3,88          | 6,164           | 7,105                   | 0,612                | 0,396               | 0,029            |
|                    | C3 benzène            | 13,78               | 5,62                         | 1,24                                   | 8,62                    | 5,81          | 6,68            | 10,19                   | 1,75                 | 0,94                | 0,08             |
| <b>HAPs</b>        | Naphtalène            | 20,852              | 5,594                        | 5,498                                  | 3,939                   | 3,424         | 5,353           | 5,172                   | 14,46                | 8,558               | 0,482            |
|                    | Phenanthrene          | 2,293               | 2,368                        | 2,092                                  | 1,296                   | 1,078         | 2,038           | 1,295                   | 22,779               | 10,52               | 0,814            |
|                    | dibenzothiophene      | 0,312               | 0,931                        | 0,839                                  | 2,033                   | 0,404         | 0,609           | 0,826                   | 1,579                | 1,744               | 0,454            |
|                    | Fluorene              | 2,481               | 1,295                        | 0,854                                  | 0,513                   | 0,183         | 0,804           | 0,458                   | 4,986                | 2,703               | 0,41             |
|                    | Chrysene              | 0,00009             | 0,306                        | 0,282                                  | 0,167                   | 0,063         | 0,233           | 0,1                     | 11,887               | 4,733               | 0,131            |
| <b>Autres HAPs</b> | Biphényl              | 0,83973             | 0,134                        | 0,0708                                 | 0,00783                 | 0,03423       | 0,09432         | 0,06845                 | 0,13298              | 0,06922             | 0,00238          |
|                    | Acenaphthylène        | 0,03487             | 0,012                        | 0,00761                                | 0,00783                 | 0,00672       | 0,00815         | 0,01108                 | 0,03369              | 0,01974             | 0,00071          |
|                    | Acenaophthene         | 0,15355             | 0,013                        | 0,01595                                | 0,00286                 | 0,0077        | 0,0179          | 0,00884                 | 0,1675               | 0,09254             | 0,0069           |
|                    | Anthracène            | 0,01308             | 0,0028                       | 0,00209                                | 0,00099                 | 0,0022        | 0,00247         | 0,001                   | 0,21767              | 0,09599             | 0,00297          |
|                    | Fluoranthène          | 0,0066              | 0,0028                       | 0,00245                                | 0,00027                 | 0,00122       | 0,0037          | 0,00212                 | 0,08043              | 0,04109             | 0,00178          |
|                    | Pyrène                | 0,03088             | 0,0084                       | 0,01828                                | 0,0041                  | 0,00501       | 0,00864         | 0,00672                 | 0,55267              | 0,22628             | 0,0044           |
|                    | benz(a)anthracène     | 0,00025             | 0,0046                       | 0,00294                                | 0,0005                  | 0,00318       | 0,00519         | 0,00124                 | 0,55151              | 0,19827             | 0,00214          |
|                    | Benzo(b)fluoranthène  | 0                   | 0,0051                       | 0,00294                                | 0,00161                 | 0,00098       | 0,0021          | 0,00137                 | 0,12574              | 0,05342             | 0,00131          |
|                    | benzo(k)fluoranthène  | 0                   | 0,0005                       | 0,00049                                | 0,00099                 | 0,0004        | 0,00037         | 0,00037                 | 0,03408              | 0,01184             | 0,00012          |
|                    | Benzo(e)pyrène        | 0                   | 0,0103                       | 0,00871                                | 0,00422                 | 0,00159       | 0,00407         | 0,00348                 | 0,22123              | 0,09303             | 0,00214          |
|                    | Benzo(a)pyrène        | 0                   | 0,00226                      | 0,00086                                | 0,00124                 | 0,00049       | 0,00049         | 0,00025                 | 0,44935              | 0,15114             | 0,0025           |
|                    | Pérylène              | 0                   | 0,00301                      | 0,00172                                | 0                       | 0,01932       | 0,03037         | 0,00012                 | 0,15907              | 0,04837             | 0,00607          |
|                    | Indeno(1,2,3cd)pyrène | 0                   | 0,00013                      | 0,00074                                | 0,00052                 | 0             | 0,0005          | 0,00018                 | 0,02515              | 0,0095              | 0                |
|                    | Dibenz(a,h)anthracène | 0                   | 0,00063                      | 0,00125                                | 0,00049                 | 0,00012       | 0,00086         | 0,00018                 | 0,06856              | 0,02184             | 0,00024          |
| Benzo(ghi)perylène | 0                     | 0,00313             | 0,00294                      | 0,00186                                | 0,00086                 | 0,00123       | 0,0005          | 0,08387                 | 0,02862              | 0,00155             |                  |



## Annexe 6 : Composition de dix produits pétroliers en Alcanes (US-EPA, 2003)

| En mg/g de pétrole | Type de pétrole | Fuel oil n°2 diesel | Alaska north slope crude oil | Alberta sweet mixed blend #5 crude oil | Arabian light crude oil | Sockeye black | South Louisiana | West texas intermediate | fuel oil n°5 (lourd) | Heavy fuel oil 6303 | Orimulsion - 400 |
|--------------------|-----------------|---------------------|------------------------------|--|-------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|----------------------|---------------------|------------------|
| <b>n-alkanes</b>   | n-C8            | 1,15                | 5,55                         | 0                                      | 6,87                    | 1,27          | 4,33            | 7,08                    | 0                    | 0                   | 0                |
|                    | n-C9            | 4,24                | 4,29                         | 5,52                                   | 7,61                    | 0,95          | 4,12            | 6,8                     | 0,34                 | 0,09                | 0                |
|                    | n-C10           | 10,93               | 4,13                         | 5,09                                   | 7,25                    | 0,85          | 4,12            | 7,59                    | 0,54                 | 0,19                | 0                |
|                    | n-C11           | 13,43               | 3,98                         | 5,02                                   | 7                       | 1,02          | 4,56            | 7,84                    | 0,74                 | 0,41                | 0                |
|                    | n-C12           | 13,23               | 3,71                         | 4,45                                   | 6,41                    | 1,14          | 4,25            | 6,72                    | 1,01                 | 0,68                | 0                |
|                    | n-C13           | 13,02               | 3,57                         | 4,43                                   | 5,93                    | 1,37          | 4,14            | 6,57                    | 1,35                 | 0,99                | 0                |
|                    | n-C14           | 12,33               | 3,42                         | 4,37                                   | 5,62                    | 1,43          | 3,81            | 5,93                    | 1,71                 | 1,21                | 0                |
|                    | n-C15           | 11,98               | 3,28                         | 4,57                                   | 5,3                     | 1,54          | 3,88            | 5,53                    | 1,89                 | 1,43                | 0                |
|                    | n-C16           | 10,96               | 3,15                         | 4,18                                   | 4,76                    | 1,52          | 3,48            | 5,02                    | 2,22                 | 1,78                | 0                |
|                    | n-C17           | 9,22                | 3,06                         | 3,85                                   | 3,99                    | 1,32          | 3,05            | 4,76                    | 2,03                 | 2                   | 0                |
|                    | Pristane        | 3,81                | 1,89                         | 2,45                                   | 0,57                    | 1,68          | 2,1             | 1,99                    | 1,11                 | 2,2                 | 0                |
|                    | n-C18           | 6,72                | 2,68                         | 3,14                                   | 3,42                    | 1,19          | 2,24            | 3,39                    | 1,79                 | 2,17                | 0                |
|                    | Phytane         | 2,52                | 1,41                         | 1,96                                   | 1,13                    | 1,79          | 1,35            | 1,85                    | 0,76                 | 1,85                | 0                |
|                    | n-C19           | 4,72                | 2,32                         | 3,01                                   | 2,79                    | 1,08          | 2               | 3,38                    | 1,7                  | 2,26                | 0                |
|                    | n-C20           | 3,01                | 2,11                         | 2,8                                    | 2,57                    | 1,02          | 1,7             | 2,78                    | 1,55                 | 2,14                | 0                |
|                    | n-C21           | 1,7                 | 1,96                         | 2,56                                   | 2,24                    | 0,91          | 1,55            | 2,51                    | 1,7                  | 1,85                | 0                |
|                    | n-C22           | 0,85                | 1,9                          | 2,29                                   | 1,98                    | 0,81          | 1,33            | 2,35                    | 1,85                 | 1,49                | 0                |
|                    | n-C23           | 0,41                | 1,79                         | 2,02                                   | 1,57                    | 0,71          | 1,13            | 1,92                    | 2,25                 | 1,36                | 0                |
|                    | n-C24           | 0,19                | 1,65                         | 1,86                                   | 1,43                    | 0,65          | 1,03            | 1,73                    | 2,46                 | 1,23                | 0                |
|                    | n-C25           | 0,09                | 1,47                         | 1,75                                   | 1,12                    | 0,59          | 0,92            | 1,52                    | 2,47                 | 1                   | 0                |
|                    | n-C26           | 0,04                | 1,27                         | 1,56                                   | 1                       | 0,51          | 0,72            | 1,33                    | 2,08                 | 0,67                | 0                |
| n-C27              | 0,02            | 0,97                | 1,3                          | 0,8                                    | 0,3                     | 0,54          | 1,07            | 1,77                    | 0,44                 | 0                   |                  |
| n-C28              | 0,02            | 0,78                | 1,14                         | 0,71                                   | 0,3                     | 0,49          | 1,02            | 1,34                    | 0,31                 | 0                   |                  |
| n-C29              | 0,01            | 0,7                 | 1,03                         | 0,58                                   | 0,3                     | 0,42          | 0,88            | 1,01                    | 0,2                  | 0                   |                  |
| n-C30              | 0,01            | 0,56                | 0,76                         | 0,48                                   | 0,28                    | 0,38          | 0,71            | 0,58                    | 0,11                 | 0                   |                  |
| n-C31              | 0,01            | 0,44                | 0,66                         | 0,4                                    | 0,23                    | 0,31          | 0,57            | 0,37                    | 0,07                 | 0                   |                  |

## Annexe 6 - suite : Composition de dix produits pétroliers en Alcanes (US-EPA, 2003)

| En mg/g de pétrole | Type de pétrole | Fuel oil n°2 diesel | Alaska north slope crude oil | Alberta sweet mixed blend #5 crude oil | Arabian light crude oil | Sockeye black | South Louisiana | West texas intermediate | fuel oil n°5 (lourd) | Heavy fuel oil 6303 | Orimulsion - 400 |
|--------------------|-----------------|---------------------|------------------------------|--|-------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|----------------------|---------------------|------------------|
| <b>n-alkanes</b>   | n-C32           | 0                   | 0,31                         | 0,44                                   | 0,29                    | 0,15          | 0,23            | 0,45                    | 0,21                 | 0,04                | 0                |
|                    | n-C33           | 0                   | 0,27                         | 0,35                                   | 0,21                    | 0,14          | 0,18            | 0,34                    | 0,14                 | 0,02                | 0                |
|                    | n-C34           | 0                   | 0,24                         | 0,29                                   | 0,18                    | 0,23          | 0,16            | 0,31                    | 0,11                 | 0,02                | 0                |
|                    | n-C35           | 0                   | 0,22                         | 0,24                                   | 0,15                    | 0,33          | 0,15            | 0,28                    | 0,07                 | 0                   | 0                |
|                    | n-C36           | 0                   | 0,11                         | 0,1                                    | 0,08                    | 0,07          | 0,08            | 0,14                    | 0,06                 | 0                   | 0                |
|                    | n-C37           | 0                   | 0,09                         | 0,08                                   | 0,06                    | 0,08          | 0,07            | 0,1                     | 0,04                 | 0                   | 0                |
|                    | n-C38           | 0                   | 0,07                         | 0,05                                   | 0,05                    | 0,07          | 0,05            | 0,08                    | 0,02                 | 0                   | 0                |
|                    | n-C39           | 0                   | 0,05                         | 0,04                                   | 0,03                    | 0,03          | 0,04            | 0,06                    | 0,01                 | 0                   | 0                |
|                    | n-C40           | 0                   | 0,03                         | 0,03                                   | 0,02                    | 0,02          | 0,03            | 0,04                    | 0                    | 0                   | 0                |
|                    | n-C41           | 0                   | 0,02                         | 0                                      | 0                       | 0             | 0,02            | 0,02                    | 0                    | 0                   | 0                |

## Annexe 7 : Tableau de calcul des ratios et produits (composition moyenne de 10 pétroles)

| Fraction            | Composants             | VTR à seuil (mg/m3) | ERU (µg/m3)-1 | Psat à 20-25°C (en Pa) | *<br>Facteur conversion ppm --> mg/m3 | %massique moyen | **<br>Psat corrigé | C air (ppm) | ***<br>C air (mg/m3) | ****<br>Ratio Moyen | *****<br>Produit Moyen |
|---------------------|------------------------|---------------------|---------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------|-------------|----------------------|---------------------|------------------------|
| Aromatique C5-C9    | Benzène                | 0,01                | 6,0E-06       | 10032                  | 3,25                                  | 1,0E-03         | 1,0E+01            | 1,0E+02     | 3,3E+02              | 33039               | 1,2E-02                |
|                     | Toluène                | 0,3                 |               | 2922                   | 3,83                                  | 2,9E-03         | 8,4E+00            | 8,2E+01     | 3,2E+02              | 1053                |                        |
|                     | EthylBenzène           | 0,26                | 2,5E-06       | 944                    | 4,41                                  | 1,2E-03         | 1,1E+00            | 1,1E+01     | 4,9E+01              | 188                 | 7,67E-04               |
|                     | Xylène                 | 0,22                |               | 663                    | 4,41                                  | 3,9E-03         | 2,6E+00            | 2,5E+01     | 1,1E+02              | 510                 |                        |
|                     | Isopropyl-benzène      | 0,4                 |               | 611                    | 4,91                                  | 5,5E-03         | 3,3E+00            | 3,3E+01     | 1,6E+02              | 405                 |                        |
| Aromatique C10 -16  | Naphtalène             | 0,003               | 3,4E-05       | 7,2                    | 5,24                                  | 7,3E-03         | 5,3E-02            | 5,2E-01     | 2,7E+00              | 910                 | 5,8E-04                |
| Aromatique C17-C35  | Benzo(a)Anthracene     |                     | 1,1E-04       | 6,6E-07                | 9,34                                  | 7,7E-05         | 5,1E-11            | 5,0E-10     | 4,7E-09              |                     | 3,2E-12                |
|                     | Chrysene               |                     | 1,1E-05       | 8,2E-07                | 9,49                                  | 1,8E-03         | 1,5E-09            | 1,4E-08     | 1,4E-07              |                     | 9,5E-12                |
|                     | Benzo(b)Fluoranthène   |                     | 1,1E-04       | 6,7E-05                | 10,49                                 | 1,9E-05         | 1,3E-09            | 1,3E-08     | 1,3E-07              |                     | 9,3E-11                |
|                     | Benzo(k)Fluoranthène   |                     | 1,1E-04       | 6,7E-05                | 10,49                                 | 4,9E-06         | 3,3E-10            | 3,3E-09     | 3,4E-08              |                     | 2,3E-11                |
|                     | BaP                    |                     | 1,1E-03       | 7,3E-07                | 10,3                                  | 6,1E-05         | 4,4E-11            | 4,4E-10     | 4,5E-09              |                     | 3,1E-11                |
|                     | Indeno(1,2,3,cd)pyrene |                     | 1,1E-04       | 1,3E-08                | 11,3                                  | 3,7E-06         | 4,8E-14            | 4,7E-13     | 5,3E-12              |                     | 3,7E-15                |
|                     | Dibenzo(ah)anthracene  |                     | 1,2E-03       | 1,3E-08                | 11,3                                  | 9,4E-06         | 1,2E-13            | 1,2E-12     | 1,4E-11              |                     | 1,0E-13                |
| Aliphatique C5-C6   |                        |                     |               | 38503                  | 3,31                                  | 0,0E+00         |                    |             |                      |                     |                        |
| Aliphatique C7-C8   |                        |                     |               | 7092                   | 4,09                                  | 2,6E-03         | 1,9E+01            | 1,8E +02    | 7,5E+02              |                     |                        |
| Aliphatique C5-C8   | n-Hexane               | 0,7                 |               |                        |                                       | 2,6E-03         |                    |             | 7,5E+02              | 1074                |                        |
| Aliphatique C9-C10  |                        |                     |               | 699                    | 5,32                                  | 7,5E-03         | 4,8E+00            | 4,7E+01     | 2,7E+02              |                     |                        |
| Aliphatique C11-C12 |                        |                     |               | 73                     | 6,54                                  | 8,6E-03         | 5,5E-01            | 5,4E+00     | 3,5E+01              |                     |                        |
| Aliphatique C13-C16 |                        |                     |               | 3,95                   | 8,18                                  | 1,6E-02         | 7,7E-02            | 7,6E-01     | 6,2E+00              |                     |                        |
| Aliphatique C9-C16  | JP-7                   | 0,3                 |               |                        |                                       |                 |                    |             | 3,2E+02              | 1065                |                        |

### Détail des calculs :

\*D'après fiches INERIS ou calcul Facteur = Masse Molaire/24,45

\*\*  $P_{\text{sat corrigé}} = P_{\text{sat}} * \% \text{massique moyen}$

\*\*\*  $C \text{ air (mg/m}^3) = C \text{ air (ppm)} * \text{facteur de conversion}$

\*\*\*\*  $\text{Ratio moyen} = C \text{ air} / \text{VTR à seuil}$

\*\*\*\*\*  $\text{Produit moyen} = \text{ERU} * C \text{ air} * 12 / 24 * 16 / 365 * 20 / 70$

## Annexe 8 : Tableau de calcul des ratios et produits (composition maximale de 10 pétroles)

| Fraction            | Composants             | VTR à seuil (mg/m3) | VTR sans seuil (µg/m3)-1 | Psat à 20-25°C (en Pa) | *Facteur conversion ppm --> mg/m3 | %massique Max | **Psat corrigé | C air (ppm) | *** C air (mg/m3) | **** Ratio Max | ***** Produit Max |
|---------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------------|---------------|----------------|-------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Aromatique C5-C9    | Benzène                | 0,01                | 6,0E-06                  | 10032                  | 3,25                              | 2,9E-03       | 2,9E+01        | 2,8E+02     | 9,2E+02           | 92244          | 3,5E-02           |
|                     | Toluène                | 0,3                 |                          | 2922                   | 3,83                              | 7,4E-03       | 2,2E+01        | 2,1E+02     | 8,2E+02           | 2723           |                   |
|                     | EthylBenzène           | 0,26                | 2,5E-06                  | 944                    | 4,41                              | 4,8E-03       | 4,6E+00        | 4,5E+01     | 2,0E+02           | 766            | 3,1E-03           |
|                     | Xylène                 | 0,22                |                          | 663                    | 4,41                              | 9,0E-03       | 5,9E+00        | 5,9E+01     | 2,6E+02           | 1175           |                   |
|                     | Isopropyl-benzène      | 0,4                 |                          | 611                    | 4,91                              | 1,4E-02       | 8,4E+00        | 8,3E+01     | 4,1E+02           | 1020           |                   |
| Aromatique C10 -16  | Naphtalène             | 0,003               | 3,4E-05                  | 7,2                    | 5,24                              | 2,1E-02       | 1,5E-01        | 1,5E+00     | 7,8E+00           | 2589           | 1,7E-03           |
| Aromatique C17-C35  | Benzo(a)Anthracene     |                     | 1,1E-04                  | 6,6E-07                | 9,34                              | 5,5E-04       | 3,6E-10        | 3,6E-09     | 3,4E-08           |                | 2,3E-11           |
|                     | Chrysene               |                     | 1,1E-05                  | 8,2E-07                | 9,49                              | 1,2E-02       | 9,7E-09        | 9,6E-08     | 9,1E-07           |                | 6,3E-11           |
|                     | Benzo(b)Fluoranthène   |                     | 1,1E-04                  | 6,7E-05                | 10,49                             | 1,3E-04       | 8,4E-09        | 8,3E-08     | 8,7E-07           |                | 6,0E-10           |
|                     | Benzo(k)Fluoranthène   |                     | 1,1E-04                  | 6,7E-05                | 10,49                             | 3,4E-05       | 2,3E-09        | 2,3E-08     | 2,4E-07           |                | 1,6E-10           |
|                     | BaP                    |                     | 1,1E-03                  | 7,3E-07                | 10,3                              | 4,5E-04       | 3,3E-10        | 3,2E-09     | 3,3E-08           |                | 2,3E-10           |
|                     | Indeno(1,2,3,cd)pyrene |                     | 1,1E-04                  | 1,3E-08                | 11,3                              | 2,5E-05       | 3,3E-13        | 3,2E-12     | 3,6E-11           |                | 2,5E-14           |
|                     | Dibenzo(ah)anthracene  |                     | 1,2E-03                  | 1,3E-08                | 11,3                              | 6,9E-05       | 8,9E-13        | 8,8E-12     | 9,9E-11           |                | 7,5E-13           |
| Aliphatique C5-C6   |                        |                     |                          | 38503                  | 3,31                              |               |                |             |                   |                |                   |
| Aliphatique C7-C8   |                        |                     |                          | 7092                   | 4,09                              | 7,1E-03       | 50             | 496         | 2027              |                |                   |
| Aliphatique C5-C8   | n-Hexane               | 0,7                 |                          |                        |                                   | 7,1E-03       |                |             | 2027              | 2896           |                   |
| Aliphatique C9-C10  |                        |                     |                          | 699                    | 5,32                              | 1,9E-02       | 12             | 128         | 681               |                |                   |
| Aliphatique C11-C12 |                        |                     |                          | 73                     | 6,54                              | 2,7E-02       | 2              | 19          | 125               |                |                   |
| Aliphatique C13-C16 |                        |                     |                          | 3,95                   | 8,18                              | 4,8E-02       | 0.2            | 1.9         | 15                |                |                   |
| Aliphatique C9-C16  | Fuel JP-7              | 0,3                 |                          |                        |                                   |               |                | 1,4E+02     | 821               | 2738           |                   |

### Détail des calculs :

\*D'après fiches INERIS ou calcul Facteur = Masse Molaire/24,45

\*\*  $P_{\text{sat corrigé}} = P_{\text{sat}} * \% \text{massique max}$

\*\*\*  $C \text{ air (mg/m}^3) = C \text{ air (ppm)} * \text{facteur de conversion}$

\*\*\*\* Ratio max = C air/ VTR à seuil

\*\*\*\*\*  $\text{Produit max} = \text{ERU} * C \text{ air} * 12/24 * 16/365 * 20/70$

## Annexe 9 : Tableau de calcul des ratios et produits (composition minimale de 10 pétroles)

| Fraction            | Composants             | VTR à seuil (mg/m3) | VTR sans seuil (µg/m3)-1 | Psat à 20-25°C (en Pa) | *Facteur conversion ppm --> mg/m3 | %massique Mini | **Psat corrigé | C air (ppm) | *** C air (mg/m3) | **** Ratio Mini | ***** Produit Mini |
|---------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|-------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| Aromatique C5-C9    | Benzène                | 0,01                | 6,0E-06                  | 10032                  | 3,25                              | 0              | 0              | 0           | 0                 | 0               | 0                  |
|                     | Toluène                | 0,3                 |                          | 2922                   | 3,83                              | 2,9E-05        | 8,5E-02        | 8,4 E-01    | 3,2E+00           | 11              |                    |
|                     | EthylBenzène           | 0,26                | 2,5E-06                  | 944                    | 4,41                              | 2,2E-05        | 2,1E-02        | 2,1E-01     | 9,1E-01           | 1               | 1,42E-05           |
|                     | Xylène                 | 0,22                |                          | 663                    | 4,41                              | 2,9E-05        | 1,9E-02        | 1,9E-01     | 8,4E-01           | 4               |                    |
|                     | Isopropyl-benzène      | 0,4                 |                          | 611                    | 4,91                              | 8E-05          | 4,9E-02        | 4,8E-01     | 2,4E+00           | 6               |                    |
| Aromatique C10 -16  | Naphtalène             | 0,003               | 3,4E-05                  | 7,2                    | 5,24                              | 4,82E-04       | 3,5E-03        | 3,4E-02     | 1,8E-01           | 51              | 3,8E-05            |
| Aromatique C17-C35  | Benzo(a)Anthracene     |                     | 1,1E-04                  | 6,6E-07                | 9,34                              | 2,5E-07        | 1,7E-13        | 1,6E-12     | 1,63E-12          |                 | 1,0E-15            |
|                     | Chrysene               |                     | 1,1E-05                  | 8,2E-07                | 9,49                              | 9E-08          | 7,4E-14        | 7,3E-18     | 6,9E-12           |                 | 4,8E-16            |
|                     | Benzo(b)Fluoranthène   |                     | 1,1E-04                  | 6,7E-05                | 10,49                             | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 | 0                  |
|                     | Benzo(k)Fluoranthène   |                     | 1,1E-04                  | 6,7E-05                | 10,49                             | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 | 0                  |
|                     | BaP                    |                     | 1,1E-03                  | 7,3E-07                | 10,3                              | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 | 0                  |
|                     | Indeno(1,2,3,cd)pyrene |                     | 1,1E-04                  | 1,3E-08                | 11,3                              | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 | 0                  |
|                     | Dibenzo(ah)anthracene  |                     | 1,2E-03                  | 1,3E-08                | 11,3                              | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 | 0                  |
| Aliphatique C5-C6   |                        |                     |                          | 0,35                   | 3,31                              |                |                |             |                   |                 |                    |
| Aliphatique C7-C8   |                        |                     |                          | 0,063                  | 4,09                              | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 |                    |
| Aliphatique C5-C8   | n-Hexane               | 0,7                 |                          |                        |                                   | 0              | 0              | 0           | 0                 | 0               |                    |
| Aliphatique C9-C10  |                        |                     |                          | 638,19                 | 5,32                              | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 |                    |
| Aliphatique C11-C12 |                        |                     |                          | 63,819                 | 6,54                              | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 |                    |
| Aliphatique C13-C16 |                        |                     |                          | 4,8624                 | 8,18                              | 0              | 0              | 0           | 0                 |                 |                    |
| Aliphatique C9-C16  | Fuel JP-7              | 0,3                 |                          |                        |                                   |                |                | 0           | 0                 | 0               |                    |

### Détail des calculs :

\*D'après fiches INERIS ou calcul Facteur = Masse Molaire/24,45

\*\*  $P_{\text{satcorrigé}} = P_{\text{sat}} * \% \text{massique mini}$

\*\*\*  $C \text{ air (mg/m}^3) = C \text{ air (ppm)} * \text{facteur de conversion}$

\*\*\*\* Ratio mini = C air / VTR à seuil

\*\*\*\*\*  $\text{Produit mini} = \text{ERU} * C \text{ air} * 12/24 * 16/365 * 20/70$

**Annexe 10 : Récapitulatif des substances issues de la combustion des hydrocarbures et de leurs effets toxiques par inhalation sur l'homme**

| <b>Substances dangereuses</b> | <b>Effets sur la santé</b>  |
|-------------------------------|---|
| Particules                    | Irritation des voies respiratoires et problèmes respiratoires à long terme  |
| 1,3 butadiène                 | Irritation oculaire et des voies respiratoires<br>Agent probablement cancérigène chez l'homme   |
| Carbonyles                    | Irritation des yeux et des voies respiratoires, formaldéhyde probablement cancérigène chez l'homme.   |
| Benzène (pétroles bruts)      | Irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires, vertiges, fréquence cardiaque élevée, maux de tête, frissons, confusions, anémie, cancer.   |
| Benzo(a)pyrène (HAP)          | Irritation des yeux et de la peau, cancer.  |
| Dioxyde de carbone            | Vertiges, maux de tête, pression artérielle élevée, fréquence cardiaque élevée, perte de conscience, coma.  |
| Monoxyde de carbone           | Vertiges, confusion, maux de tête, nausée, faiblesse, perte de conscience, asphyxie, coma.  |
| Ethyl-benzène                 | Irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires, perte de conscience, asphyxie, effets sur le système nerveux.                               |
| Sulfure d'hydrogène           | Irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires, vertiges, somnolence, toux, maux de tête, effets sur le système nerveux.                    |
| Dioxyde de soufre             | Irritation des voies aériennes supérieures et atteinte des poumons.   |
| Oxydes d'azote                | Irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, larmolements, la toux et nausées, œdème dans les cas les plus graves.                              |
| Cyanure d'hydrogène           | Atteinte des voies respiratoires et du système cardio-vasculaire.   |
| HAPs                          | Irritation des yeux et de la peau, cancer, effets tératogènes possibles, effets sur le système immunitaire.   |
| Toluène (pétroles bruts)      | Irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires, confusion, vertiges, maux de tête, perte de mémoire, nausée, effets sur le rein et le foie. |
| Xylènes (pétroles bruts)      | Irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires, confusion, perte d'équilibre, effets sur le système intestinal.                             |