



Algues vertes

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Juin 2011

Édition scientifique



anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Algues vertes

Risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs

Avis de l'Anses

Rapport d'expertise collective

Juin 2011

Édition scientifique

AVIS
de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,
de l'environnement et du travail

relatif aux risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont rendus publics.

L'Agence a été saisie le 23 février 2010 par les ministères chargés de l'écologie, du travail et de la santé d'une demande d'avis relatif aux risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

Depuis plusieurs décennies, des segments du littoral français sont touchés par des « marées vertes ». Ce phénomène, initialement limité, a pris de l'ampleur. Il touche la Bretagne, mais aussi les côtes du Cotentin ou des Charentes. Ces échouages massifs d'algues vertes sur les plages, au-delà de leur emprise sur l'espace littoral pénalisant les activités touristiques, entraînent, lors de leur putréfaction, des dégagements importants de gaz, notamment de sulfure d'hydrogène (H₂S). Compte tenu des dangers connus du sulfure d'hydrogène (H₂S), la question des nuisances olfactives et troubles sanitaires se pose, notamment pour la population générale (promeneurs et riverains des plages) et les travailleurs en activité sur le littoral (pêcheurs à pied, activités de loisirs, etc.). Pour remédier à cette situation, certaines plages font l'objet de ramassages. Après le ramassage, le transport, la transformation et le traitement de ces algues sont effectués par différentes voies. L'ensemble de ces activités sont susceptibles d'entraîner l'exposition d'autres populations et des travailleurs de cette filière, aux émanations d'algues putrides.

La prolifération des algues vertes est principalement liée à des concentrations élevées de nitrates dans les eaux, apportés par les activités humaines (en particulier l'agriculture), et une configuration physique du littoral (baies). Plusieurs espèces d'algues sont potentiellement présentes dans les dépôts mais le genre *Ulva* en constitue la part principale du fait de sa capacité de prolifération à la lumière et à l'état libre dans le rideau d'eau côtier.

Pour tenter de limiter ce phénomène, un plan de lutte contre les algues vertes a été élaboré en février 2010 par l'Etat pour la période 2010-2015. L'objectif de ce plan est d'assurer une gestion des risques liés aux algues vertes et d'engager des actions pour réduire les flux de nitrates dès 2010-2011 pour aboutir, à échéance de 2015, à une réduction de ces flux de 30 à 40 % au moins dans les 8 baies « algues vertes » identifiées dans le schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) du bassin Loire-Bretagne. Le plan comprend trois volets :

- un volet préventif comprenant les actions à mettre en œuvre pour limiter les flux d'azote vers les côtes (amélioration des techniques de traitement des effluents et eaux usées générés par les activités industrielles ou agricoles ainsi que les collectivités locales, aménagement du territoire, changement des pratiques agricoles) ;
- un volet portant sur l'amélioration des connaissances et la gestion des risques ;
- un volet relatif aux actions curatives : amélioration du ramassage et développement des capacités de traitement des algues échouées.

■ QUESTIONS INSTRUITES

C'est dans le cadre de ce plan de lutte contre les algues vertes que l'Anses a été saisie afin :

1. « d'identifier le spectre complet des gaz émis par les algues et les risques associés, en fonction des concentrations, pour la santé des populations exposées ;
2. de proposer des protocoles de métrologie et de dosimétrie pour les sites concernés par des échouages massifs d'algues ;
3. d'analyser la littérature scientifique à la recherche d'éventuelles conséquences sanitaires qui pourraient être liées à une exposition chronique à de faibles concentrations de sulfure d'hydrogène (H₂S) ;
4. de formuler des recommandations spécifiques pour les travailleurs exposés lors de la collecte et du traitement des algues vertes ;
5. de formuler des recommandations nationales de prévention pour le public et les riverains exposés aux émanations d'algues vertes, en fonction des seuils de toxicité éventuels et des nuisances notamment olfactives. »

Pour répondre dans l'urgence aux attentes des gestionnaires pour la saison 2010, l'Anses a fourni en juillet 2010 des recommandations, sur la base des éléments alors disponibles, essentiellement destinées aux professionnels de la filière de ramassage des algues vertes. Leur application, en particulier le ramassage des algues quand elles sont encore fraîches, vise à éviter la plupart des situations à risques pour les populations fréquentant les plages ou résidant à proximité, ou pour les travailleurs (y compris saisonniers) pratiquant le ramassage.

La configuration du littoral amène à des difficultés d'accès à certaines portions des côtes qui rendent le ramassage difficile ou plus rare. Ces zones, où des dépôts d'algues peuvent s'accumuler et putréfier représentent des situations à risques résiduelles.

La conduite d'une évaluation des risques sanitaires est destinée à prendre en compte ces situations résiduelles et à confirmer et/ou affiner les recommandations émises en 2010, voire en identifier de nouvelles.

■ PERIMETRE ET LIMITATIONS DU CHAMP D'EXPERTISE

La saisine s'inscrit dans le cadre du plan de lutte contre les algues vertes 2010-2015. Elle concerne principalement deux espèces d'algues (*Ulva armoricana* et *Ulva rotundata*) et la région Bretagne. Néanmoins, ces situations peuvent être transposées à d'autres régions,

considérant que cette expertise et ses conclusions pourraient être applicables à tout site touché par des marées vertes d'Ulves.

Les activités industrielles de traitement et leur impact sur les populations voisines n'ont pas été étudiés par l'Anses car elles relèvent de la réglementation encadrant les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Les travaux d'expertise ne visent pas à se substituer à ceux des exploitants mais plutôt à faire des recommandations générales en termes de filières ou de surveillance autour de ces installations.

La saisine porte sur les substances gazeuses émises par les algues vertes dans l'atmosphère. Par manque de données, sont exclus du périmètre de la saisine les aérosols biologiques et les substances présentes dans les jus de fermentation, sans pour autant que les risques sanitaires inhérents à leur exposition ne puissent être écartés. Enfin, l'évaluation des effets directs sur la flore, la faune et l'environnement et les éventuels effets indirects sur la santé associés sont également en dehors du champ de la saisine.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

■ ORGANISATION GENERALE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'Agence a mandaté un groupe de travail pour instruire cette saisine et a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » le suivi des travaux conduits. De plus, le traitement de cette saisine s'est également appuyé sur les compétences de différentes unités de l'Agence.

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES, tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre le 9 décembre 2010 et le 19 mai 2011. Le rapport produit par le groupe de travail tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

La première séance du groupe de travail (GT) a été consacrée à de nombreuses auditions de parties prenantes (administrations centrales et déconcentrées, collectivité locale, riverains) destinées à définir au mieux les enjeux, les objectifs et le cadre de la saisine. Des déplacements en Bretagne ont par ailleurs permis de visiter des plages touchées par des marées vertes ainsi que des plateformes de compostage des algues vertes. Ils ont également été l'occasion de rencontrer des gestionnaires locaux et des mouvements associatifs.

■ DEMARCHE SUIVIE DES TRAVAUX D'EXPERTISE

La littérature scientifique et les résultats de campagnes de mesures disponibles ont été passés en revue afin de caractériser les émissions des algues vertes. Très peu de données ayant ainsi pu être collectées, une étude a été exécutée durant l'été 2010, dans le but de caractériser le spectre des substances émises par les algues vertes en décomposition ainsi que la cinétique des émissions. Les mesures ont été réalisées sur un tas d'algues vertes reconstitué *ex situ*. La recherche des substances émises était orientée vers les composés soufrés réduits, l'ammoniac (NH_3), le méthane (CH_4), le monoxyde carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), les aldéhydes et les composés organiques volatils (COV). Les délais réduits d'instruction de la saisine et les faibles échouages d'algues vertes en 2010 ont limité la diversité des situations d'émissions étudiées. Les résultats ne rendent donc pas compte de leur variabilité.

Les données toxicologiques liées aux substances émises ont été recherchées dans des bases de données de référence.

Pour les substances identifiées comme émises par les algues vertes et présentant une toxicité par inhalation, la méthode standard d'évaluation des risques sanitaires¹ a été mise en œuvre :

1. identification des dangers ;
2. recensement et sélection de relations dose-réponse, validés par le GT valeurs toxicologiques de référence (VTR) de l'Anses ;
3. quantification des expositions, à partir de mesures à l'émission *in situ* et *ex situ* et de mesures de surveillance en bord de plage ;
4. caractérisation des risques.

■ PRINCIPALES LIMITES ET INCERTITUDES

Les données d'émission et/ou d'exposition disponibles ne permettent vraisemblablement pas de couvrir la totalité des situations exposantes. Leur variabilité est liée entre autre à l'épaisseur du dépôt d'algues, à la nature du substrat, à la température ambiante, à la pluviométrie. Ce manque de représentativité peut éventuellement faire que d'autres situations exposantes n'ont pas été caractérisées. Toute généralisation, en particulier sur la cinétique des émissions et des risques associés, doit donc se faire avec prudence.

Compte tenu des délais restreints d'instruction, l'évaluation des risques sanitaires s'est limitée à un nombre très restreint de substances. En outre, les substances ont été considérées individuellement, sans évaluation d'éventuels effets dus à une exposition cumulée aux différentes substances émises par les algues vertes, la plupart irritantes.

Concernant les risques sanitaires pour les travailleurs chargés du ramassage, du transport et du traitement des algues vertes, les rares données d'exposition disponibles ne portent que sur les algues fraîches. Au-delà, les pratiques professionnelles restent encore mal connues et, en conséquence, les scénarios d'exposition associés mal caractérisés.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES

■ RESULTATS

- **Caractérisation du spectre des substances émises dans l'air par les algues vertes**

La littérature sur la nature et les quantités des substances émises par les algues vertes s'est révélée extrêmement pauvre. Aussi, la caractérisation du spectre s'est essentiellement basée sur les résultats d'une campagne de mesures *ex-situ* (reproduction d'un tas d'algues) menée expressément dans le cadre de la présente expertise. En complément, sur la base d'hypothèses formulées par les experts, des substances supplémentaires ont été identifiées. La liste de substances émises par les algues vertes (ou suspectées de l'être) ainsi constituée et présentée dans le tableau 1 ne peut cependant pas prétendre à l'exhaustivité.

¹ NRC (1983) National Research Council, Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks for Public Health. Risk Assessment in the Federal Government: managing the process, Nat. Acad. Press Washington

Tableau 1 : Liste des substances émises (ou suspectées de l'être) dans l'air par les algues vertes au cours de leur putréfaction

Substances observées dans des campagnes de mesures		Substances suspectées	
Nom de la substance	N° CAS	Nom de la substance	N° CAS
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	7783-06-4	Dioxyde de soufre (SO ₂) *	7446-09-5
Diméthylsulfure (DMS)	75-18-3	3-Diméthylsulfoniopropionate (DMSP)	7314-30-9
Méthylmercaptan	74-93-1	Acide acrylique	79-10-7
Diméthyldisulfure (DMDS)	624-92-0	Protoxyde d'azote (N ₂ O)	10024-97-2
Disulfure de carbone (CS ₂)	75-15-0	Acide acétique	64-19-7
Acétylmercaptan	507-09-5	Acide lactique	50-21-5
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	67-68-5	Acide sulfurique *	7664-93-9
Chlorométhylsulfone	124-63-0	Acide sulfureux *	7782-99-2
Diméthyltrisulfure (DMTS)	3658-80-8	Ethanol	64-17-5
Diméthylpentasulfure (DMPS)	7330-31-6	Acétamides	-
Dithiapentane	1618-26-4	Endotoxines	-
1,2,4-Trithiolane	289-16-7	* suspectées à l'état de traces Lors de discussions menées par le CES quant à ces travaux de caractérisation des émissions, un expert s'est interrogé de plus sur la possibilité d'émission de phosphine (PH ₃), à la toxicité bien documentée, liée à la présence de phosphate. Ces émissions potentielles pourraient faire l'objet de travaux à venir quant à leur caractérisation.	
Diméthylsulfone	67-71-0		
Ammoniac (NH ₃)	7664-41-7		
Urée	57-13-6		
Méthane (CH ₄)	74-82-8		
Acétaldéhyde	75-07-0		
Formaldéhyde	50-00-0		
Propionaldéhyde	123-38-6		

- **Cinétique des émissions**

Les informations sur la cinétique des émissions lors de la décomposition des algues vertes sont apportées par la campagne de mesures réalisée *ex situ*.

Dans les premières heures suivant l'échouage des algues vertes sur une plage :

- les émissions de composés gazeux produits par le processus de décomposition des algues sont très faibles ;
- en dehors du diméthylsulfure (DMS) émis naturellement à de faibles concentrations par les algues vertes, l'ammoniac (NH₃) semble être le seul polluant gazeux issu de la réaction de dégradation.

Dans les heures suivantes :

- les émissions de DMS deviennent importantes ; du reste, à ce stade, c'est le seul composé soufré émis significativement.

Au fil du temps, avec l'intensification du processus de dégradation des algues vertes :

- d'autres composés soufrés apparaissent (sulfure d'hydrogène (H₂S), méthylmercaptan, diméthyldisulfure (DMDS), diméthylsulfoxyde (DMSO) et disulfure de carbone) alors que les quantités émises de diméthylsulfure (DMS) diminuent ;
- les concentrations en ammoniac (NH₃) continuent à augmenter, même si elles restent beaucoup moins importantes que les émissions de diméthylsulfure (DMS) ;
- des aldéhydes commencent également à être émis.

Ces différentes phases d'émission surviennent dans des délais très variables selon de multiples paramètres (température, pluviométrie, volume déposé à chaque marée, épaisseur du dépôt, richesse en micro-organismes du site, etc.). Les premières données disponibles permettent de situer le début des émissions significatives en sulfure d'hydrogène (H₂S) entre 12 et 48 heures après échouage.

- **Toxicité des substances émises par les algues vertes en décomposition**

Pour les situations d'exposition aux émissions des algues vertes étudiées :

- Les effets liés à des expositions aiguës par inhalation les plus fréquemment rencontrés et associés aux substances émises par les algues vertes en décomposition sont des effets irritants pour les muqueuses respiratoires et les yeux. A forte concentration, ces irritations peuvent entraîner des œdèmes du poumon. Des effets neurotoxiques sont également décrits pour plusieurs substances.
- Les effets liés à des expositions chroniques à considérer sont essentiellement ceux liés à une exposition répétée à des pics de concentration. Il n'existe cependant que très peu d'études sur les effets associés à de tels types d'exposition. Il peut exister certaines séquelles liées à des atteintes spécifiques comme l'altération du nerf olfactif par le sulfure d'hydrogène (H₂S) mais dont l'importance clinique et le caractère pérenne ne sont pas démontrés chez l'homme.

- **Evaluation des risques sanitaires et éléments de mise en perspective**

Une évaluation quantitative n'a été possible que pour un nombre très restreint de substances du fait du manque de VTR et/ou de données d'exposition. Ainsi, seuls les risques sanitaires aigus du sulfure d'hydrogène (H₂S), de l'ammoniac (NH₃), du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et les risques sanitaires chroniques du sulfure d'hydrogène (H₂S) et de l'ammoniac (NH₃) ont pu être évalués quantitativement.

En termes de risques chroniques pour les riverains de plages touchées par des marées vertes, des échouages massifs couplés à un ramassage insuffisant peuvent être à l'origine d'irritations et d'effets sur l'odorat dus au sulfure d'hydrogène (H₂S). Dans les cas où les échouages d'algues vertes sont limités ou si les algues vertes sont fréquemment ramassées, les risques d'apparition de ces effets sont peu probables.

Les données d'exposition professionnelle disponibles ne permettent pas d'évaluer les risques sanitaires chroniques pour les travailleurs impliqués dans le ramassage, le transport et le traitement des algues vertes.

Enfin, l'évaluation quantitative des risques sanitaires aigus, bien que menée sur la base des données à l'émission surestimant ainsi les expositions, indique que les situations accidentelles de **perçage d'une croûte recouvrant des algues en putréfaction ou la chute dans une zone où des algues en putréfaction ont pu s'accumuler (vasière par exemple), représentent des situations problématiques, en particulier du fait d'émissions de sulfure d'hydrogène (H₂S)**. Ces situations peuvent tout aussi bien concerner les travailleurs que la population générale.

En effet, durant les premières heures suivant l'échouage, les émissions en sulfure d'hydrogène (H₂S) par les algues vertes sont peu importantes et sont donc associées à des niveaux de risque faibles. Mais, du fait de l'intensification des mécanismes de dégradation après un délai qui reste incertain et qui est estimé entre 12 et 48 heures au vu des données disponibles, les expositions en cas de perçage accidentel de croûte atteignent des niveaux rendant probable la survenue d'effets tels qu'une irritation des muqueuses oculaires et des voies respiratoires et des symptômes neurologiques. Dans

des cas accidentels extrêmes, une perte de connaissance avec arrêt cardiaque ou un coma pourrait intervenir.

- **Incertitudes principales associées aux résultats**

Il convient de rappeler que les données d'émission et/ou d'exposition sont peu nombreuses et ne permettent vraisemblablement pas de représenter les conditions d'émission aussi variables que celles de la prolifération, de l'échouage et de la dégradation des algues vertes. Ce manque de représentativité peut éventuellement faire que d'autres situations exposantes n'ont pas été caractérisées. Toute généralisation, en particulier sur la cinétique des émissions et des risques associés, doit donc se faire avec prudence.

Les conclusions de l'évaluation des risques sanitaires se basent par ailleurs sur une connaissance partielle des risques puisque l'évaluation n'a été réalisée que pour quelques substances, considérées en outre individuellement. Ainsi, une substance comme le diméthylsulfure (DMS), alors qu'elle est émise avant le sulfure d'hydrogène (H_2S), quand les algues sont encore fraîches, et en quantités plus importantes que le sulfure d'hydrogène (H_2S), n'a pas été évaluée faute d'éléments sur son potentiel toxique. Par ailleurs, d'autres composés soufrés comme les mercaptans, le diméthylsulfure (DMDS) et le disulfure de carbone (CS_2) pourtant émis en quantités importantes n'ont pu être évalués.

Concernant les risques sanitaires pour les travailleurs chargés du ramassage, du transport et du traitement des algues vertes, les rares données d'exposition disponibles ne portent que sur les algues fraîches. Au-delà, les pratiques professionnelles restent encore mal connues et les scénarios d'exposition associés de ce fait mal caractérisés.

Enfin, les effets dus à une exposition cumulée aux différentes substances émises par les algues vertes, la plupart irritantes, n'ont pas pu être appréhendés.

- **RECOMMANDATIONS POUR LA SECURITE DES TRAVAILLEURS ET DE LA POPULATION GENERALE**

Les travaux de la présente expertise permettent d'appuyer plusieurs des recommandations de l'Anses publiées en 2010, en particulier le ramassage au plus tôt des algues vertes sur les plages. Compte tenu des éléments présentés ci-dessus, les principales recommandations sont d'éviter la prolifération des algues et de limiter les expositions :

- **Eviter la prolifération des algues vertes**

Les experts rappellent la nécessité de mettre en place des actions visant à limiter la prolifération des algues vertes, telle que la réduction des apports en nitrate dans les bassins versants. Ainsi, les situations à risques dues aux amas d'algues vertes échouées s'en trouveraient *de facto* limitées.

- **Eviter l'exposition du public**

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous.

- ▶ **Ramasser dès que possible les algues vertes** échouées sur les plages, reste aujourd'hui la manière la plus sûre de réduire les émissions toxiques liées à leur dégradation et les risques associés. Il est recommandé que, lorsque la situation le permet (en termes d'accès, d'horaires des marées, etc.), **le ramassage, le**

transport et la prise en charge des algues dans les centres de traitement soient effectués aussi rapidement que possible. Il existe des incertitudes sur le délai de ramassage des algues. Les observations disponibles ne permettent pas de connaître précisément le délai à partir duquel les émissions de gaz de fermentation deviennent significatives. Les données indiquent cependant qu'un délai supérieur à 48 heures ne permet pas d'éviter des situations à risque.

- ▶ Baliser les chantiers de ramassage. La mise en place d'un chantier de ramassage nécessite une appréciation des risques particuliers au site et au moment (géographie, volume échoué, évolution du dépôt, conditions météorologiques) et d'adapter le **balisage du chantier** à ces conditions. Ce balisage doit non seulement prendre en compte les expositions des employés et l'organisation du chantier, mais aussi les risques pour la population résidente et occasionnelle voisine. Au-delà du balisage de la zone, les chantiers peuvent faire l'objet d'un signalement temporaire durant l'intervention, afin de réduire la fréquentation de la plage pendant leur activité. Le balisage concerne également les éventuelles zones de stockage intermédiaire pour ressuyage avant transport par exemple.
 - ▶ Informer les usagers/promeneurs et les riverains des dangers que présentent les **zones à risque résiduel** (enrochements, vasières) au moyen d'une signalétique permanente placée sur les accès, en complément d'actions de communication ponctuelles ou saisonnières. Cette signalétique doit également comprendre des éléments sur la conduite à tenir en cas d'accident. Les secouristes des plages doivent également être formés à ce risque particulier.
 - ▶ Privilégier les procédés de ramassage et de traitement qui limitent la production et la diffusion des gaz, comme par exemple le compostage en casier clos.
 - ▶ Il serait utile de renforcer la **surveillance environnementale** par des vérifications ponctuelles, notamment en période estivale, de la concentration atmosphérique des substances émises par les algues vertes, comme le sulfure d'hydrogène (H₂S), autour des sites de traitement accueillant des algues vertes.
- **limiter l'exposition des travailleurs**

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous.

- ▶ **Le port de détecteurs individuels portatifs.** Ces détecteurs à cellule électrochimique constituent une technologie qui nécessite des vérifications régulières, dans les conditions des chantiers et après chaque déclenchement d'alerte quelles que soient les prescriptions du fabricant. Les conditions de stockage doivent être impérativement respectées. Par ailleurs, il est recommandé aux fabricants de détecteurs portatifs de sulfure d'hydrogène (H₂S) d'indiquer, dans la notice des appareils, les concentrations de sulfure d'hydrogène (H₂S) auxquelles ils doivent être vérifiés (en fonction des gammes de concentration) ainsi que des éléments relatifs à de possibles interférences avec d'autres produits.
- ▶ **Le ramassage des algues vertes par des moyens mécaniques.** Cette pratique serait à privilégier autant que possible. Les cabines de conduite des équipements mécaniques doivent suffisamment isoler le conducteur des polluants atmosphériques extérieurs.
- ▶ Lorsque les émissions sont telles qu'un **équipement de protection individuelle respiratoire** est requis, la pièce filtrante permettant de protéger le plus largement des substances émises par les algues fraîches et en décomposition, est de type ABEKP, de classe 1 pour les gaz et de classe 3 pour les particules (soit A1B1E1K1P3). L'entretien et la vérification de ces dispositifs sont primordiaux.

- ▶ **L'information et la formation.** Les règles d'hygiène et de sécurité du travail incluent des dispositions générales sur la formation des agents dont notamment celles liées à l'usage des équipements de protection individuelle. Dans le cas des algues, la variabilité des conditions de dégradation des algues et la multiplicité des risques associés, qui varient au cours du temps, nécessitent de dispenser régulièrement une information et une formation spécifique sur l'appréciation des risques, l'intérêt et les particularités de l'usage des détecteurs, les risques liés à la manipulation des algues vertes en décomposition. Tous les professionnels impliqués dans ce processus sont concernés, quel que soit leur statut, y compris les personnels saisonniers. Cette formation devrait également inclure les procédures d'urgence pour faire face à une intoxication aiguë.
- ▶ **La traçabilité des travaux exposants.** Cette traçabilité pourrait être assurée dans le dossier médical des travailleurs concernés, quel que soit leur statut.

■ PROPOSITIONS D'ETUDES COMPLEMENTAIRES ET D'AXES DE RECHERCHE

Enfin, dans le cadre des présents travaux, les experts se sont heurtés à plusieurs limites et incertitudes. Celles-ci incitent à encourager l'acquisition de connaissances et la réalisation d'études complémentaires.

- **Caractérisation des émissions et des expositions**

Des campagnes de mesures pourraient être poursuivies dans le but d'améliorer la connaissance du spectre des substances émises (chimiques, endotoxines, mycotoxines...) par les algues vertes. Des études, en vue d'identifier et de caractériser les aérosols biologiques potentiellement apportés lors des échouages d'algues vertes, mériteraient également d'être initiées. De telles campagnes devraient également permettre de préciser l'influence du vent et du relief sur les niveaux de concentration ambiants ainsi que l'influence de l'ensoleillement sur les émissions gazeuses et leur cinétique. Cela permettrait en particulier de déterminer le délai maximum entre échouage et ramassage pour éviter les émissions à l'origine des situations à risque.

Etant donnée l'incertitude sur les expositions due à une extrapolation des concentrations à l'émission à des concentrations d'exposition, toute campagne de mesures visant à mieux quantifier les expositions serait utile.

L'exposition des travailleurs de la filière de ramassage des algues vertes est encore très mal connue. Il semble nécessaire de poursuivre les études, notamment celles visant à évaluer l'efficacité des dispositifs de filtration des cabines des engins de manutention des algues mais également de mieux documenter les niveaux d'exposition chronique des travailleurs.

L'opportunité d'effectuer un suivi de l'exposition des travailleurs exposés, individuel et collectif, par exemple via une étude de cohorte, est à étudier.

- **Toxicité des substances**

Les données toxicologiques pour certaines substances, pourtant émises en quantités importantes, sont tellement peu nombreuses que l'élaboration de valeurs toxicologiques de référence (VTR) ne semble pas envisageable, comme c'est le cas pour le diméthylsulfure (DMS) et l'acétylmercaptopan. Pour ces substances, les experts encouragent l'acquisition de données toxicologiques, préalable à la construction de VTR. Pour les substances dont la caractérisation toxicologique est plus avancée, des VTR devraient être élaborées (diméthyldisulfure (DMDS), méthylmercaptopan).

Concernant les endotoxines, la potentialisation des effets irritants des jus de fermentation par les endotoxines devrait faire l'objet d'études afin de lever les incertitudes qui apparaissent à la lecture des publications scientifiques actuelles.

- **Evaluation des risques biologiques et environnementaux**

Le risque microbiologique lié à la biodégradation et les autres voies d'exposition pourraient faire l'objet d'une évaluation en propre afin de compléter l'évaluation des risques pour les populations. Toutefois la prévention de la dégradation devrait limiter également les autres types d'exposition non envisagés dans ces travaux.

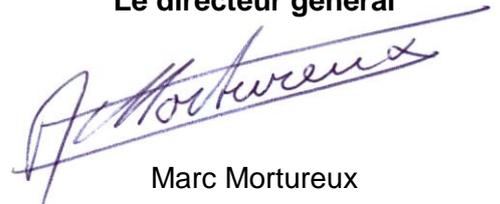
Les risques pour l'environnement liés à la dégradation des algues vertes dans les milieux mériteraient d'être également étudiés.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations du CES.

Ces conclusions et recommandations, issues des travaux d'expertise, viennent en complément des dispositions prévues par la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Il est rappelé que les sites traitant les algues vertes sont, en règle générale, des ICPE relevant du régime de la déclaration ou de l'autorisation, selon les quantités d'algues vertes traitées. Dans le cas du régime de l'autorisation, les exploitants de telles installations sont chargés de réaliser une étude d'impact sur l'environnement et la santé des populations avoisinantes. Il convient que chaque installation dispose d'une telle évaluation, conformément à la réglementation en vigueur.

Le directeur général



Marc Mortureux

MOTS-CLES

Algue verte, sulfure d'hydrogène, composé du soufre, gaz, aérosol, air, évaluation risque, décomposition, putréfaction, fermentation.



Algues vertes

Risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs

**Saisine « Algues vertes »
2010-SA-0175**

RAPPORT d'expertise collective

Comité d'experts spécialisé « Évaluation des risques liés aux milieux aériens »

Groupe de travail « Algues vertes »

Mai 2011

Mots clés

Algue verte, sulfure d'hydrogène, composé du soufre, gaz, aérosol, air, évaluation risque, décomposition, putréfaction, fermentation.

Présentation des intervenants

GROUPE DE TRAVAIL

Président

M. Ghislain MANET – Attaché (Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : épidémiologie.

Vice-Président

M. Daniel PICART – Retraité (Enseignant chercheur à l'Université de Bretagne occidentale) – Spécialités : chimie, toxicologie.

Membres

Mme Céline BOUDET-DEVIDAL – Docteur en sciences (Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques) – Spécialités : évaluation des risques sanitaires, pollution atmosphérique, agents polluants, toxicologie.

M. Philippe FERRARI – Chargé d'études (INRS : Institut national de recherche et de sécurité) – Spécialités : métrologie.

Mme Isabelle LOPEZ – Praticien hospitalier (CHU : Centre hospitalier universitaire de Rennes) – Spécialités : toxicologie, médecine du travail.

Mme Sylvie OLLITRAULT – Chargée de recherche (CNRS : Centre national de la recherche scientifique) – Spécialités : sociologie.

M. Loïc PAILLAT – Ingénieur, responsable technique (LCPP : Laboratoire central de la préfecture de police) – Spécialités : pollution de l'air intérieur, de l'air ambiant et de l'air des lieux de travail, métrologie des polluants.

M. Alain SOYEZ – Ingénieur conseil (Carsat : Caisse d'assurance retraite et de la santé au travail Nord-Picardie) – Spécialités : métrologie, évaluation des risques professionnels.

Mme Isabelle ZDANEVITCH – Ingénieur de recherches (Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques) – Spécialités : physico-chimie, métrologie, gestion des déchets.

COMITE D'EXPERTS SPECIALISE « EVALUATION DES RISQUES LIES AUX MILIEUX AERIENS »

Président

M. Christophe PARIS – Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de Lorraine – CHU : Centre hospitalier universitaire de Nancy – Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale). Spécialités : épidémiologie des risques professionnels, pathologies professionnelles.

Vice-présidente

Mme Séverine KIRCHNER – Responsable du pôle Expologie des environnements intérieurs (CSTB : Centre scientifique et technique du bâtiment), coordinatrice de l'OQAI (Observatoire de la qualité de l'air intérieur) – Spécialités : chimie et pollution de l'atmosphère, air intérieur, expologie.

Membres

Mme Armelle BAEZA – Maître de conférence, Habilitation à diriger des recherches Toxicologie (Université Paris Diderot) – Spécialités : toxicologie.

M. Olivier BLANCHARD – Enseignant chercheur (EHESP : Ecole des hautes études en santé publique) – Spécialités : évaluation des risques sanitaires, pollution atmosphérique, qualité de l'air intérieur.

Mme Céline BOUDET-DEVIDAL – Docteur en sciences (Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques) – Spécialités : évaluation des risques sanitaires, pollution atmosphérique, agents polluants, toxicologie.

M. Patrick BROCHARD – Professeur des universités, praticien hospitalier (Université Bordeaux II – CHU : Centre hospitalier universitaire de Bordeaux) – Spécialités : médecine du travail, évaluation des risques sanitaires, agents polluants.

Mme Christine BUGAJNY – Responsable du groupe Air (CETE : Centre d'études techniques de l'équipement de Nord-Picardie) – Spécialités : pollution atmosphérique et transports, métrologie, évaluation des risques sanitaires.

M. Denis CHARPIN – Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de la Méditerranée) – Spécialités : médecine, agents polluants et allergènes, épidémiologie des risques liés à l'environnement.

M. Christophe DECLERCQ – Coordonnateur du Psas (Programme de surveillance air et santé) (InVS : Institut de veille sanitaire) – Spécialités : médecine (santé publique et travail), épidémiologie, statistique, évaluation des risques.

M. Guillaume GARÇON – Maître de conférences, Habilitation à diriger des recherches (Université du Littoral-Côte d'Opale) – Spécialité : toxicologie.

M. Michel GIROUX – Docteur en pharmacie (Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : toxicologie, épidémiologie, santé publique, environnement et travail.

M. Philippe GLORENNEC – Enseignant chercheur (EHESP : Ecole des hautes études en santé publique – Irset : Institut de recherche sur la santé, l'environnement et le travail – Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : expologie, évaluation des risques sanitaires.

M. Horacio HERRERA – Chef de département (Institut universitaire romand de santé au travail) – Spécialités : santé travail (hygiéniste), surveillance des ambiances de travail (métrologie, chimie analytique).

M. Eddy LANGLOIS – Ingénieur, responsable de laboratoire (INRS : Institut national de recherche et de sécurité) – Spécialités : métrologie des polluants, air des lieux de travail (santé travail), surveillance et méthode d'analyse.

M. Loïc PAILLAT – Ingénieur, responsable technique (LCPP : Laboratoire central de la préfecture de police) – Spécialités : pollution de l'air intérieur, de l'air ambiant et de l'air des lieux de travail, métrologie des polluants.

M. Christian SEIGNEUR – Directeur du Cerea (Centre d'enseignement et de recherche en environnement atmosphérique) (Ecole nationale des ponts et chaussées) – Spécialités : modélisation environnementale, chimie atmosphérique, évaluation et caractérisation des expositions.

M. Fabien SQUINAZI – Médecin biologiste, directeur (LHVP : Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris) – Spécialités : air intérieur, microbiologie, pathologies professionnelles induites par la qualité de l'air.

Les conclusions et recommandations émises par le groupe de travail ont été adoptées par le CES le 19 mai 2011.

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Isabelle DAGUET – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des risques liés à l'air

Mme Valérie PERNELET-JOLY – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des risques liés à l'air

M. Ohri YAMADA – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des risques liés à l'air

Contribution scientifique

Mme Isabelle DAGUET – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des risques liés à l'air

Mme Valérie PERNELET-JOLY – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des risques liés à l'air

Mme Cécilia SOLAL – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des dangers et des risques des substances

M. Ohri YAMADA – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des risques liés à l'air

Secrétariat administratif

Mme Sophia SADDOKI – Direction de l'évaluation des risques

Mme Véronique QUESNEL – Direction de l'évaluation des risques

AUDITION DE PERSONNALITES EXTERIEURES

Une audition est une entrevue entre une personne invitée et les experts du groupe de travail. La personne auditionnée apporte des éléments utiles aux experts sans participer aux délibérations du groupe de travail.

Direction générale de la santé (DGS) du ministère chargé de la santé

Mme Anne PILLEBOUT – Chargée des eaux de loisirs

Mme Marie FIORI – Chargée du dossier qualité de l'air extérieur

Direction générale de la prévention des risques (DGPR) du ministère chargé de l'écologie

M. Charles THIEBAUT – Chargé de mission sur le traitement biologique des déchets

Direction générale du travail (DGT) du ministère chargé du travail

Mme Patricia LE FRIOUS – Chargée de mission sur les équipements de protection individuelle

Préfecture de Bretagne

Mme Claire ESPALIEU – Adjointe de la chargée de la Mission interdépartementale et régionale de l'eau au Secrétaire général pour les affaires régionales de Bretagne

Agence régional de santé (ARS) Bretagne

Mme Cécile ROBERT – Ingénieur d'études sanitaires, Délégation territoriale des Côtes d'Armor

Direction régionale des entreprises, de la concurrence, de la consommation, du travail et de l'emploi Bretagne

M. Jean-Bernard LE GAILLARD – Inspecteur du travail, Unité territoriale des Côtes-d'Armor
Mme Laurence MARESCAUX – Médecin inspecteur régional

Caisse d'assurance retraite et de la santé au travail (Carsat) Bretagne

M. Gérard PETEGNIEF – Ingénieur conseil, Département des risques professionnels

Association Halte aux marées vertes

M. Alain GUILLAUME – Vice-président
M. Henri LE LOSTEC – Membre

Municipalité d'Hillion – Saint-Brieuc agglomération

Mme Yvette DORE – Maire d'Hillion

Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris)

Mme Anne-Sophie CLINCKE – Responsable d'affaires

Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer)

M. Alain MENESGUEN – Chercheur en modélisation des écosystèmes côtiers (spécialité : eutrophisation), Département Océanographie et dynamique des écosystèmes

Centre d'étude et de valorisation des algues (Ceva)

M. Jean-François SASSI – Responsable du Pôle algue produit

CONTRIBUTIONS EXTERIEURES AU GROUPE

Evaluation des émissions gazeuses des algues vertes en décomposition (Ineris, 2011).

Sélection de VTR pour le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac, le sulfure de diméthyle et le méthylmercaptan (CES « Evaluation des risques liés aux substances chimiques » de l'Anses, 2011).

Éléments de protocole en vue d'une surveillance des professionnels exposés aux gaz de décomposition des Algues vertes en Bretagne (Direccte Bretagne, ORS Bretagne, en cours).

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Expertise collective : synthèse et conclusions	12
Abréviations	22
Sigles des substances chimiques	24
Liste des tableaux.....	26
Liste des figures	27
1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine.....	28
1.1 Contexte.....	28
1.2 Objet de la saisine.....	29
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	29
1.4 Périmètre des travaux d'expertise	30
1.5 Démarche des travaux d'expertise suivie.....	31
2 Chimie des algues vertes et de leur putréfaction	32
2.1 Les algues à l'origine des marées vertes	32
2.2 La putréfaction des algues vertes.....	34
2.2.1 Considérations générales sur la biodégradation	34
2.2.2 La spécificité de la biodégradation des algues vertes	36
2.3 Les réactions chimiques impliquant le soufre	37
3 Présentation et exploitation de résultats de mesures de substances chimiques dans l'air.....	41
3.1 Analyse des campagnes de mesures disponibles.....	41
3.1.1 Mesures d'émissions au niveau de tas d'algues	41
3.1.1.1 Mesures réalisées <i>in situ</i> en 2009	41
3.1.1.1.1 Description des mesures.....	41
3.1.1.1.2 Résultats des mesures.....	42
3.1.1.2 Mesures réalisées <i>ex situ</i> en 2010	43
3.1.1.2.1 Description des mesures.....	43
3.1.1.2.2 Résultats des mesures.....	44
3.1.2 Mesures d'émissions au niveau du compostage des algues	47
3.1.3 Mesures dans l'air ambiant en bordure de plages.....	49
3.1.3.1 Description des campagnes de mesures	49
3.1.3.2 Résultats des mesures.....	50
3.1.4 Mesures de concentration d'exposition pendant les activités de ramassage et de traitement d'algues.....	52
3.1.4.1 Campagnes de mesures réalisées sur plage en 2006	52
3.1.4.1.1 Description des campagnes	52
3.1.4.1.2 Résultats	53
3.1.4.2 Campagne de mesures réalisées sur plateformes de compostage en 2009	53
3.1.4.2.1 Plateforme de traitement des algues et déchets verts par compostage de Launay-Lantic.....	53
3.1.4.2.2 Plateforme de compostage de la ville de Indeloup.....	54
3.1.4.3 Campagnes de mesures réalisées par la Carsat Bretagne en 2010	54
3.1.4.3.1 Description des campagnes	54
3.1.4.3.2 Résultats	55

3.1.5	Cinétique des émissions de polluants gazeux produits par les algues vertes en décomposition	56
3.1.5.1	Cinétique des émissions de polluants gazeux produits par les algues vertes en décomposition	56
3.1.5.2	Etude de la cinétique de dégradation des algues vertes en milieu confiné	59
3.1.5.2.1	<i>Essai de dégradation dans de l'eau de mer</i>	59
3.1.5.2.2	<i>Essai de dégradation des algues dans l'eau douce</i>	61
3.1.5.3	Conclusions des essais	62
3.2	Synthèse relative aux substances émises par les algues vertes	63
3.3	Analyse des protocoles disponibles pour la mesure des substances émises par les algues vertes	67
4	Toxicité des substances émises par les algues vertes	71
4.1	Objectif	71
4.2	Méthode d'identification des effets toxiques et informations collectées	71
4.3	Synthèse sur la toxicité des substances	73
4.4	Effets des odeurs	75
4.4.1	Définition	75
4.4.2	Effets sur la santé	75
4.5	Questions non résolues sur les effets toxiques	76
5	Evaluation de risques sanitaires et éléments de mise en perspective	78
5.1	Introduction	78
5.2	Sélection des substances	79
5.2.1	Identification des substances d'intérêt pour l'évaluation de risques sanitaires	79
5.2.2	Substances pour lesquelles une évaluation de risque peut être conduite	80
5.2.3	Hiérarchisation des substances	81
5.3	Schéma conceptuel d'exposition	82
5.3.1.1	Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées	84
5.3.1.2	Scénario 2 : Exposition subchronique et chronique pour la population générale	84
5.3.1.3	Scénario 3 : Exposition chronique pour les travailleurs de la filière de traitement des algues vertes	85
5.4	Cas du sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	85
5.4.1	Evaluation des risques sanitaires liés au H ₂ S (situations d'exposition aiguë et chronique)	85
5.4.1.1	Identification des dangers	85
5.4.1.2	Evaluation des relations dose-réponse	86
5.4.1.2.1	<i>VTR aiguës</i>	87
5.4.1.2.2	<i>VTR subchroniques</i>	88
5.4.1.2.3	<i>VTR chroniques</i>	88
5.4.1.3	Quantification des expositions	89
5.4.1.4	Caractérisation des risques	91
5.4.2	Eléments de mise en perspective	93
5.4.2.1	Mise en perspective des niveaux d'exposition avec les VLEP	93
5.4.2.2	Mise en perspective des niveaux d'exposition aigus avec des seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle (VSTAF et AEGL)	96
5.4.2.2.1	<i>Comparaison aux VSTAF (H₂S)</i>	96
5.4.2.2.2	<i>Comparaison aux AEGL (H₂S)</i>	96
5.5	Cas de l'ammoniac (NH ₃)	97
5.5.1	Evaluation des risques sanitaires liés au NH ₃ (situations d'exposition aiguë)	97
5.5.1.1	Identification des dangers	97
5.5.1.2	Evaluation des relations dose-réponse	98
5.5.1.3	Quantification des expositions	98
5.5.1.4	Caractérisation des risques	100
5.5.2	Eléments de mise en perspective	101

5.5.2.1	Mise en perspective des niveaux d'exposition avec les VLEP	101
5.5.2.2	Mise en perspective des niveaux d'exposition aigus avec des seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle (VSTAF et AEGL).....	102
5.5.2.2.1	<i>Comparaison aux VSTAF (NH₃)</i>	102
5.5.2.2.2	<i>Comparaison aux AEGL (NH₃)</i>	103
5.6	Cas du formaldéhyde.....	104
5.6.1	Evaluation de risque	104
5.6.1.1	Identification des dangers	104
5.6.1.2	Evaluation des relations dose-réponse	104
5.6.1.3	Quantification des expositions.....	105
5.6.1.4	Caractérisation des risques.....	105
5.6.2	Eléments de mise en perspective.....	106
5.6.2.1	Mise en perspective des niveaux d'exposition avec les VLEP	106
5.7	Identification de sources d'incertitudes	107
5.7.1	Incertitudes d'ordre général	107
5.7.2	Incertitudes spécifiques à l'exercice d'évaluation de risque conduit	107
5.8	Cas des substances n'ayant pu faire l'objet d'une évaluation quantitative des risques sanitaires.....	109
5.8.1	Objectif et méthode.....	109
5.8.1.1	« Indicateurs d'effet » utilisés	110
5.8.1.2	« Marqueurs d'exposition » utilisés.....	111
5.8.2	Résultats	111
5.8.2.1	Bilan des scores obtenus en utilisant le PAC-2 (index 2)	112
5.8.2.2	Bilan des scores obtenus en utilisant le PAC-1 (index 1)	113
5.8.2.3	Substances dont l'index n'est pas calculable.....	113
5.8.3	Limites de la démarche.....	113
5.8.4	Priorisation des substances en matière de besoin en acquisition de données complémentaires	114
5.9	Conclusions.....	114
6	Recommandations pour la sécurité des travailleurs et de la population générale.....	116
6.1	Eviter la prolifération des algues vertes	116
6.2	Eviter l'exposition du public.....	116
6.2.1	Le ramassage au plus tôt des algues vertes	116
6.2.2	Le balisage du chantier.....	117
6.2.3	Signaler les zones à risques résiduels	117
6.2.4	Limiter la production et la diffusion des gaz.....	117
6.2.5	Renforcer la surveillance environnementale.....	118
6.3	Limiter l'exposition des travailleurs.....	118
6.3.1	Le port de détecteurs individuels portatifs	118
6.3.2	Le ramassage des algues vertes par des moyens mécaniques.....	118
6.3.3	Equipement de protection individuelle respiratoire	118
6.3.4	Formation et information	118
6.3.5	La traçabilité des travaux exposants	119
7	Conclusions et recommandations du groupe de travail.....	120
7.1	Identification du spectre des gaz émis par les algues vertes et risques associés.....	120
7.1.1	Spectre des gaz émis par les algues vertes	120
7.1.2	Risques sanitaires liés aux substances émises	121

7.2	Recommandations de protocoles de métrologie	122
7.3	Recommandations pour la sécurité des travailleurs et de la population générale	123
7.3.1	Eviter la prolifération des algues vertes	123
7.3.2	Eviter l'exposition du public.....	123
7.3.3	Limiter l'exposition des travailleurs	124
7.4	Propositions d'études complémentaires et d'axes de recherche	124
7.4.1	Données à acquérir ou études permettant de compléter l'évaluation quantitative des risques	125
7.4.2	Pistes de travaux de recherche	126
8	Bibliographie	128
8.1	Publications.....	128
8.2	Sites internet	131
8.3	Normes.....	132
ANNEXES	133
Annexe 1	: Lettre de saisine.....	134
Annexe 2	: Synthèse des déclarations publiques d'intérêts (DPI) des experts par rapport au champ de la saisine	136
Annexe 3	: Comptes rendus des auditions du 26 novembre 2010	150
Annexe 4	: Avis de l'Anses relatif aux recommandations de prévention des risques liés aux algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs du 15 juillet 2010.....	161
Annexe 5	: Fiches toxicologiques.....	176
	Sulfure d'hydrogène (H ₂ S).....	178
	Diméthylsulfure (DMS).....	183
	Méthylmercaptan	186
	Diméthyldisulfure (DMDS).....	189
	Ammoniac (NH ₃).....	192
	Acétaldehyde	197
	Formaldéhyde	201
	Sulfure de carbone	205
	Acétylmercaptan	209
	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	212
	Diméthyltrisulfide.....	215
	Diméthylpentasulfide.....	217
	Dithiapentane	219
	1,2,4-Trithiolane	222
	Diméthylsulfone.....	224
	Dioxyde de soufre.....	227
	Acide acrylique	231
	Protoxyde d'azote	235
	Acide acétique	238

Acide lactique241
Endotoxines244

Expertise collective : synthèse et conclusions relatives aux risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs

Ce document synthétise les travaux du comité d'experts spécialisé et du groupe de travail.

Présentation des questions posées

L'Anses a été saisie le 23 février 2010 par les ministères chargés de l'écologie, du travail et de la santé afin :

1. d'identifier le spectre complet des gaz émis par les algues et les risques associés, en fonction des concentrations, pour la santé des populations exposées ;
2. de proposer des protocoles de métrologie et de dosimétrie pour les sites concernés par des échouages massifs d'algues ;
3. d'analyser la littérature scientifique à la recherche d'éventuelles conséquences sanitaires qui pourraient être liées à une exposition chronique à de faibles concentrations de sulfure d'hydrogène (H₂S) ;
4. de formuler des recommandations spécifiques pour les travailleurs exposés lors de la collecte et du traitement des algues vertes ;
5. de formuler des recommandations nationales de prévention pour le public et les riverains exposés aux émanations d'algues vertes, en fonction des seuils de toxicité éventuels et des nuisances notamment olfactives.

Afin de répondre dans l'urgence aux attentes des gestionnaires pour la saison 2010, l'Anses a fourni en juillet 2010 des recommandations, sur la base des éléments alors disponibles, essentiellement destinées aux professionnels de la filière de ramassage des algues vertes. Leur application, en particulier le ramassage des algues quand elles sont encore fraîches, vise à éviter la plupart des situations à risques pour les populations fréquentant les plages, résidant à proximité ou pour les travailleurs (y compris saisonniers) pratiquant le ramassage.

Malgré la mise en œuvre de ces recommandations, certaines situations à risque résiduelles peuvent persister, comme par exemple les endroits du littoral où le ramassage est difficile ou plus rare, et où des dépôts d'algues peuvent s'accumuler et se putréfier. La conduite d'une évaluation des risques sanitaires dans le cadre de la présente expertise est destinée à prendre en compte ces situations résiduelles et à confirmer et/ou affiner les recommandations émises en 2010, voire en identifier de nouvelles.

Contexte

Chaque été depuis plus de 30 ans, les côtes françaises sont touchées par des « marées vertes ». Ce phénomène, initialement limité, a pris de l'ampleur et s'il touche les côtes du Cotentin ou encore des Charentes, la Bretagne est la région la plus touchée. Ces échouages massifs d'algues vertes sur les plages, au-delà de leur emprise sur l'espace littoral pénalisant les activités touristiques, entraînent des dégagements importants de gaz lors de leur putréfaction, notamment de sulfure d'hydrogène (H₂S), qui peuvent être à l'origine de nuisances olfactives et de troubles sanitaires pour les promeneurs et les riverains des plages. Pour remédier à cette situation, certaines plages font l'objet de ramassages exposant alors des travailleurs à ces gaz. La transformation et le traitement de ces algues se fait dans les terres par différentes voies entraînant l'exposition de nouvelles populations. Le regroupement de cette transformation sur quelques installations peut entraîner la présence de masses fermentantes extrêmement importantes

certaines années. Il faut noter la forte variation saisonnière de la production des algues avec une forte variation d'une semaine à l'autre en fonction de la luminosité, de la température, des marées et des tempêtes. Les causes principales de ces marées vertes sont un excès de nitrates apportés par les activités humaines (en particulier l'agriculture) et une configuration physique des baies favorisant la prolifération de ces algues particulières et leur dépôt sur les plages. Plusieurs espèces d'algues sont potentiellement présentes dans les dépôts mais le genre *Ulva* en constitue la part principale du fait de sa facilité de prolifération à la lumière et à l'état libre dans le rideau d'eau côtier.

Pour tenter d'endiguer ce phénomène, le gouvernement a élaboré un plan quinquennal de lutte contre les algues vertes en février 2010. L'objectif de ce plan est d'assurer une gestion des risques liés aux algues vertes et d'engager des actions pour réduire les flux de nitrates dès 2010-2011 pour aboutir, à échéance de 2015, à une réduction des flux de nitrates de 30 à 40 % au moins dans les 8 baies « algues vertes » identifiées dans le schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) du bassin Loire-Bretagne. Le plan comprend trois volets menés en parallèle :

- un volet préventif comprenant les actions à mettre en œuvre pour limiter les flux d'azote vers les côtes (amélioration des techniques de traitement des effluents et eaux usées générées par les activités industrielles ou agricoles ainsi que les collectivités locales, aménagement du territoire, changement des pratiques agricoles) ;
- un volet portant sur l'amélioration des connaissances et la gestion des risques ;
- un volet relatif aux actions curatives : amélioration du ramassage et développement des capacités de traitement des algues échouées.

Organisation de l'expertise

L'Agence a mandaté un groupe de travail pour instruire cette saisine et a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » le suivi des travaux conduits. De plus, le traitement de cette saisine s'est également appuyé sur les compétences de différentes unités de l'Agence.

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES, tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit par le groupe de travail tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise ».

Périmètre de l'expertise

La saisine s'inscrit dans le cadre du plan de lutte contre les algues vertes. Cela concerne donc principalement deux espèces d'algues (*Ulva armoricana* et *Ulva rotundata*) et essentiellement la région Bretagne mais ces travaux d'expertise ont vocation à être extrapolables aux autres régions touchées par des marées vertes d'Ulves.

Les zones concernées par la putréfaction des algues vertes sont en premier lieu les zones littorales sur lesquelles elles s'échouent, exposant ainsi la population générale (riverains, promeneurs), les travailleurs exerçant leur activité sur le littoral (pêcheurs à pied, activités de loisir ...) et la population professionnelle chargée de leur ramassage, aux produits de dégradation. Puis, les phases de transport (y compris le chargement et le dépotage) et de stockage représentent des situations d'exposition pour les travailleurs concernés. Enfin, la phase de traitement au sein de sites industriels spécialisés (principalement de compostage) expose aussi bien les travailleurs que les riverains de ces installations. Sur ce dernier point, il convient de rappeler qu'il revient à l'exploitant d'une plateforme de compostage, notamment sous le régime de l'autorisation, d'évaluer les risques sanitaires pour les populations riveraines dans son dossier de demande d'autorisation d'exploiter (DDAE) qui comporte en particulier un volet santé dans l'étude d'impact. Les travaux de

la présente expertise ne visent pas à se substituer à ceux des exploitants mais plutôt à faire des recommandations générales en termes de filières ou de surveillance autour de ces installations.

La saisine porte sur les substances gazeuses émises par les algues vertes dans l'atmosphère. Par manque de données, sont exclus du périmètre de la saisine les aérosols biologiques et les substances présentes dans les jus de fermentation, sans pour autant que les risques sanitaires inhérents à leur exposition ne puissent être écartés. Par ailleurs, les risques par ingestion de produits de la mer et ceux liés aux baignades ont fait l'objet d'une saisine distincte et d'une instruction parallèle avec un rapport spécifique. Ils sont hors du champ des présents travaux d'expertise.

Enfin, l'évaluation des effets directs sur la flore, la faune et l'environnement et les éventuels effets indirects sur la santé associés sont également en dehors du champ de la saisine.

Description de la méthode

La démarche adoptée permet de répondre successivement aux questions posées.

Question	Méthode
<p>Quelles sont les substances émises (ou potentiellement émises) par les algues vertes ?</p>	<p>Caractérisation du spectre des substances émises à partir :</p> <ul style="list-style-type: none"> - des données de la littérature scientifique - de résultats de campagnes de mesures disponibles - d'hypothèses formulées par les experts au vu de la chimie des algues et du processus de dégradation en jeu
<p>Parmi ces substances, quelles sont celles qui sont toxiques par inhalation et donc d'intérêt dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires ?</p>	<p>Bibliographie : recherche systématique des informations toxicologiques et/ou épidémiologiques dans les bases de données de référence</p>
<p>Parmi celles-ci, quelles sont celles pour lesquelles une évaluation des risques sanitaires peut être conduite sur la base des données disponibles ?</p> <p><i>NB : Compte tenu du temps restreint pour l'instruction de la saisine, la construction de valeurs toxicologiques de référence (VTR) à partir de données toxicologiques existantes n'a pas été entreprise dans le cadre de ces travaux</i></p>	<p>Identification des substances disposant à la fois de valeurs toxicologiques de référence (VTR) et de données d'exposition</p>
<p>Quelles sont les situations particulièrement exposantes aux substances émises par les algues vertes ?</p>	<p>Identification des scénarios d'exposition à investiguer plus particulièrement</p>

Question	Méthode
Quels sont les risques sanitaires associés aux substances émises pour les situations d'exposition identifiées ?	Déroulé de la démarche d'évaluation des risques sanitaires : - identification fine des dangers - recensement et sélection de relations dose-réponse - quantification des expositions - caractérisation des risques
Ces situations peuvent-elles être appréciées par ailleurs au regard de valeurs réglementaires ?	Mise en perspective des données d'exposition avec des valeurs réglementaires (valeurs limites d'exposition professionnelle de la réglementation santé-travail et valeurs seuils de toxicité aiguë notamment françaises)
Comment améliorer l'évaluation ?	→ Recensement des incertitudes relevées à chaque étape
Sur la base des éléments précédents, que peut-on recommander ?	1) Elaboration de recommandations de prévention pour les travailleurs et la population générale. 2) Identification de travaux complémentaires à mener pour améliorer les connaissances (études complémentaires et/ou travaux de recherche)

Résultats et conclusions de l'expertise collective

Le comité d'experts spécialisé « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » a adopté les travaux d'expertise collective ainsi que les conclusions et recommandations qui en sont issues lors de sa séance du 19 mai 2011 et a fait part de cette adoption à la direction générale de l'Anses. Il attire l'attention sur les points suivants :

- **Caractérisation du spectre des substances émises dans l'air par les algues vertes**

La littérature sur la nature et les quantités des substances émises par les algues vertes s'est révélée extrêmement pauvre. Aussi, la caractérisation du spectre s'est essentiellement basée sur les résultats d'une campagne de mesures *ex-situ* (reproduction d'un tas d'algues) menée expressément dans le cadre de la présente expertise. En complément, sur la base d'hypothèses formulées par les experts, des substances supplémentaires ont été identifiées. La liste de substances émises par les algues vertes (ou suspectées de l'être) ainsi constituée et présentée dans le tableau 1 ne peut cependant pas prétendre à l'exhaustivité.

Tableau 1 : Liste des substances émises (ou suspectées de l'être) dans l'air par les algues vertes au cours de leur putréfaction

Substances observées dans des campagnes de mesures		Substances suspectées	
Nom de la substance	N° CAS	Nom de la substance	N° CAS
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	7783-06-4	Dioxyde de soufre (SO ₂) *	7446-09-5
Diméthylsulfure (DMS)	75-18-3	3-Diméthylsulfonylpropionate (DMSP)	7314-30-9
Méthylmercaptan	74-93-1	Acide acrylique	79-10-7
Diméthyldisulfure (DMDS)	624-92-0	Protoxyde d'azote (N ₂ O)	10024-97-2
Disulfure de carbone (CS ₂)	75-15-0	Acide acétique	64-19-7
Acétylmercaptan	507-09-5	Acide lactique	50-21-5
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	67-68-5	Acide sulfurique *	7664-93-9
Chlorométhylsulfone	124-63-0	Acide sulfureux *	7782-99-2
Diméthyltrisulfure (DMTS)	3658-80-8	Ethanol	64-17-5
Diméthylpentasulfure (DMPS)	7330-31-6	Acétamides	-
Dithiapentane	1618-26-4	Endotoxines	-
1,2,4-Trithiolane	289-16-7	* suspectées à l'état de traces	
Diméthylsulfone	67-71-0		
Ammoniac (NH ₃)	7664-41-7		
Urée	57-13-6		
Méthane (CH ₄)	74-82-8		
Acétaldéhyde	75-07-0		
Formaldéhyde	50-00-0		
Propionaldéhyde	123-38-6		

• Cinétique des émissions

Les informations sur la cinétique des émissions lors de la décomposition des algues vertes sont apportées par la campagne de mesures réalisée *ex situ*.

Dans les premières heures suivant l'échouage des algues vertes sur une plage :

- les émissions de composés gazeux produits par le processus de décomposition des algues sont très faibles ;
- en dehors du diméthylsulfure (DMS) émis naturellement à de faibles concentrations par les algues vertes, l'ammoniac (NH₃) semble être le seul polluant gazeux issu de la réaction de dégradation.

Dans les heures suivantes :

- les émissions de DMS deviennent importantes ; du reste, à ce stade, c'est le seul composé soufré émis significativement.

Au fil du temps, avec l'intensification du processus de dégradation des algues vertes :

- d'autres composés soufrés apparaissent (sulfure d'hydrogène (H_2S), méthylmercaptan, diméthylsulfure (DMDS), diméthylsulfoxyde (DMSO) et disulfure de carbone) alors que les quantités émises de diméthylsulfure (DMS) diminuent ;
- les concentrations en ammoniac (NH_3) continuent à augmenter, même si elles restent beaucoup moins importantes que les émissions de diméthylsulfure (DMS) ;
- des aldéhydes commencent également à être émis.

Ces différentes phases d'émission surviennent dans des délais très variables selon de multiples paramètres (température, pluviométrie, volume déposé à chaque marée, épaisseur du dépôt, richesse en micro-organismes du site, etc.). Les premières données disponibles permettent de situer le début des émissions significatives en sulfure d'hydrogène (H_2S) entre 12 et 48 heures après échouage.

• Toxicité des substances émises par les algues vertes en décomposition

Pour les situations d'exposition aux émissions des algues vertes étudiées :

- Les effets liés à des expositions aiguës par inhalation les plus fréquemment rencontrés et associés aux substances émises par les algues vertes en décomposition sont des effets irritants pour les muqueuses respiratoires et les yeux. A forte concentration, ces irritations peuvent entraîner des œdèmes du poumon. Des effets neurotoxiques sont également décrits pour plusieurs substances.
- Les effets liés à des expositions chroniques à considérer sont essentiellement ceux liés à une exposition répétée à des pics de concentration. Il n'existe cependant que très peu d'études sur les effets associés à de tels types d'exposition. Il peut exister certaines séquelles liées à des atteintes spécifiques comme l'altération du nerf olfactif par le sulfure d'hydrogène (H_2S) mais dont l'importance clinique et le caractère pérenne ne sont pas démontrés chez l'homme.

• Evaluation des risques sanitaires et éléments de mise en perspective

Une évaluation quantitative n'a été possible que pour un nombre très restreint de substances du fait du manque de VTR et/ou de données d'exposition. Ainsi, seuls les risques sanitaires aigus du sulfure d'hydrogène (H_2S), de l'ammoniac (NH_3), du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et les risques sanitaires chroniques du sulfure d'hydrogène (H_2S) et de l'ammoniac (NH_3) ont pu être évalués quantitativement.

En termes de risques chroniques pour les riverains de plages touchées par des marées vertes, des échouages massifs couplés à un ramassage insuffisant peuvent être à l'origine d'irritations et d'effets sur l'odorat dus au sulfure d'hydrogène (H_2S). Dans les cas où les échouages d'algues vertes sont limités ou si les algues vertes sont fréquemment ramassées, les risques d'apparition de ces effets sont peu probables.

Les données d'exposition professionnelle disponibles ne permettent pas d'évaluer les risques sanitaires chroniques pour les travailleurs impliqués dans le ramassage, le transport et le traitement des algues vertes.

Enfin, l'évaluation quantitative des risques sanitaires aigus, bien que menée sur la base des données à l'émission surestimant ainsi les expositions, indique que les situations accidentelles de **perçage d'une croûte recouvrant des algues en putréfaction ou la chute dans une zone où des algues en putréfaction ont pu s'accumuler (vasière par exemple), représentent des situations problématiques, en particulier du fait d'émissions de sulfure d'hydrogène (H_2S)**. Ces situations peuvent tout aussi bien concerner les travailleurs que la population générale.

En effet, durant les premières heures suivant l'échouage, les émissions en sulfure d'hydrogène (H_2S) par les algues vertes sont peu importantes et sont donc associées à des niveaux de risque

faibles. Mais, du fait de l'intensification des mécanismes de dégradation après un délai qui reste incertain et qui est estimé entre 12 et 48 heures au vu des données disponibles, les expositions en cas de perçage accidentel de croûte atteignent des niveaux rendant probable la survenue d'effets tels qu'une irritation des muqueuses oculaires et des voies respiratoires et des symptômes neurologiques. Dans des cas accidentels extrêmes, une perte de connaissance avec arrêt cardiaque ou un coma pourrait intervenir.

- **Incertitudes principales associées aux résultats**

Il convient de rappeler que les données d'émission et/ou d'exposition sont peu nombreuses et ne permettent vraisemblablement pas de représenter les conditions d'émission aussi variables que celles de la prolifération, de l'échouage et de la dégradation des algues vertes. Ce manque de représentativité peut éventuellement faire que d'autres situations exposantes n'ont pas été caractérisées. Toute généralisation, en particulier sur la cinétique des émissions et des risques associés, doit donc se faire avec prudence.

Les conclusions de l'évaluation des risques sanitaires se basent par ailleurs sur une connaissance partielle des risques puisque l'évaluation n'a été réalisée que pour quelques substances, considérées en outre individuellement. Ainsi, une substance comme le diméthylsulfure (DMS), alors qu'elle est émise avant le sulfure d'hydrogène (H_2S), quand les algues sont encore fraîches, et en quantités plus importantes que le sulfure d'hydrogène (H_2S), n'a pas été évaluée faute d'éléments sur son potentiel toxique. Par ailleurs, d'autres composés soufrés comme les mercaptans, le diméthyldisulfure (DMDS) et le disulfure de carbone (CS_2) pourtant émis en quantités importantes n'ont pu être évalués.

Concernant les risques sanitaires pour les travailleurs chargés du ramassage, du transport et du traitement des algues vertes, les rares données d'exposition disponibles ne portent que sur les algues fraîches. Au-delà, les pratiques professionnelles restent encore mal connues et les scénarios d'exposition associés de ce fait mal caractérisés.

Enfin, les effets dus à une exposition cumulée aux différentes substances émises par les algues vertes, la plupart irritantes, n'ont pas pu être appréhendés.

Recommandations de l'expertise collective

Les travaux de la présente expertise permettent d'appuyer plusieurs des recommandations de l'Anses publiées en 2010, en particulier le ramassage au plus tôt des algues vertes sur les plages. Compte tenu des éléments présentés ci-dessus, les principales recommandations sont d'éviter la prolifération des algues et de limiter les expositions :

- **Eviter la prolifération des algues vertes**

Les experts rappellent la nécessité de mettre en place des actions visant à limiter la prolifération des algues vertes, telle que la réduction des apports en nitrate dans les bassins versants. Ainsi, les situations à risques dues aux amas d'algues vertes échouées s'en trouveraient *de facto* limitées.

- **Eviter l'exposition du public**

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous.

→ **Ramasser dès que possible les algues vertes** échouées sur les plages, reste aujourd'hui la manière la plus sûre de réduire les émissions toxiques liées à leur dégradation et les risques associés. Il est recommandé que, lorsque la situation le permet (en termes d'accès, d'horaires

des marées, etc.), **le ramassage, le transport et la prise en charge des algues dans les centres de traitement soient effectués aussi rapidement que possible**. Il existe des incertitudes sur le délai de ramassage des algues. Les observations disponibles ne permettent pas de connaître précisément le délai à partir duquel les émissions de gaz de fermentation deviennent significatives. Les données indiquent cependant qu'un délai supérieur à 48 heures ne permet pas d'éviter des situations à risque.

- Baliser les chantiers de ramassage. La mise en place d'un chantier de ramassage nécessite une appréciation des risques particuliers au site et au moment (géographie, volume échoué, évolution du dépôt, conditions météorologiques) et d'adapter le **balisage du chantier** à ces conditions. Ce balisage doit non seulement prendre en compte les expositions des employés et l'organisation du chantier, mais aussi les risques pour la population résidente et occasionnelle voisine. Au-delà du balisage de la zone, les chantiers peuvent faire l'objet d'un signalement temporaire durant l'intervention, afin de réduire la fréquentation de la plage pendant leur activité. Le balisage concerne également les éventuelles zones de stockage intermédiaire pour ressuyage avant transport par exemple.
- Informer les usagers/promeneurs et les riverains des dangers que présentent les **zones à risque résiduel** (enrochements, vasières) au moyen d'une signalétique permanente placée sur les accès, en complément d'actions de communication ponctuelles ou saisonnières. Cette signalétique doit également comprendre des éléments sur la conduite à tenir en cas d'accident. Les secouristes des plages doivent également être formés à ce risque particulier.
- Privilégier les procédés de ramassage et de traitement qui limitent la production et la diffusion des gaz, comme par exemple le compostage en casier clos.
- Il serait utile de renforcer la **surveillance environnementale** décennale par des vérifications ponctuelles, notamment en période estivale, de la concentration atmosphérique des substances émises par les algues vertes, comme le sulfure d'hydrogène (H_2S), autour des sites de traitement accueillant des algues vertes.

- **Limitier l'exposition des travailleurs**

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous.

- **Le port de détecteurs individuels portatifs.** Ces détecteurs à cellule électrochimique constituent une technologie qui nécessite des vérifications régulières, dans les conditions des chantiers et après chaque déclenchement d'alerte quelles que soient les prescriptions du fabricant. Les conditions de stockage doivent être impérativement respectées. Par ailleurs, il est recommandé aux fabricants de détecteurs portatifs de sulfure d'hydrogène (H_2S) d'indiquer, dans la notice des appareils, les concentrations de sulfure d'hydrogène (H_2S) auxquelles ils doivent être vérifiés (en fonction des gammes de concentration) ainsi que des éléments relatifs à de possibles interférences avec d'autres produits.
- **Le ramassage des algues vertes par des moyens mécaniques.** Cette pratique serait à privilégier autant que possible. Les cabines de conduite des équipements mécaniques doivent suffisamment isoler le conducteur des polluants atmosphériques extérieurs.

- Lorsque les émissions sont telles qu'un **équipement de protection individuelle respiratoire** est requis, la pièce filtrante permettant de protéger le plus largement des substances émises par les algues fraîches et en décomposition, est de type ABEKP, de classe 1 pour les gaz et de classe 3 pour les particules (soit A1B1E1K1P3). L'entretien et la vérification de ces dispositifs sont primordiaux.
- **L'information et la formation.** Les règles d'hygiène et de sécurité du travail incluent des dispositions générales sur la formation des agents dont notamment celles liées à l'usage des équipements de protection individuelle. Dans le cas des algues, la variabilité des conditions de dégradation des algues et la multiplicité des risques associés, qui varient au cours du temps, nécessitent de dispenser régulièrement une information et une formation spécifique sur l'appréciation des risques, l'intérêt et les particularités de l'usage des détecteurs, les risques liés à la manipulation des algues vertes en décomposition. Tous les professionnels impliqués dans ce processus sont concernés, quel que soit leur statut, y compris les personnels saisonniers. Cette formation devrait également inclure les procédures d'urgence pour faire face à une intoxication aiguë.
- **La traçabilité des travaux exposants.** Cette traçabilité pourrait être assurée dans le dossier médical des travailleurs concernés, quel que soit leur statut.

Enfin, dans le cadre des présents travaux, les experts se sont heurtés à plusieurs limites et incertitudes. Celles-ci incitent à encourager l'acquisition de connaissances et la réalisation d'études complémentaires.

- **Caractérisation des émissions et des expositions**

Des campagnes de mesures pourraient être poursuivies dans le but d'améliorer la connaissance du spectre des substances émises (chimiques, endotoxines, mycotoxines...) par les algues vertes. Des études, en vue d'identifier et de caractériser les aérosols biologiques potentiellement apportés lors des échouages d'algues vertes, mériteraient également d'être initiées. De telles campagnes devraient également permettre de préciser l'influence du vent et du relief sur les niveaux de concentration ambiants ainsi que l'influence de l'ensoleillement sur les émissions gazeuses et leur cinétique. Cela permettrait en particulier de déterminer le délai maximum entre échouage et ramassage pour éviter les émissions à l'origine des situations à risque.

Etant donnée l'incertitude sur les expositions due à une extrapolation des concentrations à l'émission à des concentrations d'exposition, toute campagne de mesures visant à mieux quantifier les expositions serait utile.

L'exposition des travailleurs de la filière de ramassage des algues vertes est encore très mal connue. Il semble nécessaire de poursuivre les études, notamment celles visant à évaluer l'efficacité des dispositifs de filtration des cabines des engins de manutention des algues mais également de mieux documenter les niveaux d'exposition chronique des travailleurs.

L'opportunité d'effectuer un suivi de l'exposition des travailleurs exposés, individuel et collectif, par exemple via une étude de cohorte, est à étudier.

- **Toxicité des substances**

Les données toxicologiques pour certaines substances, pourtant émises en quantités importantes, sont tellement peu nombreuses que l'élaboration de valeurs toxicologiques de référence (VTR) ne semble pas envisageable, comme c'est le cas pour le diméthylsulfure (DMS) et l'acétylmercaptan.

Pour ces substances, les experts encouragent l'acquisition de données toxicologiques, préalable à la construction de VTR. Pour les substances dont la caractérisation toxicologique est plus avancée, des VTR devraient être élaborées (diméthyldisulfure (DMDS), méthylmercaptan).

Concernant les endotoxines, la potentialisation des effets irritants des jus de fermentation par les endotoxines devrait faire l'objet d'études afin de lever les incertitudes qui apparaissent à la lecture des publications scientifiques actuelles.

- **Evaluation des risques biologiques et environnementaux**

Le risque microbiologique lié à la biodégradation et les autres voies d'exposition pourraient faire l'objet d'une évaluation en propre afin de compléter l'évaluation des risques pour les populations. Toutefois la prévention de la dégradation devrait limiter également les autres types d'exposition non envisagés dans ces travaux.

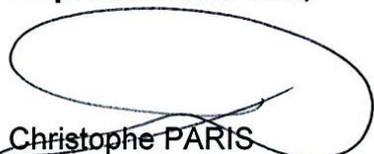
Les risques pour l'environnement liés à la dégradation des algues vertes dans les milieux mériteraient d'être également étudiés.

Maisons-Alfort, le 19 mai 2011

Au nom des experts du CES

« Evaluation des risques liés aux milieux aériens »,

Le président du CES,



Christophe PARIS

Abréviations

AEGL	<i>Acute Exposure Guideline Level</i>
Afsset	Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
Anses	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
Carsat	Caisse d'assurance retraite et de la santé au travail
CAS(RN)	<i>Chemical Abstract Services (Registry Number)</i>
Cedre	Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux
CES	Comité d'experts spécialisé
Ceva	Centre d'études et de valorisation des algues
CG-SM	Chromatographie gazeuse – spectrographie de masse
CL ₅₀	Concentration létale 50 %
CNITV	Centre national d'informations toxicologiques vétérinaires
Coderst	Conseil départemental de l'environnement et des risques sanitaires et technologiques
COV	Composé organique volatil
COVT	Composés organiques volatils totaux
Cram	Caisse régionale d'assurance maladie
DDAE	Dossier de demande d'autorisation d'exploiter
DGT	Direction générale du travail
Direccte	Direction régionale des entreprises, de la concurrence, de la consommation, du travail et de l'emploi
DOAS	<i>Differential Optical Absorption Spectroscopy</i>
EN	<i>European Standard</i>
EQRS	Evaluation quantitative des risques sanitaires
ERPG	<i>Emergency Response Planning Guideline</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
GC-FPD	<i>Gas chromatography – Flame Photometric Detection</i> = Chromatographie gazeuse – Détection photométrique à flamme
GC-MS	<i>Gas chromatography – mass spectrometry</i> = Chromatographie gazeuse – spectrographie de masse
GT	Groupe de travail

ICPE	Installation classée pour la protection de l'environnement
Ineris	Institut national de l'environnement industriel et des risques
INRS	Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
IPCS	<i>International Programme on Chemical Safety</i>
IR	Infrarouge
LD	Limite de détection
LIE	Limite inférieure d'explosivité
LQ	Limite de quantification
LOAEL	<i>Lowest Observed Adverse Effect Level</i>
MRL	<i>Minimal Risk Level</i>
NF	Norme française
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NOAEL	<i>No Observed Adverse Effect Level</i>
OEHHA	<i>Office of Environmental Health Hazard Assessment</i>
OEL	<i>Occupational Exposure Level</i>
OF-CEAS	<i>Optical Feedback – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy</i>
OMS	Organisation mondiale de la santé
ORS	Observatoire régional de santé
ORL	Oto-rhino-laryngologie
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
PAC	<i>Protection Action Criteria</i>
PID	<i>Photo Ionisation Detector</i>
ppb(v)	<i>Part per billion (in volume)</i>
ppm(v)	<i>Part per million (in volume)</i>
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
QD	Quotient de danger
REL	<i>Reference Exposure Level</i>
RfC	<i>Reference concentration</i>
RIVM	<i>Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu = National Institute for Public Health and the Environment</i>
SCOEL	<i>Scientific Committee on Occupational Exposure Limits</i>
Sdage	Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux
SEI	Seuil des effets irréversibles

SELS	Seuil des effets létaux significatifs
SER	Seuil des effets réversibles
Smictom	Syndicat mixte de collecte et de traitement des ordures ménagères
SP	Seuil de perception
SPEL	Seuil des premiers effets létaux
TEEL	<i>Temporary Emergency Exposure Level</i>
TRS	<i>Total reduced sulfur</i>
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultraviolet
VLCT	Valeur limite d'exposition à court terme
VLEP	Valeur limite d'exposition professionnelle
VME	Valeur limite de moyenne d'exposition
VSTAF	Valeur seuil de toxicité aiguë française
VTR	Valeur toxicologique de référence

Sigles des substances chimiques

CH ₃ SH ou MeSH ou MT	Méthylmercaptan ou méthanethiol
CH ₄	Méthane
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
CS ₂	Disulfure de carbone
DMDS	Diméthyldisulfure
DMPS	Diméthylpentasulfure
DMS	Diméthylsulfure
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMSO ₂	Diméthylsulfone
DMSP	Diméthylsulfoniopropionate
DMTS	Diméthyltrisulfure
H ₂	Dihydrogène
H ₂ O	Eau
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
N ₂	Diazote

N_2O	Protoxyde d'azote
NH_3	Ammoniac
NH_4	Ammonium
NO_3^-	Ion nitrate
O_2	Dioxygène
PO_4	Phosphate
SO_2	Dioxyde de soufre

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des substances émises (ou suspectées de l'être) dans l'air par les algues vertes au cours de leur putréfaction	16
Tableau 2 : Durée de vie de quelques molécules soufrées oxydées par divers agents atmosphériques (Barnes <i>et al.</i> , 2006).....	39
Tableau 3 : Sources d'émission des molécules volatiles soufrées présentes dans l'atmosphère (Lomans <i>et al.</i> , 2002)	40
Tableau 4 : Valeurs de concentrations maximales en composés soufrés, ammoniac, CH ₄ , CO, CO ₂ et odeurs rencontrées au-dessus des algues en perçant la croûte (Ineris, 2011)	45
Tableau 5 : Résultat du <i>screening</i> de COV émis par les algues vertes après perçage de la croûte (Ineris, 2011)	46
Tableau 6 : Concentrations en aldéhydes rencontrées au-dessus des algues vertes après perçage de la croûte, en mg/m ³ (Ineris, 2011)	47
Tableau 7 : Concentrations et flux mesurés par analyseurs en continu sur les andains de compostage (Ineris, 2011).....	48
Tableau 8 : Concentrations en H ₂ S et NH ₃ mesurées par Air Breizh (Air Breizh, 2006, 2007, 2009a, 2009b, 2009c)	51
Tableau 9 : Valeurs des concentrations maximales en composés soufrés, ammoniac et odeurs rencontrées au-dessus des algues vertes en perçant la croûte (Ineris, 2011).....	58
Tableau 10 : Suivi de la décomposition des algues vertes dans l'eau de mer.....	59
Tableau 11 : Suivi de la décomposition des algues vertes dans l'eau douce	61
Tableau 12 : Liste des substances émises (ou suspectées de l'être) dans l'air par les algues vertes au cours de leur putréfaction	66
Tableau 13 : Principaux protocoles disponibles pour la mesure des composés soufrés, de l'ammoniac et des COV (Ineris, 2010a)	67
Tableau 14 : Synoptique des effets des substances.....	74
Tableau 15 : Substances d'intérêt pour l'évaluation de risques sanitaires aigus et/ou chroniques	79
Tableau 16 : Confrontation des données disponibles pour les substances d'intérêt	80
Tableau 17 : Hiérarchisation des substances pour une exposition aiguë par inhalation	82
Tableau 18 : Hiérarchisation des substances pour une exposition chronique par inhalation	82
Tableau 19 : Cas pour lesquels une évaluation des risques sanitaires est menée	85
Tableau 20 : VTR du H ₂ S	87
Tableau 21 : Concentration d'exposition retenue (H ₂ S)	89
Tableau 22 : Evolution temporelle des concentrations maximales d'exposition (H ₂ S)	89
Tableau 23 : Concentrations d'exposition subchronique et chronique estimées (H ₂ S)	90
Tableau 24 : Mesures d'exposition professionnelle lors du ramassage des algues vertes (H ₂ S)	91
Tableau 25 : Quotient de danger suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition – d'après mesure <i>in situ</i>	92
Tableau 26 : Quotients de danger suite au perçage de la croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation – d'après mesures <i>ex situ</i>	92
Tableau 27 : Quotients de danger pour les risques subchroniques pour la population générale	93
Tableau 28 : Quotients de danger pour les risques chroniques pour la population générale	93
Tableau 29 : Comparaison du niveau d'exposition suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition (d'après mesure <i>in situ</i>) avec la VLCT (H ₂ S)	94
Tableau 30 : Comparaison des niveaux d'exposition (d'après mesures <i>ex situ</i>) avec la VLCT suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (H ₂ S)	95
Tableau 31 : Comparaison des niveaux d'exposition à la VLCT et à la VME (H ₂ S)	95

Tableau 32 : Comparaison des niveaux d'exposition aux VSTAF (H ₂ S).....	96
Tableau 33 : Comparaison des niveaux d'exposition aux AEGL (H ₂ S).....	97
Tableau 34 : VTR du NH ₃	98
Tableau 35 : Concentration d'exposition retenue (NH ₃).....	99
Tableau 36 : Evolution temporelle des concentrations maximales d'exposition (NH ₃)	99
Tableau 37 : Mesures d'exposition professionnelle lors du ramassage des algues vertes (NH ₃)	99
Tableau 38 : Quotient de danger pour le NH ₃ suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition – d'après mesure <i>in situ</i>	100
Tableau 39 : Quotients de danger pour le NH ₃ suite au perçage de la croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation – d'après mesure <i>ex situ</i>	100
Tableau 40 : Comparaison du niveau d'exposition suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition (d'après mesure <i>in situ</i>) avec la VLCT (NH ₃)	101
Tableau 41 : Comparaison des niveaux d'exposition (d'après mesure <i>ex situ</i>) avec la VLCT suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (NH ₃).....	101
Tableau 42 : Comparaison des niveaux d'exposition à la VLCT et à la VME (NH ₃)	102
Tableau 43 : Comparaison des niveaux d'exposition aux VSTAF (NH ₃)	103
Tableau 44 : Comparaison des niveaux d'exposition aux AEGL (NH ₃)	103
Tableau 45 : Evolution temporelle des concentrations maximales d'exposition (formaldéhyde).....	105
Tableau 46 : Quotients de danger pour le formaldéhyde suite au perçage de croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (mesures <i>ex situ</i>)	105
Tableau 47 : Comparaison des niveaux d'exposition (d'après mesures <i>ex situ</i>) avec la valeur court-terme suite au perçage de croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (formaldéhyde).....	106
Tableau 48 : Comparaison des valeurs de PAC-1 et PAC-2 avec les mesures maximales de concentration à l'émission au-dessus de tas d'algues en décomposition	112

Liste des figures

Figure 1 : Conditions actuelles du développement des marées vertes dans les baies sableuses de Bretagne (d'après synthèse Ceva, 1996 modifiée en 2009)	33
Figure 2 : Dégradation anaérobie de la matière organique (source : Rouez, 2008).....	35
Figure 3 : Structure de disaccharides constituant les molécules de type ulvanes (Selon Robic <i>et al.</i> , 2009)	36
Figure 4 : Aspect des algues vertes fraîchement échouées, Côtes d'Armor (source : Ouest France).....	37
Figure 5 : Croûte blanche en surface d'un dépôt d'algues en putréfaction (source : Air Breizh).....	37
Figure 6 : Cycle biologique des molécules soufrées (Bentley & Chasteen, 2004)	38
Figure 7 : Schéma des réactions radicalaires impliquant le DMS (Barnes <i>et al.</i> , 2006)	39
Figure 8 : Emplacement des prélèvements <i>in situ</i> pour les mesures (Ineris, 2009)	42
Figure 9 : Dispositif expérimental des mesures au-dessus d'un tas d'algues <i>ex situ</i> reproduit sur une plateforme (Ineris, 2011).....	44
Figure 10 : Dispositif expérimental des mesures en bordure de plage (Air Breizh, 2009).....	50
Figure 11 : Essai de décomposition des algues vertes dans de l'eau de mer, dans le réacteur de 5 L	59
Figure 12 : Evolution de la teneur en H ₂ S au cours de la décomposition des algues vertes dans l'eau de mer (mesure de la teneur en H ₂ S dans le ciel du réacteur).....	60
Figure 13 : Evolution de la teneur en H ₂ S au cours de la décomposition des algues vertes dans l'eau douce	62
Figure 14 : Schéma conceptuel d'exposition.....	83

1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

1.1 Contexte

Chaque été depuis plus de 30 ans, les côtes françaises sont touchées par des « marées vertes » (Ifremer, 1999). Ce phénomène initialement limité a pris de l'ampleur et s'il touche les côtes du Cotentin ou encore des Charentes, la Bretagne est la région la plus sensibilisée à la question. Depuis près d'un siècle, la Bretagne en raison de son patrimoine naturel a un maillage d'associations de protection de l'environnement très dynamique. Si un de leurs objectifs est la préservation du littoral, la problématique environnementale des « algues vertes » entraîne aussi une dénonciation des modes de production agricole qui dégraderaient les sols et les rivières. Cette sensibilité produit dans l'opinion publique bretonne une forte association des algues vertes comme un symptôme de la détérioration de leur environnement. Les problèmes de risques environnementaux touchent des populations au-delà des seuls travailleurs sous l'effet de la forte médiatisation du phénomène. Les élus connaissent une forte pression de leurs concitoyens qui s'informent des risques encourus. Longtemps, les algues vertes ont été renvoyées à un problème d'odeur ou de dégradation du paysage côtier ; actuellement, comme la plupart des questions environnementales, la question des effets à long terme sur la santé préoccupent les populations.

Ces échouages massifs d'algues vertes sur les plages, au-delà de leur emprise sur l'espace littoral pénalisant les activités touristiques, entraînent des dégagements importants de gaz lors de leur putréfaction, notamment de sulfure d'hydrogène (H_2S), qui peuvent être à l'origine de nuisances olfactives et de troubles sanitaires pour les promeneurs et les riverains des plages (Ineris, 2009b). Pour remédier à cette situation, certaines plages font l'objet de ramassages exposant alors des travailleurs à ces gaz. La transformation et le traitement de ces algues se fait dans les terres par différentes voies entraînant l'exposition de nouvelles populations. Le regroupement de cette transformation sur quelques installations peut entraîner la présence de masses fermentantes extrêmement importantes certaines années.

Il faut noter la forte variation saisonnière de la production des algues avec une forte variation d'une semaine à l'autre en fonction de la luminosité, de la température, des marées et des tempêtes (Ifremer, 2003).

Les causes principales de ces marées vertes sont un excès de nitrates apportés par les activités humaines (en particulier l'agriculture) et une configuration physique des baies favorisant la prolifération de ces algues particulières et leur dépôt sur les plages (Ifremer, 2003). Plusieurs espèces d'algues sont potentiellement présentes dans les dépôts mais le genre *Ulva* en constitue la part principale du fait de sa facilité de prolifération à la lumière et à l'état libre dans le rideau d'eau côtier (Ifremer, 1999).

Pour tenter d'endiguer ce phénomène, le gouvernement a élaboré un plan quinquennal de lutte contre les algues vertes en février 2010 (Dalmas *et al.*, 2010). L'objectif de ce plan est d'assurer une gestion des risques liés aux algues vertes et d'engager des actions pour réduire les flux de nitrates dès 2010-2011 pour aboutir à échéance de 2015 à une réduction des flux de nitrates de 30 à 40 % au moins dans les 8 baies « algues vertes » identifiées dans le schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (Sdage) du bassin Loire-Bretagne (Agence de l'eau Loire Bretagne, 2009). Le plan comprend trois volets menés en parallèle :

- un volet préventif comprenant les actions à mettre en œuvre pour limiter les flux d'azote vers les côtes (amélioration des techniques de traitement des effluents et eaux usées générées par les activités industrielles ou agricoles ainsi que les collectivités locales, aménagement du territoire, changement des pratiques agricoles) ;
- un volet portant sur l'amélioration des connaissances et la gestion des risques ;

- un volet relatif aux actions curatives : amélioration du ramassage et développement des capacités de traitement des algues échouées.

1.2 Objet de la saisine

C'est dans le cadre de ce plan que l'Anses a été saisie le 23 février 2010 (cf. Annexe 1) par les ministères chargés de l'écologie, du travail et de la santé afin :

1. d'identifier le spectre complet des gaz émis par les algues et les risques associés, en fonction des concentrations, pour la santé des populations exposées ;
2. de proposer des protocoles de métrologie et de dosimétrie pour les sites concernés par des échouages massifs d'algues ;
3. d'analyser la littérature scientifique à la recherche d'éventuelles conséquences sanitaires qui pourraient être liées à une exposition chronique à de faibles concentrations de sulfure d'hydrogène ;
4. de formuler des recommandations spécifiques pour les travailleurs exposés lors de la collecte et du traitement des algues vertes ;
5. de formuler des recommandations nationales de prévention pour le public et les riverains exposés aux émanations d'algues vertes, en fonction des seuils de toxicité éventuels et des nuisances notamment olfactives.

Afin de répondre dans l'urgence aux attentes des gestionnaires pour la saison 2010 (points 4 et 5 ci-dessus), l'Anses a fourni en juillet 2010 des recommandations, sur la base des éléments alors disponibles, essentiellement destinées aux professionnels de la filière de ramassage des algues vertes (Anses, 2010 en Annexe 4). Leur application, en particulier le ramassage des algues quand elles sont encore fraîches, vise à éviter la plupart des situations à risques pour les populations fréquentant les plages, résidant à proximité ou pour les travailleurs (y compris saisonniers) pratiquant le ramassage.

Malgré la mise en œuvre de ces recommandations, certaines situations à risques résiduelles peuvent persister, comme par exemple les endroits du littoral où le ramassage est difficile ou plus rare, et où des dépôts d'algues peuvent s'accumuler et se putréfier. La conduite d'une évaluation des risques sanitaires (points 1 et 3) est destinée à prendre en compte ces risques résiduels et à confirmer et/ou affiner les recommandations émises en 2010, voire d'en identifier de nouvelles. Quant aux différents protocoles de métrologie, ils ont été listés par l'Ineris en juin 2010 en réponse à une demande du ministère chargé de l'écologie (Ineris, 2010a). Il s'agira pour l'Anses de faire des recommandations sur le choix de ces protocoles selon les objectifs recherchés (point 2).

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a confié au CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » l'instruction de cette saisine. Ce dernier a mandaté le groupe de travail (GT) « Algues vertes » pour la réalisation des travaux d'expertise.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité.

Cette expertise est ainsi issue d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

La première séance du GT du 26 novembre 2010 a été consacrée à de nombreuses auditions de parties prenantes (administrations centrales et déconcentrées, collectivité locale, riverains) destinées à définir au mieux les enjeux, les objectifs et le cadre de la saisine. Les comptes rendus de ces auditions sont consultables en Annexe 3.

1.4 Périmètre des travaux d'expertise

La saisine s'inscrit dans le cadre du plan de lutte contre les algues vertes. Cela concerne donc principalement deux espèces d'algues (*Ulva armoricana* et *Ulva rotundata*) et essentiellement la région Bretagne mais ces travaux d'expertise ont vocation à être extrapolables aux autres régions touchées par des marées vertes d'Ulves.

Il convient de rappeler que la saisine ne porte que sur le volet curatif du plan, le volet préventif étant dans le périmètre du comité scientifique du plan algues vertes, instance interdisciplinaire chargée d'expertiser et d'évaluer, sur un plan scientifique et technique, les propositions faites dans le cadre du volet préventif et d'en évaluer l'efficacité.

Les zones concernées par la putréfaction des algues vertes sont en premier lieu les zones littorales sur lesquelles elles s'échouent, exposant ainsi la population générale (riverains, promeneurs), les travailleurs exerçant leur activité sur le littoral (pêcheurs à pied, activités de loisir ...) et la population professionnelle chargée de leur ramassage, aux produits de dégradation. Puis, les phases de transport (y compris le chargement et le dépotage) et de stockage représentent des situations d'exposition pour les travailleurs concernés. Enfin, la phase de traitement au sein de sites industriels spécialisés (principalement le compostage) expose aussi bien les travailleurs que les riverains de ces installations. Sur ce dernier point, il convient de rappeler qu'il revient à l'exploitant de la plateforme de compostage, notamment sous le régime de l'autorisation, d'évaluer les risques sanitaires pour les populations riveraines dans son dossier de demande d'autorisation d'exploiter qui comporte en particulier un volet santé dans l'étude d'impact. Les travaux de l'Anses ne visent pas à se substituer à ceux des exploitants mais plutôt à faire des recommandations générales en termes de filières ou de surveillance autour de ces installations.

La saisine porte sur les substances gazeuses émises par les algues vertes dans l'atmosphère. Par manque de données, sont donc exclus du périmètre de la saisine les aérosols biologiques et les substances présentes dans les jus de fermentation, sans pour autant que les risques sanitaires inhérents à leur exposition ne puissent être écartés. Par ailleurs, les risques par ingestion de produits de la mer et ceux liés aux baignades ont fait l'objet d'une saisine distincte et d'une instruction parallèle avec un rapport spécifique. Ils sont hors du champ des présents travaux d'expertise.

Enfin, l'évaluation des effets directs sur la flore, la faune et l'environnement et les éventuels effets indirects sur la santé associés sont également en dehors du champ de la saisine.

La saisine s'intègre au sein de nombreuses études et travaux déjà engagés, en particulier en Bretagne où des documents d'information destinés au public et des guides de recommandations de prévention adressés aux professionnels chargés du ramassage, du transport et du traitement des algues ont été élaborés et diffusés (Direccte, 2010). Ainsi, les recommandations de l'Anses publiées en juillet 2010 (Anses, 2010 ; cf. Annexe 4), rédigées dans un contexte d'urgence en dehors de toute évaluation des risques sanitaires, se concevaient comme un complément à ces documents, apportant des éclairages ponctuels sur les choix techniques à mettre en œuvre pour prévenir les principaux risques identifiés.

Le contexte de l'élaboration de recommandations dans le cadre de ces présents travaux diffère en ce sens que cette fois, une évaluation des risques sanitaires a pu être conduite, amenant à certaines recommandations. Ainsi, et de manière à éviter toute forme de redondance avec les documents de la DGT (note à ses services¹) et de la Direccte Bretagne (guide des bonnes pratiques pour la sécurité des travailleurs (Direccte, 2010)), il a été décidé de restreindre le champ des recommandations à celles qui sont étayables par l'évaluation des risques sanitaires de la présente expertise, les limitant aux seules considérations sanitaires. Au cours de l'instruction de cette saisine, l'Anses et le groupe de travail organisé par la Direccte Bretagne ont collaboré sous

¹ Note de service DGT/SRCT/CT n°10-2059 du 1er juillet 2010 relative à la problématique des algues vertes. 10 p.

la forme de contacts réguliers. Ces échanges ont notamment contribué à éclairer la répartition des tâches des deux organes.

1.5 Démarche des travaux d'expertise suivie

La démarche adoptée permet de répondre successivement aux questions posées par la saisine.

Question	Méthode
Quelles sont les substances émises (ou potentiellement émises) par les algues vertes ?	<p>Caractérisation du spectre des substances émises à partir :</p> <ul style="list-style-type: none"> - des données de la littérature scientifique → - de résultats de campagnes de mesures disponibles - d'hypothèses formulées par les experts au vu de la chimie des algues et du processus de dégradation en jeu
Parmi ces substances, quelles sont celles qui sont toxiques par inhalation et donc d'intérêt dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires ?	<p>→ Bibliographie : recherche systématique des informations toxicologiques et/ou épidémiologiques dans les bases de données de référence</p>
Parmi celles-ci, quelles sont celles pour lesquelles une évaluation des risques sanitaires peut être conduite sur la base des données disponibles ?	<p>→ Identification des substances disposant à la fois de valeurs toxicologiques de référence (VTR) et de données d'exposition</p> <p><i>NB : Compte tenu du temps restreint pour l'instruction de la saisine, la construction de valeurs toxicologiques de référence (VTR) à partir de données toxicologiques existantes n'a pas été entreprise dans le cadre de ces travaux</i></p>
Quelles sont les situations particulièrement exposantes aux substances émises par les algues vertes ?	<p>→ Identification des scénarios d'exposition à investiguer plus particulièrement</p>
Quels sont les risques sanitaires associés aux substances émises pour les situations d'exposition identifiées ?	<p>Déroulé de la démarche d'évaluation des risques sanitaires :</p> <ul style="list-style-type: none"> → - identification fine des dangers - recensement et sélection de relations dose-réponse - quantification des expositions - caractérisation des risques
Ces situations peuvent-elles être appréciées par ailleurs au regard de valeurs réglementaires ?	<p>→ Mise en perspective des données d'exposition avec des valeurs réglementaires (valeurs limites d'exposition professionnelle de la réglementation santé-travail et valeurs seuils de toxicité aiguë notamment françaises)</p>
Comment améliorer l'évaluation ?	<p>→ Recensement des incertitudes relevées à chaque étape.</p>
Sur la base des éléments précédents, que peut-on recommander ?	<ul style="list-style-type: none"> 3) Elaboration de recommandations de prévention pour les travailleurs et la population générale → 4) Identification de travaux complémentaires à mener pour améliorer les connaissances (études complémentaires et/ou travaux de recherche)

2 Chimie des algues vertes et de leur putréfaction

2.1 Les algues à l'origine des marées vertes

Toutes les algues de couleur verte que l'on retrouve tout au long des côtes, et qui selon les années poussent plus ou moins abondamment, ne constituent pas une marée verte.

Deux espèces d'algues sont particulièrement impliquées (Ifremer, 1999) :

- *Ulva armoricana* qui se rencontre essentiellement sur les côtes nord de la Bretagne,
- *Ulva rotundata* qui ne se retrouve qu'en Bretagne Sud.

D'autres espèces d'algues vertes comme *Cladophora laetiniens*, moins proliférantes, sont aussi présentes.

Les marées vertes sont la conséquence d'une accumulation d'algues vertes due à des flux d'azote importants sur un estran étendu et plat, un confinement hydrodynamique des eaux côtières favorisant leurs faibles renouvellements, une faible turbidité et une forte luminosité (Ifremer, 1999).

La Figure 1 qui suit présente de façon schématique les conditions actuelles du développement des marées vertes dans les baies sableuses de Bretagne. Il apparaît bien, qu'outre diverses conditions naturelles, certaines activités anthropiques conditionnent le phénomène, notamment du fait de l'augmentation des apports en sels nutritifs générés, par ordre d'importance, par l'agriculture, les rejets domestiques et les industries.

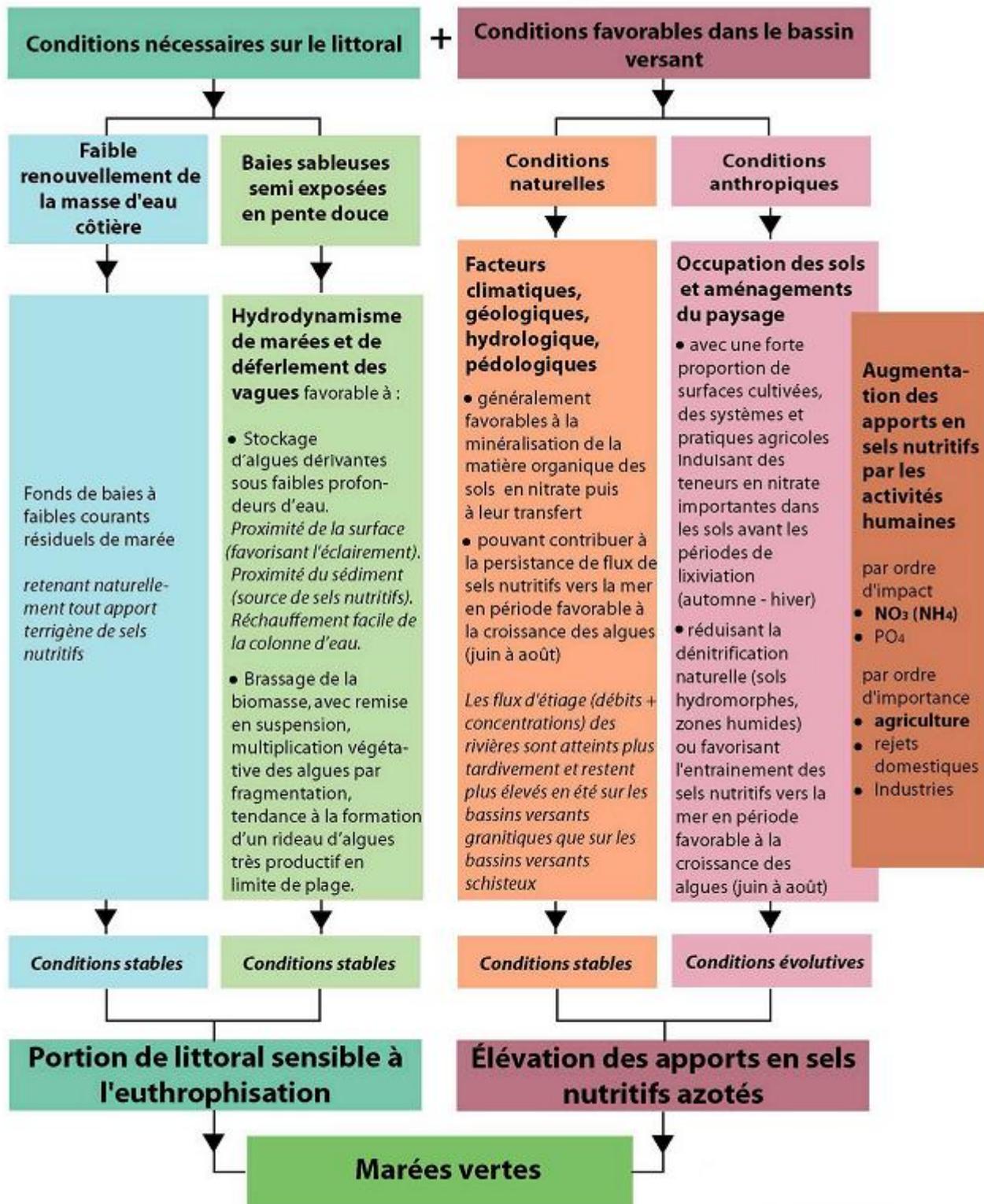


Figure 1 : Conditions actuelles du développement des marées vertes dans les baies sableuses de Bretagne (d'après synthèse Ceva, 1996 modifiée en 2009)

En général, la prolifération atteint son maximum à la mi-juillet mais selon les conditions environnementales (ensoleillement, pluviométrie ...) et de marée, une reprise de la croissance peut aussi être notée jusqu'à la mi-octobre.

Lorsque les coefficients de marées sont faibles ou en cas de tempête, les ulves déposées en sommet de plage ne sont pas reprises par les marées.

2.2 La putréfaction des algues vertes

2.2.1 Considérations générales sur la biodégradation

La biodégradation fermentaire des végétaux en général et des ulves en particulier est le résultat de l'action de différents micro-organismes qui vont libérer dans l'environnement des molécules dont la nature est caractéristique des différentes souches bactériennes présentes.

Ces micro-organismes utilisent les contenus cellulaires des végétaux et aussi les substances constituant les parois végétales (cellulose, hémicellulose, ulvanes etc.).

On peut distinguer deux phases dans la biodégradation :

- une phase aérobie (en présence d'oxygène) avec une émission dans l'environnement de CO₂ qui constitue une caractéristique de cette phase.
- une phase anaérobie (en l'absence d'oxygène) qui est plus couramment appelée fermentation. Dans le cas des amas d'algues, la mise en place de cette phase correspond :
 - à la consommation en totalité de l'oxygène emprisonné au sein des dépôts,
 - à la très forte diminution des échanges possibles avec l'atmosphère du fait de la dessiccation en surface des algues et à la formation dans l'étape précédente de gels difficilement perméables aux échanges gazeux.

La Figure 2 ci-dessous présente le processus de dégradation anaérobie.

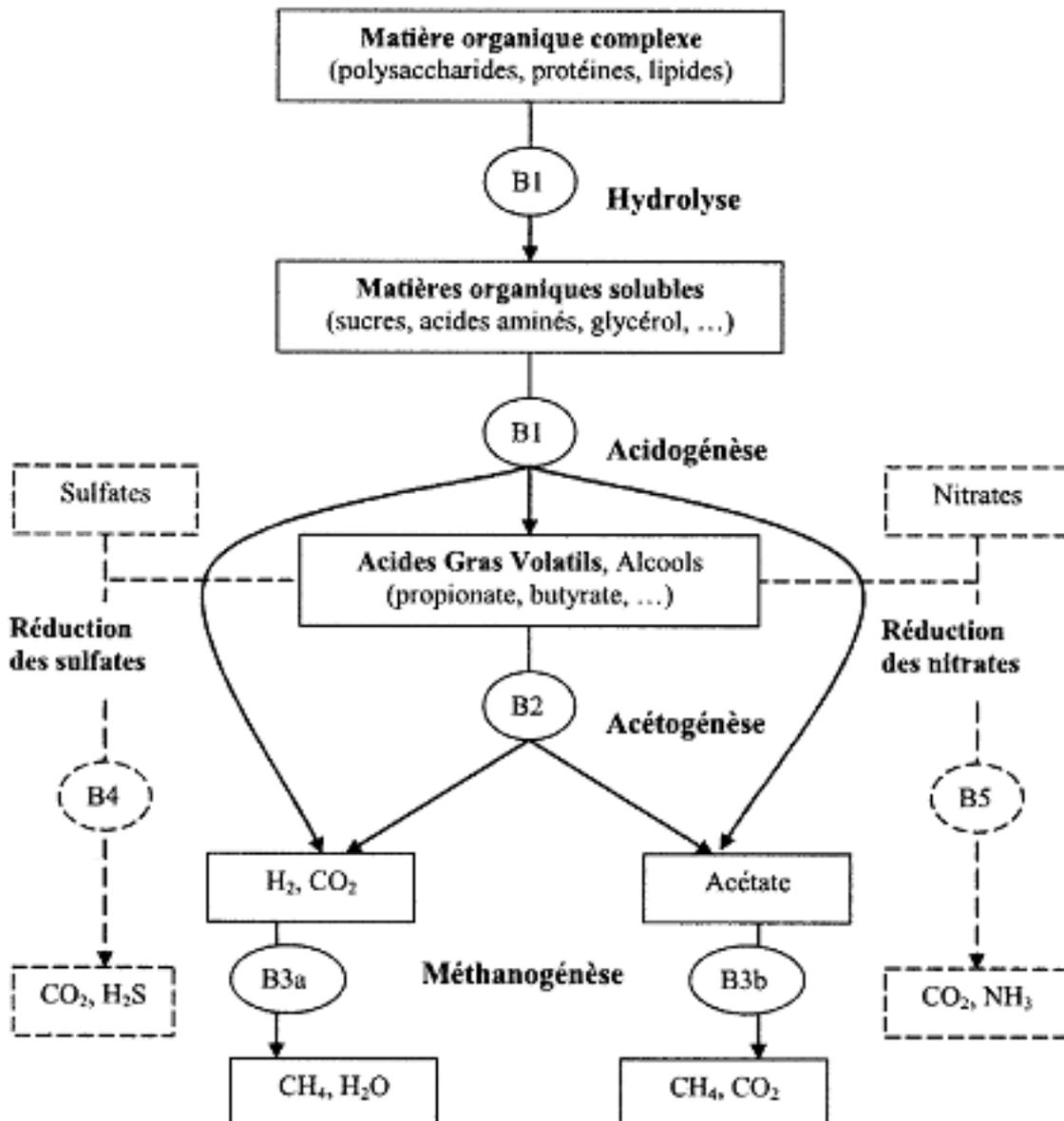


Figure 2 : Dégradation anaérobie de la matière organique (source : Rouez, 2008)

Légende : B1 = bactéries hydrolytiques acidogènes ; B2 = bactéries acétogènes ; B3 = bactéries méthanogènes (a, hydrogénéophiles ; b, acétoclastiques) ; B4 = bactéries sulfato-réductrices ; B5 = bactéries dénitrificatrices

La nature des molécules libérées dans l'environnement dépend des souches de micro-organismes intervenant.

Dans le cas des ulves, ces algues sont riches en ulvanes qui sont des molécules polysidiques riches en groupements sulfates

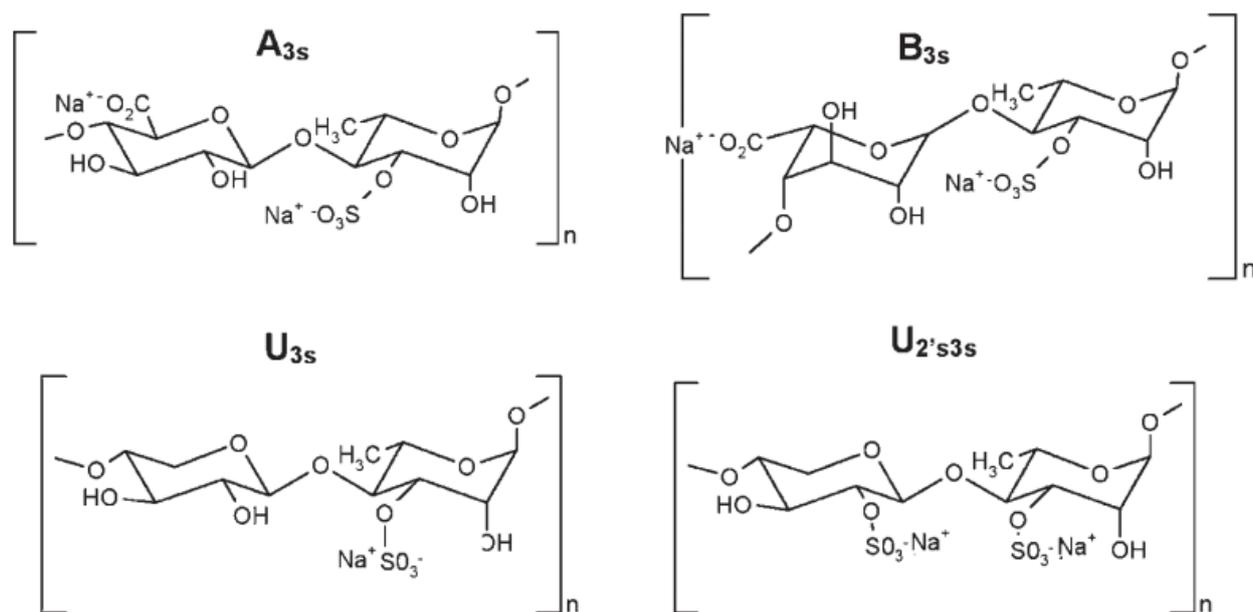


Figure 3 : Structure de disaccharides constituant les molécules de type ulvanes (Selon Robic *et al.*, 2009)

La biodégradation de ces biopolymères libère dans le milieu des sulfates qui s'ajoutent à ceux laissés par l'eau de mer dans les dépôts algaux. La biosynthèse de sulfure d'hydrogène en est ainsi favorisée.

A noter également que selon Robinson *et al.* (1984), dans certains sédiments marins où le sulfate est présent en quantité importante, la consommation de dihydrogène par les méthanogènes est supplantée par les bactéries sulfato-réductrices; dans ce type de biotope, le sulfure d'hydrogène devient le produit majeur de la dégradation de la cellulose.

Le temps de latence observé pour la détection des émanations de H₂S après la formation des dépôts doit être relié au passage progressif des conditions aérobie puis anaérobie de la biodégradation.

2.2.2 La spécificité de la biodégradation des algues vertes

L'émission de H₂S est spécifiquement forte lors de la putréfaction de végétaux riches en sulfates, ce qui est le cas de toutes les Ulves très riches en sucres sulfatés (ulvanes), mais pas des algues rouges ou brunes dont la putréfaction dégage nettement moins d'H₂S.

L'état de putréfaction avancée des algues est facilement identifiable visuellement. Exposée au soleil et au vent, les algues meurent en formant une croûte blanchâtre d'algues sèches en surface des amas. Sous cette croûte règne une forte obscurité interrompant la photosynthèse et des conditions de fermentation qui évoluent de l'aérobiose vers l'anaérobiose. Cette croûte limite également l'évaporation et les autres échanges gazeux. Des poches gazeuses peuvent donc persister assez longtemps au sein des dépôts.



Figure 4 : Aspect des algues vertes fraîchement échouées, Côtes d'Armor (source : Ouest France)



Figure 5 : Croûte blanche en surface d'un dépôt d'algues en putréfaction (source : Air Breizh)

Les micro-organismes sulfato-réducteurs, présents dans l'eau de mer et dans les vases littorales ou des estuaires, vont utiliser les radicaux soufrés présents dans les algues et le milieu marin comme source d'oxygène, ce qui entraîne la formation terminale de sulfure d'hydrogène (H_2S). Un mécanisme parallèle aboutit à la formation d'ammoniac (NH_3) à partir des acides aminés et des nitrates.

Les Ulves sont très avides de lumière, ce qui fait qu'en cas de faible ensoleillement, de turbidité des eaux ou d'auto-ombrage dû à la prolifération algale, leur croissance s'en trouve limitée. Le faible rendement de leur production d'acides aminés à partir des nitrates du milieu fait qu'elles ne peuvent proliférer que dans des bassins particulièrement riches en fertilisants. Des fragments d'ulves isolés peuvent proliférer en présence de lumière si le milieu est suffisamment nutritif.

2.3 Les réactions chimiques impliquant le soufre

Le cycle du soufre peut être résumé par le schéma de la Figure 6.

Ce schéma permet de resituer dans le cycle général des molécules soufrées au sein de la biosphère les voies de biosynthèse et de biodégradation des principales molécules soufrées identifiées dans les émissions gazeuses.

Les molécules présentes dans le cycle du soufre peuvent également subir une série de transformations par des réactions radicalaires impliquant ou non des réactions photochimiques ; celles-ci ayant lieu dans l'atmosphère.

Le diméthylsulfure (DMS) joue un rôle central dans la synthèse de molécules soufrées essentiellement gazeuses (mais pas toujours) :

- soit par voie enzymatique comme le montre la Figure 6,
- soit par la voie de réactions radicalaires comme celles indiquées dans la Figure 7.

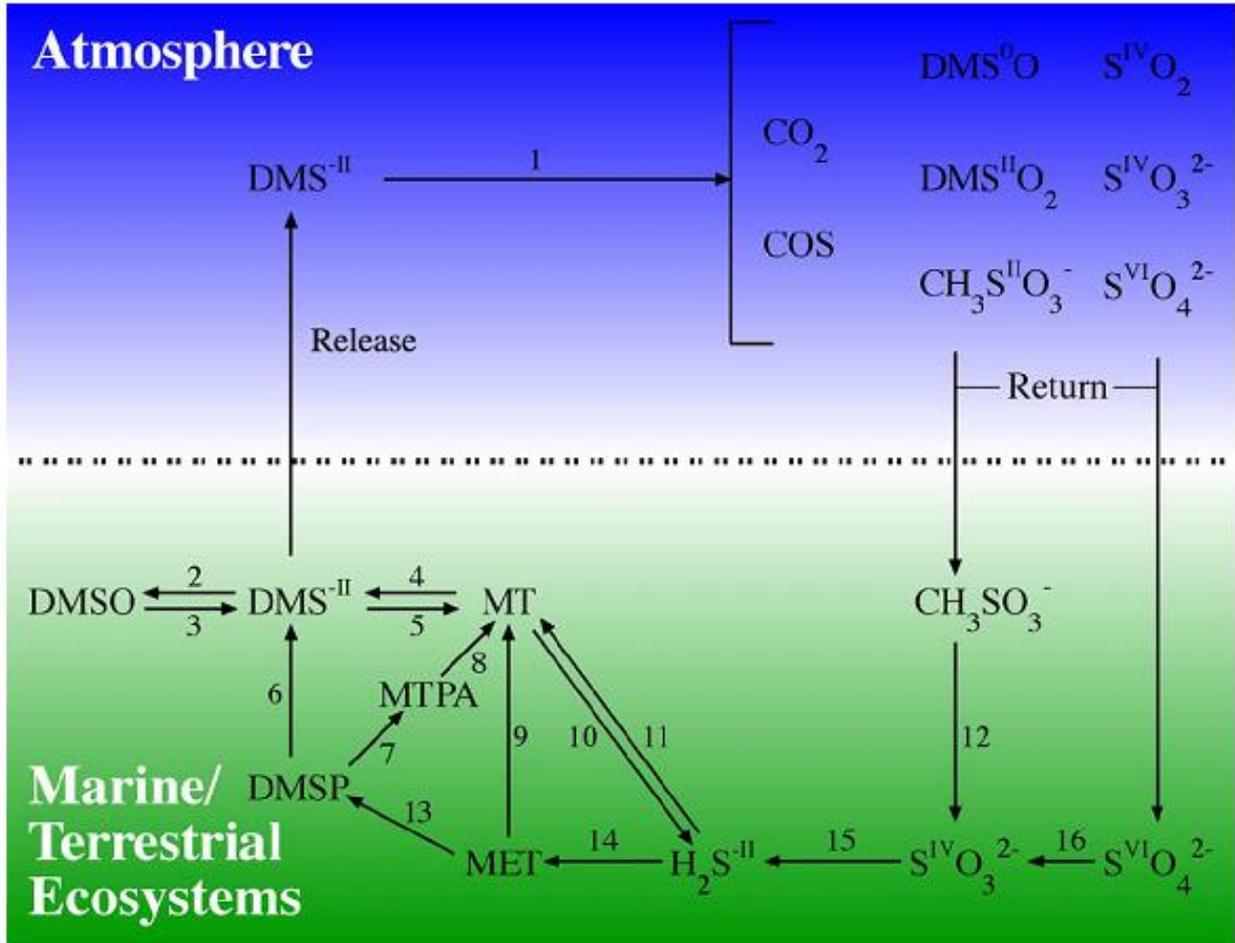


Figure 6 : Cycle biologique des molécules sulfurées (Bentley & Chasteen, 2004)

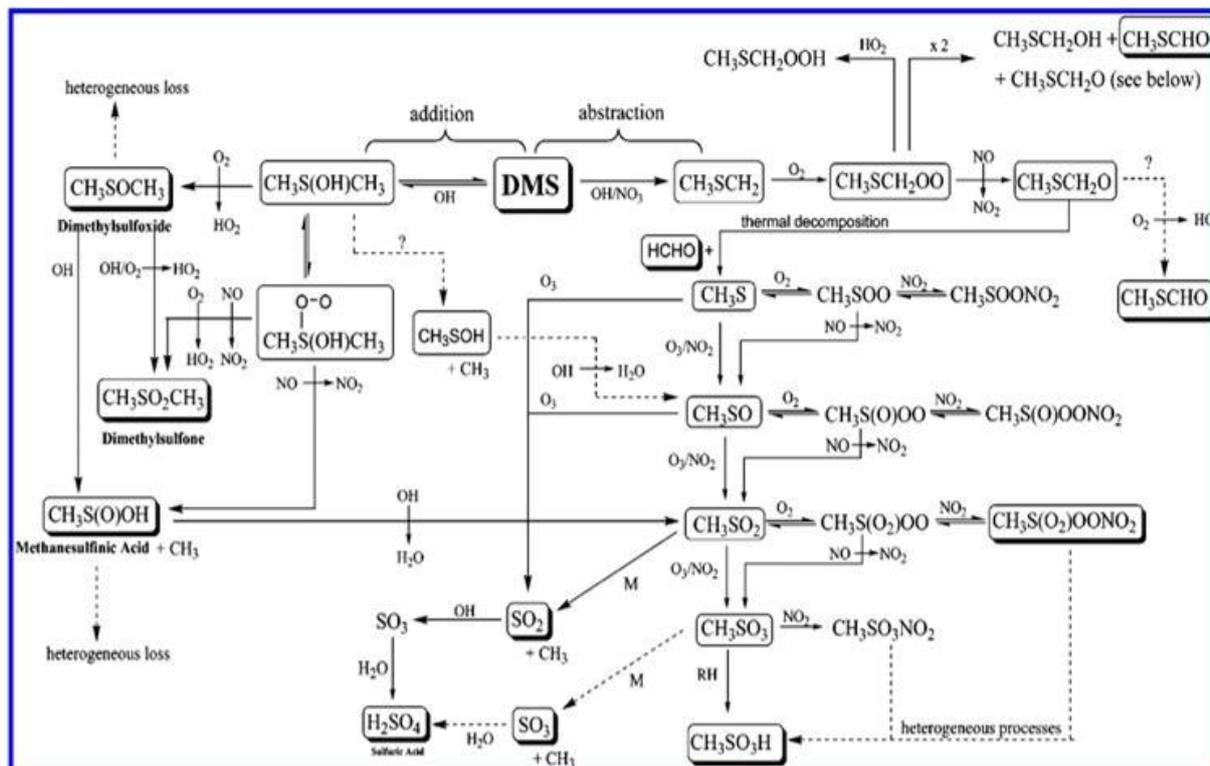


Figure 7 : Schéma des réactions radicalaires impliquant le DMS (Barnes et al., 2006)

Les molécules soufrées libérées dans l'atmosphère, mais aussi en milieu aqueux, peuvent subir des réactions de dégradation photochimiques aboutissant à des espèces de durée de vie plus ou moins variable selon le milieu (cf. Tableau 2).

Tableau 2 : Durée de vie de quelques molécules soufrées oxydées par divers agents atmosphériques (Barnes et al., 2006)

lifetime (h)	OH(g)	OH(aq)	O ₃ (g)	O ₃ (aq)	Cl(g)	Cl(aq)	Cl ₂ ⁻ (aq)	SO ₄ ⁻ (aq)
DMS	46	2400	>400	320	172			
DMSO	3-5	0.6	>170		730	3.5	14 (70) ^a	233 (0.7) ^a
DMSO ₂	>960	>200			>2.3 × 10 ⁶	>2.7 × 10 ⁴	>2.7 × 10 ⁴ (1.4 × 10 ⁵)*	>570 (1.9 × 10 ⁵)*
MSA/MS	slow	340	slow	slow	slow	4.5 × 10 ⁴	5.7 × 10 ⁴ (2.9 × 10 ⁵)*	2.5 × 10 ⁵ (8.3 × 10 ⁷)*
MSIA/MS	3-5	0.5	slow	slow	fast		0.3 (1.5)*	1.2 (400)*

^a Estimated global diurnally averaged gas-phase OH, O₃, and Cl concentrations have been derived from Krol et al.,²⁷⁴ Logan et al.,²⁷⁵ Pszeny et al.,¹⁴⁹ and Wingenter et al.²⁷⁶ and are equal to OH = 10⁶ cm⁻³, O₃ = 6.5 × 10¹¹ cm⁻³, and Cl = 5 × 10³ cm⁻³. Typical diurnally averaged OH(aq), Cl(aq), Cl₂⁻(aq), and SO₄⁻(aq) concentrations in marine boundary layer cloud droplets are derived from Herrmann et al.²⁷⁷ and Lelieveld and Crutzen²⁷⁸ and are equal to OH = 6 × 10⁻¹³ M, Cl = 1 × 10⁻¹³ M, Cl₂⁻ = 2 × 10⁻¹² M, and SO₄⁻ = 3 × 10⁻¹⁵ M. For aqueous levels of O₃ an equilibrium with the gas phase and Henry's law coefficients at 298 K of O₃ = 1.1 × 10⁻² M atm⁻¹ were assumed (Logan et al.²⁷⁵). The asterisk (*) indicates lifetimes calculated using the levels of Cl₂⁻ and SO₄⁻ radicals reported by Zhu et al.²⁵⁴ for the marine atmosphere.

Les molécules soufrées que l'on rencontre dans l'atmosphère ont des origines diverses mais le milieu marin en est le principal pourvoyeur. Elles sont présentes dans des quantités considérables (1 Tg = 1 mégatonne) comme le présente le Tableau 3.

Tableau 3 : Sources d'émission des molécules volatiles soufrées présent dans l'atmosphère (Lomans *et al.*, 2002)

Source	Sulfur compound release (Tg year ⁻¹)						
	SO ₂	H ₂ S	DMS	DMDS	CS ₂	COS	Total
Oceanic		0–15	38–40	0–1	0.3	0.4	38.7–56.7
Salt marsh		0.8–0.9	0.58	0.13	0.07	0.12	1.7–1.8
Swamps		11.7	0.84	0.2	2.8	1.85	17.4
Soil and plants		3–41	0.2–4.0	1	0.6–1.5	0.2–1.0	5.0–48.5
Burning of biomass	7	0–1		0–1		0.11	7.1–9.1
Volcanoes/fumeroles	8	1		0–0.02	0.01	0.01	9.0
Total	15	16.5–70.6	39.6–45.4	1.3–3.4	3.8–4.7	2.7–3.5	78.9–142.6

3 Présentation et exploitation de résultats de mesures de substances chimiques dans l'air

3.1 Analyse des campagnes de mesures disponibles

3.1.1 Mesures d'émissions au niveau de tas d'algues

Deux campagnes de mesures ont été réalisées par l'Ineris en 2009 et 2010 en vue de caractériser la nature des composés susceptibles d'être émis par les algues en décomposition et de tenter de quantifier les concentrations susceptibles d'être rencontrées sur les plages (Ineris, 2009b, 2011).

3.1.1.1 Mesures réalisées *in situ* en 2009

3.1.1.1.1 *Description des mesures*

La campagne de 2009 (suite au décès d'un cheval à Saint-Michel-en-Grève le 28 juillet 2009) a été mise en œuvre très rapidement. Ainsi, des moyens légers de détection (détecteur multi-gaz, tubes colorimétriques) ont été utilisés pour une première détermination des valeurs de concentrations rencontrées sur le terrain. Des prélèvements d'air pour analyse en laboratoire ont également été réalisés sur des tubes adsorbants, dans des ampoules et des sacs de prélèvement.

Les tubes colorimétriques ont une précision de l'ordre de 30 % (données constructeur). Les détecteurs multi-gaz peuvent avoir une précision assez satisfaisante (de l'ordre de 10-15 %), surtout pour les gaz toxiques - détectés par des cellules électrochimiques - pour autant que le détecteur ait été étalonné peu de temps avant l'utilisation, que la concentration mesurée se situe dans la gamme de l'étalonnage et qu'il n'y ait pas d'interférents.

La zone explorée était celle où le cheval était décédé. Des mesures ont été réalisées :

- dans l'air au-dessus d'algues vertes fraîches et de vasières ;
- à partir de pompages sur des chambres en inox enfoncées dans le sol (sable + algues ou vasière). Ces mesures ont été réalisées sur 5 emplacements différents afin d'évaluer les variations liées à la nature du sol : trois points sur les sédiments, un point sur les algues fraîches et un point à l'endroit exact de l'accident.

Les composés recherchés à l'aide des détecteurs multi-gaz et des tubes colorimétriques étaient le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'ammoniac (NH_3). Le détecteur multi-gaz indiquait également la concentration en méthane (CH_4), en dioxyde de carbone (CO_2) et en monoxyde de carbone (CO). Les analyses réalisées sur les sacs de prélèvement concernaient les composés organiques volatils et le méthane. Des ampoules en verre mises sous vide avant le déplacement sur le terrain ont servi à quantifier le sulfure d'hydrogène (H_2S). Des prélèvements par pompage sur tubes adsorbants ont permis la spéciation et la semi-quantification des composés organiques volatils par analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

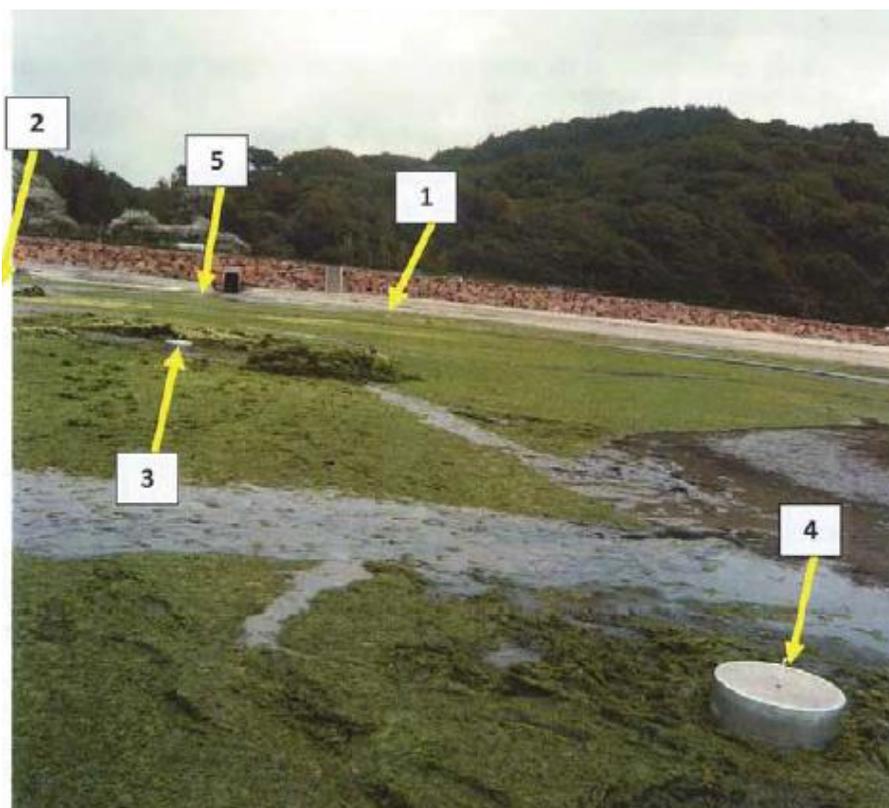


Figure 8 : Emplacement des prélèvements *in situ* pour les mesures (Ineris, 2009)

3.1.1.1.2 Résultats des mesures

Dans l'air ambiant, les valeurs indiquées par le détecteur au-dessus de la vase, à l'endroit de l'accident, ont montré des teneurs en H_2S et NH_3 au moins 10 fois supérieures aux valeurs relevées en manipulant des algues fraîches :

- pour H_2S : 7 à 14 mg/m^3 sur les algues fraîches et 290 mg/m^3 sur la vase ;
- pour NH_3 : 14 mg/m^3 sur les algues fraîches et 144 mg/m^3 sur la vase.

En ce qui concerne les concentrations mesurées dans les chambres en inox, les concentrations en polluants étaient très variables suivant l'endroit.

Sur les algues fraîches, le sulfure d'hydrogène, le méthane et le dioxyde de carbone n'ont pas été détectés par l'appareil multi-gaz. L'ammoniac a été détecté seulement une fois, à une concentration de 3 mg/m^3 . L'analyse des COV a montré la présence de DMS (0,05 mg/m^3), de toluène (0,08 mg/m^3), et d'éthyl-2-hexanol (0,011 mg/m^3), ainsi que des traces de paraffines.

Sur les sédiments (vasières), le détecteur multi-gaz a montré des valeurs élevées en H_2S sur tous les points (de 22 mg/m^3 jusqu'à la saturation du capteur en 2 points, soit plus de 144 mg/m^3), l'ammoniac présentait également des valeurs élevées (respectivement 10 ; 14 ; 28 mg/m^3), et sur deux points, la saturation du capteur soit plus de 220 mg/m^3 . En un point, l'appareil a également détecté du méthane (2,8 et 2 % de la LIE soit 950 et 690 mg/m^3) et du CO_2 (0,6 et 1,4 % v/v). Des mesures sur tubes colorimétriques ont donné des concentrations de H_2S de l'ordre de 900, 1 150 et **1 400** mg/m^3 . Par cette technique, le méthylmercaptan n'a été détecté sur ces points qu'en faibles concentrations (traces et 12 mg/m^3). Les concentrations d' H_2S prélevé en ampoules en verre ont été respectivement de 6, 22, 533 et **1 485** mg/m^3 . Les prélèvements en sac ont montré des niveaux en H_2S de 1,4 et 580 mg/m^3 , en DMS de 5,25 et 525 mg/m^3 , en méthane de 80 et 580 mg/m^3 , et en COVT de 217 et 580 mg/m^3 . Il est à noter que la somme des concentrations en DMS et méthane est équivalente à celle en COVT, ces concentrations étant exprimées en ppmv. Le méthylmercaptan a été détecté mais en concentration inférieure au seuil de quantification (1 mg/m^3). Deux prélèvements seulement ont été effectués sur tubes pour l'identification des COV.

Les composés identifiés sont : le DMS (0,45 ; 2,63 ; > 138 mg/m³), le dithiapentane (1 seul point à 0,02 mg/m³), le 1,2,4-trithiolane (1 seul point à 0,011 mg/m³), le toluène (de 0,01 à 0,04 mg/m³), le DMSO (un seul point à 0,033 mg/m³), l'éthyl-2-hexanol (un point à 0,017 mg/m³) et l'acide propanoïque (un seul point, en traces).

Sur le lieu exact de l'accident du cheval, le détecteur multi-gaz a relevé 29 et 101 mg/m³ en H₂S, 177 mg/m³ en ammoniac. En ce qui concerne les COV, seuls ont été détectés le DMS (2,63 mg/m³), le toluène (0,08 mg/m³), le DMSO (0,165 mg/m³), l'éthyl-2-hexanol (0,055 mg/m³) et le chlorobenzène (0,014 mg/m³).

En conclusion de ces mesures sur les sédiments ayant reçu des algues en décomposition, et sur le lieu de l'accident du cheval, seuls les composés soufrés (H₂S et DMS) et l'ammoniac ont été détectés à des niveaux de concentrations élevés, soit respectivement 1 400, 525 et plus de 220 mg/m³. Les émissions étaient beaucoup plus faibles au-dessus des algues fraîches. Sur les sédiments, les niveaux les plus élevés en DMS correspondaient à des niveaux faibles en H₂S, ammoniac et méthane, liés à une décomposition peu avancée. En revanche les points où les concentrations en H₂S étaient les plus élevées présentaient également des valeurs plus élevées en ammoniac, ainsi qu'en méthane et dioxyde de carbone, traduisant une décomposition plus avancée des matières organiques contenues dans les sédiments. D'autres composés étaient présents sur certains des points de mesure en faibles concentrations, des traces jusqu'à une dizaine de microgrammes par mètre-cube : des soufrés (méthylmercaptan, DMSO, 1,2,4-trithiolane et dithiapentane), du toluène sur tous les prélèvements, de l'éthyl-2-hexanol, de l'acide propanoïque et du chlorobenzène.

3.1.1.2 Mesures réalisées ex situ en 2010

3.1.1.2.1 *Description des mesures*

Ces mesures ont été réalisées dans le cadre de l'instruction de la saisine, à la demande de l'Anses, et visaient à caractériser le spectre des substances émises par les algues vertes au fur et à mesure du processus de décomposition d'un amas d'algues. Compte tenu du ramassage systématique des algues vertes au fur et à mesure de leur échouage dans le courant de l'été 2010, il n'a pas été possible de constituer un tas d'algues pour étudier leur décomposition en haut d'une plage. Cette étude a donc été réalisée *ex situ* (sur une plateforme de compostage) en tentant de reproduire un tas d'algues vertes échouées sur une plage. Les algues ont été reçues peu après leur échouage (de l'ordre de 24 heures) et deux séries de mesures ont été réalisées en conditions météorologiques différentes.

Contrairement à la campagne de 2009, les mesures de 2010 ont été réalisées en grande partie sur site à l'aide d'analyseurs en continu spécifiques, qui donnent une mesure fiable avec une incertitude d'environ 15 %. Sur ce type d'appareil, les problèmes d'interférences sont limités voire absents.

Ainsi, la mesure des composés soufrés réduits a été réalisée à l'aide d'un analyseur constitué d'une colonne chromatographique et d'un détecteur à photométrie de flamme. En fonction de la longueur d'onde UV du détecteur, il est spécifique des composés soufrés. Lors de la campagne réalisée en 2010, lors du perçage de la croûte formée en surface des algues, les composés soufrés étaient émis sous forme de bouffées, avec des niveaux supérieurs à la gamme de mesure de l'analyseur. Il a été nécessaire de diluer le flux de gaz arrivant sur l'analyseur ; les valeurs maximales de concentrations obtenues en ces points peuvent donc être sous-estimées.

L'analyseur TRS (composés soufrés réduits totaux) est également spécifique, puisque les composés soufrés sont oxydés thermiquement sous forme de SO₂ et quantifiés par un détecteur UV dont la longueur d'onde est spécifique. Cependant, les composés soufrés sont mesurés par cette méthode de façon globale en tant qu'équivalents-H₂S.

Les composés organiques volatils ont été collectés par pompage sur des tubes d'adsorbant, récupérés par thermodesorption, séparés par chromatographie en phase gazeuse, identifiés par spectrométrie de masse et quantifiés par un détecteur à ionisation de flamme. Les composés identifiés pour lesquels un étalon gazeux n'était pas disponible ont été semi-quantifiés par rapport

au DMDS. Là encore, les composés sont bien séparés par cette technique, et la spectrométrie de masse permet normalement d'identifier de façon quasi certaine la majorité des composés.

Cependant, sur des matrices complexes en présence de composés inconnus, l'analyse des composés lourds mériterait d'être confirmée avec une autre technique d'analyse pour éviter les erreurs d'identification.

En complément des mesures de substances chimiques réalisées après perçage de la croûte du tas d'algues, des mesures de concentration d'odeur ont été effectuées selon la norme NF EN 13725. Des échantillons d'air ont été prélevés en sac et soumis dans un laboratoire à un jury de sujets humains. L'échantillon est injecté dans un olfactomètre dans lequel il est dilué avant d'être présenté au jury. L'échantillon est dilué jusqu'à ce que moins de 50 % du jury détecte l'odeur. Cette méthode permet de mesurer le niveau de concentration de l'odeur. La concentration d'odeur est exprimée en unité d'odeurs européenne par mètre cube d'air (ou_E/m^3) et correspond au facteur de dilution appliqué.



Figure 9 : Dispositif expérimental des mesures au-dessus d'un tas d'algues *ex situ* reproduit sur une plateforme (Ineris, 2011)

3.1.1.2.2 Résultats des mesures

Les 3 tableaux qui suivent présentent les résultats de mesures obtenus :

- le Tableau 4 présente les résultats de mesure pour le sulfure d'hydrogène (H_2S), le méthylmercaptan (CH_3SH), le diméthylsulfure (DMS), le diméthyldisulfure (DMDS), l'ammoniac (NH_3), le méthane (CH_4), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2). Sont répertoriées dans ce tableau les concentrations maximales mesurées avec des appareils en continu (FID, GC/FPD, et IR). Les résultats des mesures d'odeur sont également présentés ;

- les COV identifiés par le *screening* sont présentés dans le Tableau 5 ;
- enfin, le Tableau 6 présente les concentrations moyennes mesurées en aldéhydes par prélèvements actifs sur tubes adsorbants sur une durée d'environ 1 heure avec analyse en différé au laboratoire.

L'exploitation de ces résultats, notamment en termes de cinétique d'émissions, est présentée au paragraphe 3.1.5.

Tableau 4 : Valeurs de concentrations maximales en composés soufrés, ammoniac, CH₄, CO, CO₂ et odeurs rencontrées au-dessus des algues en perçant la croûte (Ineris, 2011)

Composé	Temps couvert, humide					Temps ensoleillé		
	J+1 sans perçage (« point zéro »)	J+1	J+2	J+3 (forte pluie)	J+4	J+4	J+5	J+6
H₂S (mg/m ³)	0	0	0	106	0	≥ 81	≥ 117	78
CH₃SH (mg/m ³)	0	0,007	0	0,13	0,012	168	92	54
DMS (mg/m ³)	4,13	8,6	4 870	2 203	123	≥ 257	≥ 177	397
DMDS (mg/m ³)	0	0,012	0,054	0,77	0	28	80	71
NH₃ (mg/m ³)	0,074	0,067	0,223	1,02	0,15	0,13	0,32	0,14
CH₄ (mg/m ³)	0	0	2,1	8,8	8,4	27,7	140	468
CO (mg/m ³)	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0
CO₂ (%)	0	0	0	1,1	0	0,27	0,41	0
Odeurs (ouE/m ³)	813	228	86 790	68 890	non recherché	115 852	781 121	103 213

Tableau 5 : Résultat du screening de COV émis par les algues vertes après perçage de la croûte (Ineris, 2011)

Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Temps couvert, humide						Temps sec et ensoleillé					
	Point 2	Point 4	Point 5	Point 6	Point 7	Point 9	Point 21	Point 21 bis	Point 23	Point 24	Point 25	Point 26
	J+1	J+2	J+2	J+2	J+3	J+3	J+4	J+4	J+5	J+5	J+5	J+6
composé observé en présence d' H_2S	nd	+	nd	nd	+	nd	nd	+	++	nd	+	nd
diméthylsulfure	nd	nd	++	++	++	++	nd	++	++	++	++	++
CS_2	nd	nd	nd	+	+	+	nd	+	++	nd	nd	+
dichlorométhane	++	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
éthylcyclopropane	++	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	nd
éthylcyclobutane	9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
benzène+1-butanol	< lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
anhydride acétique	nd	< lq	nd	+	nd	< lq	< lq	< lq	nd	nd	nd	nd
acétylmercaptan	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< lq	+	+	nd
diméthyldisulfure	< lq	< lq	+	+	+	+	nd	+	+	+	+	+
toluène	76	< lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
somme acétamides	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	+	+	+	+
urée	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	+	+
chlorométhylsulfone + DMSO	< lq	+	+	+	+	+	< lq	+	nd	+	+	+
2,4-dithiapentane	nd	nd	< lq	21	+	< lq	nd	< lq	< lq	122	< lq	< lq
diméthylsulfone	nd	< lq	nd	nd	14	< lq	nd	< lq	79	21	+	50
terpène	nd	nd	nd	nd	nd	< lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phénol	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
diméthyltrisulfure	nd	nd	< lq	+	+	nd	nd	+	+	+	+	+
benzène subst en C3	56	nd	nd	nd	< lq	< lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd
limonène + 2-éthyl-1-hexanol + benzène subst en C4	++	nd	nd	nd	< lq	< lq	8	nd	nd	nd	nd	nd
compose silané + 1,2,4-trithiolane	< lq	< lq	< lq	< lq	< lq	< lq	< lq	< lq	< lq	< lq	110	60
diméthylpentasulfure	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	+	< lq	< lq
pyrrolidinol ou acétamide ($\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	+	nd	nd
anhydride phtalique	++	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
composé soufré cyclique	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	60	nd	nd	nd
éthylamine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	< lq	nd	nd
xylène	< lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Légende :

- nd non détecté
 < lq inférieur à la limite de quantification ($8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
 5 quantifié (valeur en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 + saturé mais à moins de $60 \text{ mg}/\text{m}^3$
 ++ saturé au-delà de $180 \text{ mg}/\text{m}^3$

Tableau 6 : Concentrations en aldéhydes rencontrées au-dessus des algues vertes après perçage de la croûte, en mg/m³ (Ineris, 2011)

Aldéhydes	Concentration en mg/m ³										
	Temps couvert, humide					Temps ensoleillé					
	J+1	J + 2	J+2	J+3	J+3	J+4	J+4	J+5	J+5	J+5	J+6
Formaldéhyde	< 0,03	< 0,02	< 0,02	0,038	0,059	< 0,03	0,064	< 0,02	0,047	0,082	< 0,02
Acétaldéhyde	0,046	0,03	0,227	0,059	0,053	< 0,03	0,107	0,053	0,098	0,093	0,068
Propionaldéhyde	0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,01	0,012	0,045	0,043	0,029	0,047	0,036	0,02
Butanal	< 0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,03	< 0,02	< 0,05	< 0,06	< 0,04	< 0,03	< 0,03	< 0,04
Pentanal	< 0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,03	< 0,02	< 0,05	< 0,06	< 0,04	< 0,03	< 0,03	< 0,04
Hexanal	< 0,08	< 0,07	< 0,07	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,06
Heptanal	< 0,08	< 0,07	< 0,07	< 0,04	< 0,04	< 0,08	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,06
Octanal	< 0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,03	< 0,02	< 0,05	< 0,06	< 0,04	< 0,03	< 0,03	< 0,04

nd : non détecté

< : inférieur à la limite de quantification

3.1.2 Mesures d'émissions au niveau du compostage des algues

Là aussi, les résultats de deux campagnes sont disponibles. La première menée en 2007-2008 par le Cemagref et le Ceva visait à évaluer les flux gazeux, en particulier de composés soufrés réduits, potentiellement associés au stockage et au compostage d'algues ramassées sur les plages (Ceva, 2008). La deuxième a été réalisée par l'Ineris en août-septembre 2010 et visait à caractériser les émissions gazeuses à la source sur une plateforme de compostage d'algues vertes, au niveau de différentes phases du procédé (Ineris, 2011). Les résultats de ces deux campagnes sont beaucoup plus limités que les mesures réalisées en 2009 et 2010 sur les algues en décomposition.

Lors de la campagne réalisée par l'Ineris à l'été 2010 sur la plateforme de Ploufragan, il y avait peu d'algues en compostage. Deux andains ont été disposés de façon similaire :

- un andain était constitué de stabilisat (algues vertes + déchets verts) + ordures ménagères + déchets verts ;
- un andain constitué d'ordures ménagères + déchets verts.

Les dimensions des andains étaient identiques : longueur 19 m, largeur 3 m, hauteur 1,5 m.

Les concentrations maximales de gaz mesurées par analyseurs en continu et les flux correspondants sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Concentrations et flux mesurés par analyseurs en continu sur les andains de compostage (Ineris, 2011)

	Avec algues vertes		Ordures ménagères sans algues vertes	
	Concentration max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ sauf pour odeurs en ou_E/m^3)	Flux ($\mu\text{g}/\text{h}/\text{m}^2$ sauf pour odeurs en $\text{ou}_E/\text{h}/\text{m}^2$)	Concentration max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ sauf pour odeurs en ou_E/m^3)	Flux ($\mu\text{g}/\text{h}/\text{m}^2$ sauf pour odeurs en $\text{ou}_E/\text{h}/\text{m}^2$)
H₂S	21	18	16	4
MeSH	78	95	0	0
DMS	496	669	291	406
DMDS	39	28	20	2
NH₃	4 700	9 400	< 43	< 85
Odeurs	9 742	19 290	1 085	2 149

Les concentrations et les flux de sulfure d'hydrogène sont sensiblement équivalents sur l'andain de compostage d'ordures ménagères et sur celui d'algues vertes. Les autres composés soufrés sont un peu plus présents sur le composte d'algues vertes (notamment le méthylmercaptan et le DMDS sont quasiment absents sur l'andain d'ordures ménagères).

Les concentrations en composés soufrés réduits sont beaucoup plus faibles sur les andains de compostage d'algues vertes que sur les tas d'algues en décomposition dont on perce la croûte (d'un facteur 1 000 au moins).

Les concentrations en ammoniac relevées sur l'andain d'algues vertes sont beaucoup plus élevées que sur l'andain d'ordures ménagères (d'un facteur 100).

En ce qui concerne les aldéhydes, seul l'acétaldéhyde est mesuré et les concentrations sont similaires sur l'andain d'algues vertes et sur l'andain d'ordures ménagères (95 et 81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Les COV qui sont détectés sur les andains de compostage sont beaucoup moins nombreux que sur les tas d'algues en décomposition. Trois composés, le méthylpropène, et les composés co-élués benzène + butanol, n'ont été détectés que sur l'andain d'ordures ménagères et n'ont jamais été mesurés au-dessus des algues vertes. Sur l'andain d'algues vertes, deux composés présentent des pics saturés : l'acétylmercaptan et l'urée (ce dernier composé avait également été mis en évidence sur les prélèvements réalisés au-dessus des algues en décomposition à J+5). L'andain d'ordures ménagères présente des traces d'hydrocarbures (toluène, xylène) et de l'acétamide. Le trithiolane, co-élué avec un composé silané, avait été détecté lors de la campagne Ineris de 2009 à Saint-Michel-en-Grève ; la teneur est cependant inférieure à la limite de quantification.

Les mesures de concentration d'odeurs montrent que les odeurs d'un andain constitué d'algues vertes (9 700 ou_E/m^3) sont plus persistantes que les odeurs d'un andain n'en contenant pas (1 100 ou_E/m^3). Aussi, à superficie équivalente, les andains constitués à partir d'algues vertes auront un impact olfactif dans l'environnement, plus important que les andains ne contenant pas d'algues.

En conclusion, les émissions atmosphériques provenant du compostage d'algues vertes sont très réduites par rapport aux tas d'algues en décomposition, mais les mêmes composés sont mis en cause : composés soufrés réduits (H₂S, méthylmercaptan, DMS, DMDS) et ammoniac. Les aldéhydes sont également présents en particulier l'acétaldéhyde (95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en concentration moyenne), mais ces composés ne semblent pas aussi spécifiques des algues vertes que les soufrés réduits. L'urée a été mise en évidence sur les algues vertes avec des teneurs importantes

sur une partie des mesures (décomposition à J+5 et compostage), sans que ces teneurs puissent être expliquées.

3.1.3 Mesures dans l'air ambiant en bordure de plages

L'Association agréée de surveillance de la qualité de l'air en Bretagne, Air Breizh, a réalisé, en partenariat avec la Direction départementale des affaires sanitaires et sociales des Côtes d'Armor, plusieurs campagnes de mesures à proximité de plages envahies par les algues vertes entre 2005 et 2009 (Air Breizh, 2006, 2007, 2009a, 2009b, 2009c).

3.1.3.1 Description des campagnes de mesures

Trois campagnes ont été menées en 2005, 2006 et 2009 sur la commune de Saint-Michel-en-Grève, dans les Côtes d'Armor, dont la plage, située dans la baie de Lannion, est parmi les plus touchées par les marées vertes chaque année. Des campagnes de mesures ont également été réalisées sur d'autres communes particulièrement touchées par les échouages d'algues : en 2008, sur la commune d'Hillion au bord de la plage de la Granville, et en 2009 sur la commune de Douarnenez, au bord de la plage du Ris.

L'objectif de chacune de ces campagnes a été de mesurer les concentrations en sulfure d'hydrogène (H_2S) et ammoniac (NH_3) dans l'air ambiant en bordure des plages. La même méthode a été mise en œuvre chaque année par Air Breizh.

Les concentrations en sulfure d'hydrogène ont été déterminées avec un système de mesurage constitué d'un analyseur de dioxyde de soufre par fluorescence UV couplé à un module installé en amont de l'analyseur. Ce module a été développé pour mesurer spécifiquement le sulfure d'hydrogène dans l'air. Il permet dans un premier temps d'éliminer le dioxyde de soufre présent dans l'échantillon d'air prélevé et dans un deuxième temps, d'oxyder l' H_2S présent en SO_2 grâce à un convertisseur haute température (340 °C). L'échantillon d'air est ensuite introduit dans l'analyseur qui mesure par fluorescence UV la concentration en SO_2 issu de l'oxydation du H_2S . La concentration en SO_2 ainsi mesurée est proportionnelle à la concentration en H_2S initialement présent dans l'échantillon d'air prélevé.

Les concentrations en ammoniac ont été déterminées avec un analyseur dont le principe de mesure consiste à piéger sous forme d'ions ammonium dans une solution spécifique, le NH_3 présent dans l'échantillon d'air prélevé. Les ions ammonium sont ensuite quantifiés par conductimétrie. La concentration en ions ammonium est proportionnelle à la concentration en NH_3 dans l'échantillon d'air prélevé.

Les conditions météorologiques (température, vitesse et direction des vents) ont également été systématiquement mesurées pendant la durée des études.

Les méthodes de mesure du H_2S et du NH_3 mises en œuvre permettent de suivre en continu l'évolution des concentrations dans l'air ambiant. Toutefois, il s'agit de méthodes non normalisées mais qui sont néanmoins spécifiques. Les risques d'interférences sont limités.

Les différents systèmes de mesure ont été installés dans un camion laboratoire stationné en bordure des plages, sur un parking. Les prélèvements d'air ont été effectués à une hauteur d'environ 2,5 m par rapport au sol.



Figure 10 : Dispositif expérimental des mesures en bordure de plage (Air Breizh, 2009)

3.1.3.2 Résultats des mesures

Les résultats des concentrations en H_2S et NH_3 mesurées par Air Breizh en bordure des plages sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Concentrations en H₂S et NH₃ mesurées par Air Breizh (Air Breizh, 2006, 2007, 2009a, 2009b, 2009c)

	Plage de Saint-Michel-en-Grève			Plage de la Grandville à Hillion	Plage du RIS à Douarnenez
Période de l'étude	21 juillet au 2 septembre 2005	20 juillet au 13 septembre 2006	du 3 au 14 septembre 2009	3 juillet au 10 septembre 2008	2 juillet au 25 août 2009
	H₂S en µg/m³				
Moyenne	19,8	33,3	0,06	42,2	0,2
P50	0	0		1	
P98	189,6	254,9		408	
Maximum quart horaire	1136	3408	6	3787	26
Maximum horaire	790,8	1249		2554	
Maximum horaire glissant	939,3	1492	4,5	2854	25,2
Maximum sur 24 h	134,4	155	0,3	595	
Maximum sur 24 h glissant	190	181		684	9,5
	NH₃ en µg/m³				
Moyenne	1,6	4,4	Non mesuré	9,5	0,08
P50	0	4		3	
P98	13,9	15		68	
Maximum quart horaire	34	44		186	4
Maximum horaire	31,6	33,5		160	
Maximum horaire glissant	31,6	33		160	2,5
Maximum sur 24 h	18,5	16		57	
Maximum sur 24 h glissant	20,3	16,5		60	0,7

Les campagnes de mesures réalisées en 2005, 2006 et 2008 ont toutes mis en évidence des concentrations anormalement élevées en sulfure d'hydrogène en bordure des plages.

De manière générale, les concentrations maximales en sulfure d'hydrogène, pouvant atteindre jusqu'à près de 4 000 µg/m³ en moyenne quart horaire, ont toujours été observées lorsque le camion laboratoire était exposé aux vents de la plage.

Les concentrations en sulfure d'hydrogène mesurées en 2009 à Saint-Michel-en-Grève (0,06 µg/m³) et à Douarnenez (0,2 µg/m³) ont été nettement plus faibles qu'en 2005 et 2006 à Saint-Michel-en-Grève (19,8 et 33,3 µg/m³) et qu'en 2008 à Hillion (42,2 µg/m³). Cette diminution des niveaux de concentration en bordure des plages à Saint-Michel-en-Grève est probablement la conséquence d'une augmentation de la fréquence des ramassages en 2009 alors qu'à Douarnenez, les échouages d'algues vertes étaient repris par la marée suivante.

Les concentrations mesurées en ammoniac en bordure des plages ont été relativement peu élevées. Les concentrations moyennes sont du même ordre de grandeur que les niveaux moyens mesurés par Air Breizh en sites périurbains (2,4 µg/m³ à Rennes en 2002 et 13 µg/m³ à Lamballe en 2003). Des pics de concentration pouvant atteindre 200 µg/m³ ont néanmoins été ponctuellement observés.

Les concentrations maximales en H₂S et NH₃ mesurées sur la plage de Hillion en 2008 ont été supérieures à celles mesurées à Saint-Michel-en-Grève en 2005 et 2006 alors que le camion laboratoire a été moins exposé aux vents de la plage à Hillion qu'à Saint-Michel-en-Grève. Les concentrations en polluants gazeux sur la plage de Hillion en 2008 étaient, selon toute vraisemblance, nettement supérieures aux concentrations en polluants dans l'air ambiant sur la plage de Saint-Michel-en-Grève avant 2008.

L'impact des activités de ramassage sur les concentrations en H₂S et NH₃ dans l'air ambiant n'a pas été clairement mis en évidence en raison de l'influence de plusieurs facteurs, en particulier les conditions météorologiques, les quantités d'algues ramassées, les coefficients de marée. La majorité des ramassages n'ont pas entraîné d'augmentations significatives des niveaux de

concentration en H₂S ou NH₃ au niveau du camion laboratoire, même lorsque celui-ci se trouvait sous le vent de la plage.

Les cinétiques d'émission du H₂S et du NH₃ étant différentes, les profils de concentrations en H₂S et NH₃ dans l'air ambiant en bordure des plages diffèrent. Les périodes de concentrations importantes en H₂S ne coïncident pas forcément à des périodes de fortes concentrations en NH₃.

D'autre part, les concentrations maximales en H₂S et NH₃ en bordure des plages n'ont probablement pas toujours été relevées car le laboratoire mobile ne se trouvait pas forcément sous le vent de la plage lors des périodes d'émissions de polluants les plus importantes.

En conclusion, les concentrations en H₂S et NH₃ mesurées dans l'air ambiant en bordure de plage dépendent du lieu d'implantation des systèmes de mesures, des quantités d'algues échouées, de la topologie du site, de la fréquence des ramassages, des conditions météorologiques favorables ou non à la volatilisation et à la dispersion des polluants.

Les mesures réalisées en bordure des plages, bien qu'elles sous-estiment vraisemblablement les teneurs que l'on peut rencontrer directement sur les plages et auxquels sont exposés les usagers des plages, semblent néanmoins être assez représentatives de l'exposition des riverains.

Les campagnes de mesures en bordure des plages se sont limitées au sulfure d'hydrogène et à l'ammoniac. Compte tenu des quantités particulièrement importantes de composés soufrés réduits produits par les algues en décomposition, la présence de concentrations significatives en DMS, DMDS, CH₃SH, CS₂ et DMSO dans l'air ambiant en bordure des plages est très probable.

La détermination quantitative et spécifique des concentrations en composés soufrés émis par les algues en décomposition dans l'air ambiant en bordure des plages mériterait d'être réalisée.

3.1.4 Mesures de concentration d'exposition pendant les activités de ramassage et de traitement d'algues

3.1.4.1 Campagnes de mesures réalisées sur plage en 2006

3.1.4.1.1 Description des campagnes

Le Ceva a réalisé trois campagnes de mesures des émissions d'H₂S sur la plage de Saint-Michel-en-Grève (Ceva, 2007a).

Ces campagnes de mesures avaient pour objectif d'évaluer les niveaux de concentration en H₂S au voisinage des échouages afin d'estimer les expositions des travailleurs pendant les opérations de ramassage et celles des promeneurs sur les plages.

Les mesures ont été réalisées de manière ponctuelle et répétée à l'aide d'un détecteur portatif équipé d'une cellule électrochimique afin de suivre en continu de la concentration en H₂S. Le temps de réponse de l'appareil utilisé est de l'ordre de 10 secondes (données constructeur) et son domaine de linéarité s'étend de 0,14 à 140 mg/m³. L'appareil a été étalonné avant et après chaque série de mesure avec une bouteille étalon d'H₂S à 14 mg/m³.

La réponse de ce type de détecteur électrochimique est relativement juste et linéaire. Néanmoins en présence de gaz interférents, les résultats de mesures peuvent être surestimés. Le principe de mesure avec cellule électrochimique étant basé sur une réaction d'oxydation, toutes les espèces soufrées réduites volatiles émises par les algues peuvent être quantifiées simultanément. En particulier, le DMS, qui est oxydable en DMSO, peut-être détecté et comptabilisé comme de l'H₂S. Cette technique qui présente de nombreux avantages (appareil autonome, faible coût, facilité de mise en œuvre), ne semble pas être la plus adaptée pour réaliser des mesures de concentrations en H₂S précises et spécifiques dans l'air ambiant en présence d'autres composés soufrés.

Néanmoins, ce type de détecteur est peu sensible à d'autres gaz comme le monoxyde de carbone, le dioxyde de soufre ou les oxydes d'azote.

D'autre part, l'absence d'exposition au gaz (H₂S) pendant une durée de plusieurs mois de fonctionnement en continu peut entraîner une dégradation des performances de l'appareil

notamment au niveau du temps de réponse (endormissement). De même, en cas d'exposition prolongée ou répétée à des concentrations d' H_2S élevées, les performances du détecteur peuvent être altérées. Une vérification périodique et rigoureuse de ce type d'appareil est donc nécessaire pour maintenir une qualité de mesure satisfaisante.

3.1.4.1.2 Résultats

La première campagne a été réalisée, par temps sec et ensoleillé, sur un chantier de ramassage d'un dépôt d'algues fraîches (environ 6 heures) avec un chargeur. L'épaisseur du tas était de 5 à 10 cm. Presque toutes les concentrations mesurées en H_2S ont été inférieures à la limite de quantification du détecteur électrochimique ($0,14 \text{ mg/m}^3$) aussi bien autour de l'engin qu'à proximité du tas d'algues. Les concentrations les plus élevées ($1,5 \text{ mg/m}^3$) ont été observées au contact direct d'algues stagnant dans de l'eau de ruissellement.

La deuxième campagne a été réalisée, par temps humide et couvert, sur un chantier de ramassage d'un dépôt d'algues échouées depuis 4-5 jours avec chargeur. L'épaisseur du tas était d'environ 20 à 60 cm. Pendant les opérations de ramassage, les concentrations en H_2S mesurées à proximité des engins étaient comprises entre de 2 et 9 mg/m^3 . En particulier, des concentrations très élevées en H_2S (supérieures à 70 mg/m^3) ont été atteintes pendant les opérations de mise en andains des algues en décomposition.

La troisième campagne de mesures a été effectuée sur la plage, sans aucune activité de ramassage. Un parcours a été effectué sur la plage à travers des dépôts d'algues frais (< 1 jour) de 5 à 10 cm d'épaisseur, des dépôts d'algues anciens (5 jours) de faible épaisseur (2 à 3 cm) et des dépôts d'algues âgés de plus de 5 jours et de 20 à 40 cm d'épaisseur. Lorsque les dépôts d'algues fraîches et les dépôts anciens de faible épaisseur ont été traversés, les concentrations mesurées à hauteur d'homme étaient inférieures à la limite de quantification de l'appareil ($0,14 \text{ mg/m}^3$). Des concentrations de l'ordre de 3 mg/m^3 ont été atteintes juste au-dessus du sol dans les zones perturbées par les pas du marcheur.

En revanche, lors de la traversée du dépôt d'algues échouées depuis plus de 5 jours et de 40 cm d'épaisseur, des concentrations de 20 à plus de 140 mg/m^3 (dépassement de l'échelle de mesure) ont été mesurées à la surface du tas au moment du perçage de la croûte.

En conclusion les différentes mesures réalisées ont permis de mettre en évidence que les concentrations en H_2S à proximité de dépôts d'algues fraîches (< 1 jour) étaient très faibles voire inférieures à la limite de quantification des appareils utilisés. En revanche, après 5 jours d'échouage, des concentrations en H_2S très élevées ont été mesurées aussi bien au cours des opérations de ramassage que par simple perçage de la croûte par un promeneur. Compte tenu de la technique de mesure utilisée et de la présence de nombreux autres gaz interférents, notamment le DMS émis en quantité importante par les algues en décomposition, les résultats de cette étude ne représentent pas une quantification exacte des concentrations en H_2S et sont à considérer comme des approximations.

3.1.4.2 Campagne de mesures réalisées sur plateformes de compostage en 2009

3.1.4.2.1 *Plateforme de traitement des algues et déchets verts par compostage de Launay-Lantic*

Le Ceva a réalisé le 8 septembre 2009 des mesures ponctuelles d'émission portant spécifiquement sur le H_2S sur la plateforme de traitement des algues et déchets verts par compostage de Launay-Lantic (Ceva, 2009a).

Les mesures ont été réalisées pendant différentes phases de manipulation des algues :

- déchargement de bennes contenant des algues échouées depuis 3 à 4 jours ;
- retournement au chargeur d'un andain ;
- retournement d'un tas constitué d'un mélange d'algues et de broyats de souches d'environ 6 semaines ;
- retournement d'un tas d'algues et de sédiments stockés depuis 6 semaines.

Les concentrations en H₂S ont été réalisées à l'aide d'un analyseur portable à détection électrochimique vérifié préalablement avec un gaz étalon. Les mesures ont été effectuées à proximité des tas (5 à 10 cm) et à hauteur des voies respiratoires.

La réponse de ce type de détecteur électrochimique peut varier en fonction des conditions d'utilisation (température, humidité, fréquence d'utilisation,...) et être interférée par la présence d'autre gaz (composés soufrés réduits notamment). L'impact des composés soufrés émis par les algues en décompositions (DMS, DMDS, CS₂) sur la réponse des détecteurs électrochimiques d'H₂S ne semble pas être complètement connue et maîtrisée. Une surestimation des concentrations mesurées en H₂S avec des détecteurs électrochimiques n'est donc pas à exclure. Ce type de méthode de mesure n'est pas recommandé pour évaluer l'exposition des travailleurs mais reste néanmoins un équipement de sécurité utile s'il est vérifié régulièrement.

Lors de cette étude, la présence d'H₂S dans l'air ambiant n'a été observée que ponctuellement après perturbation des mélanges. Des concentrations en H₂S de 7 à 70 mg/m³ ont été mesurées à proximité immédiate des mélanges (5 cm). A hauteur des voies respiratoires, les concentrations mesurées ont été, dans tous les cas, inférieures à la limite de quantification de l'appareil (0,14 mg/m³).

3.1.4.2.2 Plateforme de compostage de la ville de Indeloup

Le Ceva a également réalisé le 2 octobre 2009, des mesures ponctuelles d'H₂S sur la plateforme de co-compostage d'algues vertes et déchets verts de la Ville Indeloup (Ceva, 2009b).

Au moment de la campagne de mesures, la plateforme ne disposait que d'andains de composts anciens, proche de la maturité.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un détecteur électrochimique à proximité d'une mare contenant des jus en stagnation et de bassins de rétention des eaux de ruissellement.

Les concentrations en H₂S dans l'air ambiant, en différents points de la plateforme et au plus près de la surface de la mare ont été inférieures à la limite de quantification de l'appareil (0,14 mg/m³) même après perturbation de la surface.

A proximité des bassins de rétention, la présence d'H₂S dans l'air ambiant a été mise en évidence à de faibles concentrations (environ 2 mg/m³).

3.1.4.3 Campagnes de mesures réalisées par la Carsat Bretagne en 2010

3.1.4.3.1 Description des campagnes

Les objectifs des études réalisées par la Carsat en 2010 étaient d'évaluer l'exposition professionnelle des travailleurs aux agents chimiques émis par la putréfaction des algues et l'efficacité des systèmes de filtration des engins utilisés.

Une première étude a été menée le 6 juillet sur la plage de Saint-Michel-en-Grève, pendant des activités de ramassage des algues, à Guerlesquin au cours d'activités d'épandage (Carsat Bretagne et Pays de la Loire, 2010a) et le 7 juillet sur la plateforme de traitement des algues vertes à Launay-Lantic (Carsat Bretagne et Pays de la Loire, 2010b).

Une deuxième étude a été menée le 20 octobre dans l'unité de compostage Smictom à Ploufragan (Carsat Bretagne et Pays de la Loire, 2010c).

Les agents chimiques mesurés ont été l'H₂S, le NH₃ et les poussières inhalables (uniquement sur l'unité de compostage de Ploufragan). Les têtes de prélèvement ont été installées à proximité des voies respiratoires des opérateurs.

Des méthodes de mesure spécifiques au sulfure d'hydrogène, à l'ammoniac et aux poussières inhalables ont été mises en œuvre pour évaluer les expositions :

■ Ammoniac

Méthode Metropol 013 (INRS, 2008)

Principe de mesure :

Prélèvement actif d'air à travers une cassette porte-filtre contenant :

- un préfiltre en fibres de quartz pour retenir les particules ;
- un filtre en fibre de quartz imprégné d'une solution d' H_2SO_4 .

L'acide sulfurique réagit avec l'ammoniac NH_3 pour former des ions ammoniums NH_4^+ .

Désorption du filtre imprégné dans de l'eau désionisée et dosage des ions ammonium par électrophorèse capillaire.

La chromatographie ionique avec détection conductimétrique est également une méthode d'analyse couramment utilisée pour doser l'ammonium.

■ Sulfure d'hydrogène

Méthode Metropol 014 (INRS, 2004)

Principe de mesure :

Prélèvement actif d'air à travers une cassette porte-filtre contenant :

- un tampon de cellulose pour retenir l'humidité ;
- deux filtres en fibres de quartz imprégnés d'une solution d'acétate de cadmium.

L'acétate de cadmium réagit avec le sulfure d'hydrogène pour former du sulfure de cadmium.

La désorption des filtres imprégnés dans un solvant spécifique en milieu acide en présence de chlorure ferrique conduit à la formation de bleu de méthylène dont l'intensité de coloration, proportionnelle à la concentration en H_2S , est déterminée par spectrophotométrie ($\lambda = 670 \text{ nm}$).

■ Poussières inhalables

Norme NF X 43-257 « Air des lieux de travail – Prélèvement individuel de la fraction inhalable de la pollution particulaire ».

Principe de mesure :

Prélèvement d'air au travers d'une tête de prélèvement sélective constitué d'une cassette fermée de 37 mm de diamètre. Les particules de l'aérosol sont collectées sur une membrane filtrante pré pesée, insérée dans la cassette. La masse de particules prélevées est déterminée par analyse gravimétrique.

Des mesures ponctuelles de sulfure d'hydrogène et d'ammoniac ont également été réalisées avec des détecteurs électrochimiques.

3.1.4.3.2 Résultats

Les concentrations mesurées en H_2S et NH_3 au cours des activités de ramassage manuel ou avec engins sur la plage de Saint-Michel-en-Grève et à Guerlesquin lors des opérations d'épandage ont été très faibles (jusqu'à $0,4 \text{ mg/m}^3$ en H_2S et $0,07 \text{ mg/m}^3$ en NH_3). Les algues manipulées étaient fraîches (de 0 à 2 jours).

Sur la plateforme de Launay-Lantic, les concentrations mesurées en H_2S à l'intérieur des engins étaient toutes inférieures à la limite de quantification de la méthode ($0,4 \text{ mg/m}^3$) et les concentrations en NH_3 étaient de l'ordre de $0,2 \text{ mg/m}^3$. A l'extérieur des engins, les concentrations maximales mesurées ont été de $0,52 \text{ mg/m}^3$ en NH_3 et $1,2 \text{ mg/m}^3$ en H_2S lors du retournement d'un mélange.

Des mesures de concentration en H₂S et NH₃ ont été réalisées à postes fixes avec des appareils à lecture directe (capteurs électrochimiques). Les concentrations les plus élevées en H₂S (7 mg/m³) et NH₃ (14 mg/m³) ont été observées uniquement dans les cellules lors des retournements d'algues en fermentation depuis plusieurs semaines. En extérieur, lors du chargement des cribles, aux abords de la fosse à lixiviats et du bassin d'aération, les concentrations étaient faibles voire inférieures aux limites de quantification de l'appareil.

Les concentrations mesurées en poussières inhalables, NH₃ et H₂S à l'intérieur d'un retourneur, équipé d'une cabine pressurisée avec filtration, dans l'unité de compostage de Ploufragan ont été inférieures aux limites de quantification des méthodes utilisées (< 0,4 mg/m³ en poussières inhalables, < 0,1 mg/m³ en ammoniac et < 0,06 mg/m³ en sulfure d'hydrogène). A l'extérieur du retourneur (au niveau de la prise d'air), les concentrations en H₂S étaient inférieures à la limite de quantification (< 0,09 mg/m³) et les concentrations en poussières inhalables et ammoniac étaient légèrement supérieures aux limites de quantification (0,2 mg/m³ en ammoniac et 0,7 mg/m³ en poussières inhalables).

De manière générale, les mesures réalisées simultanément à l'intérieur et à l'extérieur des cabines des engins n'ont pas permis de démontrer l'efficacité des systèmes de filtration compte tenu des faibles niveaux de concentration rencontrés.

Des essais à des niveaux de concentration plus élevés (au moins de l'ordre de la VLEP) mériteraient d'être effectués pour évaluer l'efficacité des systèmes de filtration.

3.1.5 Cinétique des émissions de polluants gazeux produits par les algues vertes en décomposition

3.1.5.1 Cinétique des émissions de polluants gazeux produits par les algues vertes en décomposition

Les résultats des différentes campagnes de mesures réalisées au-dessus de tas d'algues vertes en décomposition ont permis d'identifier les principaux polluants émis par les algues vertes. L'exploitation des résultats de la campagne de mesures réalisée *ex situ* par l'Ineris en 2010 a également permis d'estimer la cinétique des émissions gazeuses issues du processus de dégradation des algues. Toutefois les quantités émises et les niveaux de concentration pouvant être atteints au-dessus des tas d'algues dépendent à la fois des conditions météorologiques (pluie ou ensoleillement) et des quantités d'algues en décomposition (épaisseur des tas). Les tendances dégagées sont présentées ci-dessous.

Les résultats jusqu'au 4^{ème} jour après échouage ont été obtenus par temps pluvieux (fortes pluies le 3^{ème} jour) ce qui a fortement limité les émissions gazeuses, de sulfure d'hydrogène notamment. Un deuxième essai a été réalisé par temps sec et ensoleillé ; pour cet essai, les mesures d'émissions n'ont été possibles qu'à partir du 4^{ème} jour après échouage.

Dans les 24 heures suivant l'échouage des algues, les émissions de composés gazeux produits par le processus de décomposition des algues sont très faibles. En dehors du DMS émis naturellement à de faibles concentrations par les algues, l'ammoniac semble être le seul polluant gazeux quantifiable issu de la réaction de dégradation. Ces composés sont présents même sans que la croûte formée à la surface des algues soit percée. Après perçage de la croûte formée à la surface d'un tas d'algues de 60 cm d'épaisseur, des niveaux de concentration en ammoniac supérieurs à ceux habituellement mesurés dans l'air ambiant, peuvent être atteints (jusqu'à 70 mg/m³). La production d'ammoniac commence dès le début du processus de dégradation des algues.

Par temps légèrement humide, les concentrations en substances gazeuses émises par les algues en décomposition (toutes substances confondues) sont très faibles au cours des 48 premières heures après échouage des algues. Les mesures de concentration d'odeurs ($< 1\,000\text{ ou}_E/\text{m}^3$) correspondent à des odeurs peu ou pas persistantes.

A partir du 2^{ème} jour après échouage, le processus de dégradation des algues s'intensifie. Les émissions de polluants gazeux augmentent et sont essentiellement constituées de DMS dont la quantité émise devient très supérieure à celle produite naturellement par les algues. Après perçage de la croûte, des concentrations en DMS de l'ordre de $200\text{ mg}/\text{m}^3$ ont été atteintes sur un tas de 60 cm d'épaisseur. Ce pic a été corrélé avec une mesure de concentration d'odeurs de $6\,500\text{ ou}_E/\text{m}^3$. Ce niveau de concentration d'odeurs correspond à des odeurs persistantes (concentrations comprises entre $1\,000$ et $10\,000\text{ ou}_E/\text{m}^3$). A la fin de la 2^{ème} journée, des concentrations en DMS de l'ordre de $4\,800\text{ mg}/\text{m}^3$ peuvent être atteintes sur un tas de 50 cm d'épaisseur. D'autres composés soufrés apparaissent (DMDS, DMSO et du CS_2) à des teneurs beaucoup plus faibles. A ce stade de la fermentation, les concentrations d'odeurs sont comprises entre $69\,000$ et $87\,000\text{ ou}_E/\text{m}^3$. Il s'agit d'odeurs très persistantes qui peuvent être senties loin de la source émettrice. Les concentrations en ammoniac continuent à augmenter, même si elles restent beaucoup moins importantes que les émissions de DMS (jusqu'à $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$). De l'acétaldéhyde commence également à être émis. Des concentrations supérieures à $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été observées au-dessus des algues après perçage de la croûte.

A partir du 3^{ème} jour après échouage, le DMS n'est plus le seul composé soufré émis par les algues vertes en décomposition. D'autres composés soufrés sont produits en quantités significatives : H_2S , CS_2 , DMDS, DMSO et CH_3SH . En particulier, des concentrations en H_2S supérieures à $100\text{ mg}/\text{m}^3$ et des concentrations en CS_2 supérieures à $40\text{ mg}/\text{m}^3$ peuvent être atteintes sur un tas de 70 cm d'épaisseur après perçage de la croûte à une hauteur de 50 cm. Les quantités de DMS produites diminuent au profit de ces autres composés soufrés. Toutefois, les niveaux de concentration en DMS mesurés au-dessus des algues après perçage de la croûte sont encore très élevés ($1\,300\text{ mg}/\text{m}^3$ en moyenne). La production d'ammoniac se poursuit et les concentrations mesurées au-dessus des algues peuvent atteindre $1\,000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. En plus de l'acétaldéhyde déjà produit à partir du 2^{ème} jour, du formaldéhyde et du propionaldéhyde commencent à être produits. Les niveaux observés à 70 cm au-dessus des algues sont faibles (de 10 à $60\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Entre le 4^{ème} et le 6^{ème} jour après échouage, les mesures réalisées sur un tas d'algues vertes en décomposition par temps sec et ensoleillé montrent que les émissions de polluants gazeux issues du processus de décomposition des algues sont importantes mais restent relativement constantes. Les émissions sont essentiellement composées de composés soufrés réduits : DMS ($400\text{ mg}/\text{m}^3$), sulfure d'hydrogène ($120\text{ mg}/\text{m}^3$), CH_3SH ($170\text{ mg}/\text{m}^3$), CS_2 ($> 200\text{ mg}/\text{m}^3$) et DMDS ($80\text{ mg}/\text{m}^3$). D'autres composés soufrés commencent à apparaître en faibles quantités DMTS ($> 12\text{ mg}/\text{m}^3$) et DMPS ($> 1\text{ mg}/\text{m}^3$). Le DMS reste le composé soufré émis majoritairement. Les quantités d'aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde) émises par la dégradation des algues se stabilisent. Les concentrations mesurées au-dessus des algues varient de 40 à $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Au-delà du 6^{ème} jour après échouage, il n'existe pas de données disponibles sur la nature et les quantités de polluants gazeux produits par la réaction de dégradation des algues.

Le diméthylsulfure (DMS), le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'ammoniac (NH_3) peuvent être considérés comme les polluants traceurs les plus représentatifs du processus de décomposition des algues. L'ammoniac est émis dès le début du processus de dégradation. Le DMS est le 1^{er} composé soufré émis en quantité significative par les algues en décomposition à partir du 2^{ème} jour

d'échouage. Le sulfure d'hydrogène apparaît le 3^{ème} jour avec d'autres composés soufrés (DMDS, CS₂, CH₃SH).

L'ensemble des résultats de mesure (maximums obtenus lors des bouffées sur les appareils en continu ou analyse par CG/SM sur tube d'adsorbant pour le DMSO) est repris dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Valeurs des concentrations maximales en composés soufrés, ammoniac et odeurs rencontrées au-dessus des algues vertes en perçant la croûte (Ineris, 2011)

Composé	Temps couvert, humide					Temps ensoleillé		
	J+1 sans perçage (« point zéro »)	J+1	J+2	J+3 (forte pluie)	J+4	J+4	J+5	J+6
H₂S (mg/m ³)	0	0	0	106	0	≥ 81	≥ 117	78
CH₃SH (mg/m ³)	0	0,007	0	0,13	0,012	168	92	54
DMS (mg/m ³)	4,13	8,6	4 870	2 203	123	≥ 257	≥ 177	397
DMDS (mg/m ³)	0	0,012	0,054	0,77	0	28	80	71
DMSO (mg/m ³)	non recherché	0	> 5	> 9	non recherché	> 3	> 12	> 13
NH₃ (mg/m ³)	0,074	0,067	0,223	1,02	0,15	0,13	0,32	0,14
Odeurs (ouE/m ³)	813	228	86 790	68 890	non recherché	115 852	781 121	103 213

Remarques sur les odeurs :

Les résultats des mesures effectuées par temps humide (valeurs de J+1 à J+4) appellent les commentaires suivants :

- Par temps légèrement humide, les concentrations en substances gazeuses émises par les algues en décomposition (toutes substances confondues) sont très faibles au cours des 48 premières heures après échouage des algues. Les mesures de concentration d'odeurs (< 1 000 ouE/m³) correspondent à des odeurs peu ou pas persistantes.
- Au niveau des composés soufrés et des concentrations d'odeurs : environ 2 jours après échouage des algues, le 1^{er} composé soufré qui apparaît à des teneurs élevés est le DMS (200 mg/m³). Ce pic est corrélé avec la mesure de concentration d'odeurs : Un niveau de 6 500 ouE/m³ correspond à des odeurs persistantes (concentrations comprises entre 1 000 et 10 000 ouE/m³). Le DMS est un composé odorant présentant un très faible seuil olfactif (compris entre 3 et 30 µg/m³), c'est également une substance qui est produite naturellement dans les océans par le phytoplancton.

3.1.5.2 Etude de la cinétique de dégradation des algues vertes en milieu confiné

En vue d'étudier la cinétique de la décomposition des algues vertes fraîches en milieu confiné, l'Ineris a effectué une campagne de ramassage d'algues sur la plage de Binic, située à l'ouest de la baie de Saint-Brieuc (Côtes d'Armor, 22). Ces essais sont présentés dans l'étude de la Direction des risques accidentels sur le développement d'un pilote de méthanisation (Ineris, 2010b).

Les algues ont été introduites dans le réacteur pilote de l'Ineris après avoir été coupées pour éviter le phénomène de prise en masse lors de l'agitation. Le réacteur était maintenu à la température du laboratoire avec une agitation modérée. Deux essais de décomposition ont été menés :

- une décomposition des algues vertes fraîches prélevées le 1^{er} juillet 2010 sur la plage de Binic (l'essai expérimental de décomposition a été réalisé dans de l'eau de mer) ;
- une décomposition des algues vertes fraîches prélevées le 4 août 2010 sur la plage de Binic (l'essai expérimental de décomposition a été réalisé dans de l'eau douce).

3.1.5.2.1 *Essai de dégradation dans de l'eau de mer*

Pour le premier essai, le ramassage des algues vertes fraîches a été effectué le 1^{er} juillet 2010 à 10h30 dans la baie de Saint-Brieuc. Puis, elles ont été transportées à température ambiante pendant au moins 6 h et placées au réfrigérateur pour la nuit pour limiter la dégradation avant d'être introduites dans le réacteur le lendemain à 9h00.

La Figure 11 représente le réacteur de 5 L contenant les algues vertes en cours de décomposition.

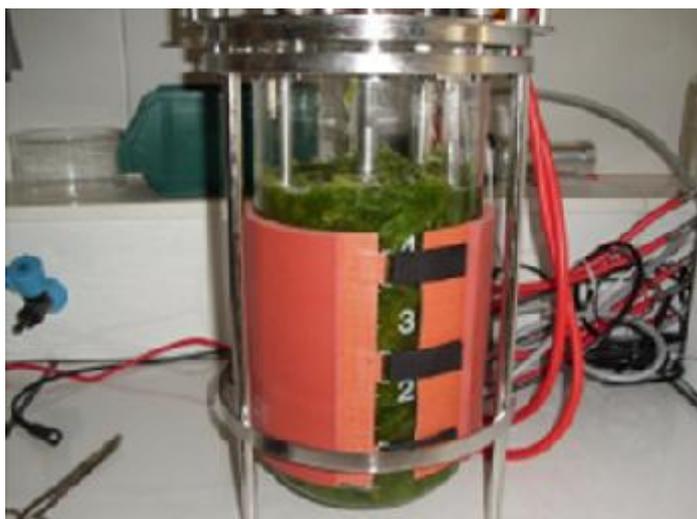


Figure 11 : Essai de décomposition des algues vertes dans de l'eau de mer, dans le réacteur de 5 L

Les mesures des gaz formés au cours de la décomposition des algues vertes dans de l'eau de mer pendant une dizaine de jours de fonctionnement du réacteur sont présentées dans le Tableau 10. Les cinq gaz suivis étaient le méthane, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'hydrogène et le sulfure d'hydrogène.

Tableau 10 : Suivi de la décomposition des algues vertes dans l'eau de mer

Date	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂	H ₂ (mg/m ³)	H ₂ S (mg/m ³)
02/07/2010	0	1,3	18,1	1	139
03/07/2010	1,4	8	18,1	66	320

Date	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂	H ₂ (mg/m ³)	H ₂ S (mg/m ³)
04/07/2010	1,9	9,1	16,5	> 160	1 098
05/07/2010	1,8	8,9	20,6	> 160	1 251
06/07/2010	1,2	12,7	22,2	101	1 557
07/07/2010	1,35	19,7	15,4	> 160	1 800
08/07/2010	1,6	37,9	20,7	> 160	4 184
09/07/2010	1,7	57	0,4	> 160	4 191
10/07/2010	1,7	57	0,4	> 160	3 962
11/07/2010	1,7	57	0,4	> 160	3 684
12/07/2010	1,7	57	0,4	> 160	3 197

La Figure 12 montre l'évolution de la teneur en H₂S dans le ciel du réacteur au cours de la dégradation.

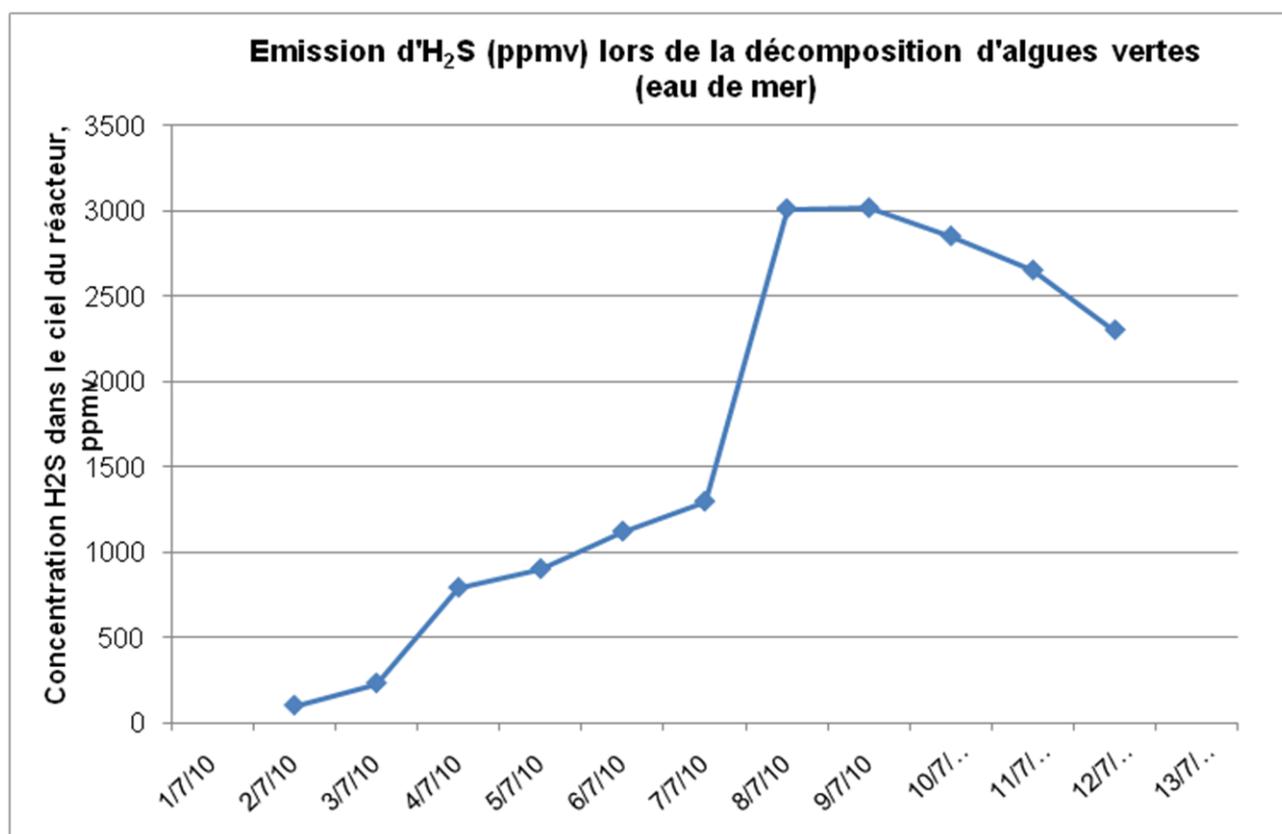


Figure 12 : Evolution de la teneur en H₂S au cours de la décomposition des algues vertes dans l'eau de mer (mesure de la teneur en H₂S dans le ciel du réacteur)

Bien que les conditions de l'essai en laboratoire (broyage des algues, mélange avec l'eau et agitation permanente) soient différentes de celles auxquelles sont soumises les algues sur les plages, la dégradation des algues vertes dans l'eau de mer en milieu confiné sans apport d'air extérieur est relativement rapide. En effet, au bout de 6 heures de confinement (ou 12 heures après l'échouage, en ajoutant les 6 h de transport pendant lesquelles le processus de fermentation a déjà commencé), la concentration en H₂S dans le ciel gazeux du réacteur atteint déjà 100 ppmv.

Cette concentration évolue par la suite de façon très rapide pour atteindre des niveaux très élevés au bout d'une semaine. On atteint une concentration en H₂S de plus de 3 000 ppmv au cours de la dégradation. Ce pic de concentration mesuré le 8 juillet correspond à une élévation de la température du réacteur de 5 °C du fait des conditions météorologiques, ce qui a accéléré la dégradation des algues vertes.

En conclusion de ce premier essai, la teneur en H₂S dégagée par des algues en décomposition dans l'eau de mer atteint, en quelques jours seulement, des concentrations très élevées.

3.1.5.2.2 Essai de dégradation des algues dans l'eau douce

La seconde partie de l'étude menée sur les algues vertes concerne sa cinétique de dégradation en phase confinée dans de l'eau douce. Cette étude permet entre autre de voir l'influence du milieu sur la formation de gaz toxique.

Le ramassage des algues vertes fraîches a été effectué le 5 août 2010 à 7h30 dans la baie de Saint-Brieuc. Le suivi de la décomposition des algues dans l'eau douce a débuté le même jour à 15 h. Les résultats obtenus au bout d'une semaine de fonctionnement du réacteur sont consignés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Suivi de la décomposition des algues vertes dans l'eau douce

Date	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂	H ₂ (mg/m ³)	H ₂ S (mg/m ³)
05/08/2010	0	1,3	12,8	1	0
06/08/2010	0	2,4	12,5	4	31
07/08/2010	0	4,9	19,7	21	83
08/08/2010	0	5,1	16,2	36	97
09/08/2010	0	9,2	13,4	> 160	926
10/08/2010	0	13,7	15,1	> 160	2 627
11/08/2010	0	11,9	16,6	> 160	1 248
12/08/2010	0	10,9	13,2	> 160	716

Comme le montre le Tableau 11, la cinétique de formation du sulfure d'hydrogène lors de la décomposition des algues vertes fraîches dans l'eau douce est différente de celle en eau de mer. D'abord, une phase de latence de trois jours est observée ; par la suite le dégagement est devenu important avec l'augmentation de la teneur en hydrogène dans le bioréacteur. Cette phase de latence correspond, à priori, à l'ajustement de la pression osmotique dans le milieu (formation d'électrolyte). En effet, les algues vertes étant préalablement rincées puis additionnées à de l'eau douce, il a fallu que l'équilibre osmotique s'établisse pour que la putréfaction des algues vertes démarre. Un pic d'H₂S est noté au sixième jour de la dégradation avec une concentration moyenne de l'ordre de 1 890 ppmv. Par la suite, la tendance est à la baisse dans le bioréacteur comme illustrée sur la Figure 13.

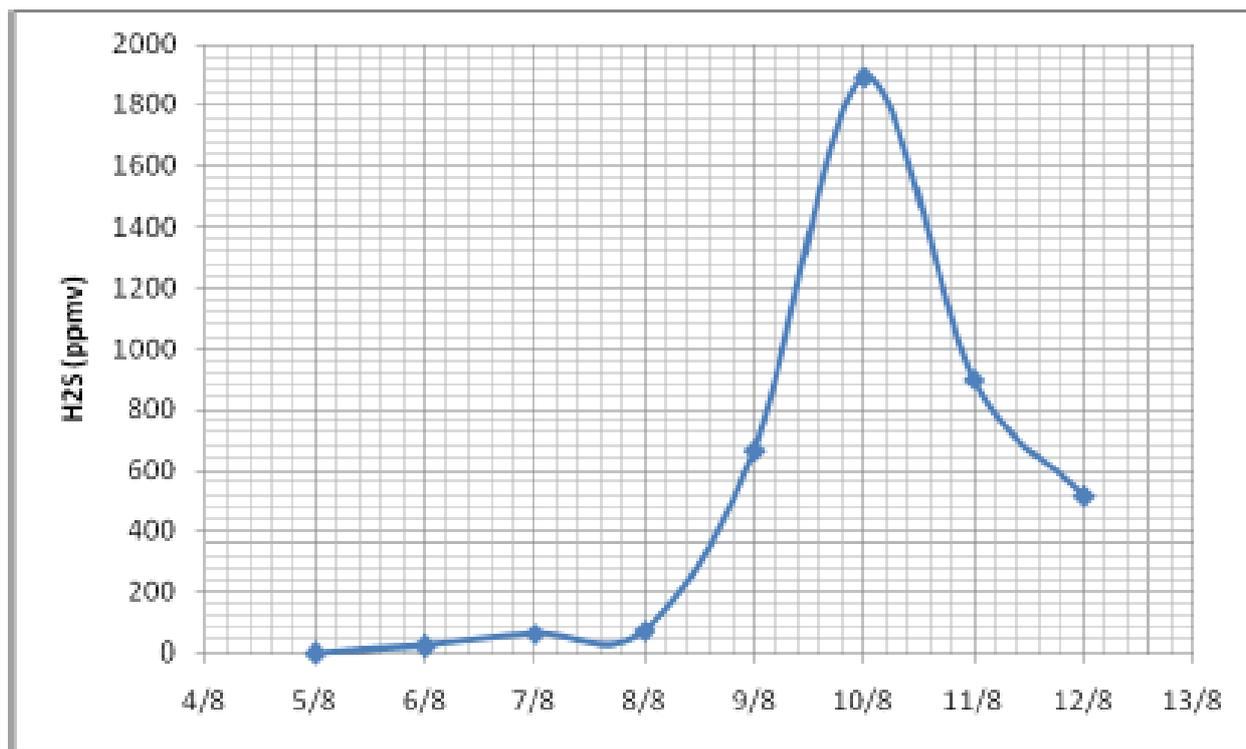


Figure 13 : Evolution de la teneur en H₂S au cours de la décomposition des algues vertes dans l'eau douce

3.1.5.3 Conclusions des essais

Les informations sur la cinétique des émissions par les algues vertes sont principalement apportées par la campagne de mesures Ineris de 2010 réalisée *ex situ*.

Dans les premières heures suivant l'échouage des algues vertes sur une plage :

- les émissions de composés gazeux produits par le processus de décomposition des algues sont très faibles ;
- en dehors du DMS émis naturellement à de faibles concentrations par les algues vertes, le NH₃ semble être le seul polluant gazeux issu de la réaction de dégradation.

Dans les heures suivantes :

- les émissions de DMS deviennent importantes ; du reste, à ce stade, c'est le seul composé soufré émis significativement.

Au fil du temps, avec l'intensification du processus de dégradation des algues vertes :

- d'autres composés soufrés apparaissent (H₂S, méthylmercaptan, DMDS, DMSO et CS₂) alors que les quantités émises de DMS diminuent ;
- les concentrations en NH₃ continuent à augmenter, même si elles restent beaucoup moins importantes que les émissions de DMS ;
- des aldéhydes commencent également à être émis.

Ces différentes phases d'émission surviennent dans des délais très variables selon de multiples paramètres (température, pluviométrie, volume déposé à chaque marée, épaisseur du dépôt, richesse en micro-organismes du site, etc.). Par temps humide, les émissions significatives de H₂S ont été observées à partir de 48 heures (il n'y a en effet pas de données avant J+3 par beau temps). Il ne peut donc être exclu que le H₂S puisse être émis plus rapidement par beau temps. A partir du 4^{ème} jour après échouage, les émissions gazeuses des algues vertes (composés soufrés

réduits, COVT et CH₄) sont bien plus importantes (au moins d'un facteur 2) par temps sec et ensoleillé que par temps humide. Une nouvelle campagne de mesures par temps sec et ensoleillé dans les premiers jours après échouage des algues permettrait de vérifier si la décomposition se comporte comme par temps humide. Ces nouvelles mesures permettront de confirmer ou infirmer que dans les 48 heures après échouage, il n'y a pas d'émissions gazeuses importantes.

L'essai en fermenteur apporte des indications sur le délai d'émission de H₂S. Pour rappel, l'essai a été réalisé dans des conditions différentes de celles auxquelles les algues sont soumises après leur dépôt sur les plages (broyage, agitation, pas de lumière solaire directe). Ainsi, cet essai n'est pas représentatif de la vitesse de dégradation des algues dans le milieu naturel. Cet essai visait surtout à acquérir des premières données (non disponibles dans la littérature) sur la cinétique d'émission de sulfure d'hydrogène par des algues entre 0 et 5 jours après leur ramassage. Il montre cependant (pour l'essai en eau de mer) une corrélation partielle avec les mesures réalisées sur le terrain, indiquant que les concentrations en H₂S deviennent très élevées 12 heures après l'échouage. Il montre également une différence de comportement entre la dégradation des algues en eau de mer ou en eau douce.

Au final, les premières données disponibles permettent ainsi de situer le début des émissions significatives en H₂S entre 12 et 48 heures après échouage.

3.2 Synthèse relative aux substances émises par les algues vertes

Les algues fraîches hors du milieu aqueux meurent rapidement et se décomposent par autolyse et sous l'effet de leur environnement. Il n'est pas possible ni pertinent de différencier les deux mécanismes dans la nature. Les substances émises ont donc pour origine le substrat algal, le métabolisme microbien activé par les nutriments de l'algue et les réactions chimiques du sédiment sous-jacent dans lequel les jus de dégradation percolent.

A partir des résultats des campagnes de mesures, une liste des substances émises par les algues vertes a été constituée. Toutes les substances mesurées n'ont pas forcément été attribuées aux algues vertes car d'autres sources pourraient expliquer la présence de certaines molécules observées.

Par ailleurs, cette liste de substances ne peut non plus prétendre à l'exhaustivité car la mesure de chaque famille de substance voire de chaque substance demande le recours à des protocoles spécifiques de mesures. De plus, la littérature est extrêmement pauvre sur le sujet.

A l'inverse, certaines n'ont pas été considérées comme étant spécifiquement émises par le processus de dégradation des algues.

Les composés suivants ont ainsi été exclus du spectre des substances émises par les algues en décomposition :

- Dichlorométhane, éthylcyclopropane, éthylcyclobutane, 1-butanol, phénol, benzène substitué en C3, limonène+2-éthyl-1-hexanol + benzène substitué en C4, et anhydride phtalique et xylène

Ces composés organiques volatils, mesurés au cours de la campagne Ineris 2010 à l'émission de tas d'algues en décomposition par prélèvement d'air sur tubes adsorbants, ont été mis en évidence simultanément sur un seul point de mesures (point n°2) parmi les 26 points de cette campagne. Ces substances n'ont pas été considérées comme étant émises par les algues en décomposition compte tenu de leur unique occurrence et de l'absence de mécanisme connu pour la biosynthèse de ces molécules. La présence de ces composés est vraisemblablement la conséquence d'une pollution accidentelle du support de prélèvement.

■ Monoxyde de carbone

La présence de monoxyde de carbone a été identifiée à plusieurs reprises au-dessus des tas d'algues en décomposition mais à des niveaux de concentration faibles ($0,5 \text{ mg/m}^3$) et comparables aux niveaux susceptibles d'être observés dans l'air ambiant. La présence du monoxyde de carbone mesuré au-dessus des algues n'a donc pas été attribuée à leur réaction de dégradation.

■ Toluène

La présence de toluène au-dessus de tas d'algues après perçage de la croûte a été observée une seule fois au cours de la campagne Ineris 2010 sur le point de prélèvement n°2 suspecté d'avoir été accidentellement pollué. Sur les 25 autres points de mesures, la présence de toluène n'a jamais été détectée au cours de l'étude. Les résultats de la campagne Ineris 2010 et l'absence de mécanisme connu pour la biosynthèse de toluène ne permettent donc pas d'inclure cette molécule dans le spectre des substances émises par les algues.

Toutefois, la présence de toluène au-dessus de tas d'algues en décomposition a été observée par l'Ineris sur la plage de Saint-Michel-en-Grève en 2009. Ces mesures ayant été réalisées à la fois au-dessus de tas d'algues en décomposition et de sédiments (vases), le toluène mesuré pourrait provenir d'une pollution des sédiments par des hydrocarbures.

■ Pyrrolidinol et éthylamine

Ces substances, mesurées au cours de la campagne Ineris 2010 à l'émission de tas d'algues en décomposition, ont été observées simultanément sur un seul point de mesures (point n°24) parmi les 26 points de cette campagne. Ces substances n'ont pas été considérées comme étant émises par les algues en décomposition compte tenu de leur unique occurrence. Toutefois, il est possible que ces substances soient émises dans des conditions de décomposition particulières. Il n'est donc pas exclu qu'elles puissent être observées lors de nouvelles campagnes de mesures destinées à préciser le spectre complet des substances émises.

Enfin, les campagnes de mesures menées ne pouvant prétendre à l'exhaustivité, les experts du groupe de travail ont souhaité compléter la liste des substances mesurées. Ainsi, en complément des substances déjà observées au-dessus des tas d'algues et attribuées au processus de dégradation des algues, d'autres composés non recherchés ou ne pouvant pas être identifiés avec exactitude avec les techniques de mesure déjà mises en œuvre, sont suspectés d'être émis par les algues en raison de leur composition et des réactions chimiques mises en jeu.

■ Le dioxyde de soufre

Le SO_2 a été observé par l'INRS lors de mesures sur une plateforme de compostage. Il s'agit d'un produit d'oxydation avancé du soufre qui n'a pas été recherché dans l'air ambiant au-dessus des tas d'algues lors des différentes campagnes de mesure menées par l'Ineris et le Ceva.

■ Le 3-diméthylsulfoniopropionate (DMSP) et l'acide acrylique

Les algues libérant naturellement du DMSP, la présence de ce composé dans l'air ambiant au-dessus des tas d'algues est très probable.

Le DMSP se dégrade naturellement en DMS et acide acrylique. Cet acide qui n'a pas été recherché est susceptible d'être présent dans l'air à proximité des tas d'algues.

- Le protoxyde d'azote (N₂O)

Le N₂O a été observé sur des installations de compostage par l'Ineris et le Ceva. Il s'agit d'un produit d'oxydation avancé de l'azote qui n'a pas été recherché dans l'air au-dessus des tas d'algues après perçage de la croûte.

- L'acide acétique et l'acide lactique

L'acide acétique et l'acide lactique sont des composés qui peuvent être produits aux cours des réactions de fermentation de la matière organique, l'émission de ces molécules étant fonction des conditions d'oxydation du milieu et du type de micro-organismes présents. L'acide acétique est également produit par oxydation de l'acétaldéhyde, composé émis par les algues. Ces substances, non recherchées lors des différentes campagnes de mesure recensées, sont donc susceptibles d'être présentes sous forme d'aérosol.

- L'acide sulfurique et l'acide sulfureux

Dans un milieu riche en soufre, il est probable de trouver de l'acide sulfureux et plus particulièrement de l'acide sulfurique qui peut être produit par photo-oxydation du SO₂ dans l'atmosphère (Cox & Mulcahy, 1979). Ces deux acides inorganiques correspondent à des étapes intermédiaires d'oxydation lors de réactions en milieu aqueux. Ils sont susceptibles d'être présents sous forme d'aérosol.

- L'éthanol

L'éthanol est également suspecté. L'éthanol est une molécule volatile pouvant être produite, comme les acides acétiques et lactiques, au cours de réactions de fermentation organiques.

- Les endotoxines

Les endotoxines n'ont pas été recherchées mais sont également suspectées d'être présentes dans les aérosols produits par la dégradation des algues. Leur présence serait la conséquence du rôle microbien dans la fermentation. Des substances analogues sont présentes dans la paroi cellulaire des algues. Elles sont observées systématiquement autour des plateformes de compostage.

Au final, la littérature sur la nature et les quantités des substances émises par les algues vertes s'est révélée extrêmement pauvre. Aussi, la caractérisation du spectre s'est essentiellement basée sur les résultats d'une campagne de mesures *ex situ* (reproduction d'un tas d'algues) menée expressément dans le cadre de la présente expertise. En complément, sur la base d'hypothèses formulées par les experts, des substances supplémentaires ont été identifiées. La liste de substances émises par les algues vertes (ou suspectées de l'être) ainsi constituée et présentée dans le Tableau 12 ne peut cependant pas prétendre à l'exhaustivité.

Tableau 12 : Liste des substances émises (ou suspectées de l'être) dans l'air par les algues vertes au cours de leur putréfaction

Nom de la substance	N° CAS	Statut	Concentration maximale observée au-dessus des tas d'algues en mg/m ³
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	7783-06-4	mesuré	1 400
Diméthylsulfure (DMS)	75-18-3	mesuré	4 870
Méthylmercaptan	74-93-1	mesuré	168
Diméthyldisulfure (DMDS)	624-92-0	mesuré	80
Ammoniac (NH ₃)	1336-21-6	mesuré	> 200
Méthane (CH ₄)	98615-67-9	mesuré	468
Acétaldéhyde	75-07-0	mesuré	0,227
Formaldéhyde	50-00-0	mesuré	0,082
Propionaldéhyde	123-38-8	mesuré	0,047
Disulfure de carbone (CS ₂)	75-15-0	mesuré	> 200 ⁽¹⁾
Acétylmercaptan	68-11-1	mesuré	> 23 ⁽¹⁾
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	9008-97-3	mesuré	> 14 ⁽¹⁾
Chlorométhylsulfone	124-63-0	mesuré	> 14 ⁽¹⁾
Diméthyltrisulfide (DMTS)	3658-80-8	mesuré	> 12 ⁽¹⁾
Urée	57-13-6	mesuré	> 11 ⁽¹⁾
Diméthylpentasulfide (DMPS)	7330-31-6	mesuré	> 1,1 ⁽¹⁾
Dithiapentane	1618-26-4	mesuré	> 0,92 ⁽¹⁾
1,2,4-Trithiolane	289-16-17	mesuré	0,11 ⁽¹⁾
Diméthylsulfone	67-71-0	mesuré	> 0,079 ⁽¹⁾
Dioxyde de soufre (SO ₂)	7446-09-5	suspecté	-
3-Diméthylsulfoniopropionate (DMSP)	59277-89-3	suspecté	-
Acide acrylique	79-10-7	suspecté	-
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	10024-97-2	suspecté	-
Acide acétique	64-19-7	suspecté	-
Acide lactique	50-21-5	suspecté	-
Acide sulfurique	7664-93-9	suspecté	-
Acide sulfureux	7782-99-2	suspecté	-
Ethanol	64-17-5	suspecté	-
Acétamides	-	suspecté	-
Endotoxines	-	suspecté	-

⁽¹⁾ : Il s'agit d'une semi-quantification réalisée à partir du DMDS

3.3 Analyse des protocoles disponibles pour la mesure des substances émises par les algues vertes

Les principaux protocoles disponibles pour la mesure des composés soufrés, de l'ammoniac et des COV émis par les algues vertes en décomposition sont présentés dans le Tableau 13. Cette liste de protocoles s'appuie sur une étude déjà réalisée par l'Ineris en juin 2010 en réponse à une demande du ministère en charge de l'écologie (Ineris, 2010a).

Tableau 13 : Principaux protocoles disponibles pour la mesure des composés soufrés, de l'ammoniac et des COV (Ineris, 2010a)

Méthode	Composé mesuré	Gamme de mesure	Limite de détection (LD)	Résolution temporelle	Avantage	Limite de la méthode
Tubes passifs	H ₂ S NH ₃	0 à 1 000 mg/m ³ /		Mesure intégrée (7 à 14 jours de prélèvement)	Simple d'utilisation Réalisation de nombreux points de mesures	Durée de prélèvements longue (pour obtenir des seuils quantification intéressants) Corrélation délicate avec conditions météo variables sur une longue période – difficile de cibler impact olfactif d'un site Analyse en différé Incertitude sur l'exactitude du coefficient de diffusion
DOAS	NH ₃	/	5 -10 µg/m ³	Mesure intégrée (plusieurs jours)	Mesure intégrée sur une distance Mesure continue Corrélation avec conditions météo précises pour identifier les impacts liés au site surveillés d'autres événements éventuels Possibilité d'obtenir le bruit de fond dans environnement d'un site	Mise en œuvre difficile Electricité indispensable Possibilité de vandalisme sur le matériel si installation dans environnement non sécurisé Nécessite d'être implanté sous le vent du site à surveiller (connaissance du site et de la direction du vent indispensable)
Détecteur portatif (Jerome®)	H ₂ S	1,4-140 µg/m ³ 0,14-1,4 mg/m ³ 1,4-14 mg/m ³ 14-70 mg/m ³	1,4 µg/m ³	Temps de réponse de 13 à 30 s (suivant gamme)	Portable Simple d'utilisation Fonctionnement sur batterie sur 4-5 h	Doit être associé avec un système d'enregistrement de données pour suivi continu
Tubes colorimétriques	H ₂ S CH ₃ SH NH ₃	1 – 200 ppm	1 ppm	Mesure ponctuelle	Simple d'utilisation Différentes gammes de mesures Nombre de points de mesures important	Incertitude de mesure importante (30 % d'après les fabricants)
Spectroscopie absorption laser	NH ₃	/	Quelques µg/m ³	Temps de réponse court	Temps de réponse court Peut être placé dans un véhicule	Nécessite du personnel expérimenté

Méthode	Composé mesuré	Gamme de mesure	Limite de détection (LD)	Résolution temporelle	Avantage	Limite de la méthode
Analyseur (fluorescence UV, photo-acoustique)	TRS NH ₃	0,71 µg/m ³ à 4,24 mg/m ³	1 ppb 0,07 µg/m ³	Temps de réponse court	Méthodes précises, sensibles Suivi continu	Ne permet pas de quantifier les composés soufrés individuellement
Analyseur multigaz photoacoustique	N ₂ O CH ₄ NH ₃ Autres gaz (CO ₂ ...)	Gamme de 1 à 10 ⁵ LD	54 µg/m ³ 0,26 mg/m ³ 0,14 mg/m ³	Temps de réponse court	Utilisation relativement simple Plusieurs composés mesurés simultanément Appareil relativement petit et léger, peut être utilisé sur le terrain	Il existe une version sur batterie mais le modèle de base nécessite de l'électricité. Le temps pour chaque mesure dépend du nombre de gaz détectés (rapide pour 1 gaz, plus lent pour 5 à 6 gaz)
Chromatographie en phase gazeuse à photométrie de flamme	H ₂ S CH ₃ SH DMS DMDS	5 ppb – 10 ppm	5 ppb	Suivi semi continu (12 minutes environ)	Méthode précise, sensible Quantification spécifique de chaque composé soufré	Apport d'électricité Mise en œuvre difficile Nécessite du personnel expérimenté
Cartouche (carbone graphité)	COV	5 ppb – 10 ppm	10 ng (GC/SM)	Mesure ponctuelle ou intégrée selon la durée de prélèvement	Identification / quantification spécifique Le prélèvement est réalisé à l'aide de pompes portatives autonomes	Analyse en différé par chromatographie Méthode onéreuse Risque de saturation en cas de débit et durée de prélèvement non adaptés
Barbotage	H ₂ S NH ₃	/	10 µg/m ³	Mesure intégrée (plusieurs heures)	Utilisation relativement simple	Apport d'électricité Précision de la mesure (pour H ₂ S) Analyse en différé
Sac / ampoule de verre	H ₂ S	5 ppb – 10 ppm	5 ppb	Mesure intégrée	Utilisation relativement simple	Analyse en différé Concentrations élevées Conservation très limitée (< 48h)
FID	CH ₄ / COV _T	0,1 ppm à 100 000 ppm	0,1 ppm	Temps de réponse de 1 s (mode HCT) 40 s (mode CH ₄)	Mesure continue Il existe des versions portables (avec acquisition) ou en rack	Non spécifique (répond à tous les hydrocarbures) Ne permet pas de mesurer séparément chaque COV
PID	H ₂ S COV	1,4-139 mg/m ³ 1 ppb à 10 000 ppm	1,4 mg/m ³ 1 ppb	Temps de réponse de 5 s	Temps de réponse court Portable Enregistrement des données	Limite de détection élevée Ne permet pas de mesurer séparément chaque COV
Détecteur portatif	H ₂ S NH ₃	De 1 à 200 ppm 1,39 - 280 mg/m ³ 0,71 – 140 mg/m ³	1 ppm	Temps de réponse de 15 - 60 s	Appareil portable	Précision de la mesure Concentrations élevées Interférents Endormissement de la cellule

Méthode	Composé mesuré	Gamme de mesure	Limite de détection (LD)	Résolution temporelle	Avantage	Limite de la méthode
Analyseur OFCEAS (laser + cavité)	CH ₄ / CO ₂ / H ₂ S Autres gaz possibles sur demande	0-100 % 0-100 % 0-2 000 ppm	Selon le gaz et le milieu de mesure, de 1 ppb à 0,1 %	Temps de réponse rapide (quelques secondes)	Mesure sensible et spécifique sur l'H ₂ S Mesure adaptable par le constructeur (français) selon l'utilisation	Technique juste commercialisée, évaluation à poursuivre, relativement lourd (rack 19") Moins bon sur le CH ₄ forte concentration que sur H ₂ S.

Il n'existe pas de méthode de mesure normalisée des concentrations en composés soufrés dans l'air ambiant, à l'exception du SO₂.

Concernant particulièrement les composés soufrés réduits, on distingue trois grands types de méthodes de mesure *in situ*.

■ Méthodes électrochimiques ou à photo-ionisation UV

Il s'agit, dans la plupart des cas de détecteurs équipés de cellules électrochimiques ou de cellules à photo-ionisation UV. Ces détecteurs sont développés pour mesurer le H₂S. Les autres composés soufrés ne sont en principe pas mesurés avec ces appareils. Cependant, les performances des détecteurs présents sur le marché étant très variables, il n'est pas à exclure que la réponse de certains appareils puissent être interférée par d'autres composés émis par les algues en quantités significatives (DMS, NH₃, DMDS,...). En particulier, certains composés soufrés pourraient être comptabilisés comme étant du H₂S et entraîner une surestimation des résultats. Les appareils équipés de cellules électrochimiques nécessitent d'être vérifiés et étalonnés régulièrement pour éviter les problèmes d'endormissement de la cellule et d'effet mémoire en cas d'exposition à des niveaux de concentration élevés. Les détecteurs électrochimiques peuvent rentrer dans une période d'endormissement s'ils ne sont pas mis en présence de gaz au minimum une fois par mois. Cet endormissement a pour conséquence d'allonger les temps de réponse et donc les temps de déclenchement d'alarme.

■ Méthode par fluorescence UV

Cette méthode utilise la technique de mesure normalisée du SO₂ dans l'air ambiant basée sur le principe de fluorescence UV. Un module, couplé et installé en amont d'un analyseur à fluorescence UV, permet de filtrer le SO₂ présent dans l'échantillon d'air prélevé et d'oxyder ensuite les composés soufrés en SO₂. Ce type de technique est spécifique des composés soufrés mais ne permet pas de les différencier. Les composés soufrés réduits totaux (TRS) sont mesurés de façon globale et exprimés en équivalent H₂S. Un module spécifique permet néanmoins de mesurer uniquement le H₂S grâce à un convertisseur à haute température.

■ Méthode chromatographique

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la photométrie double flamme constitue une méthode de mesure permettant de quantifier spécifiquement les composés soufrés (H₂S, CS₂, SO₂, DMS, DMDS,...). Le temps de réponse de ce type d'analyseur, d'une dizaine de minutes environ, ne permet cependant pas de mesurer les pics de concentrations très courts.

Par ailleurs, une nouvelle méthode de mesure par absorption d'un rayonnement laser vient d'être commercialisée en France. Il s'agit de l'OF-CEAS (*optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy*). Cette méthode a été développée par des chercheurs de l'Université de Grenoble et est commercialisée depuis peu pour la mesure de gaz à l'émission. Un faisceau est généré par une diode laser et replié plusieurs fois dans une cavité : le trajet optique est ainsi porté à plusieurs

km, ce qui permet d'abaisser le seuil de détection. La longueur d'onde de la diode est choisie en fonction du ou des gaz à détecter. La chambre de mesure et la canalisation d'alimentation en gaz sont maintenues en dépression à 100 millibars, ce qui permet de limiter les problèmes d'absorption des gaz sur les parois. Une version de l'appareil est dédiée à la mesure de biogaz : CH₄ et CO₂ jusqu'à 100 % v/v, H₂S dans la gamme des ppm. Cet appareil présente un temps de réponse très rapide : moins de 15 secondes en montée comme en descente pour arriver à 90 % de la valeur finale. Un premier essai a été réalisé récemment par l'Ineris sur un site de méthanisation : le rapport est en cours d'édition.

Il est à noter qu'il existe d'autre part des méthodes développées pour mesurer l'exposition professionnelle des travailleurs au H₂S. Les méthodes identifiées sont les suivantes :

- OSHA 1008 (OSHA, 2006)

Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre préparé spécifiquement et constitué d'un filtre en fibre de verre, puis d'un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin de gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5 %). Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène. Analyse par chromatographie ionique.

- NIOSH 6013, issue 1 (NIOSH, 1994)

Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette contenant un préfiltre en PTFE, suivie d'un tube de charbon actif. Désorption par NaOH et peroxyde d'hydrogène. Analyse par chromatographie ionique.

- INRS Metropol 014 (INRS, 2004)

Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption avec du dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible.

Néanmoins, ces méthodes ne permettent pas de s'affranchir des interférences liées à la présence d'autres composés soufrés.

Remarque : Dans le cadre des travaux d'expertise collective conduits par l'Anses et visant à proposer des VLEP, un groupe de travail évalue actuellement les différentes méthodes existantes pour mesurer l'exposition professionnelle au H₂S.

En conclusion, le choix d'une technique de prélèvement et d'analyse à mettre en place pour la recherche de composés soufrés réduits doit être guidé par les objectifs de la campagne de mesures et les moyens disponibles (possibilité de raccordement électrique ou non, etc.).

4 Toxicité des substances émises par les algues vertes

4.1 Objectif

La partie 3 précédente a permis d'identifier un certain nombre de substances émises ou suspectées d'être émises par les algues vertes d'après l'expertise des membres du groupe de travail.

L'objectif de cette partie est d'identifier les effets toxiques associés à ces substances, essentiellement par inhalation. Les substances pour lesquelles un ou plusieurs effets toxiques par inhalation ont été identifiés font l'objet d'une fiche toxicologique synthétique. L'ensemble des fiches établies est présenté en Annexe 5. Ces fiches résument les informations importantes dans le cadre d'une exposition aérienne aux émanations des algues vertes sur le littoral et/ou au cours de leur traitement.

4.2 Méthode d'identification des effets toxiques et informations collectées

Ces fiches résument les informations importantes des substances chimiques émises par les algues vertes sur le littoral et/ou au cours de leur traitement dans le cadre d'une exposition par voie aérienne. Elles ne sont pas exhaustives dans leur contenu ; des données plus complètes sont accessibles *via* les bibliographies proposées pour chaque fiche. Les informations ont été recherchées dans les bases de l'Ineris, de l'Anses, de l'Inchem, de Toxnet, de ChemIDPlus, de l'IBR, du Cedre et du CNITV.

Les informations sont organisées de la manière suivante :

- physicochimie ;
- cycle environnemental ;
- toxicité.

Un recensement de différentes valeurs de référence a également été réalisé. Les valeurs d'intérêt répertoriées sont :

- les valeurs toxicologiques de référence (VTR) issues des bases de données nationales ou internationales (US EPA, ATSDR, Santé-Canada, RIVM, OEHHA, OMS) ou établies par l'Anses. Les VTR sont des indices toxicologiques permettant d'établir un lien entre l'exposition à une substance toxique et l'absence (ou le risque) d'occurrence d'un effet sanitaire considéré comme néfaste pour la population générale. Elles sont spécifiques d'une voie et d'une durée d'exposition. La recherche s'est focalisée sur les VTR élaborées par voie respiratoire, pour trois durées d'exposition jugées pertinentes au regard du contexte de la saisine :
 - exposition aiguë,
 - exposition subchronique (ou intermédiaire),
 - exposition chronique ;
- les valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) existant au niveau français et/ou européen (émises par le SCOEL), réglementaires ou non. Les VLEP correspondent à des niveaux de concentration de substances dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser, sur une période de référence déterminée, et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est négligeable. Ces niveaux de concentration sont déterminés en

considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population homogène qui ne comprend ni d'enfants ni de personnes âgées ;

- les seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle. Ces valeurs sont établies pour des situations d'exposition caractéristiques du risque accidentel : exposition unique et forte, durée d'exposition allant en général de 1-10 minutes à quelques heures, voie respiratoire, population générale et/ou professionnelle. Ont été considérées les valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF) disponibles sur les sites Internet de l'Ineris et du ministère chargé de l'écologie et les « *acute exposure guideline levels* » (AEGL) disponibles sur le site Internet de l'US EPA :
 - les VSTAF sont établies au niveau national pour la prévention et la gestion des risques en situation accidentelle. Elles sont plus particulièrement utilisées dans le cadre des études de dangers associées aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Elles sont élaborées par un groupe d'experts toxicologues nommés par le ministère chargé de l'écologie. Leur méthode d'élaboration est transparente et l'accès aux données sources est possible. Il en existe 5 types :
 - le « seuil des effets létaux significatifs » (SELS) qui correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle on pourrait observer 5 % de mortalité au sein de la population exposée ;
 - le « seuil des premiers effets létaux » (SPEL) qui correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle on pourrait observer 1 % de mortalité au sein de la population exposée ;
 - le « seuil des effets irréversibles » (SEI) qui correspond à la concentration, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle des effets irréversibles peuvent apparaître au sein de la population exposée ;
 - le « seuil des effets réversibles » (SER) qui correspond à la concentration, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle la population exposée peut présenter des effets réversibles ;
 - le « seuil de perception » (SP) qui correspond à la concentration entraînant la détection sensorielle de la substance chimique par la population exposée ;
 - les AEGL sont établies par un comité d'experts coordonné par l'US EPA pour des durées d'exposition allant de 10 minutes à 480 minutes (8 heures). Elles sont définies pour des situations d'urgence. Leur méthode d'élaboration est transparente et l'accès aux données sources est possible. Il en existe 3 types :
 - l'AEGL-1 qui est la concentration d'une substance chimique dans l'air au-dessus de laquelle la population générale, individus sensibles inclus, pourrait présenter des signes d'inconfort notable, d'irritation ou tout autre signe non-sensoriel et asymptomatique. Ces effets sont transitoires, non-invalidants et réversibles après cessation de l'exposition ;
 - l'AEGL-2 qui est la concentration d'une substance chimique dans l'air au-dessus de laquelle des effets irréversibles, des effets nocifs sévères ou des effets adverses à long terme pourraient être observés au sein de la population générale, individus sensibles inclus ;
 - l'AEGL-3 qui est la concentration d'une substance chimique dans l'air au-dessus de laquelle des effets potentiellement mortels ou des décès pourraient survenir au sein de la population générale, individus sensibles inclus.

Il existe d'autres types de valeurs de prévention et/ou de gestion de situations accidentelles (ERPG, TEEL,...). Cependant leur méthode d'élaboration n'étant pas transparente, elles ne sont pas considérées ici.

Les valeurs de référence décrites ci-dessus sont répertoriées dans l'optique d'évaluation de risque sanitaire (VTR) et/ou de mise en perspective (VLEP, seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle), tel que cela est présenté à la partie 5.

Lorsque d'autres informations utiles permettant de caractériser la toxicité des substances sont disponibles (en cas d'absence de valeur par voie aérienne par exemple ou pour attirer l'attention sur des particularités toxicologiques), elles sont regroupées dans le paragraphe « Autres informations utiles ».

4.3 Synthèse sur la toxicité des substances

Le Tableau 14 ci-dessous présente une synthèse relative à la toxicité des 30 substances issues de l'étape de caractérisation des émissions des algues vertes (cf. Tableau 12). Il n'a pas vocation à être exhaustif mais à faire le bilan des effets connus ou potentiels (pour plus de détail, il convient de se reporter à la fiche toxicologique synthétique établie).

L'accent est mis sur les expositions aériennes et leurs effets chez l'homme qui sont l'objet de la saisine.

Les effets attendus par voie aérienne sont plus complexes que la simple action toxique sur l'arbre respiratoire et les poumons. En effet les gaz et les aérosols émis atteignent également directement l'œil et ses muqueuses qui sont aussi fragiles que celles de l'arbre respiratoire même si la surface exposée est moindre. Certains gaz et certains composants d'aérosols peuvent même traverser la peau directement, seuls ou en association avec des solvants comme le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les substances atteignant les poumons peuvent facilement passer dans la circulation et entraîner une atteinte systémique si elles sont hydrosolubles ou de faible poids moléculaire. On peut penser à l'oxygène et au CO par exemple. Enfin, lorsque des substances entraînent par irritation une importante sécrétion de mucus qui peut les fixer ou les solubiliser, celui-ci est dégluti à l'origine d'une exposition orale concomitante.

Pour les substances ici recensées, les principaux effets observés sont de type aigu irritant et/ou corrosif. Certaines substances ont en plus une action propre systémique parfois mortelle par action sur le système nerveux par exemple. Des séquelles peuvent apparaître, comme les destructions cellulaires auprès des organes à faible renouvellement comme l'œil ou le cerveau. Enfin, certaines substances ont des effets cancérogènes avérés ou suspectés.

Tableau 14 : Synoptique des effets des substances

Nom de la substance	Forme physique		Toxicité par inhalation				
	Gaz	Aérosol	Aiguë			Chronique	Reprotoxique / cancérogène
			Irritant	Corrosif	Asphyxiant / neurotoxique	Chronique / séquelles	
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	++	+	+	-	+	+	-
Diméthylsulfure (DMS)	+	+	+/-	-	+/-	?	?
Méthylmercaptan (CH ₃ SH)	+	+	+	-	+/-	-	-
Diméthyldisulfure (DMDS)	-	-	+	-	-	-	+/-
Ammoniac (NH ₃)	++	++	+	+	+	+	-
Méthane (CH ₄)	++	-	-	-	-	-	-
Acétaldéhyde	++	++	+	-	+	-	+
Formaldéhyde	++	++	+	+	+	+	+
Propionaldéhyde	++	++	+	?	?	?	?
Disulfure de carbone (CS ₂)	+	+	+	+	+	+	+/-
Acétylmercaptan	+/-	+/-	+	+	-	-	-
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	-	++	+/-	-	+/-	-	-
Chlorométhylsulfone	-	+/-	+	-	-	-	-
Diméthyltrisulfide (DMTS)	-	?	-	-	-	-	-
Urée	-	+	-	-	-	-	-
Diméthylpentasulfide (DMPS)	-	?	-	-	-	-	-
Dithiapentane	-	+/-	+/-	-	-	-	-
1,2,4-trithiolane	-	+/-	+	-	-	-	-
Diméthylsulfone	+	+	?	?	?	?	?
Dioxyde de soufre (SO ₂)	++	++	+	-	+	-	-
3diméthylsulfoniopropionate (DMSP)	?	?	?	?	?	?	?
Acide acrylique	+/-	++	+	+	-	-	-
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	++	+	+	-	+	+	-
Acide acétique	++	++	+	+	-	-	-
Acide lactique	+/-	++	+	-	-	-	-
Acide sulfurique	-	++	+	+	-	-	-
Acide sulfureux	+	++	+	+	-	-	-
Ethanol	++	++	+	-	+	+	+
Acétamides	?	?	?	?	?	?	?
Endotoxines	-	++	+	+	+	+	-

Concernant la forme physique (gaz, aérosol) :

++ : substance fortement soluble ou pression de vapeur > 800 hPa

++ : substance soluble dans l'eau < 10g/L ou pression de vapeur < 800 hPa

+/- : présence possible à faible concentration

- : insoluble ou pression de vapeur < 10 Pa

Concernant la toxicité :

++ : effet décrit

+/- : descriptions ambiguës

- : absence d'effet

? : pas de données identifiées

4.4 Effets des odeurs

Ce chapitre a été rédigé sur la base des références suivantes : ADEME (2005), Aatamila *et al.* (2011), Bour *et al.* (2006), Brenaut *et al.* (2004), Cometto-Muñiz *et al.* (2003), Cometto-Muñiz *et al.* (2005), Gingras *et al.* (2003), Ineris (2010a), INRS (2005b), Leer *et al.* (2011), Nicell (2009), Nimmermark (2004), Pierrette and Moch (2009), Shusterman (1999), Shusterman (2002) et Smeets and Dalton (2005).

4.4.1 Définition

Une odeur peut être définie comme une « *émanation transmise par un fluide (air, eau) et perçue par l'appareil olfactif* ».

Une molécule odorante est une substance chimique. Elle est véhiculée sous forme de gaz, de vapeurs, d'aérosols ou encore adsorbée sur des particules.

Elle est adsorbée par la muqueuse olfactive (située au sommet de la cavité nasale) et stimule les nombreux récepteurs olfactifs. L'influx ainsi formé est transporté par le nerf olfactif vers le bulbe olfactif situé au niveau du système limbique (aire du cerveau gérant aussi la mémoire et les émotions).

Parallèlement, le nerf trijumeau participe lui aussi à la perception des odeurs. Il permet d'évaluer la magnitude de l'odeur. Il est aussi le véhicule de la sensation d'irritation des muqueuses nasales, orales et naso-pharyngées (commune au goût et à l'odeur).

Une odeur est caractérisée par :

- sa qualité (description c'est-à-dire qualification par rapport à d'autres odeurs connues). Cette caractéristique est délicate à obtenir, difficilement reproductible. Elle nécessite l'expertise de jury de nez ou d'individus très entraînés ;
- sa tonalité hédonique (perception agréable ou désagréable de l'odeur). Ce caractère est particulièrement dépendant de l'individu, des conditions dans lesquelles il perçoit l'odeur, de son vécu (mode de vie, culture, mémoire sensitive). Cependant, la dimension agréable ou désagréable d'une odeur est commune aux personnes exposées, pour bon nombre de substances ;
- son intensité : dépend essentiellement de la concentration du composé odorant dans l'air environnant. On décrit grossièrement trois paliers : l'un, en dessous duquel l'odeur ne sera pas perçue ; l'autre au-delà duquel l'odeur ne sera plus perçue (cette notion fait appel entre autre aux phénomènes de saturation) et enfin entre les deux, un seuil de détection olfactive.

4.4.2 Effets sur la santé

La perception répétée de ces odeurs, *a fortiori* quand elles sont désagréables, devient une véritable nuisance pour les personnes qui les subissent. Elles sont souvent synonymes de mauvaise qualité de l'air environnant et de risque pour la santé. Elles peuvent avoir un retentissement sur leur santé. On sépare habituellement ces effets en atteinte physiologique et psychologique (souvent prépondérante, atteinte au bien être). Dans ces cas, l'approche toxicologique classique ne permet pas d'expliquer les effets sur la santé communément décrits. Les nuisances olfactives sont le second motif de plainte pour la population générale, après les nuisances liées au bruit.

Les populations affectées sont souvent riveraines de la source.

La grande majorité de la population (96 %) a, pour une odeur donnée, une sensibilité olfactive dite normale, environ 2 % sont hypersensibles, 2 % sont hypo-sensibles voire anosmiques.

Les effets des nuisances olfactives sont très variables d'un individu à l'autre aussi bien pour les atteintes somatiques que psychologiques. La nature et l'importance de ces symptômes ne sont pas toujours bien corrélées à l'intensité mesurée de l'odeur.

Certains facteurs personnels vont aussi influencer sur la perception des odeurs :

- le sexe : les femmes ont une sensibilité accrue aux odeurs ;
- certaines allergies : c'est un facteur atténuant ou majorant ;
- la coexistence de gaz ou d'aérosols irritants aura souvent un effet atténuant ;
- le tabac, l'âge l'atténuent ;
- l'état de fatigue, l'état psychologique.

Une odeur, perçue comme une pollution olfactive pour la population exposée, se traduit pour un individu donné par une limitation du bien être, une présence imaginaire ou réelle du risque ou encore le vécu d'une exposition à une situation associée à un inconfort.

Les effets physiologiques les plus souvent associés à des nuisances olfactives sont décrits ci-dessous. Les symptômes sont souvent de nature subjective selon l'histoire personnelle de l'individu pour une même exposition. Ils peuvent aussi varier dans le temps pour un même individu.

Les plus fréquemment rattachés aux nuisances olfactives sont les symptômes touchant la sphère ORL et oculaire avec des signes évoquant d'authentiques signes irritants sans corrélation avec une concentration suffisante de ces substances pour expliquer un mécanisme d'irritation directe de la muqueuse (et sans co-exposition à une substance irritante). Ils rappellent par leur expression, et les hypothèses physiopathologiques avancées, les syndromes d'intolérance aux odeurs chimiques que l'on décrit souvent en milieu professionnel. Ils sont tout particulièrement personnes dépendantes.

D'autres symptômes sont fréquemment décrits, ils peuvent toucher divers appareils :

- des signes digestifs à type de nausées, de manque d'appétit, de vomissements, de douleurs abdominales mal définies, d'exacerbation d'une symptomatologie préexistante ;
- des signes généraux à type de maux de tête, une fatigue persistante.

La perception d'odeurs désagréables pourrait aussi avoir un effet immuno-suppresseur, parfois un effet d'immuno-stimulation. Ce même type d'effet sur le système immunitaire serait observé chez des patients présentant un état de stress ou encore des troubles de l'humeur tels que des réactions dépressives.

Il apparaît dans diverses études, des groupes de populations plus sensibles aux odeurs. Le plus souvent est décrit une exacerbation des symptomatologies préexistantes :

- les femmes enceintes (exacerbation, à la perception de certaines odeurs, des signes digestifs de type nausées, vomissements) ;
- les personnes asthmatiques (crises d'asthme à la perception d'une odeur évoquant une situation durant laquelle la personne avait déclenché une crise, non expliquées par d'autre mécanisme) ;
- les personnes hypochondriaques.

4.5 Questions non résolues sur les effets toxiques

Compte tenu des informations et données collectées sur la nature et les concentrations des substances émises lors de la putréfaction d'algues vertes d'une part, et sur la toxicité de ces substances d'autre part, il apparaît, dans le cadre de ces travaux, que des interrogations se posent plus particulièrement. Certaines d'entre elles, non spécifiques à la problématique des algues se posent de façon plus générique.

Cinq points sont en particulier soulignés ci-dessous.

- La plupart des substances émises ont des effets irritants et/ou corrosifs aux concentrations d'exposition présumées. Sauf pour de très rares cas comme le NH_3 et les endotoxines, il n'existe pas d'études expérimentales sur les associations. Or, lorsqu'on est exposé aux émanations gazeuses issues d'algues vertes en décomposition, c'est bien à un mélange de substances que l'on se retrouve exposé. L'appréhension de l'effet « cocktail » sur la santé, de potentiels effets cumulatifs, synergisants, reste un domaine d'investigation pour lequel les données, notamment toxicologiques, sont encore lacunaires. Ainsi, les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement au sein de la famille des composés soufrés représentent un des points majeurs à éclaircir.
- Le phénomène des marées vertes, les émissions qui en résultent, et l'évolution des concentrations atmosphériques qui en découle, montre notamment que les chroniques temporelles de concentration (notamment pour H_2S) présentent des profils particuliers avec sur de longues périodes un niveau assez faible, entrecoupées durant des périodes plus brèves, de « pics » de concentration. Ainsi, par exemple pour une exposition chronique d'un riverain de plage, le profil d'exposition est particulier. Cependant, les protocoles expérimentaux et les données toxicologiques disponibles, qui permettent notamment d'élaborer des valeurs toxicologiques de référence, ne permettent pas d'appréhender les effets associés à ce type de profil d'exposition.
- L'exposition par inhalation entraîne une pénétration pulmonaire mais également cutanée et par les muqueuses oculaires et bucco-nasales. La présence d'un solvant tel que le DMSO ou d'autres substances organiques tensio-actives est connue pour fortement augmenter la pénétration d'autres molécules peu absorbées par ces voies. De ce fait, les concentrations associées à la survenue d'effets aigus ou chroniques devraient être réévaluées dans ces conditions, ce qui ne peut se faire que par des essais toxicologiques appropriés. Les molécules absorbées spontanément et diffusant largement dans l'organisme ne devraient pas être concernées.
- La toxicité du diméthylsulfure (DMS), assez mal caractérisée par voie aérienne, représente une limite importante dans le cadre de ces travaux d'expertise. En effet, l'analyse des données de mesure a montré que cette substance était la première à être émise en quantité par les algues vertes en décomposition, avant l'émission d' H_2S .
- Le mode d'action particulier des endotoxines au niveau de l'inflammation et du système immunitaire en font un bon modulateur des effets irritants, particulièrement chroniques. Les rares études disponibles sont ambiguës sur le sens de cette interaction. Il n'est donc pas possible actuellement de l'évaluer. Cette situation n'est pas spécifique aux algues vertes mais à toutes les expositions à des situations où des agents biologiques microscopiques ou macroscopiques sont présents.

5 Evaluation de risques sanitaires et éléments de mise en perspective

5.1 Introduction

Sur la base des parties 3 et 4 précédents, cette partie vise à :

- identifier les substances d'intérêt dans le cadre d'une évaluation de risques ;
- réaliser l'évaluation de risques pour les substances retenues ;
- compléter l'évaluation de risque par des éléments de mise en perspective.

Compte tenu du temps restreint pour l'instruction de la saisine, l'évaluation de risques n'a pu être conduite que pour les substances pour lesquelles les données nécessaires étaient disponibles (données d'exposition et valeurs toxicologiques de référence). Ainsi, la construction de valeurs toxicologiques de référence à partir de données toxicologiques existantes n'a pas pu être entreprise dans le cadre de ces travaux.

Pour la réalisation de l'évaluation de risques, la sélection des VTR considérées comme les plus pertinentes, pour chacune des substances étudiées et pour chacune des durées d'exposition, a été validée par le GT VTR de l'Anses. Elle repose sur l'application des critères suivants. Ces critères sont par ailleurs listés dans les guides méthodologiques de l'Afsset sur les valeurs toxicologiques de référence (Afsset, 2007b ; Afsset, 2010a ; Afsset, 2010b) :

- existence de VTR disponibles ;
- adéquation au contexte d'exposition recherché (voie, durée, population cible) ;
- transparence sur la méthode d'élaboration (disponibilité d'un document source expliquant et justifiant la détermination de la valeur) ;
- qualité scientifique (choix de l'étude clé en privilégiant les données humaines aux données animales, choix de l'effet critique, méthode de construction avec choix de la dose critique et des facteurs d'incertitude) ;
- adéquation aux scénarios d'exposition.

Ces critères de sélection ont permis d'effectuer le choix des VTR considérées comme les plus pertinentes dans le cadre de la présente évaluation des risques sanitaires.

Les limites de la recherche effectuée sont les suivantes :

- seules les VTR élaborées pour la voie respiratoire ont été recensées (les valeurs proposées pour la voie orale n'ont pas été recherchées) ;
- les valeurs guides de qualité d'air (ambient et/ou intérieur) proposées par l'ensemble des organismes compétents en la matière n'ont pas été recensées, pour des contraintes de temps ;
- les études clés retenues par chacun des organismes n'ont pas été consultées, pour des contraintes de temps. Seules les indications reportées dans les rapports ont été analysées.

La méthode d'évaluation des risques sanitaires impose de n'exploiter que des VTR comme valeurs de référence, car il est bien établi qu'elles ont été élaborées uniquement sur des critères sanitaires et dans le but d'une exploitation pour une évaluation quantitative des risques sanitaires (EQRS). Toutefois, il existe d'autres valeurs de référence qui permettent d'apprécier des niveaux d'exposition, en particulier quand la disponibilité de VTR fait défaut. Il s'agit en premier lieu des VLEP pour la population professionnelle. Par ailleurs, compte tenu du scénario d'exposition aiguë envisagé dans la suite, caractéristique de situation accidentelle, le recours à des valeurs de référence valables pour des pas de temps très courts, de l'ordre de la minute, semble pertinent.

Ces différents éléments sont approchés dans ce qui est nommé « éléments de mise en perspective ». Ainsi, dans ce cadre, les VLEP, les VSTAF et les AEGL sont considérées.

5.2 Sélection des substances

5.2.1 Identification des substances d'intérêt pour l'évaluation de risques sanitaires

L'analyse des différentes campagnes de mesures a permis une première caractérisation du spectre des substances émises par les algues vertes en décomposition. Cette analyse a été complétée par les experts du groupe de travail, qui, sur la base de la connaissance de la composition des algues et des réactions de fermentation de la matière organique, suspectent l'émission potentielle de substances complémentaires. Ces composés n'ont pas été recherchés à l'occasion des différentes campagnes de mesure menées ou ne pouvaient être l'être faute de moyens de mesure adaptés.

Les informations toxicologiques ont ensuite été recherchées pour toutes ces substances afin d'identifier celles toxiques par inhalation, suite à une exposition aiguë et/ou chronique.

C'est ainsi que peuvent être identifiées les substances d'intérêt (car émises ou suspectées de l'être lors du processus de dégradation des algues, et toxiques par inhalation) à investiguer dans le cadre d'une évaluation de risques.

Ainsi, au regard du Tableau 14 précédent, la liste des substances d'intérêt pouvant être établie est présentée dans le Tableau 15. Vingt trois (23) substances sont répertoriées.

Tableau 15 : Substances d'intérêt pour l'évaluation de risques sanitaires aigus et/ou chroniques

Substance	Situation d'exposition aiguë	Situation d'exposition chronique
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	X	X
Diméthylsulfure (DMS)	X	
Méthylmercaptan (CH ₃ CH)	X	
Diméthyldisulfure (DMDS)	X	X
Ammoniac (NH ₃)	X	X
Acétaldéhyde	X	X
Formaldéhyde	X	X
Propionaldéhyde	X	
Disulfure de carbone (CS ₂)	X	X
Acétylmercaptan	X	
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	X	
Chlorométhylsulfone	X	
Dithiapentane	X	
1,2,4-Trithiolane	X	
Dioxyde de soufre (SO ₂)	X	
Acide acrylique	X	

Substance	Situation d'exposition aiguë	Situation d'exposition chronique
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	X	X
Acide acétique	X	
Acide lactique	X	
Acide sulfurique	X	
Acide sulfureux	X	
Ethanol	X	X
Endotoxines	X	X

5.2.2 Substances pour lesquelles une évaluation de risque peut être conduite

La faisabilité d'une évaluation quantitative des risques sanitaires pour une substance repose sur la disponibilité de données d'exposition d'une part, et de valeurs toxicologiques de référence (VTR) d'autre part. Ce dernier est un critère souvent très discriminant dans les évaluations quantitatives des risques sanitaires qui conduit à écarter un certain nombre de substances.

Dans le cadre de ces travaux, les données de mesures exploitables pour une évaluation des expositions humaines sont :

- des données d'émission, juste au-dessus de tas d'algues en décomposition (Ineris),
- des données de surveillance dans l'air ambiant du H₂S et du NH₃ en bordure de plage (Air Breizh),
- des mesures d'expositions professionnelles au H₂S et NH₃ (Carsat).

Il est difficile de considérer les mesures de H₂S obtenues par le Ceva avec des détecteurs portatifs pour une estimation d'exposition tant les incertitudes associées sont importantes. Concernant les mesures réalisées par l'Ineris au-dessus de tas d'algues en décomposition, il faut rappeler que le *screening* des COV a été réalisé avec un standard analytique commun (DMDS) pour l'identification de certaines substances et leur quantification. Cela incite à être prudent sur les valeurs numériques et il serait plus adapté de considérer le *screening* comme une semi-quantification, non exploitable pour une évaluation des expositions humaines.

Le Tableau 16 permet d'identifier les substances pour lesquelles une évaluation de risque peut être conduite (surlignées en jaune).

Tableau 16 : Confrontation des données disponibles pour les substances d'intérêt

Substance	Existence de données d'exposition aiguë (O/N)	Existence de VTR aiguë (O/N)	Existence de données d'exposition chronique (O/N)	Existence de VTR chronique (à seuil ou sans seuil) (O/N)
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	O	O	O	O
Diméthylsulfure (DMS)	O	N	N	N
Méthylmercaptan (CH ₃ CH)	O	N	N	N
Diméthyldisulfure (DMDS)	O	N	N	N
Ammoniac (NH ₃)	O	O	O	O
Acétaldéhyde	O	O	N	O

Substance	Existence de données d'exposition aiguë (O/N)	Existence de VTR aiguë (O/N)	Existence de données d'exposition chronique (O/N)	Existence de VTR chronique (à seuil ou sans seuil) (O/N)
Formaldéhyde	O	O	N	O
Propionaldéhyde	O	N	N	O
Disulfure de carbone (CS ₂)	N	N	N	N
Acétylmercaptan	N	N	N	N
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	N	N	N	N
Chlorométhylsulfone	N	N	N	N
Dithiapentane	N	N	N	N
1,2,4-trithiolane	N	N	N	N
Dioxyde de soufre (SO ₂)	N	O	N	N
Acide acrylique	N	O	N	N
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	N	N	N	N
Acide acétique	N	N	N	N
Acide lactique	N	N	N	N
Acide sulfurique	N	N	N	N
Acide sulfureux	N	N	N	N
Ethanol	N	N	N	N
Endotoxines	N	N	N	N

Au final, les substances pour lesquelles une évaluation quantitative des risques sanitaires peut être conduite, sur la base des données disponibles, sont :

- pour les expositions aiguës par inhalation : H₂S, NH₃, formaldéhyde et acétaldéhyde ;
- pour les expositions chroniques par inhalation : H₂S et NH₃.

5.2.3 Hiérarchisation des substances

Parmi les substances identifiées au paragraphe 5.2.2, certaines peuvent apparaître plus préoccupantes que d'autres compte tenu des concentrations d'exposition rencontrées.

Afin de les hiérarchiser par ordre d'importance, un calcul de score est réalisé. La méthode de calcul de score est basée sur la prise en compte d'une part de concentrations mesurées dans l'air et d'autre part des données de toxicité aiguë et chronique. Pour chaque substance, la concentration est rapprochée de la VTR par le calcul d'un score. Les scores obtenus n'ont aucune signification en termes de risque puisque les concentrations utilisées ne sont pas pondérées par des durées d'exposition adaptées. Cependant, la similitude des modalités de calcul avec celles de l'EQRS permet d'utiliser leur valeur relative pour hiérarchiser les substances par type d'exposition (aiguë ou chronique) et nature de danger potentiel. Ce sont des données brutes de concentrations dans l'air sans prise en compte de scénario d'exposition. Les résultats sont donc à interpréter comme des scores et ne doivent pas faire l'objet d'une autre utilisation que celle prévue ici.

Pour cet exercice, il n'a pas été procédé à une expertise des VTR et la plus pénalisante a été retenue pour chaque substance.

Le Tableau 17 et le Tableau 18 présentent les résultats obtenus.

Tableau 17 : Hiérarchisation des substances pour une exposition aiguë par inhalation

Substance	Exposition (mg/m ³)*	VTR (mg/m ³)	Effet critique	Score
H ₂ S	1 400	0,042	Perception olfactive (homme)	33 000
NH ₃	210	1,19	Irritation oculaire et respiratoire modérée (homme)	176
Acétaldéhyde	0,227	0,47	Irritation sensorielle oculaire, nasale, des bronches, de la gorge	0,48
Formaldéhyde	0,082	0,050	Irritations oculaires et des voies respiratoires	1,6

*concentration maximale mesurée au-dessus d'algues en décomposition

Tableau 18 : Hiérarchisation des substances pour une exposition chronique par inhalation

Substance	Exposition (µg/m ³)*	VTR (µg/m ³)	Effet critique	Score
H ₂ S	42	2	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales	21
NH ₃	9,5	70	Perception olfactive, aggravation de symptômes respiratoires (toux, bronchite, sifflement, dyspnée etc.), irritation des yeux et de la gorge et modification des paramètres de la fonction pulmonaire	0,14

*moyenne maximale mesurée dans l'air ambiant en bordure de plage

Un score ≥ 1 signifie que la survenue de l'effet ne peut être écartée.

Le H₂S présente les scores les plus élevés en situation aiguë et chronique, devant le NH₃ et les aldéhydes.

Sur la base de ces calculs, il est retenu de conduire une évaluation pour :

- H₂S, NH₃, formaldéhyde pour des situations d'exposition aiguë ;
- H₂S pour des situations d'exposition chronique.

5.3 Schéma conceptuel d'exposition

L'élaboration d'un schéma conceptuel d'exposition vise à recenser les situations d'exposition qui vont être considérées pour l'évaluation des risques sanitaires.

La Figure 14 ci-dessous représente ce schéma. Elle permet d'identifier :

- les phénomènes ou actions en jeu ;
- les lieux où ils s'observent ;
- les situations d'exposition existantes ;
- les types de population concernés.

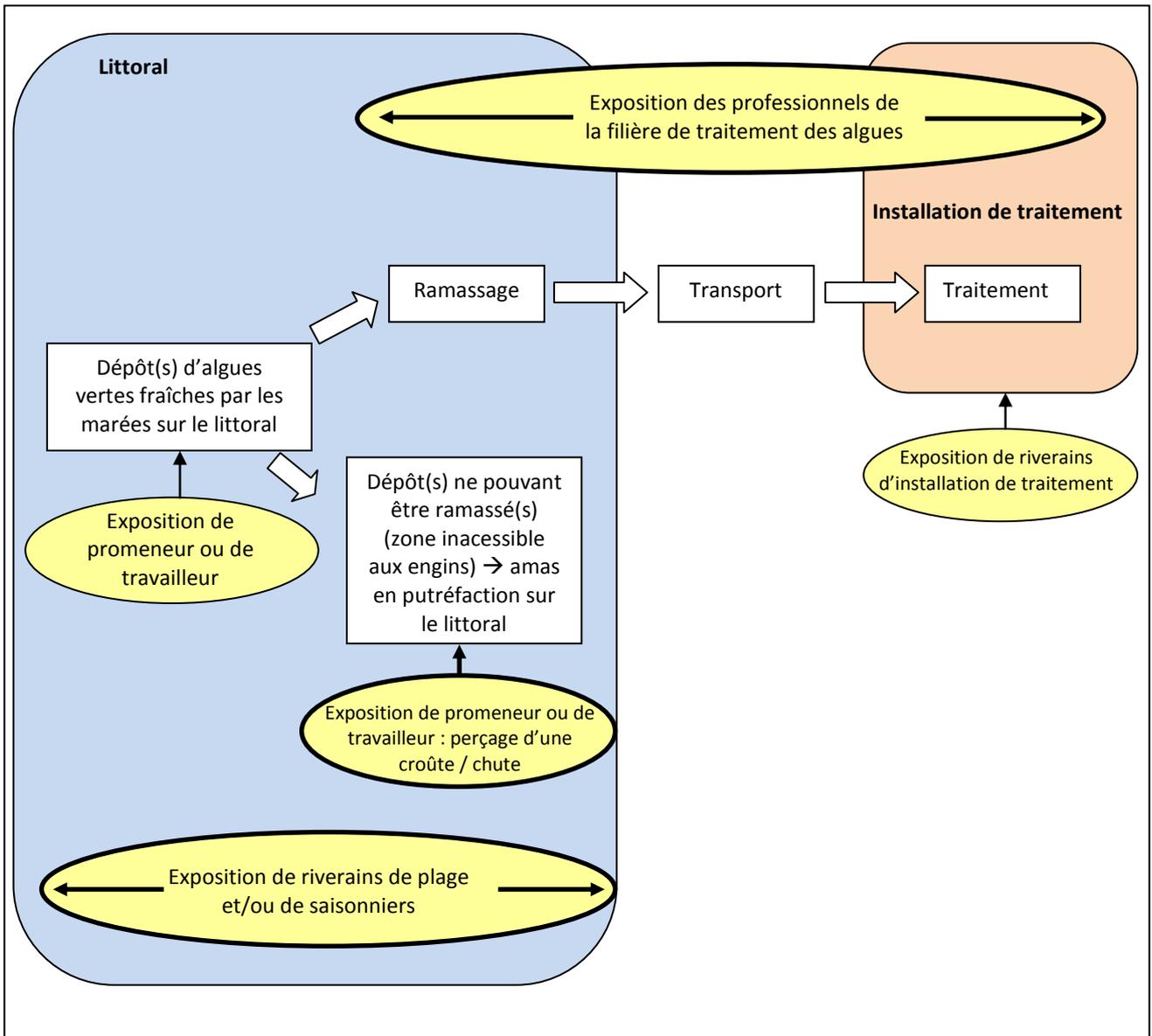


Figure 14 : Schéma conceptuel d'exposition

Cinq (5) situations d'exposition sont identifiées plus particulièrement :

- 1) l'exposition aux émissions d'algues fraîches déposées sur le littoral, pour des promeneurs ou des travailleurs ;
- 2) l'exposition aux émissions issues d'algues en putréfaction, du fait du perçage d'un encroutement formé ou d'une chute dans un encroutement ou une vasière, pour des promeneurs ou des travailleurs ;
- 3) l'exposition des riverains de plages et/ou de saisonniers aux niveaux ambiants induits par le phénomène des marées vertes ;
- 4) l'exposition des professionnels de la filière de traitement des algues vertes (depuis leur enlèvement jusqu'à leur traitement/stabilisation sur plateforme de traitement) ;
- 5) l'exposition de riverains de plateforme de traitement.

Concernant la première situation d'exposition à des algues fraîches (aspect vert, absence de croûte formée en surface), les données montrent que dans les premières heures suivant l'échouage des algues, les émissions de composés gazeux produits par les algues sont très faibles voire nulles. L'exposition à des algues vertes fraîches ne présente *a priori* pas de risques liés à l'inhalation.

Concernant la 5^{ème} situation identifiée ci-dessus, l'évaluation de risque pour les riverains d'installation de traitement, qui sont en règle générale des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) relevant souvent du régime de l'autorisation, relève de la responsabilité de l'exploitant, qui dans le cadre de son dossier de demande d'autorisation d'exploiter doit fournir une étude d'impact de son installation sur l'environnement et la santé des riverains. Par ailleurs, chaque installation de traitement est unique du fait de son dimensionnement, de la zone où elle est implantée, des process mis en place, de la nature et des quantités de matières (déchets) qu'elle traite. Ainsi, chaque installation génère des émissions qui lui sont propres et il n'est donc pas possible de caractériser de façon générique les risques associés. Il convient donc que chaque installation dispose d'une telle évaluation, conformément à la réglementation en vigueur.

Ainsi, dans le cadre de ces travaux, 3 situations d'exposition vont être étudiées (cf. situations n°2, 3 et 4 ci-dessus). Elles sont détaillées dans les 3 paragraphes qui suivent.

5.3.1.1 Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées

Ce scénario peut concerner la population générale dans le cadre d'une promenade sur la plage, les usagers professionnels amenés à parcourir le littoral, les sauveteurs et les travailleurs de la filière dans le cadre de leurs activités de ramassage sur les plages. Il peut s'agir soit d'un perçage de croûte ou d'une chute dans une zone où des algues en putréfaction ont pu s'accumuler (vasière par exemple). L'exposition est dans ce cas plutôt de type instantané et accidentel.

On considèrera que la personne est exposée à la concentration mesurée juste au-dessus du tas d'algues, sous forme de bouffée, sans effet de dilution ni de dispersion. Ainsi, la concentration sous cloche est assimilée comme la concentration au niveau des voies respiratoires. Elle est aussi proche de celle respirée par une personne qui chute ou glisse dans un dépôt.

L'exposition est évaluée pour différentes durées d'échouage. Les données disponibles permettent de faire cette évaluation de J+1 à J+6.

5.3.1.2 Scénario 2 : Exposition subchronique et chronique pour la population générale

Le scénario subchronique concerne les résidents occasionnels installés à proximité d'une plage touchée par des marées vertes et les usagers habituels du littoral (plagistes, pêcheurs...). Le scénario chronique concerne les résidents installés de manière continue ou répétée sur plusieurs années.

Dans le cadre de l'évaluation des risques sanitaires où les incertitudes sont déjà importantes, on considèrera que ces populations sont continuellement exposées au niveau moyen en bordure de plage, ce qui en termes de scénario d'exposition se traduit par une concentration dans tous les

lieux de vie fréquentés identiques à celle en bordure de plage ou alors l'unique fréquentation de bordure de plage dans le budget espace-temps. On considèrera par ailleurs que la saison d'échouage la plus intense des algues s'étend de juin à septembre (4 mois).

5.3.1.3 Scénario 3 : Exposition chronique pour les travailleurs de la filière de traitement des algues vertes

Tous les travailleurs impliqués à au moins une des étapes de la filière de traitement des algues vertes (ramassage, transport, stockage) sont concernés.

Une enquête menée par la Direccte Bretagne et l'ORS Bretagne est en cours et les résultats, qui seront disponibles mi-2011 permettront de mieux caractériser les profils d'activité des travailleurs de la filière de traitement des algues vertes. Mais il apparaît d'ores et déjà d'après le groupe des préventeurs en santé-travail de la région Bretagne que :

- l'activité d'un travailleur au cours d'une saison n'est pas régulière et dépend des quantités d'algues, des marées, de la fréquentation touristique, de la charge de travail par ailleurs pour d'autres activités ;
- un même travailleur est amené à intervenir dans plusieurs étapes de la filière (ramassage, stockage, transport, épandage ...) et selon différentes pratiques (ramassage à pied, ramassage avec un engin ...)

De plus, l'emploi de travailleurs saisonniers est relativement fréquent pour ces activités, constituant une sous-population particulière parmi les travailleurs du fait de leur moindre sensibilisation aux problèmes de sécurité.

Ainsi, sur la base des substances sélectionnées et des scénarios d'exposition retenus, l'évaluation des risques sanitaires est menée pour les cas décrits dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Cas pour lesquels une évaluation des risques sanitaires est menée

Substance	Scénario d'exposition 1 : perçage de croûte de tas d'algues vertes	Scénario d'exposition 2 : exposition chronique et subchronique des riverains de plage	Scénario d'exposition 3 : travailleurs de la filière de traitement des algues vertes
H ₂ S	X	X	X
NH ₃	X		X
Formaldéhyde	X		

5.4 Cas du sulfure d'hydrogène (H₂S)

5.4.1 Evaluation des risques sanitaires liés au H₂S (situations d'exposition aiguë et chronique)

5.4.1.1 Identification des dangers

Les éléments présentés ci-dessous sont repris de la fiche toxicologique synthétique présente en Annexe 5.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très toxique, un peu plus lourd que l'air, ce qui explique le risque aggravé en milieu confiné. En atmosphère libre comme sur un littoral, on considère que le sulfure d'hydrogène se comporte comme l'air et cette propriété n'aggrave donc pas l'exposition.

Son odeur caractéristique d'œuf pourri se détecte dès 0,28 à 0,42 mg/m³ ; elle est nette pour 28 à 42 mg/m³, mais vers 140 mg/m³ l'odorat est anesthésié.

C'est un irritant des voies respiratoires et un neurotoxique par asphyxie.

La voie de pénétration du sulfure d'hydrogène est la voie pulmonaire. Le gaz passe dans le sang où il existe sous plusieurs formes.

Lipophile, il diffuse rapidement et facilement à l'intérieur des tissus. Le principal mécanisme d'action toxique est l'inhibition directe par liaison au fer de l'enzyme cytochrome oxydase aa3, enzyme clé du fonctionnement de la mitochondrie. Il en résulte un blocage de la chaîne de transport des électrons des mitochondries, une diminution de l'utilisation de l'oxygène donc un métabolisme anaérobie avec production d'acide lactique. Ce sont les tissus à forte demande en oxygène comme le cerveau ou le cœur qui sont surtout sensibles à cette interruption du métabolisme par le sulfure d'hydrogène.

En outre, le sulfure d'hydrogène gazeux provoque en premier lieu une irritation de la muqueuse oculaire, qui est due à la dissolution du gaz H₂S dans le milieu humide que constitue l'épithélium de surface, suivie de très près par une irritation des voies respiratoires.

Après métabolisme, l'élimination est urinaire (90 %) principalement sous forme de sulfate, de thiosulfate et sulfite.

La gravité de l'intoxication dépend plus de la concentration que de la durée d'exposition.

Il existe des formes sur-aiguës avec perte de connaissance immédiate, brutale décrite sous le nom de « coup de plomb des vidangeurs » ou « *knock-down* » avec arrêt cardiaque. Ces formes sont décrites pour des concentrations de l'ordre de 1 400 mg/m³.

A partir de 700 mg/m³, pour plusieurs minutes d'exposition, les signes neurologiques sont constants et peuvent comporter notamment un coma ; des troubles cardiovasculaires (hypotension, tachycardie, troubles du rythme cardiaque, ischémie du myocarde) surviennent également.

Dès 280 mg/m³, l'exposition prolongée, de plus de 10 minutes environ, s'accompagne de symptômes neurologiques tels que céphalées, vertiges, nystagmus, désorientation, troubles de la coordination, nausées, vomissements, asthénie intense.

Des concentrations modérées entre 70 à 280 mg/m³ s'accompagnent d'abord d'une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : photophobie, conjonctivite, rhinite, enrouement, toux, douleur thoracique. Des expositions prolongées (plusieurs heures) à ces concentrations peuvent s'accompagner d'une lésion cornéenne (kératite) et d'un risque d'altération durable de la vision.

Cependant, en ce qui concerne les kératites (« *gas eye* » ou « *spinners eye* »), le lien avec l'exposition au seul gaz sulfure d'hydrogène (moins de 140 mg/m³) tend à être abandonné au profit de l'hypothèse d'une co-exposition avec plusieurs gaz irritants (industrie rayon-viscose).

On décrit classiquement, dans 4 à 16 % des cas, un œdème pulmonaire lésionnel de survenue retardée, dès 350 mg/m³.

Enfin, pour des expositions chroniques à des niveaux proches des valeurs limites établies pour les travailleurs, l'existence d'effets sur la santé est controversée. Des effets irritatifs des voies respiratoires, des troubles neuropsychiques sont parfois rapportés, mais les études disponibles ne permettent pas de tirer des conclusions définitives.

5.4.1.2 Evaluation des relations dose-réponse

Le Tableau 20 ci-dessous présente les différentes VTR du H₂S répertoriées.

Tableau 20 : VTR du H₂S

Exposition aiguë	Exposition subchronique	Exposition chronique
REL_A = 42 µg/m³ (1 heure) Perception olfactive chez des volontaires (CARB, 1984 ; Reynolds and Kamper, 1985 ; Amooore, 1985) <i>OEHHA (2008)</i>	MRL_I = 28 µg/m³ (14–365 j) Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales chez le rat (Brenneman <i>et al.</i> , 2000) <i>ATSDR (2006)</i>	RfC = 2 µg/m³ Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales chez le rat (Brenneman <i>et al.</i> , 2000) <i>US EPA (2003)</i>
MRL_A = 98 µg/m³ (1-14 jours) Obstruction bronchique chez des volontaires asthmatiques (Jäppinen <i>et al.</i> , 1990) <i>ATSDR (2006)</i>		REL_C = 10 µg/m³ Inflammation de la muqueuse nasale chez la souris (CIIT, 1983) <i>OEHHA (2000)</i>
150 µg/m³ (24 heures) Irritation oculaire 7 µg/m³ (30 minutes) Perception olfactive Savolainen (1982) <i>OMS (2000)</i>		

5.4.1.2.1 VTR aiguës

- La VTR de l'OEHHA est construite sur la survenue d'une nuisance, perçue comme telle par les individus exposés à des concentrations croissantes de sulfure d'hydrogène. Elle définit ainsi le seuil de perception olfactive, jugé comme objectif d'après d'autres études (notamment Amooore, 1985). A partir des résultats expérimentaux issus de l'étude clé, il est possible de définir un NOAEL pour la perception olfactive, $\leq 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, qui correspond à la valeur basse de l'intervalle des concentrations associées à la perception de l'odeur du sulfure d'hydrogène. Toutefois ce NOAEL n'a pas été retenu pour définir la VTR, en raison du caractère non sévère de l'effet retenu (perception olfactive). Il est à noter que l'effectif de l'étude clé est faible ($n = 16$).
- La VTR de l'ATSDR est construite également sur des données humaines. L'étude clé retenue correspond à une étude d'exposition contrôlée sur 30 minutes, chez des sujets volontaires, souffrant d'asthme bronchique. L'intérêt de cette étude réside notamment dans le recrutement de sujets pouvant être considérés comme sensibles et prendre en compte ainsi, une éventuelle susceptibilité à l'exposition au sulfure d'hydrogène pour cette population. L'effectif de cette étude est faible ($n = 10$). L'effet critique retenu correspond à une obstruction bronchique, c'est-à-dire un effet localisé du sulfure d'hydrogène au niveau pulmonaire, pouvant être aggravé par l'asthme préexistant chez les sujets de l'étude. L'approche menée par l'ATSDR est protectrice car des facteurs de sécurité supplémentaires sont appliqués, afin de tenir compte de la possible existence de susceptibilités plus grandes que l'asthme bronchique au sulfure d'hydrogène, et du manque de données chez les enfants considérés par précaution comme une population plus sensible aux effets des toxiques pulmonaires (notamment en raison d'une ventilation plus fréquente).
- Enfin, l'OMS propose une valeur guide de qualité d'air sur 24 heures fondée sur la survenue des effets irritants locaux du sulfure d'hydrogène, au niveau oculaire. Les effets irritants oculaires ont été jugés comme les plus précocement associés au sulfure d'hydrogène par rapport aux autres effets irritants par voie aérienne. Toutefois, les choix ne sont pas toujours bien justifiés, ne permettant pas de s'assurer de leur pertinence.

Conclusion : Les trois VTR identifiées et analysées sont du même ordre de grandeur, celle de l'OEHHA étant la plus faible. Bien que cette dernière ait été construite sur la base d'une perception olfactive, dont la qualification en tant qu'effet sanitaire est discutable, il est décidé de retenir cette

valeur car la perception olfactive précède largement la survenue des premiers effets pour le H₂S et son domaine de validité d'une heure correspond mieux aux situations d'exposition qui sont très courtes ; de surcroît, c'est la plus basse des VTR aiguës disponibles.

5.4.1.2.2 VTR subchroniques

- Une seule VTR a été identifiée pour une durée d'exposition subchronique (ou intermédiaire). L'ATSDR a construit une VTR qui s'applique pour une durée d'exposition comprise entre 15 et 365 jours, fondée sur des données animales (étude de 10 semaines). L'effet critique retenu (perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative) a été jugé pertinent, en ce sens qu'il met en évidence la double toxicité du sulfure d'hydrogène (neurotoxicité, irritation et toxicité cellulaire). La construction de la VTR repose sur des choix justifiés (détermination d'un NOAEL, ajustement allométrique, application de facteurs d'incertitude).

Conclusion : La VTR de l'ATSDR peut donc être retenue.

5.4.1.2.3 VTR chroniques

Deux VTR ont été recensées pour un contexte d'exposition chronique :

- La VTR de l'US EPA est construite à partir de la même étude que celle retenue par l'ATSDR pour la VTR subchronique (intermédiaire), soit l'étude toxicologique chez le rat sur 10 semaines (Brenneman *et al.*, 2000). L'US EPA justifie le choix de cette étude subchronique en l'absence d'études chroniques conduites chez l'animal et chez l'homme. Les choix effectués par l'US EPA sont similaires à ceux réalisés par l'ATSDR concernant la détermination du NOAEL et l'application d'ajustements. La différence repose sur l'application d'un facteur d'incertitude de 10 supplémentaire afin de tenir compte de la durée d'exposition subchronique de l'étude,
- L'OEHHA propose une VTR chronique également à partir de données animales (pas de données épidémiologiques pour des contextes d'exposition chroniques). L'étude retenue est celle du CIIT (1983) conduite chez la souris pendant 90 jours (correspond à un protocole d'étude standardisé, à la différence de l'étude de Brenneman *et al.*, 2000). L'effet critique retenu correspond à une inflammation de la muqueuse nasale. Les effets critiques chez la souris sont observés à des niveaux de concentration plus élevés que chez le rat (NOAEL = 42,5 mg/m³ et 14 mg/m³ respectivement), ce qui pourrait suggérer une sensibilité moindre de la souris. La construction de la VTR repose sur des choix méthodologiques justifiés. Le facteur d'incertitude prenant en compte la durée d'exposition subchronique n'est ici que de 3 (contre une valeur de 10 pour l'US EPA), sans justification.

Conclusion : D'après les résultats, il semblerait que le rat soit une espèce plus sensible que la souris à la toxicité du sulfure d'hydrogène, pour des contextes d'exposition similaires (gamme de concentrations, durée d'exposition). Par ailleurs, comme noté par l'OEHHA, l'homme serait plus sensible au sulfure d'hydrogène que les rongeurs. Ainsi, par principe de précaution, il conviendrait de retenir la VTR de l'US EPA, fondée sur une étude conduite chez le rat et de qualité méthodologique équivalente à celle de l'OEHHA. En outre, l'effet critique défini à partir de l'étude de Brenneman *et al.* (2000) met bien en évidence la double toxicité du sulfure d'hydrogène par inhalation (neurotoxicité et irritation locale).

5.4.1.3 Quantification des expositions

Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées

Deux types de données peuvent être utilisés :

- des données de mesure *in situ* (sur plage) réalisées immédiatement au-dessus d'algues en décomposition et/ou de vasières (Ceva, Ineris 2009).
- des données de mesure réalisées *ex situ* (sur plateforme) immédiatement au-dessus de tas d'algues en décomposition (Ineris 2010).

Ces deux types de données sont globalement cohérents. Toutefois, les mesures maximales de l'Ineris de 2009, obtenues *in situ* et sous cloche, sont tout de même supérieures d'un facteur 10 pour le H₂S aux mesures *ex situ*.

Concernant les données de mesures obtenues au dessus de tas d'algues *ex situ*, les membres du groupe de travail soulignent qu'elles présentent une certaine incertitude. Cette incertitude réside dans le fait qu'elles reposent sur des mesures réalisées sur une plateforme et non sur une plage, les algues ayant subi en outre un ramassage, un stockage, un transport et un dépotage. Ces manipulations et la différence d'environnement entre une plateforme dans les terres et une plage entraînent des différences d'émissions qu'il est difficile d'apprécier.

Ainsi, il est retenu en premier lieu, les données de mesure *in situ* (sur plage), pour leur représentativité.

Dans un second temps, et pour alimenter la discussion, les concentrations mesurées au-dessus de tas d'algues *ex situ*, sont également exploitées. Celles-ci permettent également de discuter de l'évolution dans le temps au cours des premiers jours de putréfaction.

Ces données sont présentées dans les Tableau 21 et le Tableau 22.

Tableau 21 : Concentration d'exposition retenue (H₂S)

Concentration d'exposition retenue	Source
1 400 mg/m ³	Concentration maximale mesurée <i>in situ</i> sur sédiments en mélange avec des algues putréfiées (Saint-Michel-en-Grève ; Ineris 2009)

Tableau 22 : Evolution temporelle des concentrations maximales d'exposition (H₂S)

Concentrations d'exposition retenues = concentrations maximales mesurées – Ineris 2010 (mg/m ³)					
J+1	J+2	J+3	J+4	J+5	J+6
< 0,01	< 0,01	106	81	117	78

Scénario 2 : Exposition subchronique et chronique pour la population générale

Les données de surveillance d'Air Breizh en bordure de plage sont utilisées pour estimer l'exposition.

Pour la concentration moyenne en bordure de plage, la plus basse enregistrée et la plus haute sont retenues, soit 0,2 µg/m³ (Douarnenez en 2009, les algues n'avaient pas le temps d'entrer en décomposition puisqu'elles étaient reprises par les marées) et 42,2 µg/m³ (Hillion en 2008, année particulièrement concernée par les marées vertes).

En observant les chroniques des concentrations en H₂S en bordure de plage, on constate que la plupart du temps, la concentration en H₂S est faible et que des pics surviennent à quelques

occasions. Il convient de rappeler que les campagnes de mesures d'Air Breizh où on observe ce profil de concentrations s'inscrivaient dans un contexte d'un ramassage des algues moins systématique qu'aujourd'hui. Le ramassage plus régulier des algues vertes permettrait probablement d'éviter ces pics et de ramener la concentration moyenne sur une saison à un niveau proche de la concentration médiane, soit $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il est donc intéressant d'évaluer les risques sanitaires pour cette situation sans pics, plus proche de la situation actuelle. Cette situation intermédiaire de ramassage intensif reste tout de même plus défavorable que celle d'une plage sans échouage comme à Douarnenez en 2009.

Remarque : les niveaux d'exposition sont établis à partir d'une station fixe. Or il a été mis en évidence que la direction du vent était un facteur prépondérant pour les concentrations en H_2S . Ainsi, il n'est pas certain que les mesures réalisées par Air Breizh représentent le cas le plus exposant. Certaines habitations ont pu être plus exposées durant ces campagnes de mesures.

A partir des données de concentration en bordure de plage, les expositions chronique et subchronique sont calculées selon l'équation suivante :

$$CI = \left(\sum_i C_i \times t_i \right) \times F \times \frac{DE}{TP} \quad (\text{Équation 1})$$

CI : concentration inhalée (ou concentration d'exposition) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_i : concentration dans le milieu i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

t_i : fraction du temps quotidien passé dans le milieu i (sans unité)

F : fréquence annuelle d'exposition (sans unité)

DE : durée d'exposition (années)

TP : durée de la vie entière (années)

Comme expliqué au paragraphe 5.3.1.2, $\sum_i C_i \times t_i$ est assimilé à la concentration moyenne en bordure de plage.

La fréquence annuelle d'exposition (F) est calculée à partir de la durée de la saison d'échouage des algues, qui s'étend de juin à septembre (4 mois). Pour le calcul de l'exposition subchronique, $F = 1$.

H_2S étant un polluant à effet à seuil, $\frac{DE}{TP} = 1$ conventionnellement (valable pour l'exposition chronique).

Tableau 23 : Concentrations d'exposition subchronique et chronique estimées (H_2S)

	$\sum_i C_i \times t_i$	F (subchronique)	F (chronique)	CI subchronique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CI chronique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Echouages massifs d'algues vertes pouvant dépasser les capacités de ramassage	42,2	1	4/12	42,2	14,1
Sans échouages d'algues vertes	0,2			0,2	0,07
Echouages d'algues vertes avec un ramassage régulier	1			1	0,3

Scénario 3 : Exposition chronique pour les travailleurs de la filière de traitement des algues vertes

Les données permettant d'évaluer l'exposition des travailleurs sont très peu nombreuses. A part les données sur le perçage de croûte qui s'appliquent également aux travailleurs, seule une campagne de la Carsat Bretagne en 2010 apporte des indications sur l'exposition des travailleurs pendant le ramassage des algues vertes.

Dans ces études, les expositions ont été mesurées pendant des durées de 30 min à 2 h, ce qui les amène à être considérées comme des expositions aiguës. Toutefois, la Carsat considère que les mesures sont extrapolables à la journée de travail de 8 h et donc valables pour la journée de travail de 8 h car l'activité pendant ces 2 h est jugée représentative de celle durant le reste de la journée de travail.

Tableau 24 : Mesures d'exposition professionnelle lors du ramassage des algues vertes (H₂S)

Ramassage manuel	< 0,4 mg/m ³
Ramassage avec la chargeuse JCB M3, à l'intérieur de la cabine	< 0,1 mg/m ³
Ramassage avec la pelleteuse JS 190 (non équipée de cabine ventilée), à l'intérieur de la cabine	0,4 mg/m ³

Remarque : ces campagnes de mesures ont été réalisées en 2010, année où les marées vertes ont été en retrait comparées aux années précédentes. Lors de chaque mesure, les algues ramassées étaient fraîches. Les situations plus dégradées, qui ne peuvent être totalement exclues, ne peuvent pas être appréhendées avec les données disponibles.

Les données disponibles ne portent que sur les étapes de ramassage, alors que les travailleurs sont également exposés lors des phases de transport et de stockage.

Les méthodes métrologiques suivies pour évaluer ces expositions sont destinées à la vérification du respect des VLEP avec des limites de quantification et de détection adaptées à cet objectif. Or pour le H₂S, les VLEP étant très nettement plus élevées que les VTR, les limites de quantification et de détection se trouvent être supérieures aux VTR. Cela rend donc les résultats des campagnes Carsat inexploitable pour une évaluation des risques sanitaires. Afin d'exploiter ces résultats qui apportent tout de même des informations utiles, ces valeurs seront mises en perspective avec les VLEP.

5.4.1.4 Caractérisation des risques

Le quotient de danger (QD) est le résultat quantitatif de la caractérisation des risques. C'est le rapport entre la dose d'exposition d'un individu ou d'un groupe d'individus et la dose sans effet estimée (VTR). Si la valeur du QD dépasse la valeur de 1, des effets sont susceptibles de se produire. Le QD est employé pour les effets à seuil de dose.

Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées

■ Ajustement de la concentration inhalée

Bien que l'exposition se produise de manière instantanée par une bouffée au moment du perçage de la croûte d'algues, on considère qu'elle dure pendant une heure en vue d'une comparaison avec la VTR de l'OEHA qui est valable sur une heure.

Tableau 25 : Quotient de danger suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition – d'après mesure *in situ*

Concentration d'exposition (mg/m ³)	VTR aiguë (mg/m ³)	Effet	QD
1 400	0,042	Perception olfactive	30 000

Tableau 26 : Quotients de danger suite au perçage de la croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation – d'après mesures *ex situ*

Délai d'échouage	Concentration d'exposition (µg/m ³)	VTR aiguë (µg/m ³)	Effet	QD
J+1	< 10	42	Perception olfactive	< 0,24
J+2	< 10			< 0,24
J+3	106 000			2 500
J+4	81 000			1 900
J+5	117 000			2 800
J+6	78 000			1 900

Sur la base des mesures réalisées *in situ* sur des tas d'algues vertes putréfiées en 2009, la concentration en H₂S à un point de mesure (sédiments dans lesquels sont mélangés des algues vertes putréfiées anciennes) a atteint 1 400 mg/m³, entraînant un QD extrêmement élevé au regard de la VTR retenue et associée à la perception olfactive. Pour de tels niveaux de concentration, il convient de rappeler que les effets sur la santé sont graves avec perte de connaissance immédiate, brutale décrite sous le nom de « coup de plomb des vidangeurs » ou « knock-down » avec arrêt cardiaque.

Sur la base des concentrations mesurées *ex situ*, durant les deux premiers jours suivants l'échouage, les émissions en H₂S par les algues vertes sont quasi-nulles (cependant ces observations ont été faite par temps humide, ce qui est une limite). Mais au troisième jour, les niveaux d'exposition dépassent largement la VTR, rendant la perception olfactive plus que probable. Pour le H₂S, la perception olfactive précède nettement la survenue d'effets toxiques, notamment l'irritation des voies respiratoires et des symptômes neurologiques. Au vu des niveaux atteints en H₂S entraînant des QD très élevés, la survenue de tels effets est attendue, l'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires ayant été observée à 70 000 - 280 000 µg/m³ et les céphalées à 280 000 µg/m³.

Scénario 2 : Exposition subchronique et chronique pour la population générale**Tableau 27 : Quotients de danger pour les risques subchroniques pour la population générale**

	Concentration d'exposition ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VTR subchronique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Effet	QD
Echouages massifs d'algues vertes pouvant dépasser les capacités de ramassage	42,2	28	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales	1,5
Echouages d'algues vertes avec un ramassage régulier	1			0,036
Sans échouages d'algues vertes	0,2			0,007 1

Tableau 28 : Quotients de danger pour les risques chroniques pour la population générale

	Concentration d'exposition ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VTR chronique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Effet	QD
Echouages massifs d'algues vertes pouvant dépasser les capacités de ramassage	14,1	2	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales	7,5
Echouages d'algues vertes avec un ramassage régulier	0,3			0,15
Sans échouages d'algues vertes	0,07			0,035

Suite à une exposition subchronique, la concentration d'exposition est du même ordre de grandeur que la VTR (QD proche de 1) dans le cas d'une plage avec des échouages massifs d'algues vertes faisant l'objet d'un ramassage insuffisant. La survenue des effets sanitaires associés, à savoir la perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales, illustrant la double toxicité du sulfure d'hydrogène par inhalation (neurotoxicité et irritation locale), ne peut être exclue. Dans les autres cas de figure (pas d'échouages d'algues vertes ou algues vertes suffisamment ramassées), le QD est significativement inférieur à 1.

Suite à une exposition chronique, le QD atteint 7,5 les années où les marées vertes sont importantes et le ramassage des algues vertes moins intensif. Le ramassage régulier des algues vertes pourrait permettre de réduire l'exposition à des niveaux tels qu'ils seraient significativement inférieurs à la VTR. En l'absence d'algues vertes, les niveaux naturels en H_2S d'une plage ne sont pas préoccupants (QD = 0,035 << 1).

5.4.2 Eléments de mise en perspective

5.4.2.1 Mise en perspective des niveaux d'exposition avec les VLEP

Le SCOEL a établi des OEL (7 et 14 mg/m^3) en 2007 qui doivent être transposés en droit français d'ici la fin de l'année 2011 et donc fixés de façon réglementaire. A ce jour, les VLEP en vigueur en

France sont seulement indicatives *via* une circulaire de 1995 et avec les mêmes valeurs de 7 mg/m³ (VME) et 14 mg/m³ (VLCT).

Pour mémoire, la VTR aiguë utilisée pour l'évaluation des risques sanitaires est celle de l'OEHHA à 42 µg/m³ pour laquelle l'effet critique retenue est une perception olfactive.

La VTR chronique utilisée pour l'évaluation des risques sanitaires est celle de l'US EPA à 2 µg/m³ pour laquelle l'effet critique retenu est une perte de neurones olfactifs et une hyperplasie régénérative de cellules basales. L'US EPA et le SCOEL se sont appuyés sur la même étude et ont déterminé le même effet critique pour établir respectivement sa VTR chronique et son OEL 8h, soit celle de Brenneman *et al.* (2000) avec une NOAEL à 14 mg/m³ (lésions nasales). A cette NOAEL, l'US EPA a appliqué :

- un ajustement temporel de 6/24 (les rats n'étaient exposés que 6 h/j dans l'étude),
- un ajustement allométrique de 0,184 pour passer de rat à homme,
- un facteur de sécurité de 3 pour la variabilité inter-espèce (passage du rat à l'homme),
- un facteur de sécurité de 10 pour la variabilité interindividuelle (pour prendre en compte les populations sensibles),
- un facteur de sécurité de 10 pour s'être basé sur une étude subchronique pour dériver une VTR chronique.

Le SCOEL n'applique qu'un facteur 2 pour s'être basé sur une étude subchronique pour dériver une OEL chronique et pour le manque de données sur les effets pathologiques ; entre également en compte la mise en évidence d'effets systémiques. Il considère inutile d'appliquer un facteur de sécurité pour la variabilité inter-espèce car l'effet critique est local et les rats respirent surtout par le nez, accentuant la concentration nasale locale.

Ces raisonnements différents ont au final conduit à un facteur 3 500 de différence entre la valeur de référence chronique de l'US EPA et celle du SCOEL.

▪ Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées (perçage d'une croûte)

Les niveaux de concentrations instantanées mesurées juste au-dessus de tas d'algues vertes sont comparés aux VLCT, en supposant que ces niveaux sont valables pour une exposition de 15 minutes (domaine de validité d'une VLCT).

Tableau 29 : Comparaison du niveau d'exposition suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition (d'après mesure *in situ*) avec la VLCT (H₂S)

Concentration d'exposition (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)	Exposition / VLCT
1 400	14	100

En utilisant la concentration relevée *in situ* par l'Ineris en 2009, il apparaît clairement que la VLCT est dépassée.

Tableau 30 : Comparaison des niveaux d'exposition (d'après mesures *ex situ*) avec la VLCT suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (H₂S)

Délai d'échouage	Exposition (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)	Exposition / VLCT
J+1	< 0,01	14	< 0,000 7
J+2	< 0,01		< 0,000 7
J+3	106		7,6
J+4	81		5,8
J+5	117		8,4
J+6	78		5,6

Sur la base des résultats de mesure *ex situ* (cf. Tableau 30), durant les deux premiers jours suivant l'échouage, les émissions en H₂S par les algues vertes apparaissent quasi-nulles et n'occasionnent pas de dépassement de la VLCT. Mais à partir du troisième jour, les niveaux d'exposition dépassent la VLCT.

La conclusion est donc la même qu'à l'issue de l'évaluation des risques sanitaires. Il y a un basculement des émissions en H₂S au troisième jour suivant l'échouage des algues vertes associé à un dépassement de VLCT.

▪ **Exposition pour les travailleurs de la filière de traitement des algues vertes**

Les données des campagnes de mesures de la Carsat ont été générées dans l'optique d'une comparaison avec les VLEP. Les mesures ont été établies sur des prélèvements d'une durée de 30 min à 2 h. La Carsat a jugé que l'exposition pendant ces durées était extrapolable à la journée de travail entière de 8 h. De la même manière, on peut considérer que l'extrapolation vers une plus courte durée de 15 min est envisageable, même s'il n'est pas impossible que des pics de 15 min aient eu lieu pendant les 30 min ou 2 h de prélèvement. Il convient donc d'être prudent pour ces deux extrapolations temporelles.

Tableau 31 : Comparaison des niveaux d'exposition à la VLCT et à la VME (H₂S)

	Exposition (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)	Exposition / VLCT	VME (mg/m ³)	Exposition / VME
Ramasser des algues vertes à pied	< 0,4	14	< 0,03	7	< 0,06
Ramasser des algues vertes à bord d'un engin JCB M3	< 0,1		< 0,007		< 0,01
Ramasser des algues vertes à bord d'un engin JS 190	0,4		0,03		0,06

Les niveaux d'exposition sont bien en deçà de la VLCT et de la VME.

Il faut rappeler que ces campagnes de mesures de la Carsat ont été réalisées en 2010, année où les marées vertes ont été en retrait comparées aux années précédentes. Lors de chaque mesure,

les algues ramassées étaient fraîches. Les situations plus dégradées, par principe évitées suite aux recommandations de ramassage frais mais qui ne peuvent être totalement exclues, n'ont pas pu être évaluées.

5.4.2.2 Mise en perspective des niveaux d'exposition aigus avec des seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle (VSTAF et AEGL)

5.4.2.2.1 *Comparaison aux VSTAF (H₂S)*

Au vu du scénario d'exposition aiguë de perçage de croûte qui correspond à une exposition quasi-instantanée, seules les VSTAF sur le pas de temps le plus court sont considérées, soit 1 min.

Les valeurs suivantes sont répertoriées :

- SELS (seuil des effets létaux significatifs) (1 min) = 2 408 mg/m³
- SPEL (seuil des premiers effets létaux) (1 min) = 2 129 mg/m³
- SEI (seuil des effets irréversibles) (1 min) = 448 mg/m³

Tableau 32 : Comparaison des niveaux d'exposition aux VSTAF (H₂S)

	Délai d'échouage	Exposition (mg/m ³)	Exposition / SEI 1 min (448 mg/m ³)	Exposition / SPEL 1 min (2 129 mg/m ³)	Exposition / SELS 1 min (2 408 mg/m ³)
Mesure <i>in situ</i> (2009)	/	1 400	3	0,7	0,6
Mesures <i>ex situ</i> (2010)	J+1	< 0,01	< 0,000 02	< 0,000 005	< 0,000 004
	J+2	< 0,01	< 0,000 02	< 0,000 005	< 0,000 004
	J+3	106	0,24	0,05	0,04
	J+4	81	0,18	0,04	0,03
	J+5	117	0,26	0,06	0,05
	J+6	78	0,17	0,04	0,03

Les concentrations relevées *in situ* en 2009 en H₂S ont atteint 1 400 mg/m³, soit un niveau compris entre le SEI et le SPEL.

Sur la base des résultats de mesure *ex situ* les niveaux d'exposition sont inférieurs aux VSTAF pour le H₂S quel que soit le degré d'avancement de la décomposition des algues vertes.

5.4.2.2.2 *Comparaison aux AEGL (H₂S)*

Au vu du scénario d'exposition aiguë de perçage de croûte qui correspond à une exposition quasi-instantanée, seuls les AEGL sur le pas de temps le plus court sont considérés, soit 10 minutes.

Les valeurs suivantes sont répertoriées :

- AEGL-1 (10 min) = 1,05 mg/m³
- AEGL-2 (10 min) = 59 mg/m³
- AEGL-3 (10 min) = 106 mg/m³

Tableau 33 : Comparaison des niveaux d'exposition aux AEGL (H₂S)

	Délai d'échouage	Exposition (mg/m ³)	Exposition / AEGL-1 10 min (1,05 mg/m ³)	Exposition / AEGL-2 10 min (59 mg/m ³)	Exposition / AEGL-3 10 min (106 mg/m ³)
Mesure <i>in situ</i> (2009)	/	1 400	1330	24	13
Mesures <i>ex situ</i> (2010)	J+1	< 0,01	< 0,001	< 0,000 2	< 0,000 09
	J+2	< 0,01	< 0,001	< 0,000 2	< 0,000 09
	J+3	106	100	1,8	1,0
	J+4	81	77	1,4	0,76
	J+5	117	110	2,0	1,1
	J+6	78	74	1,3	0,74

Les concentrations relevées *in situ* en 2009 en H₂S ont atteint 1 400 mg/m³, soit un niveau compris bien supérieur aux valeurs AEGL-1, AEGL-2 et AEGL-3.

Sur la base des résultats de mesure *ex situ*, durant les deux premiers jours suivants l'échouage, les émissions en H₂S par les algues vertes sont quasi-nulles et n'occasionnent pas de dépassement des AEGL. Mais à partir du troisième jour, les niveaux d'exposition dépassent les AEGL-1 tandis qu'ils sont du même ordre de grandeur que les AEGL-2 et 3.

La conclusion est donc la même qu'à l'issue de l'évaluation des risques sanitaires. Il y a un basculement des émissions en H₂S au troisième jour suivant l'échouage des algues vertes associé à un dépassement des AEGL.

5.5 Cas de l'ammoniac (NH₃)

5.5.1 Evaluation des risques sanitaires liés au NH₃ (situations d'exposition aiguë)

5.5.1.1 Identification des dangers

De manière générale, l'ammoniac est un gaz provoquant des irritations sévères voire des brûlures au niveau des muqueuses en raison de sa forte solubilité dans l'eau. Ces irritations sévères sont également observées au niveau oculaire, provoquant un larmoiement, une hyperhémie conjonctivale, des ulcérations conjonctivales et cornéennes, une iritis. Une cataracte ou un glaucome peut apparaître jusqu'à 10 jours après exposition.

A des concentrations élevées, l'inhalation d'ammoniac se caractérise par une détresse respiratoire intense liée à un bronchospasme d'intensité variable et au développement d'un œdème des muqueuses de l'ensemble du tractus respiratoire avec de la toux et une dyspnée asthmatiforme. A court terme, le pronostic dépend de l'évolution des troubles respiratoires et de l'apparition retardée d'un œdème aigu pulmonaire lésionnel après une phase de rémission apparente. Secondairement, l'hypersécrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies, aggravées par des surinfections bactériennes. Les séquelles les plus fréquentes sont des sténoses bronchiques, une bronchiolite oblitérante, des bronchiectasies, une fibrose pulmonaire, des opacités cornéennes, une cataracte ou un glaucome.

Des expositions importantes aiguës à de l'ammoniac peuvent induire le développement d'un syndrome de dysfonctionnement réactionnel des voies respiratoires (ou RADS ou syndrome de Brooks) voire d'un asthme de type « *irritant-induced* » (asthme non immunologique induit par des substances irritantes). Ces manifestations se traduisent par de la toux, une dyspnée et des sifflements thoraciques.

Le seuil de détection olfactive de l'ammoniac est très variable (de quelques dixièmes de mg/m^3 à plus de 100). Ce seuil est en moyenne de $32,6 \text{ mg}/\text{m}^3$ avec une valeur minimale, en général, de $3,7 \text{ mg}/\text{m}^3$ pour les individus les plus sensibles.

5.5.1.2 Evaluation des relations dose-réponse

Le Tableau 34 ci-dessous présente les différentes VTR aiguës du NH_3 répertoriées.

Tableau 34 : VTR du NH_3

Exposition aiguë
<p>$\text{REL}_A = 3,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ (1 heure) Irritation oculaire et respiratoire modérée chez l'homme (Industrial Biotest Laboratories, 1973 ; MacEwen <i>et al.</i>, 1970 ; Silverman <i>et al.</i>, 1949 ; Verberk, 1977) OEHHA (1999)</p>
<p>$\text{MRL}_A = 1,19 \text{ mg}/\text{m}^3$ (1-14 jours) Irritation modérée des yeux, du nez et de la gorge (Verberk, 1977) ATSDR (2004)</p>

La VTR proposée par l'ATSDR repose sur la seule étude de Verbek (1977), à la différence de l'OEHHA qui compile les résultats de quatre études différentes, incluant également celle de Verbek (1977).

Comme indiqué par l'ATSDR, cette étude regroupe un certain nombre de limites importantes tant sur la caractérisation des effets néfastes que sur leur interprétation statistique. Il est à noter qu'il s'agit de l'étude la plus récente (1977) retenue comme étude clé par les deux organismes, ayant pourtant proposé leurs VTR en 1999 pour l'OEHHA et en 2004 par l'ATSDR.

L'OEHHA a compilé les résultats de plusieurs études différentes par le biais d'une modélisation benchmark dose, dont l'un des principaux intérêts est de disposer d'un intervalle de confiance pour chacune des valeurs décrivant la relation dose-réponse. L'OEHHA a ainsi finalement retenu la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 % de la concentration associée à l'augmentation de 5 % de l'incidence des irritations oculaire et respiratoire par rapport aux témoins. Cette approche, bien que soulevant la question sur la pertinence de la méta-analyse et sur l'ancienneté des données, apparaît plus pertinente que l'approche proposée par l'ATSDR.

Conclusion : Il convient donc de retenir la valeur de l'OEHHA dont, en outre, le domaine de validité d'une heure correspond mieux aux situations d'exposition qui sont très courtes.

5.5.1.3 Quantification des expositions

Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées

Deux types de données peuvent être utilisés :

- des données de mesure *in situ* (sur plage) réalisées au-dessus d'algues en décomposition et/ou de vasières (Ineris 2009) ;
- des données de mesure *ex situ* (sur plateforme) réalisées au-dessus de tas d'algues en décomposition (Ineris 2010).

Tel que cela a déjà été décrit pour le NH_3 au paragraphe 5.4.1.3, les données de mesure *ex situ* réalisées au-dessus de tas d'algues en décomposition, reproduits sur une plateforme (Ineris 2010) présentent une certaine incertitude.

Ainsi, il est retenu en premier lieu, les données de mesure *in situ* (sur plage), pour leur représentativité.

Dans un second temps, et pour alimenter la discussion, les concentrations mesurées *ex situ*, sont également exploitées. Celles-ci permettent également de discuter de l'évolution dans le temps au cours des premiers jours de putréfaction.

Ces données sont présentées dans le Tableau 35 et le Tableau 36.

Tableau 35 : Concentration d'exposition retenue (NH_3)

Concentration d'exposition retenue	Source
220 mg/m^3	Concentration maximale mesurée <i>in situ</i> sur sédiments en mélange avec des algues putréfiées (Saint-Michel-en-Grève ; Ineris 2009)

Tableau 36 : Evolution temporelle des concentrations maximales d'exposition (NH_3)

Concentrations d'exposition retenues = concentrations maximales mesurées – Ineris 2010 (mg/m^3)					
J+1	J+2	J+3	J+4	J+5	J+6
0,074	0,223	1,016	0,149	0,316	0,144

Scénario 3 : Exposition chronique pour les travailleurs de la filière de traitement des algues vertes

Comme pour le H_2S , les données permettant d'évaluer l'exposition des travailleurs sont très peu nombreuses et seule la campagne de la Carsat Bretagne en 2010 apporte des indications sur l'exposition des travailleurs pendant le ramassage des algues vertes.

Dans ces études, les expositions ont été mesurées pendant des durées de 30 min à 2 h, ce qui les amène à être considérées comme des expositions aiguës. Toutefois, la Carsat considère que les mesures sont extrapolables à la journée de travail de 8 h et donc valables pour la journée de travail de 8 h car l'activité pendant ces 2 h est jugée représentative de celle durant le reste de la journée de travail.

La Carsat a relevé ces expositions selon les différentes activités :

Tableau 37 : Mesures d'exposition professionnelle lors du ramassage des algues vertes (NH_3)

Ramassage manuel	< 0,1 mg/m^3
Ramassage avec la chargeuse JCB M3, à l'intérieur de la cabine	0,05 mg/m^3
Ramassage avec la pelleteuse JS 190 (non équipée de cabine ventilée), à l'intérieur de la cabine	0,06 mg/m^3

Ces campagnes de mesures ont été réalisées en 2010, année où les marées vertes ont été en retrait comparées aux années précédentes. Lors de chaque mesure, les algues ramassées étaient fraîches. Les situations plus dégradées, qui ne peuvent être totalement exclues, ne peuvent pas être appréhendées avec les données disponibles.

Les données disponibles ne portent que sur les étapes de ramassage, alors que les travailleurs sont également exposés lors des phases de transport et de stockage.

Au vu des mesures d'exposition recensées dans le Tableau 37 ci-dessus, celles-ci apparaissent nettement inférieures à la VTR retenue de 3,2 mg/m³ sans qu'il y ait besoin d'aller calculer un QD à l'étape suivante.

5.5.1.4 Caractérisation des risques

Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées

- Ajustement de la concentration inhalée

Bien que l'exposition se produise de manière instantanée par une bouffée au moment du perçage de la croûte d'algues, on considère qu'elle dure pendant une heure en vue d'une comparaison avec la VTR de l'OEHA qui est valable sur 1 heure.

Tableau 38 : Quotient de danger pour le NH₃ suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition – d'après mesure *in situ*

Concentration d'exposition (mg/m ³)	VTR aiguë (mg/m ³)	Effet	QD
220	3,2	Irritation oculaire et respiratoire modérée	68

Tableau 39 : Quotients de danger pour le NH₃ suite au perçage de la croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation – d'après mesure *ex situ*

Délai d'échouage	Concentration d'exposition (mg/m ³)	VTR aiguë (mg/m ³)	Effet	QD
J+1	0,074	3,2	Irritation oculaire et respiratoire modérée	0,02
J+2	0,223			0,07
J+3	1,016			0,3
J+4	0,149			0,05
J+5	0,316			0,1
J+6	0,144			0,05

Sur la base des concentrations mesurées *ex situ*, les QD calculés sont nettement inférieurs à 1 pour le NH₃.

Sur la base des mesures réalisées *in situ* sur des tas d'algues vertes putréfiées en 2009, le calcul de QD montre un résultat élevé.

Ainsi, dans certaines conditions d'échouage, le risque de survenue d'irritation oculaire et respiratoire modérée dû au NH₃ ne peut être écarté.

5.5.2 Eléments de mise en perspective

5.5.2.1 Mise en perspective des niveaux d'exposition avec les VLEP

Les VLEP pour le NH₃ en vigueur en France sont de 7 mg/m³ (VME) et 14 mg/m³ (VLCT) ; les valeurs européennes sont actuellement de 14 et 36 mg/m³.

- **Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées (perçage d'une croûte)**

Les niveaux de concentrations instantanées mesurées juste au-dessus de tas d'algues vertes sont comparés aux VLCT, en supposant que ces niveaux sont valables pour une exposition de 15 minutes (domaine de validité d'une VLCT).

Tableau 40 : Comparaison du niveau d'exposition suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes en décomposition (d'après mesure *in situ*) avec la VLCT (NH₃)

Concentration d'exposition (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)	Exposition / VLCT
220	14	15

En utilisant la concentration relevée *in situ* par l'Ineris en 2009, il apparaît que la VLCT est dépassée.

Tableau 41 : Comparaison des niveaux d'exposition (d'après mesure *ex situ*) avec la VLCT suite au perçage d'une croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (NH₃)

Délai d'échouage	Exposition (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)	Exposition / VLCT
J+1	0,074	14	0,005
J+2	0,223		0,02
J+3	1,016		0,07
J+4	0,149		0,01
J+5	0,316		0,02
J+6	0,144		0,01

Sur la base des résultats de mesure *ex situ* (cf. Tableau 41), il apparaît que le NH₃ est émis en quantités bien inférieures à la VLCT.

- **Exposition pour les travailleurs de la filière de traitement des algues vertes**

Les données des campagnes de mesures de la Carsat ont été générées dans l'optique d'une comparaison avec les VLEP. Les mesures ont été établies sur des prélèvements d'une durée de 30 min à 2 h. La Carsat a jugé que l'exposition pendant ces durées était extrapolable à la journée

de travail entière de 8 h. De la même manière, on peut considérer que l'extrapolation vers une plus courte durée de 15 min est envisageable, même s'il n'est pas impossible que des pics de 15 min aient eu lieu pendant les 30 min ou 2 h de prélèvement. Il convient donc d'être prudent pour ces deux extrapolations temporelles.

Tableau 42 : Comparaison des niveaux d'exposition à la VLCT et à la VME (NH₃)

	Exposition (mg/m ³)	VLCT (mg/m ³)	Exposition / VLCT	VME (mg/m ³)	Exposition / VME
Ramasser des algues vertes à pied	< 0,1	14	< 0,007	7	< 0,01
Ramasser des algues vertes à bord d'un engin JCB M3	0,05		0,004		0,007
Ramasser des algues vertes à bord d'un engin JS 190	0,06		0,004		0,009

Les niveaux d'exposition sont bien en deçà de la VLCT et de la VME.

Comme pour le H₂S, Il faut rappeler que ces campagnes de mesures de la Carsat ont été réalisées en 2010, année où les marées vertes ont été en retrait comparées aux années précédentes. Lors de chaque mesure, les algues ramassées étaient fraîches. Les situations plus dégradées, par principe évitées suite aux recommandations de ramassage frais mais qui ne peuvent être totalement exclues, n'ont pas pu être évaluées.

5.5.2.2 Mise en perspective des niveaux d'exposition aigus avec des seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle (VSTAF et AEGL)

5.5.2.2.1 *Comparaison aux VSTAF (NH₃)*

Au vu du scénario d'exposition aiguë de perçage de croûte qui correspond à une exposition quasi-instantanée, seules les VSTAF sur le pas de temps le plus court sont considérées, soit 1 min.

Les valeurs suivantes sont répertoriées :

- SELS (seuil des effets létaux significatifs) (1 min) = 19 623 mg/m³
- SPEL (seuil des premiers effets létaux) (1 min) = 17 710 mg/m³
- SEI (seuil des effets irréversibles) (1 min) = 1 050 mg/m³
- SER (seuil des effets réversibles) (1 min) = 196 mg/m³

Tableau 43 : Comparaison des niveaux d'exposition aux VSTAF (NH₃)

	Délai d'échouage	Exposition (mg/m ³)	Exposition / SER 1 min (196 mg/m ³)	Exposition / SEI 1 min (1 050 mg/m ³)	Exposition / SPEL 1 min (17 710 mg/m ³)	Exposition / SELS 1 min (19 623 mg/m ³)
Mesure <i>in situ</i> (2009)	/	220	1,1	0,2	0,01	0,01
Mesures <i>ex situ</i> (2010)	J+1	0,074	0,000 4	0,000 07	0,000 004	0,000 004
	J+2	0,223	0,001	0,000 2	0,000 01	0,000 01
	J+3	1,016	0,005	0,001	0,000 06	0,000 05
	J+4	0,149	0,000 8	0,000 1	0,000 008	0,000 008
	J+5	0,316	0,002	0,000 3	0,000 02	0,000 02
	J+6	0,144	0,000 7	0,000 1	0,000 008	0,000 007

Les concentrations relevées *in situ* en 2009 en H₂S ont atteint 220 mg/m³, soit un niveau équivalent au seuil d'effets réversibles (SER).

Sur la base des résultats de mesure *ex situ*, les niveaux d'exposition sont inférieurs aux VSTAF pour le NH₃ quel que soit le degré d'avancement de la décomposition des algues vertes.

5.5.2.2.2 Comparaison aux AEGL (NH₃)

Au vu du scénario d'exposition aiguë de perçage de croûte qui correspond à une exposition quasi-instantanée, seuls les AEGL sur le pas de temps le plus court sont considérés, soit 10 minutes.

Les valeurs suivantes sont répertoriées :

- AEGL-1 (10 min) = 21 mg/m³
- AEGL-2 (10 min) = 154 mg/m³
- AEGL-3 (10 min) = 1 888 mg/m³

Tableau 44 : Comparaison des niveaux d'exposition aux AEGL (NH₃)

	Délai d'échouage	Exposition (mg/m ³)	Exposition / AEGL-1 10 min (21 mg/m ³)	Exposition / AEGL-2 10 min (154 mg/m ³)	Exposition / AEGL-3 10 min (1 888 mg/m ³)
Mesure <i>in situ</i> (2009)	/	220	10	1,4	0,1
Mesures <i>ex situ</i> (2010)	J+1	0,074	0,004	0,000 5	0,000 04
	J+2	0,223	0,01	0,001	0,000 1
	J+3	1,016	0,05	0,007	0,000 5
	J+4	0,149	0,007	0,001	0,000 08
	J+5	0,316	0,02	0,002	0,000 2
	J+6	0,144	0,007	0,000 9	0,000 08

Les concentrations relevées *in situ* en 2009 en NH₃ ont atteint 220 µg/m³, soit un niveau équivalent à l'AEGL-2 et 10 fois supérieur à l'AEGL-1.

Sur la base des résultats de mesure *ex situ*, les niveaux sont bien inférieurs aux AEGL.

5.6 Cas du formaldéhyde

5.6.1 Evaluation de risque

5.6.1.1 Identification des dangers

Chez l'homme, une exposition aiguë au formaldéhyde de quelques minutes à 5 heures entraîne des irritations des yeux, du nez et de la gorge, accompagnés de larmoiements et d'une sécheresse buccale. Ils ont été mis en évidence grâce à des études cliniques chez des adultes volontaires sains ou asthmatiques. Ce sont les irritations oculaires, ressenties par les individus eux-mêmes (pas de mesures objectives) qui apparaissent aux plus faibles concentrations, dès 300 µg/m³ (IPCS, 2002). Des études complémentaires réalisées chez des sujets sensibles (sujets asthmatiques ou individus ayant une dermatite allergique de contact) ont confirmé l'apparition des symptômes irritants pour des concentrations de l'ordre de 500 µg/m³ pendant deux heures (Ineris, 2005). L'ensemble des études indique des effets pour des concentrations jusqu'à 3 690 µg/m³ en fonction de la sévérité de l'irritation (non gênant, gênant, sévère). Toutefois, les valeurs les plus élevées ne sont pas exploitables car dans les études, elles ont souvent été testées seules (absence de relation « dose-effet »). Il est plus raisonnable de penser que les LOAEL varient de 300 µg/m³ pour des effets irritants légers à 1 000 à 1 250 µg/m³ pour des effets plus marqués. Les proportions d'individus atteints sont variables pour ces concentrations (19 % pour la plus faible, de 26 à 93 % pour les plus fortes). La mesure des effets a été objectivée dans une seule étude, où les irritations sont mises en évidence par la mesure du larmoiement à 2 125 µg/m³ (Weber-Tschopp *et al.*, 1977, cité dans IPCS, 2002).

Une diminution de la clairance mucociliaire dans la partie antérieure de la cavité nasale après des expositions de 300 µg/m³ a également été mise en évidence (IPCS, 2002). L'exposition aiguë au formaldéhyde entraîne également une congestion, des éternuements, des démangeaisons, accompagnés d'une augmentation des protéines totales, de l'albumine et des éosinophiles dans le liquide de lavage nasal. Les données chez l'homme suggèrent que le formaldéhyde inhalé induit ces changements inflammatoires non spécifiques à des concentrations de l'ordre de 500 µg/m³ (Pazdrack *et al.*, 1993). Dans tous les cas, ces résultats, issus d'études cliniques contrôlées, ne concernent rarement plus de 20 individus par étude.

5.6.1.2 Evaluation des relations dose-réponse

Il n'est pas procédé ici à un recensement et une analyse des VTR existantes. En effet, le formaldéhyde a déjà fait l'objet de diverses évaluations par l'Anses à l'occasion de différents travaux d'expertise antérieurs (Afsset, 2007a, 2008, 2009).

Le groupe de travail s'appuie donc sur les évaluations antérieures des relations dose-réponse du formaldéhyde pour le choix de la VTR. En particulier, pour la voie aérienne, les conclusions du rapport « Toxicité du formaldéhyde – Etat des connaissances sur la caractérisation des dangers et choix des valeurs toxicologiques de référence (VTR) » sont reprises.

Ainsi, les VTR aiguës retenues exploitées sont les suivantes :

- REL_{acute} = 94 µg/m³, pour une heure d'exposition – irritations oculaires et des voies respiratoires (OEHHA, 1999) ;
- MRL_{acute} = 50 µg/m³, de 0 à 14 jours d'exposition – irritations oculaires et des voies respiratoires (ATSDR, 1999).

Remarque : les irritations oculaires et des voies respiratoires sont considérées comme effets critiques précurseurs d'effets plus sévères en particulier l'induction des tumeurs du nasopharynx.

5.6.1.3 Quantification des expositions

Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées

Seules les données de mesure réalisées *ex situ* au-dessus de tas d'algues en décomposition, reproduits sur une plateforme (Ineris 2010) fournissent des résultats pour le formaldéhyde.

Remarque : Tel que cela a déjà été décrit pour le H₂S au paragraphe 5.4.1.3, les données de mesure réalisées au-dessus de tas d'algues en décomposition, reproduits sur une plateforme (Ineris 2010) présentent une certaine incertitude. Faute d'autre donnée à disposition, ce sont celles qui sont exploitées ici.

Ces données sont présentées dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Evolution temporelle des concentrations maximales d'exposition (formaldéhyde)

Concentrations d'exposition retenues = concentration maximale mesurées – Ineris 2010 (mg/m ³)					
J+1	J+2	J+3	J+4	J+5	J+6
< 0,02	< 0,02	0,059	0,064	0,082	< 0,02

5.6.1.4 Caractérisation des risques

Scénario 1 : Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées

- Ajustement de la concentration inhalée

Bien que l'exposition se produise de manière instantanée par une bouffée au moment du perçage de la croûte d'algues, on considère qu'elle dure pendant une heure en vue d'une comparaison avec les VTR retenues.

Tableau 46 : Quotients de danger pour le formaldéhyde suite au perçage de croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (mesures *ex situ*)

Délai d'échouage	Concentration d'exposition (mg/m ³)	VTR aiguë OEHHA (mg/m ³)	Effet critique	QD	VTR aiguë ATSDR (mg/m ³)	Effet critique	QD
J+1	< 0,02	0,094	Irritations oculaires et des voies respiratoires	< 0,2	0,050	Irritations oculaires et des voies respiratoires	< 0,4
J+2	< 0,02			< 0,2			< 0,4
J+3	0,059			0,6			1,1
J+4	0,064			0,7			1,3
J+5	0,082			0,9			1,6
J+6	< 0,02			< 0,2			< 0,4

Sans que le calcul de QD soit vraiment nécessaire, il apparaît que les concentrations mesurées juste au-dessus de tas d'algues en décomposition, dont on fait l'hypothèse qu'elles représentent des concentrations d'exposition aiguë, sont du même ordre de grandeur que les VTR pour ce qui est des mesures faites à J+3, J+4 et J+5.

Durant les premières 48 heures, le formaldéhyde n'est pas ou peu émis. La mesure disponible à J+6 semble signifier une fin du processus de formation du formaldéhyde.

Ainsi, dans certaines situations d'exposition aiguë, le risque de survenue d'irritations oculaires et respiratoire modérées dû au formaldéhyde ne peut être écarté.

5.6.2 Eléments de mise en perspective

5.6.2.1 Mise en perspective des niveaux d'exposition avec les VLEP

Pour la voie respiratoire, des VLEP ont été proposées par l'Anses, basées sur des considérations uniquement sanitaires. Ces valeurs sont destinées à être transcrites dans la réglementation à moyen terme. Deux valeurs ont été proposées : l'une pour le court terme (15 minutes) et l'autre pour le long terme (8 heures). Concernant la situation d'exposition aiguë étudiée vis-à-vis du formaldéhyde, le groupe de travail retient la VLEP court terme ainsi établie pour la mise en perspective.

Cette valeur est :

- 0,5 mg/m³ pour le court terme (15 minutes)

Les effets critiques considérés pour l'élaboration de ces valeurs en milieu professionnel sont les irritations objectives oculaires et des voies respiratoires, qui sont aussi précurseurs d'effets plus sévères en particulier de l'induction des tumeurs du nasopharynx.

▪ Exposition aiguë à un tas d'algues vertes putréfiées (perçage d'une croûte)

Les niveaux de concentrations instantanées mesurées juste au-dessus de tas d'algues vertes sont comparés à la valeur court-terme, en supposant que ces niveaux sont valables pour une exposition de 15 minutes.

Tableau 47 : Comparaison des niveaux d'exposition (d'après mesures *ex situ*) avec la valeur court-terme suite au perçage de croûte d'un tas d'algues vertes selon différents stades de dégradation (formaldéhyde)

Délai d'échouage	Exposition (mg/m ³)	Valeur court-terme (mg/m ³)	Exposition / Valeur court-terme
J+1	< 0,02	0,5	< 0,04
J+2	< 0,02		< 0,04
J+3	0,059		0,01
J+4	0,064		0,13
J+5	0,082		0,16
J+6	< 0,02		< 0,04

Sur la base des résultats de mesure *ex situ* (cf. Tableau 47), il apparaît que le formaldéhyde est émis en quantités inférieures à la valeur court-terme.

5.7 Identification de sources d'incertitudes

5.7.1 Incertitudes d'ordre général

■ Sélection des substances

Au-delà des incertitudes sur les résultats de la caractérisation du spectre des substances émises, la sélection des substances réalisée pour l'évaluation quantitative des risques sanitaires a drastiquement réduit leur nombre. Ainsi, une quantification des risques ne s'est avérée possible que pour les seuls H₂S et NH₃ et formaldéhyde du fait de l'indisponibilité de VTR et/ou de données d'exposition (faute de mesures). La mise à l'écart du DMS apparaît comme tout particulièrement problématique car il est émis avant le H₂S alors que les algues sont encore relativement fraîches.

■ Identification des dangers

Plusieurs substances soufrées sont émises par les algues vertes, présentant généralement le même type d'effet irritatif. Les effets d'une exposition cumulée ne sont, en l'état, pas décrits alors que l'exposition réelle porte bien sur le mélange de toutes les substances composant le spectre des émissions. Certaines substances (comme le DMSO) peuvent même être potentialisatrices d'effets d'autres, pouvant faire craindre un effet synergisé.

Pour les substances émises à des niveaux non négligeables de façon continue, l'extrapolabilité à la population générale présente de façon permanente, éventuellement soumise à des pics du fait d'activités proches des tas (promenade ou saute de vent par exemple) n'est pas acquise d'emblée pour des effets irritatifs. Aucun élément n'a été retrouvé à ce sujet dans la bibliographie, d'autant plus que l'ampleur des pics, de 1 à 1 000 par exemple pour H₂S, n'est pas habituellement envisagée dans les essais toxicologiques.

Beaucoup des substances émises par les algues vertes n'ont pas fait l'objet d'étude de toxicité aiguë à faible dose et encore moins chronique, ni de validation chez l'homme.

De plus, les essais toxicologiques tiennent souvent compte de ces effets combinés mais parfois, ils sont conçus pour évaluer une voie d'administration unique. Cela peut donner lieu à des seuils d'effets différents dont les fiches en Annexe 5 essaient de tenir compte.

5.7.2 Incertitudes spécifiques à l'exercice d'évaluation de risque conduit

■ Evaluation des relations dose-réponse

- Adéquation de la VTR aiguë au scénario d'exposition

Le choix de la VTR pour l'évaluation des risques sanitaires lors du perçage d'une croûte (ou chute brutale dans une vasière) a prêté à discussion et a au final demandé de faire des hypothèses supplémentaires puisque le domaine de validité de la VTR retenue (OEHHA) était d'une heure. Il a donc fallu considérer que l'exposition à une concentration égale à celle au-dessus du tas d'algues vertes putréfiées après perçage de la croûte était valable pendant une heure. Par rapport au scénario d'exposition de perçage d'une croûte, une valeur de référence valable pour une durée plus courte qu'une heure aurait été en meilleure adéquation avec le scénario d'exposition. Toutefois, il n'existe pas de telles VTR pour une exposition instantanée. Une mise en perspective avec d'autres valeurs de référence valables pour une exposition instantanée (seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle) a ainsi été réalisée.

- Analyse de la VTR chronique du H₂S retenue

Les VTR chroniques reposent généralement sur des études humaines ou animales dans lesquelles l'exposition est continue. Les effets survenant suite à ce profil d'exposition peuvent être différents de ceux survenant à un profil d'exposition irrégulier avec des pics de concentration,

comme c'est le cas pour le H₂S dans le cadre des présents travaux. Aucun élément n'a été retrouvé à ce sujet dans la bibliographie.

Sur la base des données disponibles, il semble que le H₂S soit une substance dont la toxicité est concentration-dépendante plutôt que dose-dépendante. Ainsi, la durée d'exposition importe moins que la concentration d'exposition. Or la VTR chronique du H₂S retenue (US EPA), intègre un l'ajustement temporel de 6/24 et un facteur de sécurité de 10 pour avoir exploité une étude d'exposition subchronique pour dériver une VTR chronique. Cela pourrait conduire à considérer la VTR de l'US EPA comme trop protectrice d'un facteur pouvant aller jusqu'à 24/6 x 10, soit 40.

- Utilisation d'une VTR pour évaluer les risques sanitaires pour les travailleurs

Le scénario d'exposition de perçage d'une croûte d'algues vertes est valable aussi bien pour la population générale que pour la population professionnelle. Les risques sanitaires pour ce scénario ont été évalués de la même manière pour ces deux populations en ayant recours aux VTR. Or les VTR sont construites pour être valables pour l'ensemble de la population générale, y compris les plus sensibles, comme les enfants ou les personnes souffrant déjà de pathologie et pour une exposition continue. De telles populations sensibles sont absentes de la population professionnelle. De fait, les VTR pourraient être considérées comme surprotectrices pour l'évaluation des risques sanitaires pour la population professionnelle.

■ Evaluation des expositions

- Représentativité des données d'exposition

Les données utilisables pour la quantification des expositions sont peu nombreuses et ne permettent vraisemblablement pas de représenter les conditions d'émission aussi variables que celles de la prolifération, de l'échouage et de la dégradation des algues vertes. Elles dépendent des quantités d'algues échouées, de l'avancement de leur décomposition, de la topologie du site, de la fréquence des ramassages, des conditions météorologiques favorables ou non à la volatilisation et à la dispersion des polluants. Ce manque de représentativité peut éventuellement faire que d'autres situations exposantes n'ont pas été caractérisées.

- Exploitation des mesures de surveillance en bordure de plage

Les niveaux d'exposition sont établis à partir d'une station fixe. Or il a été mis en évidence que la direction du vent était un facteur prépondérant pour les concentrations en H₂S. Ainsi, il n'est pas certain que les mesures réalisées par Air Breizh représentent le cas le plus exposant. Certaines habitations ont pu être plus exposées durant ces campagnes de mesures.

Par ailleurs, les prélèvements ayant été effectués à environ 2,5 mètres de hauteur et le sulfure d'hydrogène étant plus lourd que l'air, les concentrations en H₂S à hauteur d'homme et sur les plages peuvent vraisemblablement être supérieures à celles mesurées.

La méthode de mesures employée n'est pas normalisée et il n'existe pas de données de validation disponibles. Des interférences avec d'autres composés soufrés ne sont pas à exclure.

- Exploitation des mesures juste au-dessus de tas d'algues vertes

Pour le scénario d'exposition aigu (perçage d'une croûte d'algues en décomposition ou chute brutal dans une zone propice à la putréfaction des algues), il a été considéré que la personne est exposée à la concentration mesurée juste au-dessus du tas d'algues (mesure d'émission), sous forme de bouffée, sans effet de dilution ni de dispersion. C'est une hypothèse certainement majorante.

Concernant les données *ex situ* collectées en 2010 au dessus de tas d'algues reproduits sur une plateforme, une certaine incertitude réside dans le fait qu'elles reposent sur des mesures réalisées sur une plateforme et non sur une plage (différence de substrat, béton versus sédiment naturel),

les algues ayant subi en outre un ramassage, un stockage, un transport et un dépotage. Ces manipulations et la différence d'environnement entre une plateforme dans les terres et une plage entraînent des différences d'émissions qu'il est difficile d'apprécier.

Par ailleurs, une incertitude supplémentaire majeure réside dans le fait qu'il n'a pu être fait de mesure avant J+3 (site fermé) lors de la campagne 2010 par temps ensoleillé. Or, il ne peut être exclu qu'avec de telles conditions météorologiques, le H₂S puisse être émis plus rapidement que par mauvais temps.

Les analyseurs en continu utilisés sont spécifiques du H₂S et donnent une mesure fiable avec une incertitude d'environ 15 %. Sur ce type d'appareil, les problèmes d'interférences sont limités voire absents.

- Budget espace-temps et concentrations en H₂S dans les autres milieux fréquentés

Concernant le scénario d'exposition chronique de riverains de plages, il a été considéré que les riverains de plage étaient continuellement exposés au niveau moyen en bordure de plage, ce qui en termes de scénario d'exposition se traduit par une concentration dans tous les lieux de vie fréquentés identique à celle en bordure de plage (cela revient notamment à considérer que le H₂S émis par les algues vertes pénètre dans les environnements intérieurs) ou alors l'unique fréquentation de bordure de plage dans le budget espace-temps. C'est une hypothèse certainement majorante.

Le bruit de fond en H₂S étant de l'ordre du µg/m³ voire du 1/10^{ème} de µg/m³ (Ineris, 2009a), il ne contribue pas significativement à l'exposition globale par rapport aux émissions par les algues vertes.

- Exposition des travailleurs

Les données d'exposition des travailleurs sont très peu nombreuses. En amont, les différents profils d'activité restent encore mal définis. L'enquête en cours de la Direccte et de l'ORS Bretagne devrait permettre de combler en partie ces lacunes. Les rares mesures disponibles ont été réalisées sur le ramassage d'algues fraîches. Les autres activités sont encore mal documentées : stockage, transport ...

5.8 Cas des substances n'ayant pu faire l'objet d'une évaluation quantitative des risques sanitaires

5.8.1 Objectif et méthode

L'évaluation quantitative des risques sanitaires n'a pu être menée que pour quelques substances. Certaines des substances non évaluées sont émises en quantité importante ou peuvent avoir des effets non négligeables. Il est donc nécessaire de se poser la question de l'importance potentielle de leur rôle dans les effets délétères de la décomposition des tas d'algues avec deux objectifs :

- favoriser la globalisation de l'évaluation quantitative des risques sanitaires menée dans la présente expertise ;
- hiérarchiser les substances en matière de besoin en acquisition de données complémentaires.

Les différents effets prévisibles sont identifiés dans les fiches toxicologiques de l'Annexe 5. Pour la plupart des substances attendues, il a été retrouvé des « indicateurs » en lien avec la loi doses-effets pour les expositions aiguës ; il apparaît donc possible de s'en servir pour établir un critère de comparaison autorisant une certaine hiérarchie des substances entre elles. Pour les effets chroniques cela n'a pas été possible, en particulier du fait de l'absence d'une loi générale permettant d'évaluer l'effet d'irritations répétées à partir des seuils d'apparition des effets aigus. Cet exercice n'est donc mené que pour les effets aigus dans l'état actuel des connaissances.

La démarche déroulée ici est uniquement qualitative et n'a d'autre objectif que ceux décrits ci-dessus. Le critère de comparaison retenu est un score correspondant au niveau maximal connu d'exposition rapporté à une valeur de référence « standardisée », disponible pour la plupart des substances. La distance de ce critère à 1 est un marqueur de risque potentiel de l'exposition : plus il est faible, moins le risque d'un effet notable est vraisemblable.

Cette méthode qualitative étant indirecte et les valeurs chiffrées reposant sur des mesures partielles pas forcément comparables, elle a été appliquée pour deux valeurs de référence, liées à une gravité différente, afin de conforter la cohérence de la hiérarchisation.

5.8.1.1 « Indicateurs d'effet » utilisés

S'agissant d'une estimation de l'effet aigu en population pour des effets variables selon la substance, il est nécessaire de standardiser le critère par le niveau d'atteinte de l'état de santé global de la population.

Les PAC (*Protective Action Criteria*) semblent adaptés à cette évaluation par la méthode standardisée de leur établissement et leur étagement raisonné dans l'impact sur la population. Il s'agit de seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle utilisés par le département des urgences du gouvernement américain (valeurs établies pour des situations d'exposition caractéristiques du risque accidentel : exposition unique et forte, durée d'exposition allant en général de 1-10 minutes à quelques heures, voie respiratoire, population générale et/ou professionnelle).

Comme indiqué précédemment à la partie 4, il existe différents types de seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle, notamment aux Etats-Unis (AEGL, ERPG, TEEL...). Les PAC sont une « compilation » de ces différents seuils. Ils correspondent en premier lieu à des AEGL. En effet, pour une substance donnée, le PAC est défini comme suit :

- utilisation des AEGL s'ils sont disponibles ;
- si aucun AEGL n'est disponible, utilisation des ERPG ;
- s'il n'y a ni d'AEGL ni d'ERPG disponibles, utilisation des TEEL.

Il existe quatre types de PAC :

- PAC-0 : pas d'effet néfaste sur la santé ;
- PAC-1 : niveau au-delà duquel des effets transitoires, non-invalidants et réversibles peuvent s'observer ;
- PAC-2 : niveau au-delà duquel des effets irréversibles ou des effets nocifs sévères peuvent être observés dans la population générale ;
- PAC-3 : niveau au-delà duquel des effets potentiellement mortels ou des décès peuvent survenir dans la population générale.

Les niveaux PAC-1 et PAC-2 sont retenus comme indicateurs d'impact potentiel dans l'exercice de hiérarchisation mené ici. Ils sont issus du site américain de l'EMI-SIG (*emergency management issues – special interest group*). En effet, pour compléter l'effet déjà potentiellement notable de H₂S et NH₃ et s'agissant de repérer des substances potentiellement souciantes, il est plus intéressant de prendre en compte des niveaux où des effets non négligeables sont attendus dans la population. Par contre les observations épidémiologiques historiques montrent qu'il n'a jamais été observé de mortalités massives parmi les personnes exposées à un niveau qui correspondrait au niveau PAC-3.

Les PAC sont standardisés pour une exposition de 60 minutes. Des valeurs pour des durées plus courtes sont parfois calculées mais toutes ne sont pas disponibles. Les extrapolations étant le plus souvent linéaires, la comparaison pour la valeur sur 60 minutes suffit pour établir la hiérarchie.

Parmi les valeurs recensées pour les substances suivies ici, les PAC sont fondés sur des valeurs autres que des AEGL qui sont plus « laxistes » en termes de population sensible. C'est le cas pour le DMSO, le méthane, le diméthylsulfone, le DMDS, l'urée, l'acétylmercaptan, le DMS, le N₂O, l'acide lactique, l'acide acétique et l'acide sulfureux. Il n'y a pas de PAC pour les endotoxines, la valeur indiquée PAC-1 est la valeur d'apparition des premiers effets sur la fonction pulmonaire.

5.8.1.2 « Marqueurs d'exposition » utilisés

Les situations d'exposition aiguë identifiées montrent qu'il peut exister deux situations majorantes de la concentration d'exposition : chuter brutalement dans une zone propice à la putréfaction des algues, exposant directement aux poches de gaz de fermentation, et/ou percer un encroutement d'algues en cours de putréfaction, exposant à une bouffée. L'exposition est alors très proche de la concentration émise. La concentration maximale observée est l'estimateur du maximum de la distribution des concentrations dont la précision est maximale en l'absence de connaissance fiable sur la loi de distribution.

Les autres concentrations exposantes sont inférieures à l'émission. On choisira donc comme marqueur l'émission maximale mesurée, à défaut l'exposition à courte distance des tas d'algues.

5.8.2 Résultats

Les résultats sont illustrés dans le Tableau 48. Le rang varie en sens inverse de l'index, la substance de rang égal à 1 étant celle dont la concentration relative à l'indicateur d'effet est la plus élevée.

Les substances sont classées selon l'ordre des index 2 (score correspondant au *ratio* entre le marqueur d'exposition et le PAC-2) en commençant par la valeur la plus faible donc la substance intrinsèquement la plus facile à tolérer.

Tableau 48 : Comparaison des valeurs de PAC-1 et PAC-2 avec les mesures maximales de concentration à l'émission au-dessus de tas d'algues en décomposition

SUBSTANCE	PAC-1 (mg/m3)	PAC-2 (mg/m3)	Emission max * (mg/m3)	index 1	index 2	rang1	rang2
Propionaldéhyde	107	617	0.047	0.0004	0.0001	15	15
Diméthylsulfone	60	400	0.079	0.001	0.0002	14	14
Acétaldéhyde	81	486	0.227	0.003	0.0005	13	13
DMSO	2500	4000	14	0.006	0.004	12	12
Formaldéhyde	1.1	17.2	0.082	0.07	0.005	11	11
Méthane	2000	3000	468	0.2	0.2	10	10
CS2	40.5	498	200	5	0.4	8	9
DMDS	6	193	80	13	0.4	5	8
Urée	10	15	11	1.1	0.7	9	7
Chlorométhylsulfone	1.25	9.83	14	11	1.4	6	6
NH3	20.9	111	200	10	1.8	7	5
Méthylmercaptan	12.5	92.4	168	13	1.8	4	4
DMS	350	2540	4870	14	1.9	3	3
H2S	0.71	37.6	1400	1972	37	1	2
Acétylmercaptan	0.06	0.4	23	383	58	2	1
Dithiapentane	nd	nd	0.92				
1,2,4-Trithiolane	nd	nd	0.11				
Diméthyltrisulfide	nd	nd	12				
Diméthylpentasulfide	nd	nd	1.1				
Endotoxines	0.000005	nd	nd				
N2O	250	15000	nd				
Acide lactique	15	100	nd				
Acide acétique	12	86	nd				
Acide acrylique	4.42	135	nd				
Acide sulfurique	0.2	8.7	nd				
SO2	0.524	1.96	nd				
Acide sulfureux	0.04	0.3	nd				

*: les valeurs en italique sont des valeurs issues de semi-quantifications

nd : non disponible

5.8.2.1 Bilan des scores obtenus en utilisant le PAC-2 (index 2)

Les six substances pour lesquelles l'index est supérieur à 1 sont, par ordre d'importance : l'acétylmercaptan, le sulfure d'hydrogène (H₂S), le diméthylsulfure (DMS), le méthylmercaptan, l'ammoniac (NH₃) et le chlorométhylsulfone. Pour ce dernier, il faut rappeler qu'il a été identifié en mélange avec le DMSO lors de l'essai qui a permis de caractériser le spectre des substances émises par les algues vertes.

Les valeurs de l'index pour l'acétylmercaptan et H₂S sont largement supérieures à 1 à la différence des autres.

Les valeurs pour l'urée sont de peu inférieures à 1 suggérant que des effets plus limités pourraient apparaître et qu'une certaine attention doit être portée à préciser la quantification des expositions pour ces substances.

Les substances ayant les seuils de toxicité aiguë les plus bas (endotoxines, acide sulfureux et acide sulfurique) sont des substances qui n'ont pas été recherchées à l'occasion des campagnes de mesures menées jusqu'ici.

5.8.2.2 Bilan des scores obtenus en utilisant le PAC-1 (index 1)

Les neuf substances pour lesquelles l'index est supérieur à 1 sont, par ordre d'importance : le sulfure d'hydrogène (H₂S), l'acétylmercaptan, le diméthylsulfure (DMS), le méthylmercaptan, le DMDS, le chlorométhylsulfone, l'ammoniac (NH₃), le CS₂ et l'urée.

L'ordre est légèrement différent par rapport à la hiérarchisation réalisée en utilisant les PAC-2. Pour les effets les plus ténus et les premiers à apparaître, les substances irritantes ont des effets à doses inférieures et gagnent des places dans la hiérarchie.

5.8.2.3 Substances dont l'index n'est pas calculable

Quatre substances bénéficient de résultats de mesures mais d'aucun « indicateur d'effet » de type seuil de toxicité aiguë par voie aérienne : dithiapentane, 1,2,4-trithiolane, diméthyltrisulfure, diméthylpentasulfure. Ce sont des substances non gazeuses voir non solubles utilisées en agro-alimentaire. Il est donc vraisemblable que leur toxicité soit modérée et pas en rapport avec les concentrations mesurées.

Les autres substances dont l'index manque sont des substances uniquement suspectées et donc pour lesquelles aucune mesure atmosphérique n'est disponible : les endotoxines, le protoxyde d'azote (N₂O), les acides organiques et soufrés, et le dioxyde de soufre (SO₂).

5.8.3 Limites de la démarche

En premier point, il convient de rappeler que cette approche est avant tout qualitative avec un objectif de hiérarchisation.

Les incertitudes liées aux données d'exposition indiquées au chapitre 5.7 restent valables.

Parmi les valeurs de référence disponibles, il a été décidé d'utiliser les PAC car ils sont les mieux renseignés. La confiance dans les valeurs de PAC est la plus forte lorsqu'ils proviennent d'AEGL car l'élaboration de ces dernières est étayée de manière transparente dans des rapports. Mais quand ils sont issus d'ERPG, de TEEL ou même de CL₅₀, le niveau de confiance n'est pas le même.

Cette procédure n'est strictement exacte que pour des effets ne dépendant que de la concentration, ce qui n'est vrai que pour des plages de concentration et de durées d'exposition réduites dans des proportions variables selon la substance.

L'absence d'évaluation de la fréquence des expositions fortes empêche de globaliser l'impact sur la période d'exposition alors que l'objet des PAC est d'estimer un niveau de concentration lié à une proportion de la population atteinte. Les mesures utilisées sont des émissions qui surestiment largement l'exposition pour les personnes évoluant sur la plage. L'exemple du H₂S pour lequel on dispose à la fois des mesures à distance et des mesures sur les tas le montre assez nettement (*ratio* de l'ordre de 250).

La priorisation n'a pu être menée que sur la base des effets aigus. Il n'y a aucune assurance que la hiérarchisation serait la même pour les effets chroniques mais par définition, la prise en compte de ces effets est moins urgente et peut attendre l'acquisition de nouvelles données.

5.8.4 Priorisation des substances en matière de besoin en acquisition de données complémentaires

In fine, les éléments qui ressortent sont les suivants :

- en premier lieu, cette démarche conforte la place de H₂S comme une substance à évoquer en priorité pour son rôle toxique, et ce largement ;
- l'acétylmercaptan, du fait de PAC très basses, présente des index similaires au H₂S. Il faut toutefois rappeler qu'il est émis par les algues vertes plus tardivement que d'autres composés soufrés comme le DMS, H₂S, le méthylmercaptan, le DMDS, le DMSO et le disulfure de carbone, lorsque le processus de dégradation est plus avancé ;
- le diméthylsulfure (DMS), le méthylmercaptan, l'ammoniac (NH₃), le DMDS, le chlorométhylsulfone, le CS₂ et l'urée sont les substances qui viennent en deuxième intention ;
- les endotoxines et l'acide sulfureux présentent les seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle les plus bas de la liste mais les émissions/concentrations d'exposition ne sont pas caractérisées : il conviendrait donc qu'elles puissent être investiguées à l'occasion de nouvelles campagnes.

5.9 Conclusions

Une évaluation quantitative n'a été possible que pour un nombre très restreint de substances du fait du manque de VTR et/ou de données d'exposition. Ainsi, seuls les risques sanitaires aigus du sulfure d'hydrogène (H₂S), de l'ammoniac (NH₃), du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et les risques sanitaires chroniques du sulfure d'hydrogène (H₂S) et de l'ammoniac (NH₃) ont pu être évalués quantitativement.

En termes de risques chroniques pour les riverains de plages touchées par des marées vertes, des échouages massifs couplés à un ramassage insuffisant peuvent être à l'origine d'irritations et d'effets sur l'odorat dus au sulfure d'hydrogène (H₂S). Dans les cas où les échouages d'algues vertes sont limités ou si les algues vertes sont fréquemment ramassées, les risques d'apparition de ces effets sont peu probables.

Les données d'exposition professionnelle disponibles ne permettent pas d'évaluer les risques sanitaires chroniques pour les travailleurs impliqués dans le ramassage, le transport et le traitement des algues vertes.

Enfin, l'évaluation quantitative des risques sanitaires aigus, bien que menée sur la base des données à l'émission surestimant ainsi les expositions, indique que les situations accidentelles de perçage d'une croûte recouvrant des algues en putréfaction ou la chute dans une zone où des algues en putréfaction ont pu s'accumuler (vasière par exemple), représentent des situations problématiques, en particulier du fait d'émissions de sulfure d'hydrogène (H₂S). Ces situations peuvent tout aussi bien concerner les travailleurs que la population générale.

En effet, durant les premières heures suivant l'échouage, les émissions en sulfure d'hydrogène (H₂S) par les algues vertes sont peu importantes et sont donc associées à des niveaux de risque faibles. Mais, du fait de l'intensification des mécanismes de dégradation après un délai qui reste incertain et qui est estimé entre 12 et 48 heures au vu des données disponibles, les expositions en cas de perçage accidentel de croûte atteignent des niveaux rendant probable la survenue d'effets tels qu'une irritation des muqueuses oculaires et des voies respiratoires et des symptômes neurologiques. Dans des cas accidentels extrêmes, une perte de connaissance avec arrêt cardiaque ou un coma pourrait intervenir.

Il convient de rappeler que les données d'émission et/ou d'exposition sont peu nombreuses et ne permettent vraisemblablement pas de représenter les conditions d'émission aussi variables que celles de la prolifération, de l'échouage et de la dégradation des algues vertes. Ce manque de représentativité peut éventuellement faire que d'autres situations exposantes n'ont pas été caractérisées. Toute généralisation, en particulier sur la cinétique des émissions et des risques associés, doit donc se faire avec prudence.

Les conclusions de l'évaluation des risques sanitaires se basent par ailleurs sur une connaissance partielle des risques puisque l'évaluation n'a été réalisée que pour quelques substances, considérées en outre individuellement. Ainsi, une substance comme le diméthylsulfure (DMS), alors qu'elle est émise avant le sulfure d'hydrogène (H₂S), quand les algues sont encore fraîches, et en quantités plus importantes que le sulfure d'hydrogène (H₂S), n'a pas été évaluée faute d'éléments sur son potentiel toxique. Par ailleurs, d'autres composés soufrés comme les mercaptans, le diméthyldisulfure (DMDS) et le disulfure de carbone (CS₂) pourtant émis en quantités importantes n'ont pu être évalués.

Concernant les risques sanitaires pour les travailleurs chargés du ramassage, du transport et du traitement des algues vertes, les rares données d'exposition disponibles ne portent que sur les algues fraîches. Au-delà, les pratiques professionnelles restent encore mal connues et les scénarios d'exposition associés de ce fait mal caractérisés.

Enfin, les effets dus à une exposition cumulée aux différentes substances émises par les algues vertes, la plupart irritantes, n'ont pas pu être appréhendés.

6 Recommandations pour la sécurité des travailleurs et de la population générale

Les travaux de la présente expertise permettent d'appuyer certaines des recommandations de l'Anses publiées en 2010, en particulier le ramassage au plus tôt des algues vertes sur les plages. Au-delà, ces travaux ne sont pas de nature à modifier foncièrement les autres recommandations. Les experts souhaitent toutefois attirer l'attention sur certaines d'entre elles qu'ils estiment importantes.

6.1 Eviter la prolifération des algues vertes

En premier lieu, le groupe de travail rappelle la nécessité de mettre en place des actions visant à limiter la prolifération des algues vertes, telle que la réduction des apports en nitrate dans les bassins versants. Ainsi, les situations à risques dues aux amas d'algues vertes échouées s'en trouveraient *de facto* limités.

6.2 Eviter l'exposition du public

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous.

Au préalable, les experts rappellent que les masques individuels efficaces contre les gaz et les odeurs ne permettent pas une activité normale régulière toute la journée. Les émissions étant ponctuelles, le port de telles protections n'est pas adapté à cette population. A cet égard, le groupe de travail rappelle que les masques dits « d'hygiène » sont totalement inefficaces contre les expositions aux gaz.

6.2.1 Le ramassage au plus tôt des algues vertes

Le ramassage des algues, avant que la décomposition n'ait commencé, est aujourd'hui la manière la plus sûre de réduire les émissions toxiques liées à cette décomposition. Toutefois, la vitesse de la décomposition varie en fonction de multiples paramètres (température, pluviométrie, volume déposé à chaque marée, épaisseur du dépôt, richesse en microorganisme du site, etc.). Les connaissances générales des mécanismes de fermentation et les mesures obtenues en fermenteur permettent de supposer qu'il faut au moins 12 heures pour que les gaz de fermentation soient produits et 24 heures pour que les différentes substances émises atteignent un niveau détectable, au moins en termes de nuisances olfactive. Au vu de ces considérations, il est recommandé que, lorsque la situation le permet (en termes d'accès, d'horaires des marées, etc.), **le ramassage, le transport et la prise en charge des algues dans les centres de traitement soient effectués aussi rapidement que possible**. Il existe des incertitudes sur le délai de ramassage des algues. Les observations disponibles ne permettent pas de connaître précisément le délai à partir duquel les émissions de gaz de fermentation deviennent significatives. Les données indiquent cependant qu'un délai supérieur à 48 heures ne permet pas d'éviter des situations à risque.

Toutefois, cette mesure peut poser des difficultés pratiques de mise en œuvre, des mesures de prévention adaptées doivent donc être prévues pour faire face à ces situations potentiellement à risque.

6.2.2 Le balisage du chantier

Les évaluations actuelles montrent que les risques sont essentiellement des risques aigus, liés aux chantiers sur les plages, à la circulation sur les tas en décomposition, au stationnement à proximité de dépôts intermédiaires ou sur les plages.

La mise en place d'un chantier de ramassage nécessite une appréciation des risques particuliers au site et au moment (géographie, volume échoué, évolution du dépôt, chaleur, vent) et d'adapter le balisage du chantier à ces conditions. Ce balisage doit non seulement prendre en compte les expositions des employés et l'organisation du chantier, mais aussi les risques pour la population résidente et occasionnelle voisine. Les gaz émis étant considérés stables sur les distances rencontrées sur les plages, les limites des chantiers doivent tenir compte de la vitesse, de la direction du vent et des délais d'alerte en cas de pic d'émission. Un rayon de 30 mètres est donné dans l'état actuel de connaissances qui sont limitées et peut être soumis à révision. En effet, la présente expertise n'a pas permis d'identifier les données scientifiques suffisantes pour confirmer le choix de cette distance.

Lorsque des tas d'algues en décomposition sont facilement accessibles depuis les zones de baignade, le balisage de la zone doit se faire par voie maritime associé au balisage au sol.

6.2.3 Signaler les zones à risques résiduels

Dans les sites demeurant à risque, il est recommandé de ne pas circuler à proximité et *a fortiori* de ne pas marcher dans les algues en décomposition (formant une croute blanchâtre) ni dans les vasières (où les algues en décomposition ne sont pas toujours visuellement identifiables). Il convient d'informer les usagers et les riverains des dangers que présentent les zones à risque résiduel (enrochements, vasières) au moyen d'une signalétique permanente placée sur les accès, en complément d'actions de communications ponctuelles ou saisonnières. Cette signalétique doit également comprendre des éléments sur la conduite à tenir en cas d'accident. Les secouristes des plages doivent également être formés à ce risque particulier.

Spécifiquement à proximité des chantiers où des algues vertes sont manutentionnées, il est recommandé de signaler les zones avec une présence potentielle d'algues vertes en décomposition par une signalétique de danger appropriée, du type de celle déjà utilisée pour les zones dangereuses des plages. Au-delà du balisage de la zone de chantier, ceux-ci peuvent faire l'objet d'un signalement temporaire durant l'intervention, afin de réduire la fréquentation de la plage pendant leur activité.

Il n'est pas possible de garantir à moyen terme l'élimination complète des algues en décomposition pendant la totalité de l'année. Les gestionnaires locaux doivent donc disposer de mesures spécifiques aux algues vertes au sein du plan de maîtrise des risques naturels en cas de situation temporaire ou de site ponctuel non éliminé.

6.2.4 Limiter la production et la diffusion des gaz

Les méthodes de ramassage doivent limiter la dispersion des gaz et aérosols contenus dans les dépôts et la rupture des poches de gaz.

Il convient de privilégier les procédés qui réduisent la production et la diffusion des gaz, comme les procédés de traitement clos, en casier, les mélanges avec des substrats peu soufrés ou les procédés de fermentation limitant la production de gaz toxiques.

La conception des systèmes de ventilation des habitations ou d'établissements recevant du public situés dans les zones concernées doit tenir compte d'une telle pollution en termes, par exemple, de localisation des prises d'air neuf voire de filtration.

L'installation d'écrans de protection peut être envisagée à proximité des habitations en vue de limiter les expositions aux gaz. Une évaluation locale fondée sur la perception répétée d'odeur est une bonne méthode d'ajustement.

6.2.5 Renforcer la surveillance environnementale

Il serait utile de renforcer la surveillance environnementale décennale par des vérifications ponctuelles, notamment en période estivale, de la concentration atmosphérique des substances émises par les algues vertes, comme le sulfure d'hydrogène (H_2S), autour des sites de traitement accueillant des algues vertes.

6.3 Limiter l'exposition des travailleurs

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous :

6.3.1 Le port de détecteurs individuels portatifs

Il a été recommandé que tout intervenant sur des dépôts en cours de fermentation porte un détecteur portatif H_2S , afin d'estimer en temps réel le niveau d'exposition au H_2S auquel il est soumis. Pour être efficace, les détecteurs doivent être vérifiés très régulièrement, au moins une fois par semaine, et systématiquement après chaque détection d'une concentration d' H_2S supérieure à trois fois la valeur moyenne d'exposition (VME), soit 21 mg/m^3 . Les conditions de réalisation de ces vérifications doivent prendre en compte les risques d'interférence avec d'autres agents chimiques, tels que l'ammoniac et le diméthylsulfure. Le port de détecteur concerne également les chantiers à proximité de dépôts en cours de fermentation même si ceux-ci ne sont pas manipulés. En outre, les cellules doivent être remplacées par des cellules neuves à chaque début de campagne.

6.3.2 Le ramassage des algues vertes par des moyens mécaniques

Il a été recommandé que les cabines de conduite des équipements mécaniques, utilisés dans les phases de ramassage et de traitement des algues vertes, isolent suffisamment le conducteur des polluants atmosphériques extérieurs (en termes de ventilation, climatisation, d'étanchéité et de filtration). La durée de vie des dispositifs en place étant limitée, leur entretien et leur vérification doivent être prévus dans la préparation des chantiers.

Les conducteurs doivent également disposer de moyens d'évaluation de la concentration en H_2S à l'intérieur et à l'extérieur de la cabine, et de moyens de sauvegarde individuelle adaptés et immédiatement accessibles dans la cabine.

Il est rappelé que dans la pratique, sur un même chantier, les dépôts d'algues peuvent présenter simultanément plusieurs stades de décomposition et que les risques d'effets graves sont liés à des expositions à courte distance de la source. Afin de réduire le nombre d'individus exposés et d'augmenter la distance vis-à-vis de sources, le ramassage des algues vertes par des moyens mécaniques est à privilégier autant que possible.

6.3.3 Equipement de protection individuelle respiratoire

Lorsqu'un équipement de protection individuelle est requis, et au vu du spectre des substances émises par les algues fraîches et en décomposition, le groupe de travail recommande :

- d'utiliser une pièce filtrante de type ABEKP, de classe 1 pour les gaz et de classe 3 pour les particules (soit A1B1E1K1P3) ;
- de renouveler le filtre à chaque utilisation.

6.3.4 Formation et information

Les règles d'hygiène et de sécurité du travail incluent des dispositions générales sur la formation des agents dont notamment celles liées à l'usage des équipements de protection individuelle. Dans le cas des algues, la variabilité des conditions de dégradation des algues et la multiplicité des risques associés, qui varient au cours du temps, nécessitent de dispenser régulièrement une information et une formation spécifique sur l'appréciation des risques, l'intérêt et les particularités de l'usage des détecteurs, les risques liés à la manipulation des algues vertes en décomposition.

Tous les professionnels impliqués dans ce processus sont concernés, quel que soit leur statut, y compris les personnels saisonniers. Cette formation doit également inclure les procédures d'urgence pour faire face à une intoxication aiguë.

6.3.5 La traçabilité des travaux exposants

Cette traçabilité pourrait être assurée dans le dossier médical des travailleurs concernés, quel que soit leur statut.

7 Conclusions et recommandations du groupe de travail

Le groupe travail a exploité les campagnes de mesures réalisées en Bretagne depuis 2005 pour identifier et quantifier les expositions aux émissions toxiques liées aux dépôts d'algues vertes sur les plages et à leur dégradation *in situ* ou lors de leur transformation.

Il souligne que l'identification n'est pas complète et formule des recommandations pour acquérir des données complémentaires. Les données disponibles sont toutefois suffisantes pour confirmer la plupart des recommandations formulées par l'Anses et la Direccte en 2010 (Anses, 2010 ; Direccte, 2010). Des précisions et des suggestions de mesures complémentaires sur la manière d'appliquer les recommandations ont pu être apportées.

Concernant les odeurs, le GT rappelle qu'il n'existe pas de méthodes générales pour évaluer *a priori* les effets des odeurs, ceux-ci étant dépendant des populations, de la sensibilité interindividuelle, des contextes et de la nature du cocktail d'odeur.

7.1 Identification du spectre des gaz émis par les algues vertes et risques associés

Ce chapitre 7.1 répond aux points 1 et 3 de la saisine.

7.1.1 Spectre des gaz émis par les algues vertes

La trentaine de composés identifiés l'a été au travers de campagnes de mesures sur des dépôts *in situ* ou reconstitués *ex situ* sur une plateforme de compostage par diverses méthodes analytiques dont la spécificité varie. D'autres composés non mesurés lors des essais ont été suspectés d'après les connaissances sur la décomposition de la matière organique soufrée par biodégradation aéro et anaérobie. Il conviendrait de compléter le spectre des substances gazeuses émises. Des études particulières ont été faites pour identifier les substances émises lors du compostage.

Une liste de 30 substances émises (ou suspectées de l'être) par les algues vertes au cours de leur putréfaction est indiquée dans le Tableau 12 du présent rapport.

Certaines substances ont été mesurées en quantité non négligeable dans les émissions mais n'ont pu être identifiées (« synthèse des acétamides », par exemple). Il conviendra de les ajouter à cette liste lorsqu'elles seront identifiées et évaluées.

Les campagnes de mesures ont été ponctuelles dans le temps et les lieux de mesure. Elles ne sont pas représentatives de toutes les conditions de fermentation possibles mais il est considéré que les principales substances émises ont été identifiées sous réserve de la remarque précédente.

Une première approche de la cinétique d'émission a été obtenue sur un dépôt artificiel et lors d'une expérimentation en fermenteur, mais il est difficile de généraliser des conclusions tant la cinétique des émissions semble dépendante de paramètres très variables (nature du substrat, ensoleillement, température, etc.).

Dans les premières heures suivant l'échouage des algues vertes sur une plage :

- les émissions de composés gazeux produits par le processus de décomposition des algues sont très faibles ;
- en dehors du DMS émis naturellement à de faibles concentrations par les algues vertes, le NH₃ semble être le seul polluant gazeux issu de la réaction de dégradation.

Dans les heures suivantes :

- les émissions de DMS deviennent importantes ; du reste, à ce stade, c'est le seul composé soufré émis significativement.

Au fil du temps, avec l'intensification du processus de dégradation des algues vertes :

- d'autres composés soufrés apparaissent (H_2S , méthylmercaptan, DMDS, DMSO et CS_2) alors que les quantités émises de DMS diminuent ;
- les concentrations en NH_3 continuent à augmenter, même si elles restent beaucoup moins importantes que les émissions de DMS ;
- des aldéhydes commencent également à être émis.

Ces différentes phases d'émission surviennent dans des délais très variables selon de multiples paramètres (température, pluviométrie, volume déposé à chaque marée, épaisseur du dépôt, richesse en micro-organismes du site, etc.). Les premières données disponibles permettent de situer le début des émissions significatives en H_2S entre 12 et 48 heures après échouage.

7.1.2 Risques sanitaires liés aux substances émises

■ Situations d'exposition aiguë

La caractérisation du spectre des substances émises par les algues vertes et l'identification parmi celles-ci de celles toxiques par voie aérienne a permis de déterminer les substances d'intérêt pour l'évaluation des risques sanitaires.

Les effets liés à des expositions aiguës par inhalation les plus fréquemment rencontrés et associés aux substances émises par les algues vertes en décomposition sont des effets irritants pour les muqueuses respiratoires et les yeux. A forte concentration, ces irritations peuvent entraîner des œdèmes du poumon. Des effets neurotoxiques sont également décrits pour plusieurs substances.

Une évaluation quantitative n'a été possible que pour un nombre restreint de substances du fait du manque de VTR et/ou de données d'exposition. Ainsi, seuls les risques sanitaires aigus du H_2S , du NH_3 , du formaldéhyde ont pu être évalués quantitativement.

L'évaluation quantitative des risques sanitaires aigus, bien que menée sur la base des données à l'émission surestimant ainsi les expositions, indique que les situations accidentelles de perçage d'une croûte recouvrant des algues en putréfaction ou la chute dans une zone où des algues en putréfaction ont pu s'accumuler (vasière par exemple), représentent des situations problématiques, en particulier du fait d'émissions de H_2S . Ces situations peuvent tout aussi bien concerner les travailleurs que la population générale.

En effet, durant les premières heures suivant l'échouage, les émissions en H_2S par les algues vertes, peu importantes, sont associées à des niveaux de risque faibles. Mais après un certain délai (qui reste variable), avec l'intensification des mécanismes de dégradation, les expositions en cas de perçage accidentel de croûte atteignent des niveaux rendant probable la survenue d'effets tels qu'une irritation des muqueuses oculaires et des voies respiratoires et des symptômes neurologiques. Dans des cas accidentels extrêmes, une perte de connaissance avec arrêt cardiaque ou un coma pourrait intervenir.

■ Situations d'exposition chronique

Les effets liés à des expositions chroniques à considérer sont essentiellement ceux liés à une exposition répétée à des pics de concentration. Il n'existe cependant que très peu d'études sur les effets associés à de tels types d'exposition. Il peut exister certaines séquelles liées à des atteintes spécifiques comme l'altération du nerf olfactif par le H_2S mais dont l'importance clinique et le caractère pérenne ne sont pas démontrés chez l'homme.

Une évaluation quantitative a été menée ciblant plus particulièrement le H_2S compte tenu des données d'exposition et de toxicité disponibles.

En termes de risques chroniques pour les riverains de plages touchées par des marées vertes, des échouages massifs couplés à un ramassage insuffisant peuvent être à l'origine d'irritations et d'effets sur l'odorat dus au H_2S . Dans les cas où les échouages d'algues vertes sont faibles ou si les algues vertes sont fréquemment ramassées, les risques sont faibles. Les incertitudes sur

l'évaluation des risques chroniques sont plus importantes que pour les risques aigus ; elles peuvent remettre en cause la fréquence mais pas la gravité des effets.

Il convient de rappeler que les données d'émission et d'exposition sont peu nombreuses et ne permettent vraisemblablement pas de représenter les conditions d'émission aussi variables que celles de la prolifération, de l'échouage et de la dégradation des algues vertes. Elles dépendent des quantités d'algues échouées, de l'avancement de leur décomposition, de la topologie du site, de la fréquence des ramassages, des conditions météorologiques favorables ou non à la volatilisation et à la dispersion des polluants. Ce manque de représentativité peut éventuellement faire que d'autres situations exposantes n'ont pas été caractérisées. Toute généralisation, en particulier sur la cinétique des émissions et donc des risques associés, doit se faire avec prudence.

Ces conclusions se basent sur une connaissance partielle des risques puisque l'évaluation n'a été réalisée que pour quelques substances, considérées en outre individuellement. Ainsi, une substance comme le DMS, alors qu'elle est émise avant le H₂S quand les algues sont encore relativement fraîches et en quantités plus importantes que le H₂S, n'a pas été évaluée faute d'éléments sur son potentiel toxique.

Aussi, les éléments de mises en perspectives présentés permettent de faire ressortir des priorités en termes de caractérisation d'exposition et/ou de toxicité : la toxicité du DMS, du DMDS, du CS₂ et des mercaptans est à investiguer ; concernant la caractérisation des émissions issues d'algues vertes en décomposition, il conviendrait d'investiguer les endotoxines et l'acide sulfureux à l'occasion de campagnes complémentaires.

Au-delà, les effets dus à une exposition cumulée aux différentes substances émises par les algues vertes, la plupart irritantes, n'ont pas pu être appréhendés.

7.2 Recommandations de protocoles de métrologie

Ce chapitre 7.2 répond au point 2 de la saisine.

En ce qui concerne la surveillance des expositions chroniques au H₂S des travailleurs, il est rappelé que la mise en œuvre d'une méthode de prélèvement sur capteur suivi d'une analyse s'impose. L'état actuel des connaissances en matière de métrologie des polluants atmosphériques aux postes de travail, recommande pour l'évaluation de l'exposition professionnelle au H₂S aux fins de comparaison aux VLEP, des méthodes basées sur le prélèvement actif sur support imprégné (filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5 %) ou non (cassette 25 mm contenant un pré filtre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivie d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif) et l'analyse par chromatographie ionique. Ces méthodes sont décrites au travers des protocoles OSHA 1008 : 2006 et NIOSH 6013 : 1994 qui présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482. A noter toutefois, qu'une attention particulière doit être portée aux éventuels interférents. En effet, aucune des méthodes recensées ne permet de s'affranchir totalement de l'interférence liée à la présence potentielle d'autres composés soufrés. *A priori* la présence de SO₂ constitue une interférence positive, tandis que les mercaptans n'interfèrent pas.

Il est rappelé que dans le cadre des travaux d'expertise collective conduits par l'Anses et visant à proposer des VLEP, un groupe de travail évalue actuellement les différentes méthodes existantes pour mesurer l'exposition professionnelle au H₂S.

Concernant l'évaluation des risques de la population générale, il n'est pas possible de recommander une méthode de métrologie des produits soufrés en particulier. En effet, le choix du

protocole de métrologie doit être établi en fonction des objectifs des mesures, des moyens disponibles et des contraintes liées aux sites étudiés.

7.3 Recommandations pour la sécurité des travailleurs et de la population générale

Ce chapitre 7.3 répond aux points 4 et 5 de la saisine.

Les travaux de la présente expertise permettent d'appuyer plusieurs des recommandations de l'Anses publiées en 2010, en particulier le ramassage au plus tôt des algues vertes sur les plages. Compte tenu des éléments présentés ci-dessus, les principales recommandations sont d'éviter la prolifération des algues et de limiter les expositions.

7.3.1 Eviter la prolifération des algues vertes

Les experts rappellent la nécessité de mettre en place des actions visant à limiter la prolifération des algues vertes, telle que la réduction des apports en nitrate dans les bassins versants. Ainsi, les situations à risques dues aux amas d'algues vertes échouées s'en trouveraient *de facto* limitées.

7.3.2 Eviter l'exposition du public

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous.

- **Ramasser dès que possible les algues vertes** échouées sur les plages, reste aujourd'hui la manière la plus sûre de réduire les émissions toxiques liées à leur dégradation et les risques associés. Il est recommandé que, lorsque la situation le permet (en termes d'accès, d'horaires des marées, etc.), **le ramassage, le transport et la prise en charge des algues dans les centres de traitement soient effectués aussi rapidement que possible**. Il existe des incertitudes sur le délai de ramassage des algues. Les observations disponibles ne permettent pas de connaître précisément le délai à partir duquel les émissions de gaz de fermentation deviennent significatives. Les données indiquent cependant qu'un délai supérieur à 48 heures ne permet pas d'éviter des situations à risque.
- Baliser les chantiers de ramassage. La mise en place d'un chantier de ramassage nécessite une appréciation des risques particuliers au site et au moment (géographie, volume échoué, évolution du dépôt, conditions météorologiques) et d'adapter le **balisage du chantier** à ces conditions. Ce balisage doit non seulement prendre en compte les expositions des employés et l'organisation du chantier, mais aussi les risques pour la population résidente et occasionnelle voisine. Au-delà du balisage de la zone, les chantiers peuvent faire l'objet d'un signalement temporaire durant l'intervention, afin de réduire la fréquentation de la plage pendant leur activité. Le balisage concerne également les éventuelles zones de stockage intermédiaire pour ressuyage avant transport par exemple.
- Informer les usagers/promeneurs et les riverains des dangers que présentent les **zones à risque résiduel** (enrochements, vasières) au moyen d'une signalétique permanente placée sur les accès, en complément d'actions de communication ponctuelles ou saisonnières. Cette signalétique doit également comprendre des éléments sur la conduite à tenir en cas d'accident. Les secouristes des plages doivent également être formés à ce risque particulier.
- Privilégier les procédés de ramassage et de traitement qui limitent la production et la diffusion des gaz, comme par exemple le compostage en casier clos.
- Il serait utile de renforcer la **surveillance environnementale** décennale par des vérifications ponctuelles, notamment en période estivale, de la concentration atmosphérique des substances émises par les algues vertes, comme le sulfure d'hydrogène (H₂S), autour des sites de traitement accueillant des algues vertes.

7.3.3 Limiter l'exposition des travailleurs

Pour atteindre cet objectif, des pistes relatives aux moyens qui pourraient être mis en œuvre sont identifiées ci-dessous.

- **Le port de détecteurs individuels portatifs.** Ces détecteurs à cellule électrochimique constituent une technologie qui nécessite des vérifications régulières, dans les conditions des chantiers et après chaque déclenchement d'alerte quelles que soient les prescriptions du fabricant. Les conditions de stockage doivent être impérativement respectées. Par ailleurs, il est recommandé aux fabricants de détecteurs portatifs de sulfure d'hydrogène (H₂S) d'indiquer, dans la notice des appareils, les concentrations de sulfure d'hydrogène (H₂S) auxquelles ils doivent être vérifiés (en fonction des gammes de concentration) ainsi que des éléments relatifs à de possibles interférences avec d'autres produits.
- **Le ramassage des algues vertes par des moyens mécaniques.** Cette pratique serait à privilégier autant que possible. Les cabines de conduite des équipements mécaniques doivent suffisamment isoler le conducteur des polluants atmosphériques extérieurs.
- Lorsque les émissions sont telles qu'un **équipement de protection individuelle respiratoire** est requis, la pièce filtrante permettant de protéger le plus largement des substances émises par les algues fraîches et en décomposition, est de type ABEKP, de classe 1 pour les gaz et de classe 3 pour les particules (soit A1B1E1K1P3). L'entretien et la vérification de ces dispositifs sont primordiaux.
- **L'information et la formation.** Les règles d'hygiène et de sécurité du travail incluent des dispositions générales sur la formation des agents dont notamment celles liées à l'usage des équipements de protection individuelle. Dans le cas des algues, la variabilité des conditions de dégradation des algues et la multiplicité des risques associés, qui varient au cours du temps, nécessitent de dispenser régulièrement une information et une formation spécifique sur l'appréciation des risques, l'intérêt et les particularités de l'usage des détecteurs, les risques liés à la manipulation des algues vertes en décomposition. Tous les professionnels impliqués dans ce processus sont concernés, quel que soit leur statut, y compris les personnels saisonniers. Cette formation devrait également inclure les procédures d'urgence pour faire face à une intoxication aiguë.
- **La traçabilité des travaux exposants.** Cette traçabilité pourrait être assurée dans le dossier médical des travailleurs concernés, quel que soit leur statut.

7.4 Propositions d'études complémentaires et d'axes de recherche

Les travaux d'expertise ici conduits ont amené à souligner plusieurs limites et incertitudes. En effet, il est difficile pour un phénomène aussi variable que les l'échouage des algues vertes (essentiellement des ulves), et ses conséquences, de réaliser une évaluation représentative de toutes les situations sans être assuré de la répétabilité des mesures. Une autre limite réside dans l'indisponibilité de données toxicologiques et d'exposition. Ainsi, bien que le H₂S, le NH₃, le DMS, le DMDS et les mercaptans aient été identifiés comme plus particulièrement d'intérêt, une quantification des risques ne s'est avérée possible que pour les seuls H₂S, NH₃, et formaldéhyde, ces derniers ayant ensuite été considérés comme nettement moins préoccupants que le H₂S. Au-delà, aucune donnée n'a permis d'apprécier les effets d'une exposition cumulée à l'ensemble de ces substances, la plupart étant concurremment irritantes.

Ce sont en particulier ces limites et incertitudes soulevées qui amènent le groupe de travail à recommander, par exemple dans le cadre de travaux de recherche, l'acquisition de connaissances et la réalisation d'études complémentaires.

7.4.1 Données à acquérir ou études permettant de compléter l'évaluation quantitative des risques

■ Caractérisation des émissions

Des campagnes de mesures pourraient être poursuivies dans le but d'améliorer la connaissance du spectre des substances émises (chimiques, endotoxines, mycotoxines...) par les algues vertes. Des études, en vue d'identifier et de caractériser les aérosols biologiques potentiellement apportés lors des échouages d'algues vertes, mériteraient également d'être initiées. De telles campagnes devraient également permettre de préciser l'influence du vent et du relief sur les niveaux de concentration ambiants ainsi que l'influence de l'ensoleillement sur les émissions gazeuses et leur cinétique. Cela permettrait en particulier de déterminer le délai maximum entre échouage et ramassage pour éviter les émissions à l'origine des situations à risque.

Les conditions d'évolution dans le temps des émissions gazeuses des algues vertes en décomposition pourraient être de nouveau utilement étudiées au-delà de 24 heures d'échouage en particulier par temps sec et ensoleillé.

■ Caractérisation des expositions

Etant donnée l'incertitude sur les expositions due à une extrapolation des concentrations à l'émission à des concentrations d'exposition, toute campagne de mesures visant à mieux quantifier les expositions serait utile.

L'exposition des travailleurs de la filière de ramassage des algues vertes est encore très mal connue. Il semble nécessaire de poursuivre les études, notamment celles visant à évaluer l'efficacité des dispositifs de filtration des cabines des engins de manutention des algues mais également de mieux documenter les niveaux d'exposition chronique des travailleurs.

L'opportunité d'effectuer un suivi de l'exposition des travailleurs exposés, individuel et collectif, par exemple via une étude de cohorte, est à étudier.

■ Toxicité des substances

Les données toxicologiques pour certaines substances, pourtant émises en quantités importantes, sont tellement peu nombreuses que l'élaboration de valeurs toxicologiques de référence (VTR) ne semble pas envisageable, comme c'est le cas pour le diméthylsulfure (DMS) et l'acétylmercaptan. Pour ces substances, les experts encouragent l'acquisition de données toxicologiques, préalable à la construction de VTR. Pour les substances dont la caractérisation toxicologique est plus avancée, des VTR devraient être élaborées (diméthyldisulfure (DMDS), méthylmercaptan).

Concernant les endotoxines, la potentialisation des effets irritants des jus de fermentation par les endotoxines devrait faire l'objet d'études afin de lever les incertitudes qui apparaissent à la lecture des publications scientifiques actuelles.

■ Evaluation des risques biologiques et environnementaux

Le risque microbiologique lié à la biodégradation et les autres voies d'exposition pourraient faire l'objet d'une évaluation en propre afin de compléter l'évaluation des risques pour les populations. Toutefois la prévention de la dégradation devrait limiter également les autres types d'exposition non envisagés dans ces travaux.

Les risques pour l'environnement liés à la dégradation des algues vertes dans les milieux mériteraient d'être également étudiés.

■ Repérage visuel des risques

Rechercher à établir une relation, sur des bases scientifiques, entre l'aspect visuel d'un amas d'algues et les émissions de polluants potentiellement associées pourrait être utile. Cette

connaissance permettrait d'évaluer les risques chimiques des personnes potentiellement exposées, en tenant compte de la variabilité des types de dépôt d'algues rencontrés dans le milieu naturel.

■ Surveillance de la santé

Le temps imparti n'a pas permis d'étudier des mesures spécifiques à proposer en termes d'action sanitaire au bénéfice de la population générale.

Ces mesures peuvent viser à l'éducation sanitaire de la population, l'information des personnels de santé et la surveillance des effets habituels attendus par le biais d'une adaptation des réseaux existant ou la mise en place d'enquêtes dédiées.

Ces mesures peuvent être étudiées, organisées et adaptées aux conditions locales dans le cadre des missions de l'ARS et être incluses dans le plan régional de santé.

7.4.2 Pistes de travaux de recherche

■ Recherche de processus de traitement réduisant les émissions

Les procédés actuels de traitement ne réduisent pas fondamentalement les émissions toxiques aériennes, ils les déplacent dans le temps et l'espace et les concentrent pour l'essentiel.

La maîtrise des risques pour les populations exposées, professionnelles ou non, passent également par la recherche d'autres voies de traitement qui utiliseraient ou élimineraient le soufre sous des formes moins toxiques ou moins diffusibles, sans entraîner la production de nouveaux gaz organiques aussi toxiques.

■ Modélisation des panaches de dispersion des gaz émis *in situ*

Malgré l'existence de modèles de dispersion atmosphérique, la difficulté de caractériser la source d'émission d'un amas d'algue conduit le groupe de travail à recommander d'étudier la possibilité de modéliser la dispersion des polluants émis par les algues vertes fraîches ou en décomposition. Un tel modèle devra prendre en compte une source d'émission étendue, et sur une surface hétérogène.

Des mesures complémentaires devront être faites pour valider le modèle en particulier pour mesurer les gradients de concentration en fonction de la hauteur, de la distance des dépôts et de l'effet du relief en bordure de plage, sur la diffusion des nappes d'air.

■ Recherche sur la nature des substances peu ou pas volatiles présentes dans les accumulations d'algues en décomposition

Dans le cadre de la saisine ici instruite, l'Anses a été saisi pour les évaluer les risques liés aux composés gazeux émis lors des différentes phases de biodégradation des ulves.

Si les ramassages précoces des dépôts algaux limitent les émissions gazeuses, toutes les zones d'échouages ne sont pas accessibles au nettoyage, dans des temps très courts suivant l'arrivée des algues sur la côte. Des dépôts algaux peuvent subsister dans ces zones parfois pendant toute la saison de prolifération.

Des recherches mériteraient d'être conduites afin de caractériser :

- la présence et les risques des molécules peu ou pas volatiles, produites lors de la biodégradation des ulves,
- l'impact sur l'environnement et la santé des « jus » de biodégradation, à plus ou moins long terme.

Ces questions se posent avec plus d'acuité dans les endroits où les algues ne peuvent pas être ramassées. Elles concernent également les opérations de compostage au cours desquelles ces molécules sont développées et réintroduites dans le milieu lors de l'utilisation de ces composts.

8 Bibliographie

8.1 Publications

Aatamila M., Verkasalo P.K., Korhonen M.J., Suominen A.L., Hirvonen M.R., Viluksela M.K. and Nevalainen A., 2011. Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. *Environmental Research* 111 (1): 164-170.

ADEME, 2005. Méthode d'analyse, évaluation de la gêne, analyse olfactométrique, 29/12/2005.

Afsset, 2007a. Valeurs guides de qualité d'air intérieur. Document cadre et éléments méthodologiques. En partenariat avec le Centre scientifique et technique du bâtiment. Juillet 2007, 59 p.

Afsset, 2007b. Valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour les substances reprotoxiques. Méthode de construction de VTR fondées sur des effets toxiques pour la reproduction et le développement. Avril 2007, 171 p.

Afsset, 2008. Risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde dans les environnements intérieurs et extérieurs. Mai 2008, 103 p.

Afsset, 2009. Risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde : étude de filières, risques professionnels et relation entre composition et émission. Mai 2009, 397 p.

Afsset, 2010a. Valeurs toxicologiques de référence (VTR). Elaboration de valeurs toxicologiques de référence. Guide méthodologique. Février 2010, 39 p.

Afsset, 2010b. Valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour les substances cancérigènes. Méthode de construction de VTR fondées sur des effets cancérigènes. Mars 2010, 107 p.

Agence de l'eau Loire Bretagne, 2010. Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) du bassin Loire-Bretagne 2010-2015 [document complet].

Air Breizh, 2006. Algues vertes et qualité de l'air - Campagne de mesure d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène à Saint-Michel-en-Grève (Côtes d'Armor) du 21 juillet au 2 septembre 2005. Version 3 du 19 juillet 2006, 20 p.

Air Breizh, 2007. Algues vertes et qualité de l'air - Campagne de mesure à Saint-Michel-en-Grève (22) du 20 juillet au 13 septembre 2006. V2 de juin 2007, 22 p.

Air Breizh, 2009a. Algues vertes et qualité de l'air - Campagne de mesures sur la plage de la Grandville à Hillion du 3 juillet au 10 septembre 2008. V1 du 20 avril 2009, 23 p.

Air Breizh, 2009b. Algues vertes et qualité de l'air - Résultats de la campagne de mesure menée à Douarnenez, au bord de la plage du Ris, du 2 juillet au 25 août 2009. V1 du 3 novembre 2009, 4 p.

Air Breizh, 2009c. Algues vertes et qualité de l'air - Résultats de la campagne de mesure menée au bord de la plage de Saint-Michel-en-Grève, du 3 au 4 septembre 2009. V1 du 3 novembre 2009, 3 p.

Anses, 2010. Avis relatif aux recommandations de prévention des risques liés aux algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs, 15 juillet 2010, 15 p.

Bames I., Hjoth J., Mihalopoulos N., Dimethyl sulphide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. *Chem.Rev.*, 2006, Vol.160, pp. 940-975.

Bentley, R., and T. G. Chasteen. 2004. Environmental VOSCs - formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials. *Chemosphere* 55, (3): pp. 291-317.

- Bour C., Romain E., Thouet A., 2006. Evaluation des risques liés aux nuisances olfactives. Atelier santé-environnement, ENSP, 72 p.
- Brenaut C., Fiori M., Kare M., Vial V., 2004. Evaluation et gestion des risques liés à la décomposition des algues vertes : Application dans les Côtes d'Armor, Atelier santé-environnement, ENSP. Avril 2004, 56 p.
- Carsat Bretagne et Pays de Loire, 2010a. Evaluation de l'exposition à l'ammoniac et à l'hydrogène sulfuré lors du ramassage et de l'épandage des algues vertes : Lannion Trégor agglomération, Laboratoire Interrégional de Chimie de l'Ouest, N° 0081, CTN HH, SN/ES. 6 juillet 2010, 16 p.
- Carsat Bretagne et Pays de Loire, 2010b. Evaluation de l'exposition à l'ammoniac et à l'hydrogène sulfuré lors du traitement des algues vertes : CNIM Ouest Armor, Laboratoire Interrégional de Chimie de l'Ouest, N° 0082, CTN CC, SN/MC. 7 juillet 2010, 13 p.
- Carsat Bretagne et Pays de Loire, 2010c. Evaluation de l'exposition aux poussières inhalables et aux gaz dans une unité de compostage : SMITCOM Ploufragan, Laboratoire Interrégional de Chimie de l'Ouest, N° 0106, CTN HH, SN/MC. 20 octobre 2010, 15 p.
- Ceva, 2007a. Emissions gazeuses associées à la décomposition des algues vertes sur le littoral costarmoricain - Campagne de mesures ponctuelles *in situ* des teneurs en sulfure d'hydrogène, Saint-Michel-en-Grève, 24 août au 14 septembre 2006. Juillet 2007, 17 p.
- Ceva, 2007b. Prolittoral : Programme régional et interdépartemental de lutte contre les marées vertes en Bretagne - Année 2006. Septembre 2007, 65 p.
- Ceva, 2008. Acquisition de données relatives aux émissions gazeuses issues du compostage des déchets des collectivités littorales, Convention ADEME n°06 75C0082. Novembre 2008, 69 p.
- Ceva, 2009a. Compte rendu de mesures d'émissions ponctuelles d'hydrogène sulfuré sur plateforme de compostage. Smictom de Launay-Lantic. Septembre 2009, 7 p.
- Ceva, 2009b. Compte rendu de mesures d'émissions ponctuelles d'hydrogène sulfuré sur plateforme de compostage le 2/10/2009. Société Bleu-Vert, La Ville Indeloup, Hillion. Décembre 2009, 7 p.
- Charlier R. H., Morand P, Finkl C.W., Thys A., 2007. Green Tides on the Brittany Coasts, *Environmental Research, Engineering and Management*, 2007. No.3(41), pp. 52-59.
- Cometto-Muñoz J.E., Cain W.S. and Abraham M.H., 2003. Dose-addition of individual odorants in the odor detection of binary mixtures. *Behavioural Brain Research*, 138 :95-105.
- Cometto-Muñoz J.E., Cain W.S. and Abraham M.H., 2005. Odor detection of single chemicals and binary mixtures. *Behavioural Brain Research*, 156:115-123.
- Conseil Scientifique de l'Environnement de Bretagne, 2009. Communiqué sur les marées vertes. Septembre 2009, 14 p.
- Cox R. A. and Mulcahy M. F. R., 1979. Photochemical oxidation of atmospheric sulphur dioxide [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 290, No. 1376, Pathways of Pollutants in the Atmosphere (Feb. 9, 1979), pp. 543-550.
- Dalmas D., Moreau R., Quevremont P., Frey V., 2010. Elaboration d'un plan de lutte contre les algues vertes. Paris : Inspection générale des affaires sociales (IGAS). 88 p. (No. Rapport IGAS M2009 091).
- Diréccte Bretagne, groupe de travail régional des services de prévention de Bretagne, 2010. Guides de bonnes pratiques pour la sécurité des travailleurs, Les activités de ramassage, de transport et de stockage / traitement des algues vertes, Campagne 2010
- Diréccte Bretagne, groupe de travail régional des services de prévention de Bretagne, 2011. Guides de bonnes pratiques pour la sécurité des travailleurs, Les activités de ramassage, de transport et de stockage / traitement des algues vertes, Campagne 2011

- Ducieux P., 2010. Le risque d'intoxication aiguë par l'hydrogène sulfuré (H₂S) chez les professionnels chargés du ramassage, du transport et du traitement des « algues vertes », Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Médecine Agricole. Institut national de médecine agricole, 63 p.
- Gingras B., Guy C., Page T., 2003. Odeurs in Environnement et santé publique – Fondements et pratiques, pp. 499-515. Gérin M., Gosselin P., Cordier S., Viau C., Quénel P., Dewailly E., rédacteurs. Edisem / Tec & Doc, Acton Vale / Paris.
- Ifremer, 1999. Marées vertes en Bretagne : état actuel des connaissances publié dans les actes du colloque « Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral », Ploufragan, 23-24 septembre 1999.
- Ifremer, 2003. Les « marées vertes » en Bretagne, la responsabilité du nitrate. Juin 2003, 11 p.
- Ifremer, 2010. Le rôle historique de l'Ifremer dans l'étude des marées vertes. RST.LER/FBN-10-013-CC. Décembre 2010, 59 p.
- Ineris, 2005. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Formaldéhyde. INERIS-DRC-01-25590-01DR023.doc. Version N°2-1 du 25 mai 2005, 53 p.
- Ineris, 2009a. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Sulfure d'hydrogène. INERIS-DRC-07-83451-15432A. Version N°2 du 26 mai 2009, 95 p.
- Ineris, 2009b. Résultats de mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la fermentation d'algues vertes (ulves), Mesures réalisées le 13 août 2009 à Saint-Michel-en-Grève (22). Rapport DRC-09-1084407-10226A du 19 août 2009, 122 p.
- Ineris, 2010a. Algues vertes - Description des phénomènes et procédés et enjeux de maîtrise des risques. Rapport DRC-10-113094-05297A du 11 juin 2010, 116 p.
- Ineris, 2010b. Développement d'un réseau européen d'acquisition de données sur la méthanisation (Opération A1) - Développement du pilote de méthanisation de l'Ineris (Opération A2). Rapport DRA-10-111869-11577A, 70 p.
- Ineris, 2011. Evaluation des émissions gazeuses des algues vertes en décomposition. Rapport DRC-10-115319-11988B du 18 avril 2011, 125 p.
- INRS, 2004. Hydrogène sulfuré. Métropol, Fiche 014, Mise à jour 17 mars 2004, 9 p.
- INRS, 2005a. Risques d'intoxication présentés par l'hydrogène sulfuré. Recommandation R 420, 4 p.
- INRS, 2005b. Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel, ND 2221-198-05, cahiers de notes documentaires, 1er trimestre 2005, 16 p.
- INRS, 2008. Ammoniac et sels d'ammonium. Métropol, Fiche 013/V01, du 28 mars 2008, 10 p.
- IPCS, 2002. CICAD n° 40. Formaldéhyde. World Health Organization. Geneva. 2002.
- Leer A., Smeets M.A.M., Bulsing P.J. and van den Hout M.A., 2011. Odors eliciting fear: A conditioning approach to Idiopathic Environmental Intolerances. *Journal of Behavior Therapy and Experimental Psychiatry* 42 (2): 240-249.
- Lomans B.P., Van der Drift C., Op den Camp H.J.M., 2002. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds, *Cellular and Molecular Life Science*, Vol. 59, pp. 575-588.
- Nicell J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43 (1): 196-206.
- Nimmermark S., 2004. Odour influence on well-being and health with specific focus on animal production emissions. *Annals of agricultural and environmental medicine AAEM*, 11(2), 163-173.
- NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). 1994. Hydrogen Sulfide. 4 p. (Method No. 6013).

OSHA - Sampling and Analytical Methods. 2003. Hydrogen Sulfide. OSHA Salt Lake Technical Center, Methods Development Team. 28 p. (Method No. 1008).

Pazdrak K., Gorski P., Krakowiak A., Ruta U., 1993. Changes in nasal lavage fluid due to formaldehyde inhalation. *Int Arch Occup Environ Health* 64 (7): 515-519.

Pierrette M., and Moch A., 2009. Etude des prédicteurs de la gêne olfactive aux abords d'un site industriel. *Psychologie Française* 54 (3): 259-270.

Robic A., Gaillard C., Sassi JF., Lerat Y., Lahaye M., 2009. Ultrastructure of Ulvan: a polysaccharide from green seaweeds, *Biopolymers*, 2009, Vol. 91 pp. 652-664.

Robinson J.A. and Tiedje. J.M. 1984. Competition between sulfate-reducing and methanogenic bacteria for H₂ under resting and growing conditions. *Arch. Microbiol.* Vol. 137 pp. 26-32.

Rouez M., 2008. Dégradation anaérobie de déchets solides : caractérisation, facteurs d'influence et modélisation. Thèse de sciences de l'environnement industriel et urbain, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 259 p.

Shusterman D., 1999. The health significance of environmental odour pollution: revisited. *Journal of Environmental Medicine* 1 (4): 249-258.

Shusterman D., 2002. Individual factors in nasal chemesthesis. *Chemical Senses* 27 (6): 551-564.

Smeets M.A.M. and Dalton P.H., 2005. Evaluating the human response to chemicals: odor, irritation and non-sensory factors. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 19 (3): 581-588.

Van Harreveld A.P., 2001. From odorant formation to odour nuisance: new definitions for discussing a complex process. *Water Science and Technology*, Vol. 44 No 9 pp. 9-15.

Zinder S. H., Doemel W. N. and Brock T. D., 1977. Production of volatile sulfur compounds during the decomposition of algal mats. *Applied and environmental microbiology*, Dec. 1977, Vol. 34, No. 6, pp. 859-860.

8.2 Sites internet

Anses, <http://www.anses.fr/>

ATSDR, <http://www.atsdr.cdc.gov/>

Cedre, <http://www.cedre.fr/>

ChemIDPlus, <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

Gestis, Analytical Methods for Chemical Agents at Workplaces, http://www.dguv.de/ifa/en/gestis/analytical_methods/index.jsp

Inchem, <http://www.inchem.org/>

Ineris – Portail des substances chimiques, <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

Ministère chargé de l'écologie – Seuils de toxicité, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Seuils-de-toxicite,12753.html>

OEHHA, <http://oehha.ca.gov/>

OMS, <http://www.who.int/fr/>

Oak Ridge Institute for Science and Education – Emergency Management Issues Special Interest Group, <http://orise.orau.gov/emi/default.htm>

RIVM, <http://www.rivm.nl/>

Santé Canada, <http://www.hc-sc.gc.ca/index-fra.php>

Toxnet, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

US EPA, <http://www.epa.gov/>

8.3 Normes

NF X 50-110 (mai 2003). Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise.

Norme NF EN 13725 (octobre 2003). Qualité de l'air – Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique.

NF X 43-257 (août 1988). Qualité de l'air – Air des lieux de travail – Prélèvement individuel de la fraction inspirable de la pollution particulaire.

NF EN 482 (novembre 1994). Atmosphères des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques.

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine



MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DE
L'ÉNERGIE, DU DÉVELOPPEMENT
DURABLE ET DE LA MER,
EN CHARGE DES TECHNOLOGIES
VERTES ET DES NÉGOCIATIONS
SUR LE CLIMAT

MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES
SPORTS

MINISTÈRE DU TRAVAIL,
DES RELATIONS SOCIALES,
DE LA FAMILLE, DE LA
SOLIDARITÉ ET DE LA VILLE

SECRETARIAT D'ÉTAT
CHARGE DE L'ÉCOLOGIE

Paris, le **23 FEV, 2010**

**Le ministre d'Etat, ministre de l'Ecologie, de
l'Energie, du Développement durable et de la
Mer, en charge des Technologies vertes et des
Négociations sur le Climat**

**Le ministre du Travail, des relations sociales,
de la famille, de la solidarité et de la ville**

La ministre de la Santé et des Sports

La secrétaire d'Etat chargée de l'Ecologie

à

Monsieur le directeur général de l'AFSSET

Référence :10002386

Objet : Saisine de l'AFSSET sur les risques des algues vertes pour la santé des
populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs

Des échouages massifs d'algues vertes ont régulièrement lieu en été dans les Côtes d'Armor et en Vendée et peuvent être à l'origine, dans certaines conditions, d'émission de gaz toxiques, notamment d'hydrogène sulfuré (H₂S).

Les gaz émis par les amas d'algues en décomposition sont potentiellement dangereux en cas d'exposition brutale et massive. Ils ont été mis en cause dans le décès d'un cheval, à l'été 2009, à Saint-Michel en Grève. Le Gouvernement a donc demandé à l'inspection générale de l'administration, l'inspection générale des affaires sociales, le Conseil général de l'environnement et du développement durable et le Conseil général de l'agriculture, de l'alimentation et des espaces ruraux de préparer un plan de lutte contre les algues vertes et de proposer des mesures de nature à prévenir les risques sanitaires pour la population et les salariés chargés de la collecte et de l'élimination des déchets.

Le rapport rappelle que des mesures de prévention du risque lié au H₂S existent en milieu professionnel et mériteraient d'être adaptées pour les personnels chargés de la collecte et de l'élimination des déchets. Le rapport appelle également l'attention du Gouvernement sur les lacunes de connaissances concernant, notamment, le spectre complet des gaz émis par les algues en décomposition et les risques associés, ainsi que sur la nécessité de prendre en compte les risques chroniques à la fois pour les travailleurs et pour le public exposés aux émanations d'algues, lors de leur accumulation sur les plages et tout au long de leur élimination.

Dans ce contexte, nous vous demandons, en lien avec l'Ineris :

- d'identifier le spectre complet des gaz émis par les algues et les risques associés, en fonction des concentrations, pour la santé des populations exposées ;
- de proposer des protocoles de métrologie et de dosimétrie pour les sites concernés par des échouages massifs d'algues ;
- d'analyser la littérature scientifique à la recherche d'éventuelles conséquences sanitaires qui pourraient être liées à une exposition chronique à de faibles concentrations d'H₂S ;
- de formuler des recommandations spécifiques pour les travailleurs exposés lors de la collecte et du traitement des algues vertes ; ces recommandations auront vocation à être déclinées dans un guide de bonnes pratiques de prévention et de protection des personnels, rédigé par la Direction régionale des entreprises, de la concurrence de la consommation, du travail et de l'emploi et destiné aux entreprises et aux communes qui collectent, transportent ou traitent des algues vertes ;
- de formuler des recommandations nationales de prévention pour le public et les riverains exposés aux émanations d'algues vertes, en fonction des seuils de toxicité éventuels et des nuisances notamment olfactives.

Vous veillerez à associer à vos travaux, outre l'INERIS, l'Agence régionale de santé, la Cellule inter-régionale d'épidémiologie, la Direction régionale des entreprises, de la concurrence de la consommation, du travail et de l'emploi, l'Ifremer, le Centre de valorisation des algues et Air breizh, ainsi que tout autre organisme que vous estimerez utile.

Une première version du guide de bonnes pratiques doit pouvoir être diffusée avant la période de prolifération des algues, soit le 15 avril 2010. Il pourra être actualisé en tant que de besoin. Il vous est donc demandé de préparer pour le 15 mars de premières recommandations en fonction des données existantes. Elles pourront être complétées et amendées suite aux travaux du comité de pilotage.

Une première version de recommandations pour le public est attendue pour le 15 avril.



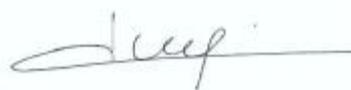
Jean-Louis BÖRLOO



Xavier DARCOS



Roselyne BACHELOT



Chantal JOUANNO

Annexe 2 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts (DPI) des experts par rapport au champ de la saisine

RAPPEL DES RUBRIQUES DE LA DECLARATION PUBLIQUE D'INTERETS

IF	Intérêts financiers dans le capital d'une entreprise
LD	Liens durables ou permanents (Contrat de travail, rémunération régulière ...)
IP	Interventions ponctuelles (travaux scientifiques, rapports d'expertise, activités de conseil, conférences, colloques, actions de formation ...)
VB	Activités donnant lieu à un versement au budget d'une structure dont l'expert est responsable ou dans laquelle il exerce une responsabilité scientifique (correspond à la rubrique 3 de la DPI)
SR	Autres liens sans rémunération (Parents salariés dans des personnes morales visées par la loi – voir paragraphe de la notice de la DPI ; autres intérêts considérés comme préjudiciables à l'impartialité de l'expert)

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU CES PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses :		
BAEZA	Armelle Aucun lien déclaré	23/02/2010 04/02/2011
Analyse Anses :	/	
BLANCHARD	Olivier LD Salarié de l'Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques) (jusqu'en 2009)	22/02/2010 28/01/2011
Analyse Anses :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
BOUDET-DEVIDAL	<p>Céline</p> <p>LD Salariée de l'Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques)</p> <p>IP Travaux sur modèle TRA (<i>Targeted Risk Assessment</i>) pour ECETOC (<i>European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals</i>) (2006-2008) (aucune rémunération) Travaux sur RIP (REACH <i>Implementation Project</i>) 3.3 pour le Cefic (Conseil européen des fédérations de l'industrie chimique) (2005-2007) (aucune rémunération)</p> <p>IP : Rapports d'expertise donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (Ineris) Valeurs toxicologiques de référence pour Arkema (2006-2007) Valeurs toxicologiques de référence pour Renault (2006) Evaluation des risques pour Areva (2009) Evaluation des risques hydrazine pour le Cnes (Centre national des études spatiales) (2009-2010) Bioaccessibilité pour Total (depuis 2010) Evaluation des risques compostage pour Veolia Propreté (2009-2010) Evaluation des risques pour Colas (2009-2010) Evaluation des risques pour Novergie (2009-2010) Evaluation des risques pour Arcelor (depuis 2010) Formations en toxicologie pour EDF (Electricité de France) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (2006-2007) Conseil scientifique projet traitement déchets du Symove (Syndicat mixte Oise verte environnement) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (2010) Comité scientifique du plan national de bio surveillance de l'InVS (Institut de veille sanitaire) (depuis 2011) (aucune rémunération) Interventions régulières + ponctuelles dans le domaine de l'évaluation des risques sanitaires du ministère chargé de l'écologie donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (programme d'appui) (depuis 2005) Convention annuelle avec la Direction générale de la santé (risques émergents, évaluation des risques sanitaires) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (depuis 2005)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	26/02/2010 09/02/2011

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
BROCHARD	Patrick <i>LD</i> Membre du Conseil d'administration d'Airaq (Association agréée pour la surveillance de la qualité de l'air en Aquitaine) depuis 2009 (aucune rémunération) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	25/02/2010 17/02/2011
BUGAJNY	Christine <i>LD</i> Salariée de CETE (Centre d'études techniques de l'équipement) Nord-Picardie <i>IP</i> Intervention sur Environnement/qualité air pour l'Ecole des Ponts Paris Tech (rémunération personnelle) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	19/02/2009 04/02/2011 11/03/2011

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
CHARPIN	<p data-bbox="427 432 507 461">Denis</p> <p data-bbox="427 524 472 553">LD</p> <p data-bbox="427 564 999 593">Président de l'Association Conseil-habitat-santé</p> <p data-bbox="427 618 459 647">IP</p> <p data-bbox="427 658 1259 748">Evaluation du photoceen sur les allergènes aéroportés de chat pour la société Alcion (février à octobre 2006) (rémunération sur compte associatif)</p> <p data-bbox="427 761 1259 822">Essai clinique de phase 2 de l'indacatérol pour les laboratoires Novartis (2008) (rémunération sur compte associatif)</p> <p data-bbox="427 835 1259 896">Essai clinique de phase 3 de l'aclinidium pour le laboratoire Almirall (2010) (rémunération sur compte associatif)</p> <p data-bbox="427 909 1259 969">Membre du board national et régional Onbrez pour les laboratoires Novartis (depuis juin 2010) (honoraires)</p> <p data-bbox="427 983 1259 1043">Conférence pour les laboratoires Pfizer (novembre 2011) (honoraires)</p> <p data-bbox="427 1068 472 1097">VB</p> <p data-bbox="427 1108 1259 1198">Aide à la recherche de Stallergènes, Novartis, GSK, Chiesi, ALK donnant lieu à versement à l'association dont il est président (20 % du budget de l'association)</p> <p data-bbox="148 1223 360 1252">Analyse Anses :</p> <p data-bbox="427 1223 1259 1283">Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	09/02/2010 14/02/2011

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
DECLERCQ	<p>Christophe</p> <p>LD</p> <p>Salarié de l'ORS (Observatoire régional de la santé) Nord-Pas-de-Calais (2004-2008)</p> <p>Membre du bureau du Comité régional Nord-Pas-de-Calais de l'Appa (Association pour la prévention de la pollution atmosphérique) (depuis 31/08/2008) (aucune rémunération)</p> <p>IP</p> <p>Article dans un ouvrage édité par le Quotidien du médecin avec le soutien de Veolia (2008) (aucune rémunération)</p> <p>Expertise opérationnelle sur les stratégies de dépistage du saturnisme infantile pour l'Inserm (Institut national de la santé et de la recherche médicale) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (InVS : Institut de veille sanitaire) (2007-2008)</p> <p>Journée scientifique de la SFSE (Société française de santé et environnement) (14/12/2009) (aucune rémunération)</p> <p>Conférence ISEE (International Society for Environmental Epidemiology), Dublin, Pollution atmosphérique et santé (août 2009) (aucune rémunération)</p> <p>Les respirations d'Enghien, Enghien-les-Bains, Pollution atmosphérique et santé pour JCD Consulting (octobre 2010) (aucune rémunération)</p> <p>Journée scientifique de la Société météorologique de France, Paris, Pollution atmosphérique et santé (mars 2009) (aucune rémunération)</p> <p>Workshop on Environment and Health pour Concawe, Bruxelles (janvier 2009) (aucune rémunération)</p> <p>Rencontres sur la pollution atmosphérique à grande échelle de l'Insu (Institut national des sciences de l'univers), Nancy (décembre 2008) (aucune rémunération)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	24/02/2010 03/03/2011
GARCON	<p>Guillaume</p> <p>IP</p> <p>Expertise pour les Domaines d'intérêt majeur (DIM)-Santé environnement toxicologie (SEnT) Ile-de-France (24/03/2010 au 14/04/2010) (aucune rémunération)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	25/02/2010 26/01/2011

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses :		

GIROUX	Michel <i>IP</i> PHRC (Programme hospitalier de recherche clinique) Appel à projet national : Cobra (Cohorte obstruction bronchique rhinite et asthme (2004-2005) (aucune rémunération) Inserm Midi-Pyrénées : hygiène et sécurité (2004-2010) (aucune rémunération)	25/02/2010 10/09/2010 04/02/2011
Analyse Anses :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
GLORENNEC	<p>Philippe</p> <p>IF Épargne salariale conjoint chez Legris SA</p> <p>LD Contrat à durée déterminée depuis 2002 à l'EHESP (Ecole des hautes études en santé publique) Membre du Conseil d'administration d'Air Breizh (Association agréée pour la surveillance de la qualité de l'air en Bretagne) de 2005 à 2008 (aucune rémunération)</p> <p>IP Groupes de travail et validation de documents pour l'InVS (Institut de veille sanitaire) (aucune rémunération) Programme de recherche Primequal (Programme de recherche interorganisme pour une meilleure qualité de l'air à l'échelle locale) : Conseil scientifique (2009-2011) (aucune rémunération) Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques) : Commission Scientifique des risques chroniques (2002-2005) (aucune rémunération) Préfecture de l'Aude : Conseil scientifique « risques sanitaires liés à la vallée de l'Orbiel, Salsigne » (2006-2007) (rémunération personnelle) Metaleurop Nord : Conseil scientifique de la commission locale d'information et de surveillance (2003-2006) (aucune rémunération) Multiples sociétés : formations continues EHESP (Ecole des hautes études en santé publique) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (en cours) Collectivités territoriales, syndicats de traitement de déchets, universités, entreprises, associations : cours et conférences (en cours)</p> <p>VB Multiples entreprises : actions de formation ou analyses ou expertises réalisées par des collègues donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance</p> <p>SR Frère Ingénieur service Délégation services publics pour la ville de Rennes (depuis 2001)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	16/02/2010 26/01/2011

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
HERRERA	Horacio VB Prestation d'évaluation de nuisances (métrologie) et conseil pour des entreprises publiques et privées en Suisse donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (5 % du budget de l'IURST - Institut universitaire romand de santé au travail - où l'expert est chef de département-conseil et expertise métrologie) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	03/02/2010 04/02/2011
KIRCHNER	Séverine LD Salariée du CSTB (Centre scientifique et technique du bâtiment) IP Conseil d'administration de la SFSE (Société française de santé et environnement) (aucune rémunération) OMS (Organisation mondiale de la santé) : <i>Steering Committee</i> Conseil d'administration du Rise (Réseau international santé environnement) (aucune rémunération) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	13/01/2010 03/02/2011
LANGLOIS	Eddy LD Salarié de l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	02/03/2010 04/02/2011
LAVOIE	Jacques Démission le 17/12/2010 N'a pas participé aux travaux Analyse Anses : /	17/02/2010

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
PAILLAT	<p>Loïc</p> <p><i>IP</i> Évaluation de laboratoires selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 pour le Cofrac (Comité français d'accréditation) (depuis juin 2007)</p> <p><i>SR</i> Conjointe scientifique à l'Anses</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	<p>27/02/2010 15/09/2010 04/02/2011</p>
PARIS	<p>Christophe</p> <p><i>LD</i> Membre de l'ORST (Observatoire régional de la santé au) travail Lorraine (depuis 2007) (aucune rémunération) Membre de l'Aract (Association régionale de l'amélioration des conditions de travail) (depuis 2007) (aucune rémunération) Membre de la Société française de médecine du travail (depuis 2004) (aucune rémunération) Participation Formation médicale continue pour l'IMT (Institut de médecine du travail) Lorraine (2003) (aucune rémunération) Membre du HCSP (Haut conseil de la santé publique) (2009-2011) (aucune rémunération)</p> <p><i>IP</i> Rédaction de critiques d'articles scientifiques ou synthèses pour les revues médicales « Archives des maladies professionnelles et environnementales » et « Revue du praticien » (depuis 2005) Conseil en analyse d'une étude effectuée en milieu industriel pour IMT (Institut de médecine du travail) Nord donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (2007-2009) « Cancer et environnement », expertise collective de l'Inserm (Institut national de la santé et de la recherche médicale) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (2006-2008) Groupe de cotation de la HAS (Haute autorité de santé) (2007) (aucune rémunération) Étude sur les risques psycho-sociaux pour packaging donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (2009-2010) Cancers et travail (octobre 2007) (aucune rémunération) et congrès de pneumologie (2011) (aucune rémunération) pour la Société de pneumologie en langue française Formation médicale continue à l'IMT (Institut de médecine du travail)</p>	<p>23/02/2010 03/03/2011</p>

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses :	<p>de Lorraine (2003) (aucune rémunération)</p> <p>VB</p> <p>Enquête cas témoins CHU (Centre hospitalier universitaire) Nancy / INRS (Institut national de recherche et de sécurité) donnant lieu à versement au CHU (Centre hospitalier universitaire) de Nancy (2011)</p> <p>Expertise collective de l'Inserm (2010)</p> <p>Rapport « Amiante » pour la Cnam-TS (Caisse nationale de l'assurance maladie des travailleurs salariés) donnant lieu à versement à l'Inserm (Institut national de la santé et de la recherche médicale) (1 % du budget) (2012)</p> <p>Rapport « Cancer bronchique » de la DGS donnant lieu à versement au CHU (Centre hospitalier universitaire) de Nancy (1 % du budget) (2006)</p> <p>Rapport « Cancer bronchique » de l'INCa (Institut national du cancer) donnant lieu à versement à l'Inserm (Institut national de la santé et de la recherche médicale) (1 % du budget) (2012)</p> <p>Projet Cercan (cancérogènes professionnels) de la Cram donnant lieu à versement à la faculté de Nancy (1 % du budget) (2010)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	
SEIGNEUR	<p>Christian</p> <p>LD</p> <p>Contrat à durée déterminée à l'École nationale des ponts et chaussées</p> <p>IP</p> <p>Cours à l'Université Paris 7 (2009), l'École nationale des ponts et chaussées (2008-2011) et l'École centrale de Nantes (2009-2011) (vacations)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	22/02/2010 03/02/2011
SQUINAZI	<p>Fabien</p> <p>LD</p> <p>Directeur du LHVP (Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	27/01/2010 18/02/2011

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DES MEMBRES DU GT PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
BOUDET-DEVIDAL	<p>Céline</p> <p>LD Salariée de l'Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques)</p> <p>IP Travaux sur modèle TRA (<i>Targeted Risk Assessment</i>) pour ECETOC (<i>European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals</i>) (2006-2008) (aucune rémunération) Travaux sur RIP (REACH Implementation Project) 3.3 pour le Cefic (Conseil européen des fédérations de l'industrie chimique) (2005-2007) (aucune rémunération)</p> <p>IP : Rapports d'expertise donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (Ineris) Valeurs toxicologiques de référence pour Arkema (2006-2007) Valeurs toxicologiques de référence pour Renault (2006) Evaluation des risques pour Areva (2009) Evaluation des risques hydrazine pour le Cnes (Centre national des études spatiales) (2009-2010) Bioaccessibilité pour Total (depuis 2010) Evaluation des risques compostage pour Veolia Propreté (2009-2010) Evaluation des risques pour Colas (2009-2010) Evaluation des risques pour Novergie (2009-2010) Evaluation des risques pour Arcelor (depuis 2010) Formations en toxicologie pour EDF (Electricité de France) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (2006-2007) Conseil scientifique projet traitement déchets du Symove (Syndicat mixte Oise verte environnement) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (2010) Comité scientifique du plan national de bio surveillance de l'InVS (Institut de veille sanitaire) (depuis 2011) (aucune rémunération) Interventions régulières + ponctuelles dans le domaine de l'évaluation des risques sanitaires du ministère chargé de l'écologie donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (programme d'appui) (depuis 2005) Convention annuelle avec la Direction générale de la santé (risques émergents, évaluation des risques sanitaires) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (depuis 2005)</p> <p>Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	26/02/2010 09/02/2011

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
FERRARI	Philippe <i>LD</i> Salarié de l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	23/09/2010
LOPEZ	Isabelle Aucun lien déclaré Analyse Anses : /	15/09/2010 18/04/2011
MANET	Ghislain <i>LD</i> Contrat à durée déterminée à la Drass (Direction régionale des affaires sanitaires et sociales) 35 (2002-2007) <i>IP</i> Evaluation de la sécurité alimentaire des fournisseurs de denrées pour le ministère chargé de la défense (2002-2010) (vacations) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	17/09/2010 07/03/2011
OLLITRAULT	Sylvie <i>VB</i> Étude sur les « Plaintes environnementales » pour l'Afsset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (CNRS : Centre national de la recherche scientifique) Analyse Anses : Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine	17/09/2010

NOM	Prénom <i>Rubriques de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses :	<p>l'environnement industriel et des risques)</p> <p>Mesures sur les émissions gazeuses et les lixiviats du site de compostage et sur le stockage pour le Smitom (Syndicat mixte de traitement des ordures ménagères) de Launay-Lantic (22) (janvier 2007-avril 2011) (financement de l'Ineris - Institut national de l'environnement industriel et des risques - par le ministère chargé de l'écologie, l'Ademe - Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie - et l'ANR - Agence nationale de la recherche)</p> <p>Mesures des émissions gazeuses du compost, des eaux de rejet, de la qualité du biogaz, des émissions des moteurs (projet de recherches CleanWast) pour Urbasys (Unité de méthanisation de Varennes Jarcy, 91) (octobre 2010-mai 2011) (financement de l'Ineris - Institut national de l'environnement industriel et des risques - par le ministère chargé de l'écologie et l'ANR - Agence nationale de la recherche)</p> <p>Expertise de projet dans le cadre de l'appel CP2D de l'ANR (Agence nationale de la recherche) (avril 2009) (aucune rémunération)</p> <p>Expertise de projet dans le cadre de l'APR-EST (Appel à projets de recherche Environnement-santé-travail) 2009 de l'Afsset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) (août 2009) (aucune rémunération)</p> <p>Congrès annuel de l'Astee (Association scientifique et technique pour l'eau et l'environnement) : présentation des travaux sur le biogaz avec l'Afsset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) (juin 2009) (aucune rémunération)</p> <p>Présentation : « <i>Comparison of polluting potentials of liquid emissions from MBT plants</i> » à Sardinia 2009 (octobre 2009) (aucune rémunération)</p> <p><i>Intercontinental Landfill research symposium 2010</i> : présentation « <i>VOC emitted from MBT waste: contribution to health risk assessment</i> » (juin 2010) (aucune rémunération)</p> <p>VB</p> <p>Etude de site pour le SIP donnant lieu à versement à l'organisme d'appartenance (0,001 % du budget de l'Ineris - Institut national de l'environnement industriel et des risques) (octobre 2007-juin 2008)</p> <p>SR</p> <p>Conjoint Ingénieur de recherches au CEA (Commissariat à l'énergie atomique) depuis 2001</p> <p>Participante principale pour l'Ineris (Institut national de l'environnement industriel et des risques) au réseau de recherches Smedema (Stockage et méthanisation des déchets ménagés et assimilés) depuis 2009</p> <p>Membre de l'Astee (Association scientifique et technique pour l'eau et l'environnement) (commission déchets et propreté) depuis fin 2010</p> <p>Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport à la thématique de la saisine</p>	

Annexe 3 : Comptes rendus des auditions du 26 novembre 2010

Mme Claire ESPALIEU (Préfecture de Bretagne) : adjointe de la chargée de la Mission interdépartementale et régionale de l'eau au Secrétaire général pour les affaires régionales de Bretagne

La mise en œuvre du plan est confiée au préfet de région. Celui-ci s'appuie sur plusieurs instances afin d'assurer une gestion partenariale des décisions et de garantir un suivi scientifique des opérations :

- le Comité de pilotage regroupe l'ensemble des financeurs : l'Etat, le Conseil régional de Bretagne, l'agence de l'eau Loire-Bretagne et l'ADEME. Son rôle est de suivre et d'orienter la déclinaison du plan ;
- le Comité régional de suivi² est une instance de concertation qui regroupe l'ensemble des acteurs locaux de la région, soit une soixantaine d'élus et de représentants de toutes les structures territoriales, associatives et professionnelles concernées par la lutte contre les algues vertes ;
- le Comité scientifique du plan algues vertes a été installé le 31 mai 2010 par arrêté préfectoral auprès du comité de pilotage. Cette instance interdisciplinaire, composée de 21 membres, est chargée d'expertiser et d'évaluer, sur un plan scientifique et technique, les propositions faites dans le cadre du volet préventif et d'en évaluer l'efficacité.

Le plan comporte trois volets :

1. Sécurisation vis-à-vis du risque sanitaire

Des supports d'information nécessaires vis-à-vis du grand public sur les précautions à prendre (brochures d'informations, panneaux) ont été financés par l'ARS et mis à disposition des élus locaux.

Concernant la sécurisation des opérations de ramassage et de traitement, un guide des bonnes pratiques relatif à la sécurité des professionnels sur les zones concernées a été réalisé par la Direccte. Cet outil a été transmis aux élus dès le printemps 2010.

L'Anses a rendu un avis le 5 juin 2010, complété le 15 juillet, sur les mesures de précautions sanitaires à prendre vis-à-vis du ramassage et du traitement des algues vertes échouées sur les plages. Cet avis a fait l'objet d'une analyse par l'ARS et la Direccte, et une note synthétique de la Direccte complétant les mesures de protection des travailleurs a été diffusée.

2. Ramassage et traitement des algues

Pour ce qui concerne les algues échouées, les collectivités se sont organisées pour réaliser la collecte. Celle-ci a été quasi-systématique en 2010, avec des recommandations de ramassage quotidien.

En 2010, la pression d'algues a été, d'une manière générale, inférieure à 2009. Environ 60 000 m³ ont en effet été ramassées en 2010, contre 90 000 m³ en 2009. Cela s'explique par de basses

² Comité régional de suivi : instance de concertation qui regroupe l'ensemble des acteurs locaux de la région, soit une soixantaine d'élus et de représentants de toutes les structures territoriales, associatives et professionnelles concernées par la lutte contre les algues vertes (Composition : Cf. http://raa.bretagne.sit.gouv.fr/sit_1_ALK/upload/raa_00_ALK/acte/1132/update_word1132.pdf)

températures de l'eau enregistrées en hiver, conjuguées à de faibles précipitations de printemps. Toutefois, il convient de noter que les tonnages ramassés en baie de Lannion ont été aussi importants qu'en 2009.

Le plan prévoit des expérimentations de ramassage des algues vertes en mer (portée par le Parc marin de la Mer d'Iroise dans le Finistère) et dans le rideau (portée par Lannion Trégor Agglomération dans les Côtes d'Armor). L'objectif de ces expérimentations est de vérifier qu'un déstockage des algues pourrait réduire l'importance de la marée verte d'une année sur l'autre.

En matière de traitement, le plan algues vertes prévoit la création de plateformes supplémentaires de compostage d'algues vertes. En 2010, deux stations ont été construites en baie de Saint-Brieuc (unités de Launay-Lantic et des Châtelets). La déclinaison du schéma régional de traitement se poursuit avec la construction d'unités de traitement dans le Finistère ainsi qu'en baie de Lannion. Ces projets sont financés à 80 % par l'ADEME.

Le principe de traitement en mode confiné d'une quantité « socle » d'algues vertes et de traitement des pointes à l'air libre a guidé l'élaboration du schéma de traitement. Il s'agit ainsi de ne pas surdimensionner la capacité de traitement, tout en envisageant des voies complémentaires sécurisées ne nécessitant pas d'investissements majeurs (épandage, compostage à l'air libre...) afin d'absorber les pics ponctuels d'arrivée d'algues vertes.

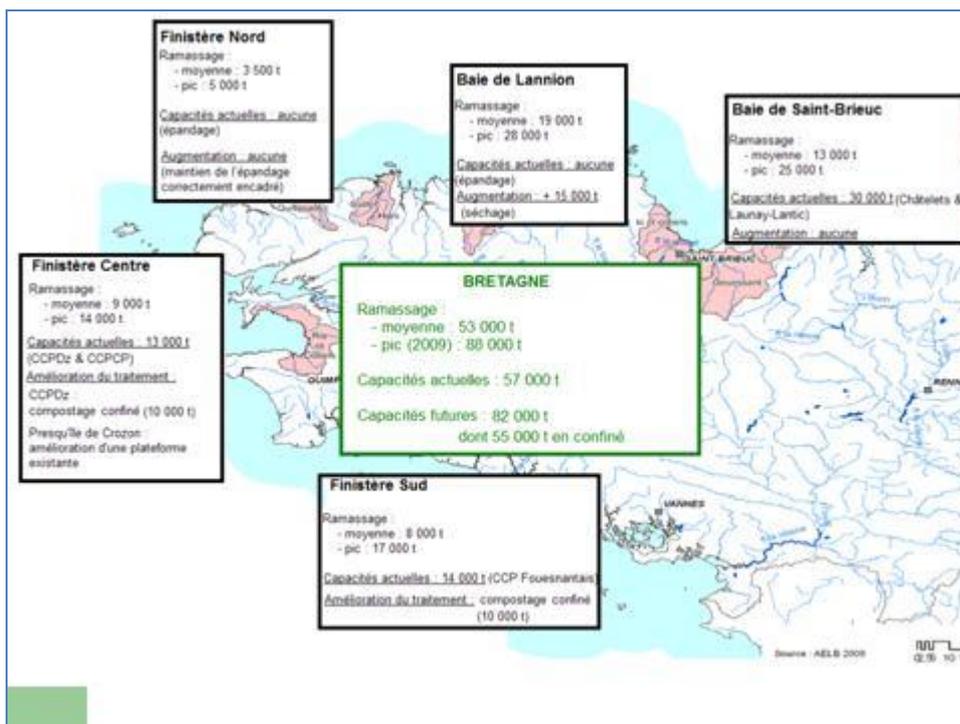
La solution d'épandage est donc tolérée dans des limites compatibles avec une traçabilité suffisante (cas du Nord Finistère) ou en cas de saturation des sites de traitement. En baie de Lannion, l'épandage a été mobilisé en solution principale de façon transitoire en 2010, dans l'attente de la construction d'une unité de traitement.

3- Traitement Côtes d'Armor

	Maitre d'Ouvrage	Type de process	Délai de réalisation	Capacité (tonnes)	Gestion des pointes (tonnes)	Financement ADEME (millions d'euros)	
Saint Brieuc	Launay Lantic	Confiné (séchage bois)	En fonctionnement depuis l'été 2010	20 000	Pas de besoin	2,9	Total = 4,4 (en 2010)
	Châtelets	Air libre (compostage)		10 000		1,5	
Baie de Lannion	SMITRED Ouest d'Armor	Confiné (compostage)	Été 2011 (5000t) Été 2012 (5000t)	10 000	Épandage	2 (financement 2011)	

3- Traitement Finistère

	Maitre d'Ouvrage	Type de processe	Délai de réalisation	Capacité (tonnes)	Gestion des pointes (tonnes)	Financement ADEME (millions d'euros)
Finistère Sud	Communauté de communes du Pays Fouesnantais	Confiné (compostage)	Fin été 2012	10 000	8 000 Compostage air libre	2,8 maximum (financement 2011)
Finistère Centre	CC du Pays de Douarnenez (CCPDZ)	Confiné (compostage)	Fin été 2012	10 000	8 000 Compostage air libre	2,8 maximum (financement 2011)
	CC du Pays de Châteaulin et du Porzay (CCPCP)	Air libre (compostage)	En fonctionnement (pas de travaux nécessaires)	8 000	Épandage	0 (entretien de l'existant)
	Presqu'île de Crozon	Air libre (compostage)	Fin été 2011 (installation existante à améliorer à la marge)	< 2500	Épandage	0,2 (financement 2011)



3. Prévention à la source

Le volet prévention comprend des actions dans les domaines suivants :

- L'assainissement

Un contrôle renforcé des systèmes d'assainissement collectif a été réalisé au cours de l'été 2010 par les services des DDTM. Chaque station a été contrôlée au moins une fois. Par ailleurs, l'Agence de l'eau a réalisé un état des lieux de l'assainissement non collectif. Elle propose de financer les études puis les travaux des installations qui présentent un rejet direct d'eaux vannes

permanent (rejet d'eaux usées) vers un cours d'eau en travaillant avec les SPANC (Services publics d'assainissement non collectif). Près de 2 000 dispositifs seraient concernés.

■ Les aspects réglementaires

L'administration s'est organisée pour procéder au contrôle de la totalité des exploitations soumises au régime des Installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) sur 2 ans. Le nombre de contrôles total à réaliser dans les deux départements correspond à près de 600 contrôles supplémentaires.

Les premiers arrêtés modificatifs 4^{ème} PADN portant sur les plafonds d'azote, la déclaration des flux et les dates d'épandage ont été signés le 21 juillet dernier.

■ Les analyses de reliquats d'azote dans les sols

A partir de 2010 et pendant 5 ans, des campagnes d'analyses de la teneur des sols en azote minéral à l'issue des récoltes seront réalisées dans l'ensemble des exploitations agricoles des baies algues vertes, afin d'identifier d'éventuelles surfertilisations.

■ La méthanisation

L'ADEME a lancé un appel à projets pour la création de capacités nouvelles de méthanisation des effluents d'élevage sur les bassins versants « algues vertes ». L'appel à projets se donne pour objectif de soutenir au moins 20 projets dans un premier temps. Les projets peuvent être déposés lors de deux phases d'appel à projets, respectivement au 31 décembre 2010 et au 30 juin 2011.

■ Les projets de territoire

Ils sont la clé de voûte du volet préventif. Ils visent à réduire les flux d'azote arrivant en baie par la construction de projets de territoire, impliquant la mise en place de systèmes agricoles à basses fuites d'azote.

Le plan s'appuie sur l'organisation et le fonctionnement des structures locales de gestion de bassins versants que sont les Schémas d'aménagement et de gestion des eaux (SAGE), les Commissions locales de l'eau (CLE) étant les maîtres d'orchestre de cette gestion locale. Le président de la CLE constitue un Comité thématique « algues vertes » dédié à l'élaboration du projet territorial, qu'il préside.

Les actions qui seront retenues dans le projet de territoire devront concourir à la réalisation d'un objectif de résultat en termes de réduction des concentrations en nitrates dans les cours d'eau des bassins versants. L'objectif de résultats fixé est ciblé sur 2015, il est calculé en visant une atteinte de 30 % en 2015 de l'effort à fournir sur chaque cours d'eau, par rapport à l'objectif de 10 mg/L cité par le Conseil scientifique comme valeur à atteindre dans l'absolu pour observer une réduction sensible de la production algale. Selon le comité scientifique, une concentration de 10 mg/L dans les cours d'eau des baies à ulves permettrait d'observer une réduction de moitié des algues produites.

L'inertie des bassins versants sera prise en compte dans l'évaluation de l'atteinte des objectifs, en fonction des résultats de recherche disponibles à partir de 2013, notamment la modélisation de l'INRA en cours dans les 8 baies à algues vertes.

Plusieurs points ont fait l'objet d'échanges à la suite de cette présentation :

- L'atteinte de concentrations en nitrates compatibles avec la disparition des algues vertes prendra du temps. Il s'agira d'analyser les risques sanitaires chroniques, au-delà des risques aigus envisagés aujourd'hui.

- Le coût induit par la prolifération des algues n'est pas connu de façon exhaustive. L'Etat connaît le coût de ramassage des algues par les collectivités, et contribue d'ailleurs depuis 2009 au financement du ramassage. En ce qui concerne le traitement, il existe des différences de coût en fonction des processus de traitement des algues. L'ADEME est chargée d'élaborer une méthode comparative de détermination de ces coûts de fonctionnement.
- L'aspect valorisation économique des algues ne fait pas partie du plan en tant que tel, néanmoins, des initiatives sont financées, notamment par l'ADEME, afin d'explorer différentes pistes de valorisation.
- Dans le cadre des projets de territoire, l'ensemble des flux de nitrates des baies est pris en compte, qu'ils soient d'origine agricole ou liés à l'assainissement.

Mmes Anne PILLEBOUT et Marie FIORI (Direction générale de la santé du ministère chargé de la santé) : chargée du dossier qualité de l'air extérieur

M. Charles THIEBAUT (Direction générale de la prévention des risques du ministère chargé de l'écologie) : chargé de mission sur le traitement biologique des déchets

Mme Patricia LE FRIOUS (Direction générale du travail du ministère chargé du travail) : chargée de mission sur les EPI

Anne PILLEBOUT présente les attentes générales sur la saisine. La saisine porte sur une évaluation des risques liés à l'émission des gaz émis lors de la putréfaction d'algues vertes, pour la population générale (promeneurs, riverains) et les travailleurs. Aussi, il s'agit en premier lieu de connaître les gaz émis, tant en termes qualitatif que quantitatif, aux différents stades de la décomposition, et pour différents scénarios de gestion. L'évaluation des risques sanitaires tiendra compte des expositions aiguës et chroniques pour différents scénarios d'exposition (résidents proches des plages, promeneurs, travailleurs...).

Les nuisances olfactives, les risques liés à l'émission d'agents non gazeux et les risques microbiologiques devraient être considérés également.

Il est précisé que le point 3 de la saisine, relatif à l'exposition chronique au sulfure d'hydrogène, est à inclure dans la première question posée, portant sur les effets sanitaires dus à l'émission de gaz et que ces effets sont actuellement hypothétiques.

Pour les sites concernés par les échouages massifs d'algues, il est demandé que soient proposés des protocoles de mesures des concentrations dans l'air et auxquelles sont exposées les différentes populations cibles, et des rejets polluants émis par les algues. L'établissement de tels protocoles permettra :

- de réaliser l'estimation de l'exposition des populations aux gaz émis, étape nécessaire à l'évaluation des risques sanitaires, notamment en modélisant la dispersion des rejets polluants provenant des algues ;
- de comparer d'une année sur l'autre et d'un site à l'autre les résultats de mesures obtenus ;
- le cas échéant de mettre en place un dispositif de surveillance des concentrations auxquelles sont exposées les populations et de réaliser des prévisions de ces concentrations pour mieux anticiper les mesures de gestion à mettre en œuvre.

Patricia LE FRIOUS ajoute, pour la Direction générale du travail, qu'elle souhaite que les remarques formulées dans la lettre du 28 juin 2010 soient prises en compte. Il s'agit de bien distinguer les obligations réglementaires des recommandations de l'Anses et de hiérarchiser les mesures selon les principes généraux de prévention : la priorité est d'organiser le travail pour limiter les risques et l'utilisation d'EPI doit être un dernier recours.

Les informations sur l'évaluation des risques liés au H₂S sont précieuses pour le Ministère du travail.

Il faudra veiller à associer les gestionnaires de risques (INRS et Carsat, ainsi que le groupe de travail réunissant les acteurs bretons sur ce sujet) autant que faire se peut aux travaux du GT.

Sur la base de l'avis de l'Anses, la DGT a préparé et diffusé une note d'information centrée sur le risque H₂S, diffusée aux services déconcentrés.

Charles THIEBAUT rappelle que l'enjeu de cette saisine, pour la Direction générale de la prévention des risques, est que les opérateurs (notamment sur les plateformes de traitement et de compostage) puissent travailler dans de bonnes conditions.

Dominique GOMBERT confirme que les recommandations de l'Anses peuvent mettre en évidence des évolutions réglementaires utiles. La discussion permet de faire préciser aux représentants des ministères que :

- l'étendue géographique de la saisine est celui du plan gouvernemental, soit les 8 bassins versants cités dans le plan,
- la saisine ne porte que sur les algues vertes. Néanmoins, suite aux travaux de la présente saisine, il pourra être demandé à l'Anses par une saisine complémentaire d'étudier d'autres problématiques françaises en matière de présence ou d'échouage d'algues ou d'autres végétaux (phanérogames) pouvant entraîner des risques sanitaires,
- à leur connaissance, seul l'Ineris a été saisi sur ce sujet au niveau national en dehors de l'Anses.

En particulier, il est établi que le GT de l'Anses devra disposer de tous les résultats des études réalisées entrant dans le champ de la saisine. Et, de la même façon, pour en faciliter l'appropriation en région, les travaux de l'agence seront présentés régulièrement au Comité de pilotage et au Comité de suivi régional.

En termes de délai, Laurence MARESCAUX et Gérard PETEGNIEF rappellent que la campagne 2011 se prépare dès maintenant et que les appels d'offre seront lancés en janvier.

Mme Cécile ROBERT (Agence régional de santé Bretagne) : ingénieur d'études sanitaires, Délégation territoriale des Côtes d'Armor

Cécile ROBERT retrace l'historique régional de la prise en charge sanitaire des marées vertes depuis 2004, date du début de travaux d'étudiants de l'ENSP (actuelle EHESP).



Historique

- 2004
 - Atelier Santé/Environnement ENSP Identification des dangers
- 2005
 - Etude DDASS/AIR BREIZH (GT = DDASS-CIRE OUEST - CEVA - AIR BREIZH - DRTEFP). Campagne de mesures d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène à St-Michel-en-Grève.
- 2006
 - Etude DDASS/AIR BREIZH St-Michel-en-Grève
 - Etude DDASS/CEVA Campagne de mesures ponctuelles en H₂S in situ St-Michel-en-Grève
- 2007
 - Synthèse des résultats d'étude Communication des informations vers les maires des communes littorales pour application de consignes sanitaires (rappelées chaque année depuis 2007).

ARS Bretagne - DT 22 - Pôle Santé
Environnement - Novembre 2010



Historique

- 2008
 - Episode des chiens.
- 2009
 - Enquête CIRE/DDASS 22 sur les pratiques de collecte, transport et traitement des algues vertes.
 - Episode du cheval.
 - Mission Interministérielle. Mise en place de différents groupes de travail en préfecture.
- 2010
 - Préparation de la saison estivale 2010 et d'une communication « Grand Public ».

ARS Bretagne - DT 22 - Pôle Santé
Environnement - Novembre 2010

Les premières mesures ont été réalisées en bord de plage par Air Breizh en 2005 et 2006 et par le Ceva en 2006. Toutes portaient sur le H₂S et le NH₃.

En 2008, un questionnaire a été envoyé aux maires des communes concernées, par la CIRE, afin de mieux connaître les conditions de ramassage des algues.

Les années 2009 et 2010 sont marquées par un effort croissant de communication.

Le dépliant publié en 2010 a été édité à 42 000 exemplaires.

Les attentes de l'ARS se situent sur les eaux de baignade et l'exposition des pêcheurs à pieds, en tant que consommateurs de coquillage, afin d'aider l'ARS à prendre position quant à une éventuelle nécessité de faire évoluer les messages donnés à la population et les contrôles sanitaires. Dominique GOMBERT répond que l'Anses étudie actuellement les besoins en expertise sous-tendus par le complément de saisine sur les eaux de baignade et l'exposition des pêcheurs à pieds. Au préalable, il est nécessaire de savoir quel suivi est actuellement réalisé pour la qualité des eaux de baignade et de pêche.

Il demande par ailleurs qu'un point focal soit désigné en Bretagne pour centraliser les échanges avec l'Anses. Mais il est répondu que les travaux relatifs à la sécurisation sont pilotés par les départements et non par la région.

Lors de la discussion, il est confirmé qu'il n'existe pas de veille sanitaire sur le sujet, en région.

Le retentissement de la campagne d'information réalisée en 2010 en termes de modification du comportement du public n'a pas été évalué.

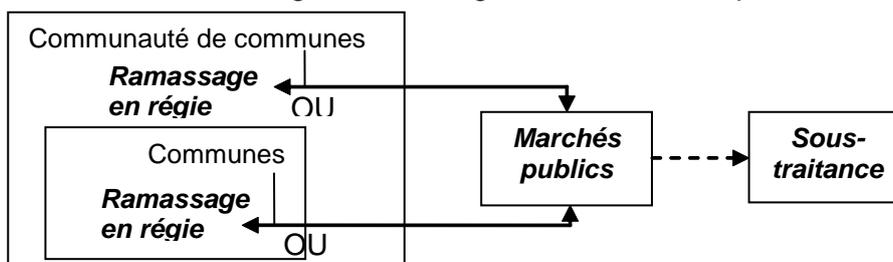
Mme Laurence MARESCAUX et M. Jean-Bernard LE GAILLARD (Direction régionale des entreprises, de la concurrence, de la consommation, du travail et de l'emploi Bretagne) : respectivement médecin inspecteur régional et inspecteur du travail, Unité territoriale des Côtes-d'Armor
M. Gérard PETEGNIEF (Caisse d'assurance retraite et de la santé au travail Bretagne) : ingénieur conseil, Département des risques professionnels

Jean-Bernard LE GAILLARD introduit les travaux du groupe de la Direccte Bretagne en rappelant qu'en 1999, les algues vertes avaient préoccupé quelques médecins du travail des Côtes d'Armor et la Cram à l'occasion d'un accident d'un grutier sur une plage.

En juin 2009, la Direction régionale du travail, l'Inspection du travail et la Cram ont fédéré leurs compétences sur le sujet des algues vertes. Les premiers travaux ont conduit à la réalisation de trois fiches rappelant les obligations sur les principes généraux de prévention, les plans de prévention, l'évaluation des risques et le document unique, la prévention des risques chimiques, ... à appliquer aux algues vertes en décomposition. Ces fiches ont été diffusées dans toutes les communes concernées et auprès des entreprises concernées.

En janvier 2010, le groupe régional s'est élargi à la MSA, aux communautés de communes, ... pour élaborer un guide de bonnes pratiques, organiser la formation des intervenants (en partenariat avec le Ceva) et assurer le suivi des populations de travailleurs exposés.

La structuration de la gestion des algues vertes est complexe :



La Direccte pointe la difficulté d'identifier des interlocuteurs de terrain pour sensibiliser les agriculteurs indépendants qui épandent des algues vertes.

Les pilotes du groupe régional déplorent une faible participation des entreprises privées à la formation en 2010. Et seulement 15 opérateurs ont assisté à la formation de 2 heures.

Les recommandations du groupe devraient évoluer, notamment sur l'usage de chargeuse à bras télescopique (pour le ramassage des algues dans les vasières), la démarche de prévention, la formation, la traçabilité, etc.

<p style="text-align: center;">Perspectives</p> <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ○ Poursuite des échanges avec le groupe des experts ANSES ○ Réunion de bilan de la campagne 2010 prévue en déc. 2010 ○ Caractérisation des expositions à partir : <ul style="list-style-type: none"> ● Bilan du suivi des populations ● Synthèse des prélèvements réalisés CARSAT, INRS, INERIS, AIR BZH ○ Organisation de la campagne 2011 <p style="text-align: right; font-size: small;">DIRECCTE BRETAGNE LM JBL réunion ANSES du 26/11/10</p> <p style="text-align: right; font-size: x-small;">12</p>	<p style="text-align: center;">Interrogations restantes</p> <hr/> <ul style="list-style-type: none"> ○ Dégagements d'autres composés gazeux? ○ Toxicité chronique de l'H2S? ○ Caractérisation des expositions selon mode opératoire poste de travail? ○ Efficacité de la prévention collective? ○ Efficacité de la prévention individuelle? <p style="text-align: right; font-size: small;">DIRECCTE BRETAGNE LM JBL réunion ANSES du 26/11/10</p> <p style="text-align: right; font-size: x-small;">13</p>
--	---

La discussion met en évidence la nécessaire prise en compte d'autres risques liés au ramassage et au traitement des algues vertes tels que le risque machine ou le risque lié aux lixiviats dans les stations de traitement (émanations, possibilité d'intoxication).

Le suivi sanitaire s'opère par la recherche de cas par témoignage. On estime qu'environ 200 personnes sont potentiellement concernées par des expositions professionnelles, réparties pour 1/3 et 2/3 entre les collectivités et les entreprises privées (la répartition s'inverse en fonction des aides financières de l'Etat). Mais étant donné la variabilité des régimes et le recours à la sous-traitance, il est extrêmement difficile d'identifier l'ensemble des travailleurs exposés. Une enquête de la CIRE Ouest en 2008 avait permis d'identifier partiellement les travailleurs de la filière d'élimination des algues vertes. Elle sera complétée par une enquête en cours menée par l'ORS et la Direccte dont l'objectif global est d'évaluer la mise en œuvre des mesures de prévention et de détecter la survenue de signes cliniques associés aux opérations de collecte, de transport et traitement des algues vertes sur la région Bretagne afin d'améliorer le suivi des travailleurs exposés. Les exploitants agricoles indépendants apparaissent cependant exclus de ce suivi, le groupe régional cherche des solutions compatibles avec les moyens à disposition.

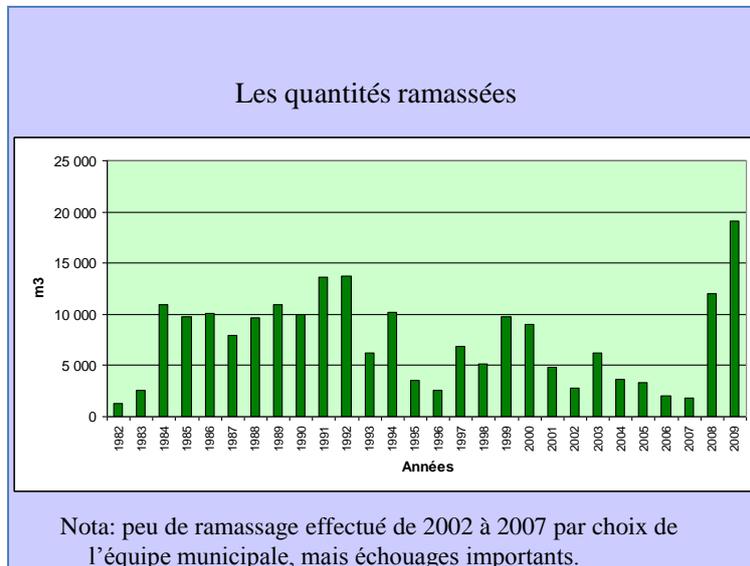
Le groupe régional n'a pas eu à connaître de réaction du « terrain » sur les recommandations de l'Anses.

Mme Yvette DORE (Municipalité d'Hillion – Saint-Brieuc agglomération) : maire d'Hillion

Yvette DORE, maire d'Hillion (commune située en baie de Saint-Brieuc) présente la commune et les enjeux des marées vertes pour sa localité qui comprend une forte activité de mytiliculture et qui accueille un tourisme « de passage » sur ses 12 km de côtes.

Les algues vertes, qui étaient déjà ramassées auparavant, l'ont été de manière décroissante entre 2000 et 2007, entraînant la formation d'amas d'algues en putréfaction de près d'un mètre par endroit.

Les conséquences visuelles et olfactives sur les plages et aux abords de la plateforme de traitement ont conduit Yvette DORE à faire du ramassage des algues un engagement de campagne lors des élections municipales de 2008.



L'année 2009 est marquée par des échouages importants et une meilleure mécanisation du ramassage. Il demeure un problème de traitement des algues qui a engendré des pratiques d'épandage des algues dans les champs.

Yvette DORE trouve dommage que la prise en charge financière par l'Etat ne concerne que le ramassage et le transport et pas le traitement, car l'Etat considère avoir déjà apporté sa contribution à travers le financement de 80 % des unités de traitement. Toutefois, le ramassage apparaît comme étant l'étape la plus coûteuse.

A ce jour, l'arrêté de fermeture de la plateforme d'Hillion est suspendu (pour raison administrative) mais elle n'est plus exploitée. Cette plateforme doit se conformer à la réglementation ICPE, sous le régime de la déclaration. La responsabilité de la gestion du site, notamment sa fermeture, revient donc au préfet. La pollution du cours d'eau à proximité est surveillée régulièrement (pas de pollution constatée).

En 2010, le ramassage a été organisé au niveau de l'agglomération de Saint-Brieuc (Yvette DORE représente l'agglomération dans toutes les instances relatives aux algues vertes.) Un marché public unique a été passé pour les communes de Pordic, Hillion, Saint-Brieuc et Plérin.

Celui-ci s'articule en 6 lots :

Lot
lot 1 : ramassage des algues vertes, nettoyage des plages et chargement dans les camions
lot 2 : transport des algues vertes vers les unités de traitement
lot 3 : traitement des algues par procédé de compostage par retournement
lot 4 : traitement des algues par procédé de compostage par aération forcée
lot 5 : traitement des algues par procédé de séchage
lot 6 : traitement des algues par d'autres procédés.

Les lots de traitement ont été multipliés pour pallier les éventuelles saturations des sites financés par l'état.

Pour cette année, les lots concernant le ramassage et le transport ont été remportés par des entreprises privées et les SMICTOM (syndicats publics) ont été attributaires des lots de traitement. Le marché exige une identification des personnels employés avec indication de leur régime social.

Un référent technique par commune déclenchait les interventions auprès de l'agglomération. Cette dernière faisait intervenir les entreprises (Le nombre de jours œuvrés dans une semaine peut être aménagé en fonction des besoins).

Les recommandations de prévention ont été prises en compte dans ce marché. Ainsi, les engins (de type chasse neige) étaient pourvus de cabine fermée, les détecteurs H₂S étaient portés et les opérateurs s'équipaient de masque lorsque l'alarme de leur détecteur se déclenchait. Le respect des consignes étaient régulièrement vérifié par les adjoints au maire ou les directeurs de service technique.

Pour les faibles échouages de cette année, des « beach tech » ont été utilisés (voir photo ci-contre). Le ramassage manuel a également été très répandu (avec port des détecteurs H₂S).



La mairie d'Hillion a également développé la technique dite de « ressuyage » des algues qui consiste à les égoutter (en andain, en haut de plage) pendant 24 h maximum avant de les acheminer en centre de traitement.

Le traitement des algues de l'agglomération s'est essentiellement fait sur le site de Launay-Lantic, en conditions confinées.

Yvette DORE se déclare très satisfaite du déroulement de cette campagne 2010.

L'expérience a montré que les centres de traitement à l'air libre (tels qu'aux Châtelets), sont plus difficiles à gérer du fait des émissions gazeuses qui se dispersent aux alentours.

A proximité des plateformes, la gêne olfactive et certains effets sanitaires (irritation oculaire et de la gorge notamment) sont réels. En revanche, aucune dégradation du bâti n'a été rapportée.

Les attentes de la population résident principalement dans le fait qu'elle ne veut plus être préoccupée par les algues vertes. Les associations traitant des algues vertes ont des attentes fortes envers les élus.

MM. Alain GUILLAUME et Henri LE LOSTEC (Association Halte aux marées vertes) : respectivement vice-président et membre

Les représentants de l'association Halte aux marées vertes, riverains de la plateforme de compostage, rappellent qu'il a pu y avoir jusqu'à un mètre d'épaisseur d'algues sur les plages hillionnaises. Quelle qu'en soit l'épaisseur, cela interdit baignades, promenades.

L'autopsie des chiens morts sur une de ces plages a révélé le lien avec le H₂S mais les autorités l'ont contesté.

Le principal problème était la plateforme de stockage des algues vertes, exploitée par la société Bleu-Vert. C'est une décharge d'1,6 ha construite sur une zone humide située à 400 m des premières habitations. L'exploitant n'a jamais réalisé les travaux prévus, joints à sa déclaration, à l'exception de fosses à jus d'une capacité insuffisante. Les quantités d'algues qui y étaient

stockées dépassaient les quantités autorisées dans le cadre du régime de déclaration des ICPE (3 600 t/an). Le site n'était plus une plateforme de compostage mais servait au stockage d'algues laissées en l'état (jusqu'à 20 000 t). Les andains d'algues n'étaient jamais retournés.

Les riverains, qui subissaient des nuisances olfactives de cette décharge, étaient obligés de se cloîtrer chez eux et ce en plein été ; aucune activité extérieure n'étant possible.

La lagune a servi pour évacuer le trop-plein des effluents qui se déversaient ensuite directement dans le ruisseau, lui-même alimentant le Gouessant qui se jette dans la mer.

Les plaintes ne se limitaient pas au voisinage de la décharge mais concernaient également le voisinage des plages.

Les riverains ont été laissés dans l'ignorance des risques qu'ils encouraient pour leur santé.

Les symptômes rapportés étaient des maux de gorge, des sinusites, des irritations oculaires, des pertes de l'odorat. Pour Claude Lesné, ce sont des symptômes cohérents avec la toxicité du H₂S. L'asthme serait favorisé chez les enfants en cas d'exposition au H₂S et mettrait en cause le développement de leurs alvéoles pulmonaires. Aujourd'hui avec l'arrêt des activités sur la plateforme, les symptômes ont cessé. Une plainte individuelle a été adressée au préfet le 2 septembre 2009 qui n'a pas donné de suite. M. DHUMERELLE (chef de l'unité territoriale 22, DREALB) en a été informé.

Un huissier a été sollicité pour venir constater les infractions de l'exploitant en faisant des mesures, mais l'exploitant ayant anticipé la visite, a engagé les actions nécessaires pour réduire les nuisances. La pollution du ruisseau adjacent à la plateforme a été corroborée par la découverte de carpes mortes, même si aucune enquête ni mesures n'ont été réalisées. Cette pollution a été constatée par les services municipaux.

Les riverains se sont alors regroupés pour réclamer la fermeture de la plateforme. Le Préfet des Côtes d'Armor a été alerté par les Riverains et deux associations (HAMV et Eaux et Rivières de Bretagne qui relevaient 14 infractions). Une association de défense des riverains allait se constituer devant l'inertie des autorités.

La maire a rédigé un arrêté municipal décrétant la fermeture du site mais il n'avait pas de légitimité aux yeux de l'exploitant. La seule action dans le champ de compétence de la municipalité serait une modification du PLU ou du POS.

Alors que la plateforme est inactive depuis l'automne 2009, les membres de l'association et les riverains ont eu la surprise de constater au Coderst de mai 2010 que la plateforme d'Hillion faisait partie des plateformes privées potentielles de traitement des algues vertes.

L'attention des associations se porte en ce moment davantage sur les créations ou regroupement de porcheries sur le bassin versant du Gouessant, à l'origine de la pollution en nitrates des cours d'eau et donc des marées vertes.

Une action, pour réhabiliter cette plateforme en zone humide, est engagée auprès des Préfets de région et des Côtes d'Armor.

Cette année 2010, les quantités d'algues vertes ont fortement diminué en raison d'une pluviométrie faible et de températures basses au printemps. Néanmoins, les riverains restent vigilants et déterminés.

Annexe 4 : Avis de l'Anses relatif aux recommandations de prévention des risques liés aux algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs du 15 juillet 2010

Le Directeur général

Maisons-Alfort, le 15 juillet 2010

AVIS

de l'Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail

Relative aux recommandations de prévention des risques liés aux algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs

L'Anses a pour mission de contribuer à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'alimentation, de l'environnement et du travail et d'évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du Code de la santé publique).

Contexte

Chaque été depuis plus de 30 ans, les côtes françaises et en particulier bretonnes sont touchées par des « marées vertes ». Ces échouages massifs d'algues vertes sur les plages, au-delà de leur impact visuel spectaculaire pénalisant les activités touristiques, entraînent des dégagements importants de gaz lors de leur putréfaction, notamment de sulfure d'hydrogène (H₂S), qui peuvent être à l'origine de nuisances olfactives et de troubles sanitaires pour les promeneurs et les riverains des plages. Pour remédier à cette pollution, certaines plages font l'objet de ramassages exposant ainsi plus particulièrement les travailleurs à ces gaz.

Les causes de ces marées vertes sont un excès de nitrates apportés par les activités humaines et une configuration physique des baies favorisant la prolifération des algues.

Pour tenter d'endiguer ce phénomène, le gouvernement a élaboré un plan quinquennal de lutte contre les algues vertes en février 2010. L'objectif de ce plan est d'assurer une gestion irréprochable des algues vertes et d'engager des actions pour réduire les flux de nitrates dès 2010-2011 pour aboutir à échéance de 2015 à une réduction des flux de nitrates de 30 à 40 % au moins dans les 8 baies « algues vertes » identifiées dans le Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) du bassin Loire-Bretagne. Le plan comprend trois volets menés en parallèle :

- un volet préventif comprenant les actions à mettre en œuvre pour limiter les flux d'azote vers les côtes (amélioration des techniques de traitement des effluents et eaux usées générées par les activités industrielles ou agricoles ainsi que les collectivités locales, aménagement du territoire, changement des pratiques agricoles) ;
- un volet portant sur l'amélioration des connaissances et la gestion des risques ;
- un volet relatif aux actions curatives : amélioration du ramassage et développement des capacités de traitement des algues échouées.

C'est dans le cadre de ce plan que l'Anses a été saisie le 23 février 2010 par les ministères chargés de l'écologie, du travail et de la santé afin :

1. d'identifier le spectre complet des gaz émis par les algues et les risques associés, en fonction des concentrations, pour la santé des populations exposées ;
2. de proposer des protocoles de métrologie et de dosimétrie pour les sites concernés par des échouages massifs d'algues ;
3. d'analyser la littérature scientifique à la recherche d'éventuelles conséquences sanitaires qui pourraient être liées à une exposition chronique à de faibles concentrations de sulfure d'hydrogène ;
4. de formuler des recommandations spécifiques pour les travailleurs exposés lors de la collecte et du traitement des algues vertes ;
5. de formuler des recommandations nationales de prévention pour le public et les riverains exposés aux émanations d'algues vertes, en fonction des seuils de toxicité éventuels et des nuisances notamment olfactives.

La saisine s'intègre au sein de nombreuses études et travaux déjà engagés, en particulier en Bretagne où des documents d'information destinés au public et des guides de recommandations de prévention adressés aux professionnels chargés du ramassage, du transport et du traitement des algues ont été élaborés et diffusés.

Présentation de la question traitée

Dans ce contexte d'urgence et afin d'apporter des éléments sur les risques sanitaires dès cette saison, la priorité a été accordée à la formulation de recommandations de prévention pour les travailleurs et le public. Ainsi, la présente note apporte les premières réponses aux questions 4 et 5 de la saisine.

Les données actuellement disponibles et le contexte d'urgence ont orienté les travaux vers les situations d'exposition aiguë, d'autant plus qu'il semble que la prévention des risques aigus dus à l'exposition au sulfure d'hydrogène soit pour le moment la préoccupation prioritaire.

Les réponses aux autres questions de la saisine, qui nécessitent l'acquisition de nouvelles données, seront apportées ultérieurement. Une meilleure connaissance des expositions professionnelles pourraient faire évoluer les recommandations déclinées dans la présente note.

Organisation de l'expertise

La procédure de traitement des saisines en situation d'urgence sanitaire a été déclenchée par l'Anses au vu du délai d'instruction. Dans ce cadre, le recours à un Comité d'experts spécialisés (CES) est facultatif et l'expertise repose sur un groupe de travail *ad hoc*. L'Anses a donc constitué le groupe de travail (GT) « Algues vertes » auquel elle a confié l'expertise. Les compétences recherchées étaient l'évaluation des risques sanitaires, la santé-travail, la santé-environnement, la métrologie, la toxicologie et la chimie. Le GT était composé de :

- M. Alain BAERT – Praticien hospitalier (Centre hospitalier universitaire de Rennes) – Compétences : toxicologie.
- Mme Isabelle LOPEZ – Praticien hospitalier (Centre hospitalier universitaire de Rennes) – Compétences : médecine du travail.

- M. Daniel PICART – Retraité (Enseignant chercheur à l'Université de Bretagne occidentale) – Compétences : chimie.
- M. Nicolas RISLER – Ingénieur en chef (Laboratoire central de la préfecture de police) – Compétences : métrologie des gaz, accidentologie.
- Mme Renée RUNIGO-MAGIS – Ingénieur sécurité (Assistance publique – hôpitaux de Paris) – Compétences : sécurité du travail.
- Mme Isabelle ZDANEVITCH – Ingénieur de recherches (Institut national de l'environnement industriel et des risques) – Compétences : physico-chimie, métrologie, gestion des déchets.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) » avec pour objectif de respecter les points suivants : compétence, indépendance, transparence, traçabilité.

Cette expertise est ainsi issue d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

Les documents d'information et de recommandations élaborés en Bretagne ont été considérés comme la principale base de travail. Ils ont par ailleurs déjà été diffusés aux municipalités et aux employeurs et organismes de prévention intervenant dans la filière de traitement des algues.

Les éléments de la présente note se conçoivent comme un complément nécessaire à ces documents. Ils apportent des éclairages ponctuels sur les choix techniques à mettre en œuvre pour prévenir les principaux risques identifiés en l'état actuel des connaissances. Ils ne se substituent pas aux documents et réglementations existants qui demeurent applicables.

Rappels sur les algues vertes

Toutes les algues de couleur verte que l'on retrouve tout au long des côtes, et qui selon les années poussent plus ou moins abondamment, ne constituent pas une marée verte.

Deux espèces d'algues sont particulièrement impliquées :

- *Ulva armoricana* se rencontre essentiellement sur les côtes nord de la Bretagne,
- *Ulva rotundata* ne se retrouve qu'en Bretagne Sud.

D'autres espèces d'algues vertes comme *Cladophora laetiniens*, moins proliférantes, sont aussi présentes.

Les marées vertes sont la conséquence d'une accumulation d'algues vertes due à des flux d'azote importants, un estran étendu et plat et un confinement hydrodynamique des eaux côtières.

L'émission de H₂S est spécifiquement forte lors de la putréfaction de végétaux riches en sulfates, ce qui est le cas de toutes les Ulves très riches en sucres sulfatés (ulvanes), mais pas des algues rouges ou brunes dont la putréfaction dégage nettement moins d'H₂S. Fraîches, les algues sont peu émissives.

En général, la prolifération atteint son maximum à la mi-juillet mais selon les conditions environnementales (ensoleillement, pluviométrie ...) et de marée, une reprise de la croissance peut aussi être notée jusqu'à la mi-octobre.

Lorsque les coefficients de marées sont faibles, les ulves se déposant en sommet de plage ne sont pas reprises par les marées.

L'état de putréfaction avancée des algues est facilement identifiable visuellement. Exposée au soleil, la surface des amas d'algues sèche en formant une croûte blanchâtre. Sous cette croûte règne une forte obscurité interrompant la photosynthèse et créant des conditions de fermentation qui évoluent de l'aérobie vers l'anaérobie.



Figure 1 : Aspect des algues vertes fraîchement échouées, Côtes d'Armor (source : Ouest France)



Figure 2 : Croûte blanche en surface d'un dépôt d'algues en putréfaction (source : Air Breizh)

Les micro-organismes sulfato-réducteurs, très abondants en eau de mer, vont utiliser les sulfates présents dans les algues et le milieu marin comme source d'oxygène, ce qui entraîne la formation de sulfure d'hydrogène (H_2S). Un mécanisme parallèle aboutit à la formation d'ammoniac (NH_3) à partir des nitrates.

Les Ulves sont très avides de lumière, ce qui fait qu'en cas de faible ensoleillement, de turbidité des eaux ou d'auto-ombrage dû à la prolifération algale, leur croissance s'en trouve limitée.

Rappels sur le sulfure d'hydrogène (H_2S)

C'est un gaz très toxique, un peu plus lourd que l'air, ce qui explique le risque aggravé en milieu confiné. En atmosphère libre comme sur un littoral, on considère que le sulfure d'hydrogène se comporte comme l'air et cette propriété n'aggrave donc pas l'exposition.

Son odeur caractéristique d'œuf pourri se détecte dès 0,2 à 0,3 ppm (0,28 à 0,42 mg/m^3) ; elle est nette pour 20 à 30 ppm (28 à 42 mg/m^3), mais vers 100 ppm (140 mg/m^3) l'odorat est anesthésié.

C'est un irritant des voies respiratoires et un neurotoxique par asphyxie.

La voie de pénétration de l'hydrogène sulfuré est la voie pulmonaire. Le gaz passe dans le sang où il existe sous plusieurs formes.

Lipophile, il diffuse rapidement et facilement à l'intérieur des tissus. Le principal mécanisme d'action toxique est l'inhibition directe par liaison au fer de l'enzyme cytochrome oxydase aa3, enzyme clé du fonctionnement de la mitochondrie. Il en résulte un blocage de la chaîne de transport des électrons des mitochondries, une diminution de l'utilisation de l'oxygène donc un métabolisme anaérobie avec production d'acide lactique. Ce sont les tissus à forte demande en oxygène comme le cerveau ou le cœur qui sont surtout sensibles à cette interruption du métabolisme par l'hydrogène sulfuré.

En outre, le sulfure d'hydrogène gazeux provoque en premier lieu une irritation de la muqueuse oculaire, qui est due à la dissolution du gaz H_2S dans le milieu humide que constitue l'épithélium de surface, suivie de très près par une irritation des voies respiratoires.

Après métabolisme, l'élimination est urinaire (90 %) principalement sous forme de sulfate, de thiosulfate et sulfite.

La gravité de l'intoxication dépend plus de la concentration que de la durée d'exposition.

Il existe des formes sur-aiguës avec perte de connaissance immédiate, brutale décrite sous le nom de « coup de plomb des vidangeurs » ou « knock-down » avec arrêt cardiaque. Ces formes sont décrites pour des concentrations de l'ordre de 1 000 ppm (1 400 mg/m^3). Pour mémoire, une telle

concentration a été mesurée *in situ* par l'Ineris sur des tas d'algues vertes en décomposition sur la plage de Saint-Michel-en-Grève en 2009. A partir de 500 ppm (700 mg/m³), pour plusieurs minutes d'exposition, les signes neurologiques sont constants et peuvent comporter notamment un coma ; des troubles cardiovasculaires (hypotension, tachycardie, troubles du rythme cardiaque, ischémie du myocarde) surviennent également.

Dès 200 ppm (280 mg/m³), l'exposition prolongée, de plus de 10 minutes environ, s'accompagne de symptômes neurologiques tels que céphalées, vertiges, nystagmus, désorientation, troubles de la coordination, nausées, vomissements, asthénie intense.

Des concentrations modérées entre 50 et 200 ppm (70 à 280 mg/m³) s'accompagnent d'abord d'une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : photophobie, conjonctivite, rhinite, enrrouement, toux, douleur thoracique. Des expositions prolongées (plusieurs heures) à ces concentrations peuvent s'accompagner d'une lésion cornéenne (kératite) et d'un risque d'altération durable de la vision.

Cependant, en ce qui concerne les kératites (« gas eye » ou « spinners eye »), le lien avec l'exposition au seul gaz hydrogène sulfuré (moins de 100 ppm, soit 140 mg/m³) tend à être abandonné au profit de l'hypothèse d'une co-exposition avec plusieurs gaz irritants (industrie rayon-viscose).

On décrit classiquement, dans 4 à 16 % des cas, un œdème pulmonaire lésionnel de survenue retardée, dès 250 ppm (350 mg/m³).

Pour une concentration de 100 ppm (140 mg/m³) pendant 30 minutes, le travailleur peut sans risque d'effets irréversibles et sans altération de ses capacités de fuite se mettre en sécurité même en l'absence de protection respiratoire.

Pour de faibles niveaux d'exposition (10 ppm, soit 14 mg/m³), les effets neuropsychiques, cardiaques et sur la fonction respiratoire sont non décelables. Plusieurs auteurs ont étudié à cette concentration les effets lors d'exercices physiques (50 % de la VO₂max) : aucune anomalie n'est décelée.³

Pour des expositions chroniques à des niveaux proches des valeurs limites établies pour les travailleurs, l'existence d'effets sur la santé est controversée. Des effets irritatifs des voies respiratoires, des troubles neuropsychiques sont parfois rapportés, mais les études disponibles ne permettent pas de tirer des conclusions définitives.

Du point de vue de la réglementation au travail, il existe des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) pour le sulfure d'hydrogène. Les VLEP sont des objectifs minimaux à ne pas dépasser sachant que l'exposition des travailleurs aux polluants de l'air doit être la plus faible possible. Ces VLEP sont des valeurs de concentration pour lesquelles il n'a pas été prévu d'atteinte organique ou fonctionnelle irréversible ou réversible mais prolongée chez les travailleurs exposés.

Moyenne pondérée sur 8 h		Court terme (15 min)	
ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
5	7	10	14

³INRS, 2009, Sulfure d'hydrogène Fiches toxicologique, FT 32 ; INERIS, 2009 : Sulfure d'hydrogène. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ; Lauwerys R., 2007, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, Masson, 5^e éd., 1276 p.

Recommandations pour les promeneurs

Les côtes du littoral français sont inégalement touchées par le phénomène de marée verte et il est probable que toutes les plages touchées par les algues ne puissent faire l'objet de ramassage. Pour ces plages, des dispositions doivent être prises.

Recommandations

- ▶ La présence de dépôt d'algues sur les plages concernées doit être signalée par des panneaux d'information, avertissant ainsi les promeneurs d'un danger et les dissuadant de pénétrer ces zones dangereuses.
- ▶ En complément, un balisage permanent local des amas d'algues qui ne peuvent être ramassés doit être matérialisé. L'aire balisée inclut un périmètre de sécurité d'au moins 30 mètres (estimation sur la base des données disponibles).
- ▶ Les chantiers doivent être balisés pour tenir le public éloigné (se reporter à la partie sur les spécifications des moyens de protection et de sécurité pour la mise en œuvre du balisage).

Recommandations pour les travailleurs

1. Organisation globale de la filière de traitement des algues vertes

Le plan de lutte contre les algues vertes recommande que : « ... de manière à éviter les risques de fermentation et d'émissions de gaz toxiques, le ramassage des algues vertes doit être intensifié et l'épandage des algues fraîches (non stabilisées) doit être limité et strictement encadré. Des installations sécurisées de traitement devront être créées le plus rapidement possible ». Les étapes successives de la filière de traitement des algues doivent donc être organisées dans leur ensemble. A ce jour, il existe deux voies principales d'élimination des algues vertes : l'épandage et le traitement.

Des concentrations élevées d'hydrogène sulfuré (supérieures à 100, voire 500 ppm) ont été mesurées sur des dépôts d'algues vertes âgés de 5 jours par le CEVA (Centre d'études et de valorisation des algues). La prise en charge des algues devrait donc être réalisée dans un laps de temps plus court.

Recommandations

- ▶ **Les algues doivent être ramassées fraîches**, c'est-à-dire dans les 24 heures, voire dans les 36 heures succédant l'échouage, tant que le délai de 48 heures entre le ramassage et le traitement est respecté. Le ramassage d'algues fraîches est le seul à même de dispenser de contraintes lourdes de protection lors du ramassage.
- ▶ Le ramassage, le transport et la prise en charge des algues dans les centres de traitement doivent être effectués aussi rapidement que possible : il devrait s'écouler moins de 48 heures entre le ramassage et le début du traitement des algues. Les stockages intermédiaires sont à éviter autant que possible.
- ▶ Il est primordial d'assurer la traçabilité tout au long de la filière ramassage-transport-traitement. La date et l'heure du ramassage doivent être précisées et enregistrées pour chaque benne, en cas de stockage intermédiaire.

2. Obligations réglementaires générales

Les employeurs sont soumis à des obligations réglementaires destinées à protéger les travailleurs. Les règles de sécurité définies dans chaque régime professionnel restent applicables. Seules les obligations particulièrement pertinentes pour le cas des travailleurs participant à la filière de traitement des algues vertes sont rappelées dans le présent document. Dans un objectif de prévention, celles-ci sont intégrées dans les recommandations de l'Anses pour qu'elles s'appliquent uniformément aux acteurs de la filière, qu'ils soient une administration, une entreprise agricole, une entreprise du régime général ou un travailleur indépendant.

Recommandations

- ▶ Dans toutes les situations potentiellement exposantes à des algues vertes en décomposition, toutes les mesures doivent être prises pour qu'aucun travailleur ne travaille isolément en un point où il ne pourrait être secouru à bref délai en cas d'accident⁴. Ces mesures concernent les moyens d'alerte (dispositif technique, surveillance à distance notamment par un observateur placé hors de la zone dangereuse, ne pouvant intervenir qu'avec un équipement adapté) et les dispositions pour l'organisation des secours.
- ▶ Pour limiter les expositions à l'hydrogène sulfuré lors du ramassage d'algues vertes en décomposition, la direction du vent doit être indiquée sur les plages par une manche à air⁵.
- ▶ Tous les travailleurs doivent être préalablement informés sur les dangers liés à leurs activités, les risques qui leur sont associés, les mesures de prévention et de protection à mettre en œuvre et la conduite à tenir en cas d'incident ou d'accident.
- ▶ Les équipes de secours susceptibles d'intervenir en cas d'accident sont également formées et un plan d'intervention est établi.
- ▶ Pour toute opération confiée à une entreprise privée, dite extérieure, un « plan de prévention » est établi par écrit entre le donneur d'ordre et l'entreprise⁶.
- ▶ En cas d'interventions de plusieurs entreprises présentes sur un même lieu, le chef de l'entreprise utilisatrice (donneur d'ordre) assure la coordination générale des mesures de prévention des risques liés aux interférences entre les entreprises. Cette coordination peut être déléguée à un travailleur⁷.

3. Ramassage avec un engin

Le ramassage des algues avec les engins présente les avantages de pouvoir ramasser de grandes quantités à la fois, et de permettre d'isoler les travailleurs par rapport aux émissions de gaz toxiques dégagés par les algues en décomposition. Différents types d'engin sont utilisés pour le ramassage et la manutention des algues.

Recommandations

- ▶ Le ramassage et la manutention des algues doivent s'effectuer de préférence aux moyens d'engins à cabine fermée, climatisée et pourvue d'un système de filtration efficace pour le piégeage de l'H₂S. Ce dispositif est dûment entretenu et contrôlé conformément aux prescriptions du fournisseur.
- ▶ Quels que soient les types d'engins utilisés, les conducteurs doivent disposer un détecteur individuel de H₂S près de leurs voies respiratoires. Les conducteurs ne portent pas d'appareil de protection respiratoire en permanence. Lorsque le détecteur d'H₂S dépasse le niveau d'alarme de 10 ppm (soit 14 mg/m³), l'opérateur s'équipe d'un appareil de protection respiratoire de type masque complet à cartouche filtrante, disponible au poste de conduite. Il doit ensuite s'éloigner de la zone polluée avec son véhicule. L'opérateur ne peut reprendre son activité qu'après une aération de la cabine, le cas échéant, ou dans une zone jugée exempte de dépôts d'algues en putréfaction, et que si le détecteur indique que le niveau est descendu en dessous du niveau d'alarme. Toutefois, dans le cas de cabine fermée, climatisée et à air filtré, il est possible qu'une alerte du détecteur signifie une saturation des filtres ce qui demande donc leur remplacement dans les conditions prévues par le fournisseur.

⁴ Art. R. 4512-13 du Code du travail

⁵ INRS, 2005, Risques d'intoxication présentés par l'hydrogène sulfuré, Recommandation R 420

⁶ Art. R. 4511-1 à R. 4514-10 du Code du travail

⁷ Art. R. 4511-9 du Code du travail

4. Ramassage sur les plages à pied

Dans les vasières ou les zones d'enrochement, inaccessibles aux équipements mécaniques, le ramassage des algues n'est possible que manuellement.

Recommandations

- ▶ Le port d'un détecteur de gaz tout au long des opérations de ramassage à pied est obligatoire⁸. Il est mis en marche à une distance d'au moins 30 mètres de la zone dangereuse.
- ▶ Dans le cas du ramassage d'algues vertes fraîches, l'opérateur peut ne pas porter d'appareil de protection respiratoire en permanence. Si le détecteur d'H₂S dépasse le niveau d'alarme de 10 ppm (soit 14 mg/m³), l'opérateur s'équipe d'un appareil de protection respiratoire de type masque complet à cartouche filtrante, disponible à la ceinture, et s'éloigne de la zone polluée. L'opérateur ne peut reprendre son activité que s'il est équipé dans les conditions prévues pour le ramassage d'algues en décomposition, décrites ci-après.
- ▶ Dans le cas du ramassage d'algues présentant une croûte blanchâtre, les travailleurs à pied sont susceptibles d'être fortement exposés au H₂S, notamment au moment de la rupture des croûtes avec leurs outils. Ainsi, avant de ramasser de tels tas d'algues, il est obligatoire de porter un appareil respiratoire isolant autonome. Lorsque cela est possible, ces situations doivent être évitées.

5. Stockage

Les algues, une fois ramassées, sont généralement déposées dans des bennes qui sont acheminées par camion, dans un délai variable, vers les centres de traitement. Les bennes peuvent être stockées provisoirement en haut de plage, sur des durées plus ou moins longues. Les étapes de stockage d'algues accroissent les risques liés aux algues vertes en décomposition.

Recommandations

- ▶ Le stockage est à éviter.
- ▶ Si toutefois le stockage est inévitable, il doit être réalisé dans une benne ouverte et non fermée afin d'empêcher l'accumulation de gaz qui entrainerait une émission brutale d'H₂S au moment de l'ouverture.
- ▶ La traçabilité du stockage est impérative. La date et l'heure du ramassage doivent être enregistrées pour chacune des bennes, et l'information disponible jusqu'à l'arrivée et la prise en charge des bennes sur les plateformes de traitement (un dispositif électronique, de type puce ou code-barres, pourrait être envisagé sur les bennes).

6. Transport – dépotage

Les opérations critiques lors du transport sont le chargement et surtout le dépotage. Les précautions suivantes doivent être prises.

Recommandations

- ▶ Pour les opérations de chargement et de déchargement, les mesures de sécurité sont consignées par écrit dans un document de type « protocole de sécurité »⁹

⁸ Art. R 4321-4 du Code du travail

⁹ Sont portés dans ce document, les éléments figurant dans l'arrêté du 26 avril 1996 (arts. R.4515-1 à R. 4515-11 du Code du travail) applicables aux opérations de chargement et de déchargement effectuées par une entreprise extérieure.

- ▶ Par ailleurs, les opérateurs chargés du chargement et du déchargement des algues doivent maîtriser les principes de la signalisation gestuelle applicables aux manœuvres avec les engins¹⁰.
- ▶ Lors du dépotage, le personnel opérant à moins de 30 mètres de la benne et du tas d'algues déchargé doit porter un détecteur d'H₂S à réponse rapide. Un masque complet à cartouche filtrante est également mis à leur disposition.
- ▶ Les algues une fois déchargées doivent être prises en charge aussi rapidement que possible et intimement mélangées au structurant afin de réduire le potentiel de formation d'H₂S.

7. Epannage

La procédure en cours de formalisation dans la région de Lannion consiste à épandre les algues sur les champs dans un délai de 24 heures après le ramassage, et à les enfouir dans un délai de 48 heures. Ces délais devraient permettre de limiter les impacts olfactifs provenant de la décomposition des algues.

Recommandations

- ▶ Il est recommandé d'éviter les stockages d'algues « en bout de champ ».

8. Traitement

Il faut distinguer plusieurs procédés, qui peuvent être réalisés successivement :

- la stabilisation qui vise à conserver les algues en vue du traitement ultérieur, afin de lisser les quantités traitées dans le temps par les plateformes ;
- le séchage qui vise à diminuer la quantité d'eau présente dans les algues, permettant ainsi de diminuer le volume (donc le poids) d'algues transportées et manipulées, et à limiter les phénomènes de biodégradation qui nécessitent un milieu humide ;
- le traitement par compostage, qui dégrade en présence d'air, les matières organiques de déchets fermentescibles, éliminant les agents pathogènes, diminuant la masse par évaporation et l'émission de CO₂, et transformant les matières organiques en humus. Ce produit peut alors être utilisé en amendement organique des sols.

Recommandations

- ▶ Il est de la responsabilité de l'exploitant d'un centre de traitement de se conformer à la réglementation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement.

Spécifications des moyens de protection et de sécurité contre les expositions au H₂S

Ils visent en priorité à protéger les personnes contre le risque toxique aigu du sulfure d'hydrogène.

1. Signalisation des zones à risque

La signalisation des zones dangereuses est un principe fondamental pour la protection des personnes potentiellement exposées à un danger.

¹⁰ Directive 92/58/CEE du Conseil, du 24 juin 1992, concernant les prescriptions minimales pour la signalisation de sécurité et/ou de santé au travail

Recommandations

- ▶ Lorsque des opérations de ramassage sont en cours, des panneaux doivent être implantés aux abords des zones dangereuses afin d'en interdire l'accès. Pour cela, ils doivent être de forme ronde, ceinturé d'une bande rouge et comporter un pictogramme noir sur fond blanc simple à comprendre¹¹. Par exemple :



ou



- ▶ Lorsque que l'étendue des zones dangereuses le permet, un balisage doit être mis en place. Les types de balisage autorisés sont les suivants⁹ :



ou



- ▶ Seuls les opérateurs chargés du ramassage et du transport des algues sont habilités à pénétrer dans les aires ainsi délimitées. L'accès à la zone dangereuse est conditionné par le port d'un détecteur de gaz et des équipements de protection individuelle.



Port du masque



Port de gant



Port de vêtements de protection

2. Détecteurs de gaz

Un détecteur de gaz est un appareil qui fournit en temps réel une indication de la concentration d'un gaz en un point donné de l'atmosphère d'un local ou d'une zone. Il existe des appareils multifonctions qui peuvent comporter à la fois des fonctions de détecteur de gaz toxiques, d'explosimètre et de détecteur de niveau d'oxygène.

Les principaux paramètres à prendre en compte dans le choix des appareils et les recommandations de l'Anses sont présentés dans le tableau suivant. De manière générale, il convient de se reporter aux recommandations de mise en marche, d'étalonnage et d'entretien des fabricants.

¹¹ Arrêté du 4 novembre 1993 relatif à la signalisation de sécurité et de santé au travail, JO du 17 décembre 1993

Paramètre	Recommandations
Concentration ou signal d'alerte : Certains appareils peuvent ne fournir qu'un signal de dépassement de seuil pour la concentration de ce gaz dans l'air.	▶ Les appareils doivent fournir une indication chiffrée en plus d'un signal, les autres sont à proscrire.
Gaz mesurés : Les appareils peuvent être monogaz ou multigaz.	▶ Le risque aigu principal concerne le H ₂ S. L'utilisation systématique d'un détecteur monogaz d'H ₂ S, en l'état actuel des connaissances sur les niveaux d'exposition aux autres gaz, devrait suffire pour assurer la sécurité des personnels dans de bonnes conditions.
Gamme de concentrations	▶ La gamme de concentrations pour le H ₂ S doit se situer entre 0 et 100 ppm.
Spectre des substances présentes : Les mesures de H ₂ S pourraient subir des interférences par la présence d'ammoniac et de diméthylsulfure qui sont également émis par les algues vertes en putréfaction.	▶ Il faut vérifier les interférences indiquées par les fabricants des appareils pour apprécier la surestimation ou la sous-estimation qu'elles entraînent.
Temps de réponse : La durée de déclenchement des alarmes correspond à l'intervalle entre le moment où le détecteur est soumis à une variation de concentration et le moment où les alarmes sont effectives. Les temps de réponse des capteurs sont très variables d'un appareil à l'autre, de 20 secondes à plus d'une minute ¹² .	▶ Le scénario d'exposition le plus préoccupant est le pic de dégagement de H ₂ S au moment où le tas d'algues est remué. Il est donc nécessaire d'avoir des temps de réaction courts, de l'ordre de 20 secondes.
Praticité d'utilisation : Les détecteurs peuvent être portables ou à poste fixe. Généralement, l'encombrement et le poids de l'appareil augmentent avec le nombre de substances que mesure l'appareil.	▶ Les détecteurs monogaz sont petits et légers et peuvent être portés sur le col ou la poche de poitrine, les détecteurs multigaz, plus lourds, seront portés à la ceinture.
Entretien : L'entretien consiste à vérifier que l'appareil est fonctionnel et, si ce n'est pas le cas, à le remettre en état.	▶ Se conformer aux prescriptions du fabricant. En tenant compte de l'étude de l'INERIS, une vérification des détecteurs est nécessaire à réception. Par la suite, pour une utilisation normale (8 heures par jour), une vérification périodique, au moins mensuelle, est recommandée. De plus, le bon fonctionnement d'un détecteur doit être vérifié ponctuellement s'il s'est déclenché plusieurs fois, après une utilisation sur des périodes longues (moins d'un mois), ou s'il a été exposé à l'H ₂ S pendant des durées longues (plusieurs heures par jour sur plusieurs jours).

¹² Rapport Ineris INERIS-DRC-10-113094-05297A

Paramètre	Recommandations
<p>Mémoire :</p> <p>La mémoire des appareils permet de stocker les données sur une période de fonctionnement pouvant dépasser la journée, d'effectuer des moyennes et des comparaisons de ces moyennes avec les valeurs limites d'exposition professionnelle.</p> <p>Les appareils à mémoire sont utiles pour évaluer les expositions réelles des travailleurs sur la durée des postes de travail.</p>	<p>▶ Il est recommandé d'utiliser des détecteurs individuels à mémoire permettant le suivi des expositions professionnelles au sulfure d'hydrogène.</p>

Recommandations

- ▶ En application des principes généraux de prévention, lorsque le risque d'exposition à l'H₂S n'a pu être évité (1^{er} principe), le risque doit être évalué (2^{ème} principe). Concernant les expositions au H₂S, il est recommandé d'évaluer le risque en mettant un détecteur approprié à la disposition des travailleurs (selon les caractéristiques énoncées ci-dessus).
- ▶ Les travailleurs doivent être formés à l'utilisation des détecteurs de gaz.
- ▶ Chaque entreprise doit avoir accès à une installation permettant de vérifier le bon fonctionnement des détecteurs, et en particulier la vérification de réponse à l'H₂S (présence d'une bouteille de mélange d'H₂S dans les ateliers de maintenance, avec une personne formée à l'utilisation de ce dispositif, ou accès à un organisme qualifié proche du terrain ; le retour des appareils au fabricant ou au revendeur pour vérification peut être une solution alternative).

3. Appareils de protection respiratoire

Les équipements de protection individuels (EPI) sont définis par l'article R. 4311-08 du code du travail. Ce sont des « dispositifs ou moyens portés par une personne en vue de la protéger contre les risques susceptibles de menacer sa santé et sa sécurité ». La mise en œuvre, le choix et l'utilisation des EPI doivent être faits en suivant une démarche de prévention (de la responsabilité du chef d'établissement). Ces EPI doivent être appropriés aux risques à prévenir et aux conditions de travail. Le code du travail consacre plusieurs sous sections à la prévention du risque chimique et des arrêtés, des circulaires et des recommandations en précisent les moyens.



Source : INRS

- Masque complet à cartouche filtrante

Dans le cas des expositions à l'hydrogène sulfuré au cours du ramassage, du transport et du traitement des algues vertes, la protection respiratoire appropriée est un masque complet muni d'une cartouche filtrante¹³.

Recommandations

- ▶ Le type de filtre adapté aux situations rencontrées avec les algues vertes est A2B2E2K2 P3.

¹³ INRS, 2003, Les appareils de protection respiratoire, choix et utilisation, ED 780

- ▶ Le masque complet est préconisé. Les cagoules en surpression (dotées d'une ventilation filtrée avec moteur) sont également efficaces, avec le même type de cartouches filtrantes.
- ▶ Les filtres doivent être conformes aux normes NF EN 143 (filtres à particules) et NF EN 14387 (filtres anti-gaz et filtres combinés).
- ▶ Les conditions de stockage et les dates de péremption des stocks de filtres sont vérifiées au moins annuellement¹⁴.
- ▶ Les personnels doivent recevoir une information sur les conditions d'utilisation de ces appareils et être formés à leur utilisation (selon le type d'appareil de protection respiratoire : conditions d'utilisation, mise en place, contrôle du débit de fuite et influence du port de la barbe, etc.)¹⁵.
- ▶ Entre deux utilisations, l'appareil et le filtre sont conservés dans une enveloppe étanche à l'air.



Source : INRS

○ Appareils respiratoires isolants autonomes

Les opérations de ramassage manuel d'algues vertes en décomposition nécessitent le port d'un appareil respiratoire isolant autonome. Ils sont constitués d'un masque complet et d'un dispositif d'apport d'air ou d'oxygène indépendant de l'atmosphère ambiant. Ces équipements ne nécessitent pas de cartouche filtrante. L'air respirable fourni doit être conforme à la norme NF EN 12021, et être aussi pur que possible. Des filtres peuvent être nécessaires pour maintenir la teneur en brouillard d'huile dans l'air apporté inférieure à 0,5 mg/m³. Le débit d'alimentation en air comprimé ne doit pas être inférieur à 120 L/min. Dans le cas d'un travail physique soutenu, ce débit peut être supérieur à 200 L/min. La pression de l'air comprimé doit rester inférieure à 10 bars.

L'appareil respiratoire isolant autonome peut être à circuit ouvert, lorsque l'air expiré est rejeté dans l'atmosphère, ou à circuit fermé, si l'air expiré est recyclé et réutilisé par l'appareil¹⁶.

Ces équipements sont efficaces dans des ambiances polluées par des substances à des concentrations supérieures à 2 000 fois les valeurs limites, soit 28 000 mg/m³ d'H₂S.

Recommandations

- ▶ Les conditions de travail avec ces équipements étant particulièrement pénibles, le recours à ces équipements doit être évité.
- ▶ Du fait d'un apport d'oxygène autonome, la formation et l'entraînement à l'utilisation ainsi que la vérification de cet équipement est extrêmement importante pour ne pas générer de nouveaux risques.
- ▶ Le cas échéant, l'employeur détermine la durée du poste de travail et les conditions dans lesquelles ces équipements sont mis à disposition et utilisés, en tenant compte des efforts physiques exigés par les tâches à effectuer et de la pénibilité du port de l'équipement.
- ▶ Ces appareils sont soumis à une obligation de vérification du maintien en bon état de conformité avant chaque utilisation et une vérification au moins annuelle¹².
- ▶ Ces équipements sont entretenus conformément aux recommandations du constructeur.

¹⁴ Arrêté du 19 mars 1993 fixant la liste des équipements de protection individuelle qui doivent faire l'objet des vérifications générales périodiques prévues à l'article R. 233-42-2 du code du travail, JO du 28 mars 1993

¹⁵ Articles R 4323-104 à R 4323-106 du Code du travail

¹⁶ INRS, 2002, Les appareils de protection respiratoire, choix et utilisation, ED 780

- ▶ Dans les cas où la mise œuvre de cet équipement s'avère nécessaire, le médecin du travail ou de prévention et tient compte de l'aptitude médicale de chaque travailleur au port de cet équipement.

4. Equipement de protection oculaire

L'irritation oculaire suite à une exposition au gaz H₂S est rapportée dès 50 ppm (70 mg/m³). Le port de protection oculaire permet de se protéger de cet effet. Le masque complet à cartouche filtrante et l'appareil respiratoire isolant autonome protégeant également les yeux, le port spécifique d'un équipement de protection oculaire ne concerne que les phases de travail sans port d'appareil de protection respiratoire.

Le choix des lunettes doit prendre en compte le port de lunettes correctrices par l'opérateur (selon la norme EN 166).

Recommandations

- ▶ Lors des phases de travail où le port d'un appareil de protection respiratoire n'est pas nécessaire, les opérateurs doivent s'équiper de protection oculaire.
- ▶ Seules des lunettes de sécurité étanches constituent une barrière entre l'H₂S gazeux et les muqueuses oculaires.

Protection contre les expositions par contact avec le jus de fermentation

Des indications sont données ici quant au choix d'équipements de protection évitant le contact des mains et des yeux avec un mélange d'eau de mer, de particules et de composés qui pourraient résulter de la dégradation des algues vertes.

1. Equipements de protection du contact cutané

Il ne semble pas exister d'étude du mélange entre l'eau de mer, ses particules et les composés qui pourraient résulter de la dégradation des algues. Il est possible que des substances présentes dans les jus de fermentation puissent présenter des risques d'irritation en cas de contact cutané. Lors de la manipulation des algues, ce phénomène peut être accentué par le caractère abrasif des particules en suspension et l'utilisation d'outils notamment, susceptibles de léser la peau.

Ces opérations nécessitent donc une protection contre les risques chimiques et mécaniques.

- La tenue de travail

Des tenues adaptées pour le risque chimique et des bottes doivent être utilisés par les opérateurs à pied pour éviter les contacts avec la peau. Il doit également être tenu compte de l'inconfort apporté par le port d'une combinaison étanche qui en cas d'effort physique provoque irrémédiablement une augmentation de température corporelle et une perte d'eau.

- Le port de gants

En l'état actuel des connaissances, les gants doivent être de catégorie II « risques intermédiaires » tant pour le risque mécanique que pour le risque chimique.

Recommandations

- ▶ Le port de gants est obligatoire dans toutes situations où l'opérateur peut être en contact avec des algues en décomposition.

- ▶ Les gants doivent être étanches à l'eau et garantir une protection contre les produits chimiques (selon la norme EN 374).
- ▶ Ils doivent assurer une résistance mécanique en offrant, en particulier, une résistance à la coupure et à la déchirure (selon la norme EN 388).



- ▶ Les gants adaptés à ces expositions sont en nitrile ou en PVC.

2. Equipement de protection oculaire

Lors de la manipulation d'algues fraîches, la protection des yeux et du visage reste nécessaire contre les projections de jus de fermentation.

Recommandations

- ▶ Lors des phases de travail où le risque lié à l'H₂S est écarté, les opérateurs doivent s'équiper d'un écran facial.

Fait en cinq exemplaires,

par délégation,

Le Directeur général

La Directrice Générale Adjointe
Marc MORTUREUX

Valérie BADUEL

Annexe 5 : Fiches toxicologiques

Ces fiches résument les informations importantes des substances chimiques émises par les algues vertes sur le littoral et/ou au cours de leur traitement dans le cadre d'une exposition par voie aérienne. Elles ne sont pas exhaustives dans leur contenu ; des données plus complètes sont accessibles *via* les bibliographies proposées pour chaque fiche. Les informations ont été recherchées dans les bases de l'Ineris, de l'Anses, de l'Inchem, de Toxnet, de ChemIDPlus, de l'IBR, du Cedre et du CNITV.

Les informations sont organisées de la manière suivante :

- physicochimie ;
- cycle environnemental ;
- toxicité.

Un recensement de différentes valeurs de référence a également été réalisé. Les valeurs d'intérêt répertoriées sont :

- les valeurs toxicologiques de référence (VTR) issues des bases de données nationales ou internationales (US EPA, ATSDR, Santé-Canada, RIVM, OEHHA, OMS) ou établies par l'Anses. Les VTR sont des indices toxicologiques permettant d'établir un lien entre l'exposition à une substance toxique et l'absence (ou le risque) d'occurrence d'un effet sanitaire considéré comme néfaste pour la population générale. Elles sont spécifiques d'une voie et d'une durée d'exposition. La recherche s'est focalisée sur les VTR élaborées par voie respiratoire, pour trois durées d'exposition jugées pertinentes au regard du contexte de la saisine :
 - exposition aiguë,
 - exposition subchronique (ou intermédiaire),
 - exposition chronique ;
- les valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) existant au niveau français et/ou européen (émises par le SCOEL), réglementaires ou non. Les VLEP correspondent à des niveaux de concentration de substances dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser, sur une période de référence déterminée, et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est négligeable. Ces niveaux de concentration sont déterminés en considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population homogène qui ne comprend ni d'enfants ni de personnes âgées ;
- les seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle. Ces valeurs sont établies pour des situations d'exposition caractéristiques du risque accidentel : exposition unique et forte, durée d'exposition allant en général de 1-10 minutes à quelques heures, voie respiratoire, population générale et/ou professionnelle. Ont été considérées les valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF) disponibles sur les sites Internet de l'Ineris et du ministère chargé de l'écologie et les « *acute exposure guideline levels* » (AEGL) disponibles sur le site Internet de l'US EPA :
 - les VSTAF sont établies au niveau national pour la prévention et la gestion des risques en situation accidentelle. Elles sont plus particulièrement utilisées dans le cadre des études de dangers associées aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Elles sont élaborées par un groupe d'experts toxicologues nommés par le ministère chargé de l'écologie. Leur méthode d'élaboration est transparente et l'accès aux données sources est possible. Il en existe 5 types :
 - le « seuil des effets létaux significatifs » (SELS) qui correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle on pourrait observer 5 % de mortalité au sein de la population exposée ;

- le « seuil des premiers effets létaux » (SPEL) qui correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle on pourrait observer 1 % de mortalité au sein de la population exposée ;
- le « seuil des effets irréversibles » (SEI) qui correspond à la concentration, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle des effets irréversibles peuvent apparaître au sein de la population exposée ;
- le « seuil des effets réversibles » (SER) qui correspond à la concentration, pour une durée d'exposition donnée, au dessus de laquelle la population exposée peut présenter des effets réversibles ;
- le « seuil de perception » (SP) qui correspond à la concentration entraînant la détection sensorielle de la substance chimique par la population exposée ;
- les AEGL sont établies par un comité d'experts coordonné par l'US EPA pour des durées d'exposition allant de 10 minutes à 480 minutes (8 heures). Elles sont définies pour des situations d'urgence. Leur méthode d'élaboration est transparente et l'accès aux données sources est possible. Il en existe 3 types :
 - l'AEGL-1 qui est la concentration d'une substance chimique dans l'air au-dessus de laquelle la population générale, individus sensibles inclus, pourrait présenter des signes d'inconfort notable, d'irritation ou tout autre signe non-sensoriel et asymptotique. Ces effets sont transitoires, non-invalidants et réversibles après cessation de l'exposition ;
 - l'AEGL-2 qui est la concentration d'une substance chimique dans l'air au-dessus de laquelle des effets irréversibles, des effets nocifs sévères ou des effets adverses à long terme pourraient être observés au sein de la population générale, individus sensibles inclus ;
 - l'AEGL-3 qui est la concentration d'une substance chimique dans l'air au-dessus de laquelle des effets potentiellement mortels ou des décès pourraient survenir au sein de la population générale, individus sensibles inclus.

Il existe d'autres types de valeurs de prévention et/ou de gestion de situations accidentelles (ERPG, TEEL,...). Cependant leur méthode d'élaboration n'étant pas transparente, elles ne sont pas considérées ici.

Les valeurs de référence décrites ci-dessus sont répertoriées dans l'optique d'évaluation de risque sanitaire (VTR) et/ou de mise en perspective (VLEP, seuils de toxicité aiguë en situation accidentelle), tel que cela est présenté à la partie 5.

Lorsque d'autres informations utiles permettant de caractériser la toxicité des substances sont disponibles (en cas d'absence de valeur par voie aérienne par exemple ou pour attirer l'attention sur des particularités toxicologiques), elles sont regroupées dans le paragraphe « Autres informations utiles ».

Sulfure d'hydrogène (H₂S)

CAS : 7783-06-4

Synonymes : acide sulfhydrique, hydrogène sulfuré (hydrogen sulfide, hydrosulfuric acid, sulfureted hydrogen).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	34,08 g/mol
Etat physique à 20 °C :	gaz
Couleur :	incolore
Odeur :	œuf pourri
Densité Liquide par rapport à l'eau :	0,95 (à - 60 °C)
Gaz par rapport à l'air :	1,19
Solubilité dans l'eau douce :	soluble (3 980 à 4 100 mg/L)
dans l'eau de mer :	
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	17 800 hPa à 20 °C
Température ébullition :	- 60,33 à - 60,31 °C
fusion :	- 85,53 °C
pKa dans l'eau :	pKa1 = 7,04 ; pKa2 = 11,96
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	1,39 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est naturellement présent dans le pétrole brut, le gaz naturel et le charbon ; certains minéraux en contiennent. Leurs traitements peuvent être une source d'émission.

Il est aussi présent dans certaines sources chaudes soufrées.

Les émissions des éruptions volcaniques en sont riches.

Il joue aussi un rôle essentiel dans le cycle du soufre, par l'activité de bactéries sulfato-réductrices : fermentation anaérobie de matières organiques notamment dans les eaux stagnantes, sédiments marins, égouts.

Des activités humaines industrielles, comme les usines de pâtes à papier, le procédé viscosé sont d'autres sources d'émission.

2.1. Origine dans l'environnement

Sa durée de vie dans l'atmosphère dépend de plusieurs paramètres : la température ambiante mais aussi l'humidité, le rayonnement solaire, la concentration en ozone (O₃) et radicaux OH.

Le temps de persistance dans l'atmosphère varie de 1 à plus de 40 jours essentiellement selon la saison et les conditions atmosphériques.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : aux températures ambiantes, l'H₂S est sous forme de gaz. Présent dans les sols et les eaux, il peut se retrouver dans l'air.

Photolyse : ne subit pas de photolyse, ni de transformation photochimique.

Dégradation : dans l'air l' H_2S est oxydé, transformé en dioxyde de soufre puis en sulfates (pouvant être éliminé par absorption par les plantes, le sol ou encore les précipitations).

3. Toxicité

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

La voie de pénétration du sulfure d'hydrogène est la voie pulmonaire. Le gaz passe dans le sang où il existe sous plusieurs formes.

Lipophile, il diffuse rapidement et facilement à l'intérieur des tissus. Le principal mécanisme d'action toxique est l'inhibition directe par liaison au fer de l'enzyme cytochrome oxydase aa3, enzyme clé du fonctionnement de la mitochondrie. Il en résulte un blocage de la chaîne de transport des électrons des mitochondries, une diminution de l'utilisation de l'oxygène donc un métabolisme anaérobie avec production d'acide lactique. Ce sont les tissus à forte demande en oxygène comme le cerveau ou le cœur qui sont surtout sensibles à cette interruption du métabolisme par le sulfure d'hydrogène.

En outre, le sulfure d'hydrogène gazeux provoque en premier lieu une irritation de la muqueuse oculaire, qui est due à la dissolution du gaz H_2S dans le milieu humide que constitue l'épithélium de surface, suivie de très près par une irritation des voies respiratoires.

Après métabolisme, l'élimination est urinaire (90 %) principalement sous forme de sulfate, de thiosulfate et sulfite.

La toxicité aiguë de l' H_2S dépend avant tout de sa concentration dans l'atmosphère considérée pour des expositions très courtes.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Des concentrations modérées entre 70 à 280 mg/m^3 s'accompagnent d'abord d'une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : photophobie, conjonctivite, rhinite, enrrouement, toux, douleur thoracique. Des expositions prolongées (plusieurs heures) à ces concentrations peuvent s'accompagner d'une lésion cornéenne (kératite) et d'un risque d'altération durable de la vision. Cependant, en ce qui concerne les kératites (« *gas eye* » ou « *spinners eye* »), le lien avec l'exposition au seul gaz sulfure d'hydrogène (moins de 140 mg/m^3) tend à être abandonné au profit de l'hypothèse d'une co-exposition avec plusieurs gaz irritants (industrie rayon-viscose).
- On décrit classiquement, dans 4 à 16 % des cas, un œdème pulmonaire lésionnel de survenue retardée, dès 350 mg/m^3 .
- Dès 280 mg/m^3 , l'exposition de plus de 10 minutes environ, s'accompagne de symptômes neurologiques tels que céphalées, vertiges, nystagmus, désorientation, troubles de la coordination, nausées, vomissements, asthénie intense. A partir de 700 mg/m^3 , pour plusieurs minutes d'exposition, les signes neurologiques sont constants et peuvent comporter notamment un coma ; des troubles cardiovasculaires (hypotension, tachycardie, troubles du rythme cardiaque, ischémie du myocarde) surviennent également.
- L'inhibition de la respiration tissulaire entraîne une atteinte des organes les plus rapidement sensibles au manque d'oxygène (système nerveux, cœur). Il existe des formes sur-aiguës avec perte de connaissance immédiate, brutale décrite sous le nom de « coup de plomb des vidangeurs » ou « *knock-down* » avec arrêt cardiaque. Ces formes sont décrites pour des concentrations de l'ordre de 1 400 mg/m^3 . Il peut en résulter des séquelles.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Pas de données disponibles.

3.1.3. Exposition chronique

- Pour des expositions chroniques à des niveaux proches des valeurs limites établies pour les travailleurs, l'existence d'effets sur la santé est controversée. Des effets irritatifs des voies respiratoires, des troubles neuropsychiques sont parfois rapportés, mais les études disponibles ne permettent pas de tirer des conclusions définitives.
- Génotoxicité : peu de données (absence de conclusion).
- Reprotoxicité : peu de données (absence de conclusion).
- Cancérogénicité : absence de données.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

■ VTR pour des effets aigus

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
42 µg/m ³	Perception olfactive chez des volontaires	1 h	OEHHA (2008)
98 µg/m ³	Obstruction bronchique chez des volontaires asthmatiques	1-14 j	ATSDR (2006)
150 µg/m ³	Irritation oculaire	24 h	OMS (2000)
7 µg/m ³	Perception olfactive	30 min	OMS (2000)

■ VTR pour des effets subchroniques à seuil

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
28 µg/m ³	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales chez le rat	14–365 j	ATSDR (2006)

■ VTR pour des effets chroniques à seuil

Valeur	Effet	Organisme
2 µg/m ³	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales chez le rat	US EPA (2003)
10 µg/m ³	Inflammation de la muqueuse nasale chez la souris	OEHHA (2000)

- VTR pour des effets chroniques sans seuil

Sans objet : les effets sont à seuil et il n'y a pas de données probantes sur la cancérogénicité donc la construction d'une VTR sans seuil est inutile.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

- Valeur limite court terme 15 min

Valeur	Pays
14 mg/m ³	Union européenne
14 mg/m ³	France

- Valeur limite 8 h

Valeur	Pays
7 mg/m ³	Union européenne
7 mg/m ³	France

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Pas de temps (min)	1	10	20	30	60
SELS (mg/m ³)	2 408	1077	847	736	580
SPEL (mg/m ³)	2 129	963	759	661	521
SEI (mg/m ³)	448	210	161	140	112

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	1,05	0,84	0,71	0,50	0,46
AEGL-2 (mg/m ³)	59	45	39	28	24
AEGL-3 (mg/m ³)	106	85	71	52	44

3.3. Autres informations utiles

Son odeur caractéristique d'œuf pourri se détecte dès 0,28 à 0,42 mg/m³ ; elle est nette pour 28 à 42 mg/m³, mais vers 140 mg/m³ l'odorat est anesthésié.

3.4. Conclusions

Le sulfure d'hydrogène est un toxique aigu majeur agissant par voie aérienne dans nos conditions. Les effets sont irritants et asphyxiants avec un risque mortel. La capacité à faire perdre connaissance brutalement augmente le risque mortel en faisant tomber la personne à proximité de la source et l'exposant à l'ensemble des toxiques émis sans pouvoir fuir. Noter la possibilité de séquelles nerveuses.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement au sein de la famille des soufrés et les possibilités d'interaction avec le NH₃ en terme d'asphyxiant/neurotoxicité.

4. Références

- Hydrogène sulfuré ; Ineris Fiche de données toxicologiques et environnementales des produits chimiques ; mise à jour 26/05/2009
- Hydrogène sulfuré Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité ; Service du répertoire toxicologique, mise à jour 26/11/2004 ; <http://www.csst.qc.ca>
- Hydrogen sulfide, Hazardous Substances Data Bank (HSDB), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>
- Sulfure d'hydrogène, fiche toxicologique, FT32, ed 2009, INRS, consultable Internet : <http://www.inrs.fr>
- Hydrogen sulfide, Juillet 2006 Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US Department of Health and Human Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>
- Mickael N Bates, N Garrett, B Graham, D Read, Cancer incidence, morbidity and geothermal air pollution in Roturua, New Zealand, *International journal of Epidemiology*, 1998; 27, 10-14
- Tee L Guidotti, Hydrogene sulfide : advances in understanding human toxicity, *International Journal of Toxicology*, 29(6); 569-581
- P Jäppinen, V Vilkkä, O Marttila, T Haahtela, Exposure to hydrogen sulphide and respiratory function; *British Journal of Industrial Medicine*, 1990; 47; 824-828
- Hydrogène sulfuré Ineris Emissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère, Seuils de toxicité aiguë ; Ineris DRC-08-94398-10646A
- Ineris : demande du MEEDDAT rapport d'étude 17/03/2009 Point sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR)-mars 2009, VTR disponibles pour les substances ayant l'objet d'une fiche de données toxicologiques environnementales de l'Ineris. Choix et construction de VTR par l'Ineris.
- Lewis R.: Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, 2004, 11ème Edition. Wiley ed, New York.

Diméthylsulfure (DMS)

CAS : 75-18-3

Synonymes : sulfure de diméthyl, thiobismethane, 2-thiopropane, 2-thioapropane, sulfure de méthyle (dimethylsulfide).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	62,13 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	incolore
Odeur :	fortement putride
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 0,84
	Gaz par rapport à l'air : 2,1
Solubilité	dans l'eau douce : 2 g/L
	dans l'eau de mer : < 2 g/L
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	530 hPa à 25 °C
Température	ébullition : 37,3
	fusion : - 98 °C
pKa dans l'eau :	pas de données disponibles
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	2,58 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C
	2,54 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Le DMS joue un rôle majeur dans le cycle global du soufre. Il est fortement impliqué dans la chimie de l'atmosphère, la régulation climatique, le transport du soufre du milieu marin à l'atmosphère et au milieu terrestre.

Les principales sources de DMS sont :

- l'environnement marin contribue pour 80 % à la production de DMS estimée de 21 mégatonnes/an à 40 mégatonnes/an ;
- l'environnement terrestre par les sols ou la décomposition de végétaux (crucifères) ;
- la production par les plantes terrestres estimée à 3,2 mégatonnes/an ;
- les activités humaines (industries papetières et agro-alimentaires), l'agriculture.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : la demi-vie du DMS est de 2,7 heures dans un modèle eau-air.

Photolyse : la demi-vie est de 13 jours en présence d'O₃, 3,5 jours en présence de radicaux OH.

Dégradation : la dégradation du DMS a pour origine le métabolisme microbien qui peut utiliser le DMS comme source de carbone et d'énergie dans des conditions aérobies et anaérobies. La Figure 6 du chapitre 2.3 résume les différentes voies de dégradation microbiennes du DMS. L'un des principaux produits de dégradation est le DMSO.

3. Toxicité

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritation : toutes voies
- Migraines : voie respiratoire
- Convulsion : voie respiratoire

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Dermatites

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : pas de données
- Génotoxicité : pas de données
- Reprotoxicité : pas de données.
- Cancérogénicité : pas de données

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Limite de détection olfactive : 6 µg/m³ (2,5 ppb)

3.4. Conclusions

Le produit est sous forme gazeuse et en solution dans nos conditions.

Les effets aigus sont modérés et de type irritants locaux. Les effets chroniques sont essentiellement ceux d'une irritation chronique en commun avec les autres substances émises lors

de la décomposition. Pour autant, tous les effets précédemment décrits ont été rapportés lors d'expérimentations chez l'animal, conduites par voie orale.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement au sein de la famille des soufrés et les effets chroniques aléatoires. Reste également à disposer de données de toxicité par voie inhalée ou, le cas échéant, à discuter de la pertinence de transposer les résultats observés par voie orale vers la voie inhalée.

4. Références

- Fiches internationale de sécurité chimique – ICSC n° 0878 – Sulfure de diméthyle
- BIBRA Toxicological profile dimethylsulfide
- Schäfer H, Myronova N., Boden R. Microbial degradation of dimehtylsulfide and related C1- sulfur compounds organisms and pathway controlling fluxes of sulfur in the biosphere. *Journal of Experimental Botany*, 2010, Vol.61, n° 2, pp. 315-334
- Lomans B.P., Van der Drift C., Op den Camp H.J., Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds. *Cell. Mol. Life Sci.*, 2002, Vol.59, pp. 575-588

Méthylmercaptan

CAS : 74-93-1

Synonymes : méthane-thiol (MT), thiométhane, sulfhydrate de méthyle.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	48,11 g/mol
Etat physique à 20 °C :	gaz
Couleur :	incolore
Odeur :	fortement putride
Densité Liquide par rapport à l'eau :	0,839
Gaz par rapport à l'air :	1,7
Solubilité dans l'eau douce :	23,3 g/L à 20 °C
dans l'eau de mer :	inconnue
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	2 000 hPa à 26°C
Température ébullition :	4,5 à 7,5 °C
fusion :	- 123 °C
pKa dans l'eau :	10,4
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	2,00 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C 1,96 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

L'origine du MT dans l'atmosphère résulte de l'action de microorganismes et dans une moindre mesure des plantes dans les processus de décomposition.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : absence de données pertinentes.

Photolyse : la durée de vie du MT dans l'atmosphère serait de quelques minutes à quelques heures selon les conditions atmosphériques.

Dégradation : essentiellement bactérienne (aérobie et anaérobie).

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classés par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritation pulmonaire (douleurs thoraciques et toux).
- Vomissements, diarrhées.

- Asphyxie par cyanose avec sulfhémoglobinémie ou méthémoglobinémie pouvant se compliquer d'hémolyse.
- Perte de conscience.
- Œdème aigu du poumon.
- Une atteinte rénale peut ensuite apparaître.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Irritation de la peau et des muqueuses par voie aérienne et contact.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : irritations cutanées, oculaires et respiratoires.
- Génotoxicité : pas d'action avérée
- Reprotoxicité: pas de données disponibles
- Cancérogénicité : pas de données disponibles

3.1.4. Interactions possibles

- Effet combiné des agents irritants possible.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	-	-	-	-	-
AEGL-2 (mg/m ³)	59*	59*	47*	30*	19*
AEGL-3 (mg/m ³)	120*	86*	68*	43*	22*

* Les AEGL du méthylmercaptopan sont encore provisoires.

3.3. Autres informations utiles

Seuil olfactif : très variable de 0,04 à 100 µg/m³ selon les auteurs.

3.4. Conclusions

Le produit est sous forme gazeuse et en solution dans nos conditions. Sa forte solubilité en fait un candidat de choix pour traverser les muqueuses ou diffuser les aérosols.

Les effets aigus sont modérés et de type irritants locaux. Les effets chroniques sont essentiellement ceux d'une irritation en commun avec les autres substances émises lors de la décomposition des algues vertes.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement au sein de la famille des soufrés et les effets chroniques aléatoires du fait de sa pénétration facile dans l'organisme.

4. Références

- IUCLID Datasheet ethanethiol 19 février 2000
- AIHA values (2009)
- INRS fiche toxicologique n° 190 – 2007
- NIOSH Pocket guide to chemical hazard, septembre 2007
- AEGL : acute exposure guideline levels for methyl mercaptan (2010)
- Sigma-Aldrich : Fiches de données de sécurité, fiche signalétique, Méthanethiol version 3.2 (27 octobre 2010)
- Bentley R., Chasteen T.G., Environmental VOSCs – formation and dégradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related material, *Chemosphere*, 2004, Vol. 55, pp. 291-317.
- CSST – service du repertoire toxicologique (www.reptox.csst.qc.ca) méthyl mercaptan
- INVS. Stockage des déchets et santé publique, Chapitre 4, Septembre 2004
- FNDAE, Lutte contre les odeurs des stations d'épuration, n° 12, 1993

Diméthyldisulfure (DMDS)

CAS : 624-92-0

Synonymes : DMDS, disulfure de diméthyle, 2,3-dithiobutane, disulfure de méthyle, méthylthiométhane (diméthylsulphide, diméthylsulfide, méthylsulfide).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	94,2 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	incolore
Odeur :	fortement putride
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 1,063
	Gaz par rapport à l'air : 3,25
Solubilité	dans l'eau douce : insoluble
	dans l'eau de mer : insoluble
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	28 hPa à 20 °C
	38 hPa à 25 °C
Températures	ébullition : 109,5 °C
	fusion : - 84,7 °C
pKa dans l'eau :	insoluble
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	3,98 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C
	3,85 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Le DMDS a pour origine essentiellement une production naturelle issue des plantes et des sols estimée à 1 mégatonne/an et anthropogénique due à la combustion (entre 0 et 1 mégatonne/an) pour un total compris entre 1,3 et 3,4 mégatonne/an.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : le DMDS se retrouve dans l'atmosphère (pression de vapeur élevée), dans le sol il se volatilise rapidement. Déversé dans l'eau, une partie coulera (densité supérieure à l'eau), une autre se volatilise (demi-vie de volatilisation de 3 heures en rivière).

Photolyse : le DMDS se dégrade dans l'air et la surface des sols par réactions photochimiques avec les radicaux OH et NO. La demi-vie serait de 0,66 à 4 heures.

A la surface de l'eau, la demi-vie de dégradation par photolyse varie entre 3,2 et 4,6 heures.

Dégradation : le DMDS n'est pratiquement pas biodégradable (< 10 % après 28 jours), sa bioaccumulation est faible ainsi que son adsorption par le sol et les sédiments.

3. Toxicité

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritations, rougeurs: toutes voies.
- Maux de tête, nausées, vertiges, somnolence : voie respiratoire et orale.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Dermatites.
- Anémie. Cet effet est évoqué pour les sulfures alkylés en cas d'exposition professionnelle répétée. Il doit être confirmé.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : pas de données disponibles.
- Génotoxicité : pas d'action avérée.
- Reprotoxicité : elle est discutée après exposition par inhalation, l'effet apparait chez la mère dès 20 mg/m³ et la tératogénicité à 60 mg/m³.
- Cancérogénicité : pas de données.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Pas de temps (min)	1	10	20	30	60	120	240	480
SELS (mg/m ³)	1 329 302	44 454	15 984	8 787	3 159	1 136	409	409
SPEL (mg/m ³)	1 116 965	39 025	14 032	7 714	2 77.	997	358	358
SEI (mg/m ³)	1 369	636	504	441	350	278	220	220
SER (mg/m ³)	455	211	167	146	116	92	73	73

3.2.4. *Acute exposure guideline levels (AEGL)*

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Seuil olfactif : 0,030 8 à 0,038 5 mg/m³ (8 à 10 ppb).

3.4. Conclusions

Le DMDS est faiblement volatil dans les conditions observées sur les plages et les lieux de stockage et de traitement. Son insolubilité le rend également peu présent dans les solutions aérosolisées.

Les effets aigus sont modérés et de type irritants. Les effets chroniques sont essentiellement ceux d'une irritation chronique en commun avec les autres substances émises lors de la décomposition.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement au sein de la famille des soufrés et la capacité du DMSO à solubiliser le DMDS dans la phase aérosol liquide. Toutefois, vue la faible toxicité directe du DMDS, ce point n'est pas une urgence.

4. Références

- CEDRE : guide d'intervention chimique : le Diméthylsulfure, 2007
- MEEDDM : rapport du 17/02/2010 : toxicité aigüe du diméthylsulfure
- AIHA values (2009)
- Kim H.Y. *et al.*, Evaluation of subchronic toxicity of dimethylsulfide in rats, *Inhalation Toxicology*, 2006, vol.18 pp. 395-403
- Barnes I.N., Hjorth J., Mihalopoulos A. Diméthylsulfide and diméthylsulfoxide and their oxidation in the atmosphere, *Chem.Rev.*, 2006 vol. 106, pp. 940-975
- IUCLID Datasheet dimethylsulfide 18/02/2000
- Lewis R.: Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, 2004, 11ème Edition. Wiley ed, New York.

Ammoniac (NH₃)

CAS : 7664-41-7

Synonymes : gaz ammoniac, ammoniac anhydre, (ammonia, anhydrous ammonia).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	17,03 g/mol
Etat physique à 20 °C :	gaz
Couleur :	incolore
Odeur :	piquante
Densité Liquide par rapport à l'eau :	sans objet
Gaz par rapport à l'air :	0,597 à 21 °C 0,747 à 25 °C
Solubilité dans l'eau douce :	529 g/L à 20 °C
dans l'eau de mer :	soluble
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	11,33 hPa à 20 °C 13,60 hPa à 25 °C
Température ébullition :	- 33,43 °C
fusion :	- 77,7°C
pKa dans l'eau :	9,25 (couple ammoniac non-ionisé et ammoniac ionisé)
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	0,707 mg/m ³ = 1 ppm (v/v) à 20 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

L'ammoniac est présent naturellement dans l'environnement du fait de son rôle dans le cycle de l'azote entre le milieu aquatique et terrestre. Cependant, la majorité a pour origine l'activité humaine.

Des concentrations plus importantes peuvent être relevées en lien avec l'activité humaine mais aussi la production animale.

En solution, il se transforme en ammonium selon le pH de la solution.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : l'ammoniaque solubilisée dans les eaux de surface est volatilisée dans l'atmosphère sous forme d'ammoniac. Dans le sol, l'ammoniaque est rapidement volatilisée pour se retrouver dans l'atmosphère.

Une fois dans l'atmosphère, l'ammoniac va interagir avec d'autres gaz présents (gaz acides comme acide sulfurique, acide nitrique, acide chlorhydrique) et former des ions ammonium sous forme d'aérosols qui seront « lessivés », de l'atmosphère, par dépôts secs ou humides.

Une partie de l'ammoniac de l'atmosphère est absorbé par les végétaux et les eaux de surface ou adsorbés au niveau des sols.

Photolyse : pas de photolyse.

Dégradation : Le temps de séjour de l'ammoniac dans l'atmosphère au dessus des sols varie de 2,8 à 4 jours, celui de l'ion ammonium est de 7 à 19 jours, du fait de la rapidité de transformation de l'ammoniac en ammonium et de la vitesse de dépôt sec d'ammoniac.

3. Toxicité

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritation : irritations sévères voire brûlures au niveau des muqueuses en raison de sa forte solubilité dans l'eau. Ces irritations sévères sont également observées au niveau oculaire, provoquant un larmoiement, une hyperhémie conjonctivale, des ulcérations conjonctivales et cornéennes, une iritis. Une cataracte ou un glaucome peut apparaître jusqu'à 10 jours après exposition.
- A des concentrations élevées, l'inhalation d'ammoniac se caractérise par une détresse respiratoire intense liée à un bronchospasme d'intensité variable et au développement d'un œdème des muqueuses de l'ensemble du tractus respiratoire avec de la toux et une dyspnée asthmatiforme. A court terme, le pronostic dépend de l'évolution des troubles respiratoires et de l'apparition retardée d'un œdème aigu pulmonaire lésionnel après une phase de rémission apparente. Secondairement, l'hypersécrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies, aggravées par des surinfections bactériennes. Les séquelles les plus fréquentes sont des sténoses bronchiques, une bronchiolite oblitérante, des bronchiectasies, une fibrose pulmonaire, des opacités cornéennes, une cataracte ou un glaucome.
- Des expositions importantes aiguës à de l'ammoniac peuvent induire le développement d'un syndrome de dysfonctionnement réactionnel des voies respiratoires (ou RADS ou syndrome de Brooks) voire d'un asthme de type « *irritant-induced* » (asthme non immunologique induit par des substances irritantes). Ces manifestations se traduisent par de la toux, une dyspnée et des sifflements thoraciques.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Expositions répétées à des concentrations moindres : tolérance pour les effets irritants et élévation pour le seuil de détection olfactif.
- Favorise les surinfections microbiennes.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : peu de données chez l'homme, absence d'altération de la fonction respiratoire chez des travailleurs exposés.
- Génotoxicité : pas d'action avérée.
- Reprotoxicité : pas d'action avérée par inhalation (étudié mais non classé par l'Union européenne).
- Cancérogénicité : pas d'action avérée.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants et corrosifs.
- Interaction avec les endotoxines abaissant les seuils de toxicité.
- Potentialisation des effets asphyxiant de H₂S.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

■ VTR pour des effets aigus

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
3,2 mg/m ³	Irritation oculaire et respiratoire modérée chez l'homme	1 h	OEHHA (1999)
1,19 mg/m ³	Irritation modérée des yeux, du nez et de la gorge	1-14 j	ATSDR (2004)

■ VTR pour des effets chroniques à seuil

Valeur	Effet	Organisme
0,1 mg/m ³	Altération des fonctions respiratoires, irritations oculaire et nasale	US EPA (1991)
200 µg/m ³	Altération des fonctions respiratoires, irritations oculaire et nasale	OEHHA (1999)
70 µg/m ³	Perception olfactive, aggravation de symptômes respiratoires (toux, bronchite, sifflement, dyspnée etc.), irritation des yeux et de la gorge et modification des paramètres de la fonction pulmonaire	ATSDR (2004)

■ VTR pour des effets chroniques sans seuil

Sans objet : les effets sont à seuil et il n'y a pas de données probantes sur la cancérogénicité donc la construction d'une VTR sans seuil est inutile.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

■ Valeur limite court terme 15 min

Valeur	Pays
36 mg/m ³	Union européenne
14 mg/m ³	France

■ Valeur limite 8 h

Valeur	Pays
14 mg/m ³	Union européenne
7 mg/m ³	France

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Pas de temps (min)	1	3	10	20	30	60
SELS (mg/m ³)	19 623	ND	6 183	4 387	3 593	2 543
SPEL (mg/m ³)	17 710	10 290	5 740	4 083	3 337	2 380
SEI (mg/m ³)	1 050	700	606	428	350	248
SER (mg/m ³)	196	140	105	84	77	56

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	21	21	21	21	21
AEGL-2 (mg/m ³)	154	154	112	77	77
AEGL-3 (mg/m ³)	1 888	1 119	769	385	273

3.3. Autres informations utiles

Le seuil de détection olfactive de l'ammoniac est très variable (de quelques dixièmes de mg/m³ à plus de 100). Ce seuil est en moyenne de 32,6 mg/m³ avec une valeur minimale, en général, de 3,7 mg/m³ pour les individus les plus sensibles.

Il est remarqué pour des expositions répétées à des concentrations moindres, une élévation du seuil de perception olfactive.

3.4. Conclusions

L'ammoniac est présent sous forme gazeuse dans notre situation. Sa forte hydrosolubilité permet également sa présence dans les aérosols liquides mais sa toxicité sera modulée par les interactions avec les acides également présents. Sa toxicité est principalement irritative à faible dose mais il peut entraîner des troubles plus graves qui se combinent avec d'autres produits fortement dépressifs pour l'appareil respiratoire et pour le système nerveux. Noter également les séquelles lésionnelles aux fortes concentrations liées aux effets corrosifs de l'ammoniac.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement avec les autres familles de produits chimiques.

4. Références

- Ammoniac, Ineris (2009) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, mise à jour 10/7/2009
- Ammoniac, Ineris seuils de toxicité aigue, août 2003 rapport final
- Ammonia, Hazardous Substances Data Bank (HSDB), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>
- INRS fiche toxicologique FT16 mise à jour 2009, consultable Internet : <http://www.inrs.fr>
- CEDRE Guide d'intervention chimique, ammoniac
- Ammoniac Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité ; Service du répertoire toxicologique, mise à jour 26/11/2004 ; <http://www.csst.qc.ca>
- Lauwerys, R.R., Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 5ème éd. Paris : Masson. (2007) p. 774-775
- Holness, D.L., Purdham, J.T. et Nethercott, J.R., Acute and chronic respiratory effects of occupational exposure to ammonia. *American Industrial Hygiene Association Journal*. Vol. 50, no. 12, p. 646-650. (1989).
- Kollef, M.H., Chronic ammonium hydroxide exposure. *Annals of Internal Medicine*. Vol. 107, no. 1, p. 118. (1987).
- Brautbar N *et al.*. Chronic ammonia inhalation and interstitial pulmonary fibrosis: a case report and review of the literature. *Arch Environ Health*. 2003 Sep;58 (9):592-6.
- Brautbar N *et al.*. Ammonia exposure: a common cause for sinusitis. A case report and review of the literature. *Toxicol Ind Health*. 1998 Nov-Dec;14(6):891-5.
- Ammoniac Ineris/MEEDDAT Emissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère, Seuils de toxicité aiguë
- Ineris/ demande du MEEDDAT rapport d'étude 17/03/2009 Point sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR)-mars 2009, VTR disponibles pour les substances ayant l'objet d'une fiche de données toxicologiques environnementales de l'Ineris. Choix et construction de VTR par l'Ineris
- Environment Canada; Tech Info for Problem Spills: Ammonia (Draft) p.102 (1981)

Acétaldehyde

CAS : 75-07-0

Synonymes : éthanal, aldehyde éthylique, acetic aldehyde, aldehyde ethylique.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	44,05 g/mol
Etat physique à 15 °C :	liquide
Couleur :	incolore
Odeur :	fruitée
Densité Liquide par rapport à l'eau :	0,788
Gaz par rapport à l'air :	1,52
Solubilité dans l'eau douce :	1 000 g/L 20 °C
dans l'eau de mer :	inconnue
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	1 010 hPa à 20 °C indisponible à 25 °C
Températures ébullition :	20,1 °C
fusion :	- 123 °C
pKa dans l'eau :	inconnu
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	1,83 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C 1,80 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

L'acétaldehyde a pour origine son utilisation dans de nombreuses préparations et processus industriels et les rejets industriels. Il apparaît lors de la combustion de végétaux. Il est naturellement produit par certaines espèces végétales. Il est présent dans la troposphère comme résultat de la photooxydation de nombreuses molécules (pollution atmosphérique des villes).

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : s'oxyde facilement à l'air en acide acétique.

Photolyse : la dégradation troposphérique de l'acétaldehyde peut se faire directement par photolyse, par la présence de radicaux OH et de NO₃. La demi-vie globale dans l'air de l'acétaldéhyde est estimée à moins de 10 heures.

Dégradation :

- dans l'eau : la demi-vie à la surface de l'eau est estimée entre 30 et 100 heures.
- dans le sol et les sédiments : aucune donnée exploitable.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritation oculaire, cutanée et des voies respiratoires.
- Insuffisance rénale.
- Dépression du système nerveux central.
- Décès.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- La sensibilisation est suspectée mais non démontrée.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : irritations cutanées oculaires et respiratoires. La sensibilisation est suspectée mais non démontrée.
- Génotoxicité : pas classé comme génotoxique par l'Union européenne bien que certains tests présentent des résultats positifs.
- Reprotoxicité : pas classé comme reprotoxique par l'Union européenne bien que des tests chez le rat et la souris gestante soient positifs
- Cancérogénicité : possible ou probable selon les agences.

3.1.4. Interactions possibles

- L'interaction avec les autres aldéhydes volatiles et les irritants n'est pas détaillée.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

■ VTR pour des effets aigus

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
470 µg/m ³	Irritation sensorielle oculaire, nasale, des bronches, de la gorge	1 h	OEHHA (2008)

■ VTR pour des effets chroniques à seuil

Valeur	Effet	Organisme
9 µg/m ³	Dégénérescence de l'épithélium nasal	US EPA (1991)
140 µg/m ³	Effets sur le système respiratoire	OEHHA (2008)
390 µg/m ³	Dégénérescence de l'épithélium nasal	Santé Canada (2000)

- VTR pour des effets chroniques sans seuil

Valeur	Effet	Organisme
ERU = $2,2 \cdot 10^{-6}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Cancer fosse nasale	US EPA (1991)
ERU = $2,7 \cdot 10^{-6}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Cancer fosse nasale	OEHHA (2008)
CT ₀₅ = 86 mg/m ³	Cancer fosse nasale	Santé Canada (1993)

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

- Valeur limite court terme 15 min

Aucune VLCT 15 min française ou européenne n'a été retrouvée.

- Valeur limite 8 h

Valeur	Pays
180 mg/m ³	France

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	45*	45*	45*	45*	45*
AEGL-2 (mg/m ³)	340*	340*	270*	170*	110*
AEGL-3 (mg/m ³)	1 100*	1 100*	840*	530*	260*

* Les AEGL de l'acétaldéhyde sont encore provisoires.

3.3. Autres informations utiles

Seuil de détection olfactive de 0,07 mg/m³ à 0,12 mg/m³ selon les sources.

3.4. Conclusions

L'exposition à l'acétaldéhyde est essentiellement gazeuse dans nos conditions mais sa bonne solubilité en fait un contributeur potentiel aux effets irritants simultanés de la phase aérosol.

Sa toxicité semble plus modeste que celle du formaldéhyde. Il peut entraîner des effets chroniques probabilistes.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement avec les autres familles de produits chimiques, et les effets chroniques, particulièrement en combinaison avec les autres aldéhydes et oxydants potentiels.

4. Références

- INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Acétaldehyde, 10/09/2008
- Chemical Safety program – Protective Action criteria. Rev 26 – Septembre 2010
- AIHA Guideline foundation, 2010 ERPG/SEEL Handbook – 2010
- EPA – Acute Exposure Guideline Level -2010
- Fiches internationales de sécurité chimique ICSC: 0009 Acetaldehyde
- CSST service du repertoire toxicologique (www.reptox.csst.qc.ca), acetaldehyde
- Interim Acute Exposure Guideline Levels for NAS/COT subcommittee for AEGLs, Acetaldehyde, 2009
- INRS fiche toxicologique FT 120 acétaldéhyde (2004)
- Hazardous Substance Fact Sheet Acetaldehyde, July 2010
- WHO; Environ Health Criteria 167: Acetaldehyde p. 59 (1995)

Formaldéhyde

CAS : 50-00-0

Synonymes : formaline, methanal, aldéhyde formique, formol.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	30,02 g/mol
Etat physique à 20 °C	gaz
Couleur :	incolore
Odeur :	fortement piquante
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 1,03 à 1,08
	Gaz par rapport à l'air : 1,7
Solubilité	dans l'eau douce : 400 à 500 g/L à 20°C
	dans l'eau de mer : inconnue
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	440 kPa à 20 °C
	518 kPa à 25 °C
Températures	ébullition : - 19,1 °C
	fusion : - 92 °C
pKa dans l'eau :	inconnu
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	1,24 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C
	1,23 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Le formaldéhyde a pour origine :

- des phénomènes naturels (décomposition de végétaux ou de matière organique) ;
- tout processus de combustion d'origine naturelle (feux de forêts) ou anthropiques ;
- son utilisation dans de nombreuses préparations et processus industriels (production annuelle mondiale en 2000, 21 mégatonnes).

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : s'oxyde lentement à l'air pour donner de l'acide formique puis du dioxyde de carbone et de l'eau

Photolyse : la demi-vie du formaldéhyde dans l'atmosphère varie selon les auteurs entre 1 et 4 heures.

Dégradation : essentiellement bactérienne en aérobiose.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritant : toutes voies.
- Congestion pulmonaire : par voie aérienne à des concentrations supérieures à 12,4 mg/m³.
- Sensibilisation par voie cutanée.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Effets irritants sur la sphère ORL, les irritations oculaires constituant l'effet le plus précoce.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : irritations cutanées oculaires et respiratoires, sensibilisation allergique par voie cutanée mais encore incertaine par voie inhalée.
- Génotoxicité : résultats d'essais globalement positifs mais à de fortes concentrations d'essais, pour lesquelles une cytotoxicité ne peut être écartée.
- Reprotoxicité : pas d'effet avéré.
- Cancérogénicité : par voie inhalée, développement de tumeurs au niveau du nasopharynx.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets irritants combinés probables mais non documentés.
- L'interaction avec les effets de modulation immunologique des endotoxines n'est pas documentée.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

■ VTR pour des effets aigus

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
50 µg/m ³	Irritation des yeux et du nez	1-14 j	ATSDR (1999)
100 µg/m ³	Irritation du nez et de la gorge	30 min	OMS (2000)
55 µg/m ³	Irritation des yeux	1 h	OEHHA (2008)

■ VTR pour des effets chroniques à seuil

Valeur	Effet	Organisme
10 µg/m ³	Irritation du nez	ATSDR (1999)
9 µg/m ³	Irritation des yeux, du nez, obstruction nasale, rhinite	OEHHA (2008)

■ VTR pour des effets chroniques sans seuil

Valeur	Effet	Organisme
ERU = $1,3 \cdot 10^{-5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Cancer cavité nasale	US EPA (1991)
ERU = $6 \cdot 10^{-6}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Cancer cavité nasale	OEHHA (2008)
ERU = $5,3 \cdot 10^{-6}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Tumeurs cavité nasale	Santé Canada (2001)
ERU = $2 \cdot 10^{-10}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Cancer du nasopharynx	Santé Canada (2001)

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

■ Valeur limite court terme 15 min

Valeur	Pays
0,5 mg/m ³	France
0,5 mg/m ³	Europe

■ Valeur limite 8 h

Valeur	Pays
0,25 mg/m ³	France
0,25 mg/m ³	Europe

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Pas de temps (min)	10	20	30	60	120
SPEL (mg/m ³)	185	92	62	31	15
SEI (mg/m ³)	74	37	25	12	6
SER (mg/m ³)	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	0,9*	0,9*	0,9*	0,9*	0,9*
AEGL-2 (mg/m ³)	14*	14*	14*	14*	14*
AEGL-3 (mg/m ³)	100*	70*	56*	35*	35*

* Les AEGL du formaldéhyde sont encore provisoires.

3.3. Autres informations utiles

Seuil olfactif de 0,03 mg/m³ à 0,3 mg/m³.

3.4. Conclusions

L'exposition au formaldéhyde est essentiellement gazeuse dans nos conditions mais sa bonne solubilité en fait un contributeur potentiel aux effets irritants simultanés de la phase aérosol.

Outre ses effets aigus à des concentrations modérées, il entraîne des effets chroniques probabilistes non négligeables.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement avec les autres familles de produits chimiques, et les effets chroniques, particulièrement en combinaison avec les autres aldéhydes et oxydants potentiels.

4. Références

- ANSES-AFSSET « Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour le formaldéhyde (CAS 50-00-0) ; décembre 2008.
- IARC Monography on the evaluation of carcinogenetic risks to human. Formaldehyde, 2-4-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. Lyon 2006
- INRS Fiche Toxicologique FT 7 édition 2008.
- Chemical Safety program – Protective Action criteria. Rev 26 – Septembre 2010
- AIHA Guideline foundation, 2010 ERPG/SEEL Handbook – 2010
- EPA – Acute Exposure Guideline Level -2010
- CSST Service du repertoire toxicologique, (www.reptox.csst.qc.ca) formaldéhyde
- ATSDR , Addendum to the toxicological profile for formaldehyde, octobre 2010
- Tomlin CDS, ed. Formaldehyde (50-00-0). In: The e-Pesticide Manual, 13th Edition Version 3.2 (2005-06). Surrey UK, British Crop Protection Council.

Sulfure de carbone

CAS : 75-15-0

Synonymes : disulfure de carbone, anhydride sulfocarbonique, bisulfure de carbone (carbon disulfur, carbon disulphide, dithiocarbonic anhydride).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	76,1 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	incolore
Odeur :	faiblement éthérée
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 1,26 à 20 °C
	Gaz par rapport à l'air : 2,63
Solubilité	dans l'eau douce : 2 g/L à 20 °C
	dans l'eau de mer : non disponible
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	396,6 hPa à 20 °C
	480 hPa à 25 °C
Température	ébullition : 46 °C
	fusion : - 110 à - 122 °C
pKa dans l'eau :	38,6 à 25 °C
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	3,125 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Le CS₂ est un produit naturel de biodégradation (micro-organismes dans le sol, les sédiments, les feux de forêts et prairies,...). Les océans semblent être une source majeure, ainsi que les sources géothermiques et les éruptions volcaniques.

L'activité humaine est une autre source : procédé viscosse et cellophane, industrie chimique.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : du fait de ses propriétés physico-chimiques, le sulfure de carbone devrait se trouver dans l'atmosphère sous forme de vapeurs à partir de la surface des eaux, des sols humides et éventuellement des sols secs.

Photolyse : au niveau de la troposphère subit une photo-oxydation par action des radicaux hydroxyles et aussi de l'ozone. La photolyse directe est possible.

Dégradation : par réaction avec des radicaux hydroxyles, il se dégrade rapidement. Sa demi-vie dans l'atmosphère est estimée entre 7 et 14 jours ; par photolyse directe autour de 7,7 jours. Dégradation principalement en SO₂, COS et CO. Cette demi-vie peut être considérée comme suffisante pour permettre son transport sur de longues distances mais du coup aussi sa dilution dans l'atmosphère.

3. Toxicité générale

La voie d'absorption principale est la voie respiratoire. Cependant la voie cutanée peut être une voie d'exposition additionnelle.

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritant : toutes les voies.
- Corrosif : toutes voies, brûlure chimique de gravité variable selon le temps de contact.
- Nausées vomissements en cas d'exposition par inhalation, association avec les signes neurotoxiques.
- Maux de tête, tremblements, vertiges, trouble du comportement.
- Hallucinations, trouble de la coordination et trouble de la marche.
- Coma.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Absence de données spécifiques.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : Effet sur le système nerveux central et des nerfs périphériques (fatigue, maux de tête, troubles de la mémoire, de la concentration, du sommeil, troubles psychiatriques), psychose) ; sur le système vasculaire (athérosclérose, trouble de la tension artérielle) ; organes des sens (rétinopathie, trouble de la vue, hypoacousie) ; sensibilité aux maladies infectieuses particulièrement pulmonaires; nausées, vomissements, atteinte hépatique ; diminution de la libido, impuissance, perturbation du cycle menstruel.
- Génotoxicité : peu de données.
- Reprotoxicité : embryotoxicité et foetotoxicité pour des concentrations importantes et tératogène à des concentrations toxique pour la mère, diminution de la spermatogénèse. R3 pour l'Union européenne.
- Cancérogénicité : études discordantes inconclusives.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants. notamment combiné avec H₂S ou l'acide sulfurique.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

- VTR pour des effets aigus

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
6,2 mg/m ³	Reprotoxique, toxique pour le développement, système nerveux	1 h	OEHHA (1999)

0,1 mg/m ³	Polynévrite sensitive, augmentation du seuil de douleur	24 h	OMS (2000)
-----------------------	---	------	------------

■ VTR pour des effets chroniques à seuil

Valeur	Effet	Organisme
0,9 mg/m ³	Neurotoxique	ATSDR (1996)
0,8 mg/m ³	Systèmes nerveux et reproductif	OEHHA (1999)
0,7 mg/m ³	Dysfonctionnement du système nerveux périphérique	US EPA (1995)

■ VTR pour des effets chroniques sans seuil

Sans objet : les effets sont à seuil donc la construction d'une VTR sans seuil est inutile.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

■ Valeur limite court terme 15 min

Valeur	Pays
75 mg/m ³	France

■ Valeur limite 8 h

Valeur	Pays
30 mg/m ³	France
15 mg/m ³	Europe

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	17	17	13	8,4	6,7
AEGL-2 (mg/m ³)	200	200	160	100	50
AEGL-3 (mg/m ³)	600	600	480	300	150

3.3. Autres informations utiles

Le seuil olfactif est compris entre 0,2 mg/m³ et 0,656 mg/m³.

3.4. Conclusions

Le CS₂ intervient essentiellement sous forme gazeuse mais peut participer à la phase aérosol. C'est un produit fortement toxique par irritation et atteinte des cellules nerveuses. Il présente de nombreux effets chroniques dont reprotoxiques, avec des séquelles définitives. Sa diffusion dans l'organisme n'a pas besoin d'être facilitée par le DMSO.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigues et chroniques, le rôle potentiel du DMSO dans la pénétration cutanée, la meilleure extrapolation pour la valeur de référence pour les effets chroniques.

4. Références

- ChemIDplus Lite in US. National Library of Medicine National Institutes of Health ; <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>
- Carbon disulfide : national Library of Medicine HSDB; <http://toxnet.nlm.nih.gov>
- CICAD (Concise International Chemical Assessment): International Program on Chemical Safety (IPCS) Carbon disulfide (N°42, 2006)
- IUCLID dataset (European chemical bureau) ; 18 février 2000
- INRS Sulfure de carbone fiche toxicologique FT 12 mise à jour 2009
- Guide OMS qualité de l'air 2nd édition 2000 Qualité de l'air, guide pour l'Europe (AQGE) disulfure de carbone
- Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA), Reference exposure Level REL)
- Integrated Risk Information System (IRIS) dernière révision sur CS₂, (08/01/1995)
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Minimal Risk Levels (MERLs) mise à jour décembre 2010 <http://www.atsdr.cdc.gov>
- Acute Exposure Guideline Level for selected airborne chemicals (volume 7) 2009 National Research Council (NRC)
- Lewis, R.J. Sr. (ed) Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 11th Edition. Wiley-Interscience, Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. 2004.

Acétylmercaptan

CAS : 507-09-5

Synonymes : acide thioacétique (thioacetic acid, ethanethioic acid, ethanethiolic acid).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	76,12 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	jaune pale à transparent
Odeur :	selon concentration viande rôtie ou piquante et désagréable
Densité Liquide par rapport à l'eau :	1,074
Gaz par rapport à l'air :	2,62
Solubilité dans l'eau douce :	peu soluble à 20 °C (hydrolyse plus rapide si eau chaude)
dans l'eau de mer :	non renseigné
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	1,07 hPa à 20 °C
Température ébullition :	93 °C
fusion :	< - 17°C
pKa dans l'eau :	3,33 à 25 °C
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	3 mg/m ³ = 1 ppm

2. Cycle environnemental

Donneur de groupement thiol (-SH), il est utilisé en synthèse organique. C'est aussi un agent de saveur retrouvé dans l'alimentation.

2.1. Origine dans l'environnement

Pas de données disponibles.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : absence de données pertinentes.

Photolyse : absence de données pertinentes.

Dégradation : absence de données pertinentes.

3. Toxicité

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

La voie d'exposition principale est la voie aérienne mais la voie cutanée est possible.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritant à corrosif selon la concentration et le temps d'exposition (cutanée et oculaire). Irritation des voies aériennes, toux, gêne respiratoire, douleur thoracique, nausées, douleurs oro-pharyngées, œdème aigu du poumon pouvant être d'apparition retardée.

Irritations et douleurs oculaires, lésions graves pouvant atteindre les tuniques de l'œil avec risque d'évolution cicatricielle séquellaire et mise en jeu du pronostic visuel.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Pas de données disponibles.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : pas de données disponibles.
- Génotoxicité : pas de données disponibles.
- Reprotoxicité : pas de données disponibles.
- Cancérogénicité pas de données disponibles.

3.1.4. Interactions possibles

- Effet combiné des agents irritants possible.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Seuil olfactif : < 3 mg/m³.

3.4. Conclusions

Le produit est peu volatil et peu soluble dans nos conditions. L'exposition se fera essentiellement sous forme d'aérosol en lien avec d'autres substances qui peuvent favoriser sa solubilisation.

Les effets aigus sont de type irritants locaux. Les effets chroniques sont essentiellement ceux d'une irritation en commun avec les autres substances émises lors de la décomposition des algues vertes.

Les points à éclaircir sont les lois dose-effets, les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement au sein de la famille des soufrés, les effets chroniques et la capacité du DMSO à le solubiliser dans la phase aérosol et dans l'organisme.

4. Références

- Acide thioacétique¹- ChemIDplus Lite : US. National Library of Medicine National Institutes of Health ; www.chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus
- Thioacetic acid , pubchem
- MERCK Fiche acide thioacétique
- Acide thioacétique, fiches internationales de sécurité chimique
- Protective Action Criteria (date de révision septembre 2010)
http://www.atlintl.com/DOE/teels/teel/teel_pdf.html

Diméthylsulfoxyde (DMSO)

CAS : 67-68-5

Synonymes : méthylsulfoxyde, méthylsulfoxide (diméthyl sulphur oxyde).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	78,13 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	incolore
Odeur :	alliacée alléguée aux impuretés
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 1,104 à 20 °C
	Gaz par rapport à l'air : 2,7
Solubilité	dans l'eau douce : infinie
	dans l'eau de mer : infinie
Tension de vapeur (à 1013 hPa) :	0,6 hPa à 20 °C
Température	ébullition : 189 °C
	fusion : 18.5 °C
pKa dans l'eau :	indéterminé
Facteur de conversion (à 1013 hPa) :	3,24 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C
	3,19 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Les principales sources de DMSO dans l'atmosphère sont :

- l'oxydation de diméthylsulfure au sein de la biosphère - 10 à 30 mégatonne/an.
- les activités industrielles : production 0,5 mégatonne/an en 2000.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : à l'état habituel dans les émissions des algues vertes, le DMSO est liquide et peu volatil, on s'attend donc à une exposition sous forme d'aérosol.

Photolyse : la photolyse est active sur le DMSO. La durée de vie en présence de radicaux OH varie de 5 à 7,2 heures. Elle est de 3 jours en présence de NO₃.

Dégradation : stabilité dans l'eau : la demi-vie du DMSO (oxydation par les radicaux OH) serait comprise entre 53 heures et 732 jours. Stabilité dans les sols : la réduction en DMS dans les sols est rapide (225 à 10 155 ng DMSO/h/g de sol).

Biodégradation : elle varie selon les auteurs de 3,1 % au bout de 14 jours à 90,4 % en 25-34 jours.

3. Toxicité

Le DMSO est bien absorbé par toutes les voies. Le DMSO est largement utilisé comme solvant de médicaments et a donc été largement étudié par voie orale, cutanée et parentérale ⁽¹⁾.

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classés par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

Des effets aigus ou chroniques (neurologiques, digestifs et hématologiques) ont été observés à forte dose mais pas lors d'expositions professionnelles.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritation locale, sécheresse, érythème par voie cutanée.
- Neurotoxicité soupçonnée.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Pas de données.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : prurit, démangeaisons, érythème, exfoliation, hyperpigmentation, atteinte oculaires (non détaillée) au niveau de l'application, et retentissement à distance : perte d'appétit et odeur alliacée de l'haleine, constipation, éosinophilie, nausée, céphalées, ébriété, diarrhées, vomissements. L'atteinte oculaire est possible après une administration vésicale.
- Génotoxicité : absence d'effets à des doses non létale pour les parents.
- Reprotoxicité : absence d'effets à des doses non létale pour les parents.
- Cancérogénicité : résultats non concluant des études.

3.1.4. Interactions possibles

- Solvant polaire, il favorise la solubilisation et la pénétration d'autres molécules au travers de la peau et des muqueuses. Cette propriété connue n'a pas été évaluée pour les substances émises par les algues vertes, les interactions n'ont donc pu être prises en compte dans cette étude ⁽¹⁾.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Sans objet.

3.4. Conclusions

La toxicité est faible et les effets décrits ont été obtenus par administration de quantités importantes. Peu toxique quel que soit la voie et la durée d'exposition, il est peu volatil à température ordinaire. Par contre, une fois apparus, les effets sont rapidement graves pour des modifications de dose peut importantes, il convient donc d'être prudent dans l'appréciation des marges de sécurité. Son importance dans la phase gazeuse issue des algues en termes de toxicité est négligeable.

La principale incertitude vient de l'effet favorisant sur l'absorption de nombreux autres produits qui ne traversent pas habituellement la peau. Fortement miscible dans l'eau et les solvants organiques, toutes les substances envisagées dans cette étude sont potentiellement concernées.

Cet effet n'est actuellement pas connu pour les substances toxiques liées aux algues. Une revue devrait être faite comportant des essais toxicologiques en plus d'une recherche bibliographique, éventuellement auprès des industriels, après avoir identifié les substances concernées.

H₂S, DMDS et le formaldéhyde étant naturellement très bien absorbés, leurs effets ne devraient pas être modifiés notablement.

4. Références

- INRS, Fiche toxicologique FT 137 : Diméthylsulfoxyde, ed. 2009
- IRSST – Université de Montréal. La substitution des solvants par le diméthylsulfoxyde. Mars 2002.
- INERIS Fiche Demeter n° DEM 028 – septembre 2006
- IUCLID – diméthylsulfoxyde – 19 février 2000
- Chemical Safety program – Protective Action criteria. Rev 26 – Septembre 2010
- Sigma-Aldrich Material safety data sheet, DMSO, octobre 2003
- Falbe-Hansen H., Sorensen S. *et al.* Atmospheric gas-phase reaction of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with OH and NO₃ radicals CL atoms and Ozone. *Atmospheric Environment*, 2000, Vol. 34 pp. 1543-1551.
- Hanslick JL, Lau K *et al.* (April 2009). *Neurobiology of Disease* 34 (1): 1–10.

Diméthyltrisulfide

CAS : 3658-80-0

Synonymes : DMTS, diméthyltrisulfane, 2,3,4-trithiapentane.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	126,26 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	jaune pale
Odeur :	alliacée
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 1,202 à 25 °C
	Gaz par rapport à l'air : 4,3
Solubilité	dans l'eau douce : pas de données
	dans l'eau de mer : inconnue
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	1,42 hPa à 25 °C
Température	ébullition : 165 à 170 °C
	fusion : - 68 °C
pKa dans l'eau :	inconnu
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	5,25 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C
	5,16 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Cette molécule est utilisée dans l'industrie agro-alimentaire : gout d'oignons.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : pas de données disponibles

Photolyse : pas de données disponibles

Dégradation : pas de données disponibles

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Pas de données disponibles.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. **Autres informations utiles**

Seuil olfactif : 6,2 µg/m³.

3.4. **Conclusions**

Substance peu toxique sous forme liquide ou gazeuse, l'exposition étant essentiellement sous forme d'aérosol.

Il n'apparaît pas nécessaire d'explorer plus avant ses effets dans le cadre d'une exposition aux algues vertes.

4. **Références**

- Institut de veille Sanitaire : investigation d'une suspicion d'agégats de cancers Ecole Bignon, Mortagne au Perche (61), 2005

Diméthylpentasulfide

CAS : 7330-31-6

Synonymes : diméthylpentasulfane (pentasulfide, dimethyl, dimethylpentasulphide).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	190,39 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	pas de données
Odeur :	oignon, ail
Densité	Liquide par rapport à l'eau : pas de données à 25°C
	Gaz par rapport à l'air : pas de données
Solubilité	dans l'eau douce : pas de données
	dans l'eau de mer : pas de données
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	1,42 hPa à 25 °C
Température	ébullition : 316 °C
	fusion : 11 °C
pKa dans l'eau :	pas de données
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	7,91 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C
	7,78 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Cette molécule est utilisée dans l'industrie agro-alimentaire : gout d'oignons.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : pas de données.

Photolyse : pas de données.

Dégradation : pas de données.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Pas de données disponibles.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. **Autres informations utiles**

Sans objet.

3.4. **Conclusions**

Substance peu toxique sous forme liquide ou gazeuse, l'exposition étant essentiellement sous forme d'aérosol.

Il n'apparaît pas nécessaire d'explorer plus avant ses effets dans le cadre d'une exposition aux algues vertes.

4. **Références**

- NIH, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=81772>

Dithiapentane

CAS : 1618-26-4

Synonymes : bis(méthylthio)méthane; 2,4-dithiapentane; bis(méthylmercapto)méthane; méthylènebis(méthyl sulfide) (formaldéhyde diméthyl mercaptal, thioformaldéhyde diméthylacetal).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	108,23 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide huileux
Couleur :	incolore à jaune pâle
Odeur :	un composant principal de l'arome de truffe blanche à forte concentration (non précisée) odeur de moutarde
Densité Liquide par rapport à l'eau :	non renseigné
Gaz par rapport à l'air :	3,73
Solubilité dans l'eau douce :	non soluble
dans l'eau de mer :	probablement non soluble
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	5,7 hPa à 25 °C
Température ébullition :	147 °C
fusion :	non renseigné
pKa dans l'eau :	non renseigné
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	non renseigné

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Utilisé comme agent aromatique, arôme truffe blanche (sulfure de saveur truffé).

2.2. Persistance dans l'environnement

Pas de données disponibles.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritation : toutes voies d'exposition. Le contact direct oculaire peut provoquer une atteinte de la conjonctive voire de la cornée.
- Selon les fiches de données de sécurité, l'inhalation de vapeurs est à l'origine de troubles respiratoires voire d'effets retardés à type d'œdème pulmonaire compatible avec un effet irritant local.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Pas de données disponibles

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : pas de données disponibles.
- Génotoxicité : pas de données disponibles.
- Reprotoxicité : pas de données disponibles.
- Cancérogénicité : pas de données disponibles.

3.1.4. Interactions possibles

- Effet combiné des agents irritants possible.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Sans objet.

3.4. Conclusions

Dans nos conditions, l'exposition à la substance est conditionnée à sa diffusion sous forme d'aérosol par solubilisation par le DMSO ou d'autres agents tensio-actifs d'origine biologique ou par adsorption à la surface de particules ultrafines.

Les effets aigus sont modérés et de type irritants locaux. Les effets chroniques sont essentiellement ceux d'une irritation chronique en commun avec les autres substances émises lors de la décomposition.

Les points à éclaircir sont les lois dose-effets, les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques particulièrement au sein de la famille des soufrés, les effets chroniques et la capacité du DMSO à le solubiliser dans la phase aérosol et dans l'organisme.

4. Références

- ChemIDplus Lite in <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>
- The Merck Index thirteenth ed 2001, p 214, n° 1255
- Merck KGaA, Dithiapentane Material Safety Data Sheet 2011

- Acros Organics N.V., Dithiapentane Material Safety Data Sheet; mise à jour 20/11/2008

1,2,4-Trithiolane

CAS : 289-16-7

Synonymes : pas de synonyme usuels.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	124,25 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide sans précision
Couleur :	non renseigné
Odeur :	composant de l'odeur florale, odeur de bœuf roti
Densité Solide par rapport à l'eau :	1,425
Gaz par rapport à l'air :	non renseigné
Solubilité dans l'eau douce :	6,7 g/L
dans l'eau de mer :	non renseigné
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	< 0,33 hPa à 20 °C
Température ébullition :	224 à 226 °C
fusion :	103 à 105 °C
pKa dans l'eau :	non renseigné
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	5,16 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C 5,08 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Composé volatil soufré naturellement présent dans certains aliments et plantes. Agent aromatisant.

2.2. Persistance dans l'environnement

Pas de données disponibles.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Pas d'effets décrits aigus ou chroniques. Les interactions ne sont pas évaluables pour un composé naturel des aliments.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. **Autres informations utiles**

Sans objet.

3.4. **Conclusions**

Probablement peu toxique vu sa nature, L'exposition aérienne se fait par la phase aérosol. La toxicité de la substance est à explorer ainsi que sa participation à la composante odorante.

4. **Références**

- ChemIDplus Lite in <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>
- Fiche de données de sécurité, 1,2,4-trithiolane (agent aromatique) The Good Scents Company
- PHEROBASE 11/03/2011.
- Donald G. Borseth, Kurt W. Hillig 11, and Robert L. Kuczkowski; The Microwave Spectrum, Structure, and Electric Dipole Moment of 1,2,4-Trithiolane; J. Am. Chem. SOC. 1984, 106, 841-844
- CHEMSPIDERS - ACD/LABS, accédé 11/03/2011, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8901.html>

Diméthylsulfone

CAS : 67-71-0

Synonymes : DMSO₂ (methylsulfonyl methane, MSM).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	94,13 g/mol
Etat physique à 20 °C	solide, cristallisé
Couleur :	blanc à jaune pâle
Odeur :	allumette consumée (soufre brulé)
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 1,450
	Gaz par rapport à l'air : 3,25
Solubilité	dans l'eau douce : 14,5 g/L
	dans l'eau de mer : pas de données
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	11,5 hPa à 112 °C
Température	ébullition : 248 °C
	fusion : 109 °C
pKa dans l'eau :	pas de données
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	3,98 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C
	3,85 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

- Largement présent dans l'environnement naturel et dans les aliments comme métabolite de molécules soufrées (DMSO).
- Utilisation industrielle comme solvant.
- Utilisation comme médicament.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : pas de données disponibles.

Photolyse : pas de données disponibles.

Dégradation : pas de données disponibles.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

Pas de données disponibles suite à des expositions par voie aérienne, considéré comme irritant à très haute concentration.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Pas de données disponibles.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : pas de données disponibles.
- Génotoxicité : pas d'action avérée.
- Reproduction : pas d'action avérée.
- Cancérogénicité : pas de données disponibles.

3.1.4. Interactions possibles

Pas de données disponibles.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Sans objet.

3.4. Conclusions

Substance peu toxique sous forme liquide ou gazeuse, l'exposition étant essentiellement sous forme d'aérosol.

Il n'apparaît pas nécessaire d'explorer plus avant ses effets dans le cadre d'une exposition aux algues vertes.

4. Références

- Horvath K., Noker P.E., Somfai-Relle S., Glavits R., Financsek I., Schauss A.G. Toxicity of methylsulfonylmethane in rats . *Food and Chemical Toxicology*, 2002, Vol.40, ppp. 1459-1452
- Magnuson B.A., Appleton J., Ryan B., Matulka R.A. Oral developmental toxicity study of mehtylsulfonylmethane in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, vol.40, pp. 977-984
- Alternative Medicine Review , Monography methylsulfonylmethane, 2003, Vol.8,n°4,pp.438-441

- US DOE chemical safety program, 2010,
<http://www.atlintl.com/DOE/teels/teel/complete.asp>

Dioxyde de soufre

CAS : 7446-09-5

Synonymes : anhydride sulfureux, sulfur dioxide, sulfur oxide, sulfurous anhydride, sulfurous oxide.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	64,06 g/mol
Etat physique à 20 °C	gaz
Couleur :	incolore
Odeur :	allumette consumée
Densité	Liquide par rapport à l'eau : ?
	Gaz par rapport à l'air : 2,21 à 2,26
Solubilité	dans l'eau douce : très soluble (1,13.10 ⁵ mg/L à 20°C)
	dans l'eau de mer : très soluble
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	2 250 hPa à 10 °C
	3 300 hPa à 20 °C
Température	ébullition : - 10 °C
	fusion : - 72°C
pKa dans l'eau :	?
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	1 mg/m ³ = 0,38 ppm à 25 °C
	1 ppm = 2,60 mg/m ³

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

La grande majorité du SO₂ provient de la combustion des combustibles fossiles, et pour une petite partie de l'activité industrielle telle que le raffinage.

Les sources naturelles proviennent des éruptions volcaniques et des feux de forêts.

Une autre source serait la transformation du sulfure d'hydrogène au cours du temps par mécanisme d'oxydation.

2.2. Persistance dans l'environnement

Le SO₂ est très soluble dans l'eau. Dans l'eau de mer, il est rapidement oxydé en ions sulfates. (ATSDR, 1998). Cette réaction est plus lente en eau douce. L'absorption dans les sols est possible et dépend du pH et de la composition du milieu. Sa demi-vie est estimée entre 3 et 5 heures. En phase aqueuse présent dans les nuages, aérosols, pluies ; la vitesse de réaction du SO₂ est estimée entre 0,08 et 2 % par heure.

Volatilisation : sous forme de gaz fortement soluble, sa vapeur est en équilibre avec la partie liquide des émanations.

Photolyse : dans l'atmosphère, sous forme de gaz majoritairement il est oxydé le plus souvent en présence de catalyseurs tels que le protoxyde d'azote de jour en trioxyde de soufre SO₃

(transformation photochimique et chimique). Le SO₃ est entre autre responsable des pluies acides formant avec l'eau de l'acide sulfurique.

Dégradation : la biodégradation n'est pas étudiée probablement négligeable du fait de la rapidité de transformation.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritant : toutes les voies. Irritation des voies aériennes, toux irritation oropharyngée, irritation bronchique, gêne respiratoire, Irritation oculaire, rougeur, conjonctivite, douleur atteinte de la cornée. Pour l'inhalation de fortes concentrations toux, dyspnée, larmoiements, oppression thoraciques.
- Nausées, vomissements.
- Bronchospasme, avec risque de séquelles d'hyperréactivité bronchique. Les personnes asthmatiques ont une susceptibilité supérieure. Celle des enfants est suspectée.
- Œdème aiguë du poumon.
- Décès.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Pas d'informations spécifiques.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : irritation oculaire, larmoiement, irritation oropharyngée, gêne respiratoire, tendance à l'augmentation des affections broncho-pulmonaires suspectée.
- Génotoxicité : pas d'effet retrouvé.
- Reprotoxicité : non classé par l'Union européenne.
- Cancérogénicité : considéré inclassable.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants.
- Possibilité d'une interaction spécifique sur le bronchospasme avec les endotoxines.

3.2. Valeurs de référence

3.1.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

■ VTR pour des effets aigus

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
0,03 mg/m ³	Système respiratoire	1-14 j	ATSDR (1998)
0,66 mg/m ³	Système respiratoire	1 h	OEHHA (1999)
0,5 mg/m ³	Système respiratoire	10 min	OMS (2000)

■ VTR pour des effets chroniques à seuil

Aucune VTR pour des effets chroniques à seuil n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

■ VTR pour des effets chroniques sans seuil

Sans objet : les effets sont à seuil donc la construction d'une VTR sans seuil est inutile.

3.1.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

■ Valeur limite court terme 15 min

Valeur	Pays
10 mg/m ³	France

■ Valeur limite 8 h

Valeur	Pays
5 mg/m ³	France

3.1.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Pas de temps (min)	1	10	20	30	60
SELS (mg/m ³)	6 373	3 531	2 956	2 665	2 231
SPEL (mg/m ³)	5 385	2 985	2 499	2 252	1 885
SEI (mg/m ³)	598	333	281	250	211
SER (mg/m ³)	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8

3.1.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
AEGL-2 (mg/m ³)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
AEGL-3 (mg/m ³)	30	30	30	19	9,6

3.3. Autres informations utiles

Seuil de perception olfactive : variable selon les auteurs : 1,742 à 2,86 mg/m³.

3.4. Conclusions

Le SO₂ intervient sous forme gazeuse et en solution dans les aérosols liquides. Il est fortement toxique par irritation avec des effets spécifiques sur les bronches. Ses effets chroniques ne sont pas négligeables.

Sa forte réactivité rend difficile la prévision de sa concentration en fonction des conditions météorologiques et des variations de composition des émanations, mais en l'absence d'une émission continue, son action est probablement modérée.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants aigus et chroniques, particulièrement au niveau bronchique, les possibilités de coopération avec les endotoxines.

4. Références

- INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques Dernière mise à jour : 25/07/2005
- MEEDDAT/INERIS/ Rapport D'Étude 03/06/2005 N°04DR146 Seuils de Toxicité aiguë 3- Guide OMS qualité de l'air 2nd édition 2000 Qualité de l'air, guide pour l'Europe (AQGE)
- Dioxyde de soufre : Acute exposure Guideline Levels for selected Airborne Chemicals : Vol 8 (2010)
- Dioxyde de soufre Agency for Toxic Substance Registry (ATSDR) (décembre 1998)
- Dioxyde de soufre INRS FT 41 ed 2006
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Documentation of the TLV's and BEI's with Other World Wide Occupational Exposure Values. CD-ROM Cincinnati, OH 45240-1634 2007.

Acide acrylique

CAS : 79-10-7

Synonymes : acide propénoïque, acide propénique, acide 2-propénoïque, acide prop-2-énoïque, (vinylformic acid, propene acid, ethylenecarboxylic acid, propenoic acid, ethene carboxylic acid).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	72,06 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	incolore
Odeur :	caractéristique piquante
Densité Liquide par rapport à l'eau :	1,05
Gaz par rapport à l'air :	2,5
Solubilité dans l'eau douce :	miscibilité infinie
dans l'eau de mer :	probablement semblable
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	3,8 hPa à 20 °C
Température ébullition :	141,6 °C
fusion :	14 °C
pKa dans l'eau :	4,25 (25 °C)
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	2,9 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

L'exposition de la population est principalement due à l'activité humaine.

Certaines algues, phytoplanctons produisent naturellement de l'acide acrylique. A titre plus anecdotique, il est retrouvé comme constituant de rhum artisanal.

Pour ce qui est des algues vertes, l'acide acrylique participe au cycle du soufre : au stade de transformation du diméthyle sulfopropionate en diméthyle sulfure et en acide acrylique. Cette transformation s'effectue dans l'eau.

2.2. Persistance dans l'environnement

La durée de vie de l'acide acrylique est estimée à moins d'un mois dans l'atmosphère; il n'est probablement pas transporté sur de longue distance dans l'atmosphère. Il est rapidement dégradé au niveau de la double liaison.

Volatilisation : ses propriétés donnent à penser qu'il se volatilise lentement de la surface des sols et des océans.

Photolyse : l'acide acrylique en phase gazeuse peut réagir sous action photochimique et produire des radicaux OH en présence d'ozone dans l'atmosphère. La demi-vie varie alors entre 6 heures et 6 jours.

Dégradation : en phase aqueuse et en présence d'oxygène, l'acide acrylique est rapidement dégradé (oxydé).

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

La part de l'absorption par les muqueuses n'est pas négligeable.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritant par toutes les voies (muqueuse aérodigestive, oculaire).
- Corrosif selon la concentration et le temps d'exposition, atteinte de la conjonctive, de la cornée avec possibilité de lésions cicatricielles.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Pas de données disponibles.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : des réactions allergiques (urticaire) décrites chez l'animal, chez l'homme, des cas d'urticaire sont décrits sans pour autant écarter l'hypothèse d'impuretés (pathologies décrites en milieu de travail) .
- Génotoxicité : pas d'action avérée peu de données.
- Reprotoxicité : pas d'action avérée par inhalation.
- Cancérogénicité : pas d'action avérée.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants.
- Corrosion en fonction des acides et bases en solution dans l'aérosol.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

■ VTR pour des effets aigus

Valeur	Effet	Pas de temps	Organisme
6 mg/m ³	Irritations nasales et oculaires	1 h	OEHHA (1999)

■ VTR pour des effets chroniques à seuil

Valeur	Effet	Organisme
0,001 mg/m ³	Dégénérescence de l'épithélium olfactif nasal	US EPA (1995)

■ VTR pour des effets chroniques sans seuil

Sans objet : les effets sont à seuil donc la construction d'une VTR sans seuil est inutile.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

- Valeur limite court terme 15 min

Valeur	Pays
30 mg/m ³	France

- Valeur limite 8 h

Valeur	Pays
6 mg/m ³	France

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Pas de temps (min)	1	10	20	30	60	120	240	480
SELS (mg/m ³)	64 174	17 496	11 832	9 411	6 366	4 304	2 912	1 969
SPEL (mg/m ³)	50 651	13 810	9 338	7 427	5 023	3 396	2 297	1 554
SEI (mg/m ³)	5 836	2 709	2 150	1 878	1 491	1 183	592	296
SER (mg/m ³)	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Pas de temps (min)	10	30	60	240	480
AEGL-1 (mg/m ³)	1,5*	1,5*	1,5*	1,5*	1,5*
AEGL-2 (mg/m ³)	68*	68*	46*	21*	14*
AEGL-3 (mg/m ³)	480*	260*	180*	85*	58*

* Les AEGL de l'acide acrylique sont encore provisoires.

3.3. Autres informations utiles

Seuil olfactif est compris entre 0,27 et 2,9 mg/m³ (la majorité des individus le détecte autour de 2,9 mg/m³).

3.4. Conclusions et effets à explorer

L'acide acrylique intervient essentiellement sous forme d'aérosol dans nos conditions. Il est moyennement toxique essentiellement par irritation. Il est fragile en milieu biologique.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants et corrosifs aigus et chroniques particulièrement avec les autres familles de produits chimiques. L'effet irritant chronique en exposition continue mériterait d'être mieux documenté.

4. Références

- ChemIDplus Lite in US. National Library of Medicine National Institutes of Health; <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>

- The Merck Index 13^{ème} ed 2001, p 24, n° 132
- Acide acétique fiche toxicologique INRS FT 24 1997
- Acide acrylique [IPCS/WHO; Environmental Health Criteria 191: Acrylic Acid. pp. 1-4 (1997) under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation and the World Health Organization. Available from, as of April 4, 2003: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc191.htm>
- Groupe d'Experts Toxicologues du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire(MEEDDAT)/ INERIS acide acrylique, seuils de toxicité aiguë 03/12/2008
- Duane C. Yoch, Dimethylsulfoniopropionate: Its Sources, Role in the Marine Food Web, and Biological Degradation to Dimethylsulfide, Applied And Environmental Microbiology, Dec. 2002, p. 5804–5815 Vol. 68, No. 12
- Integrated Risk Information System (IRIS) mise à jour 05/01/1995
- DOE – Protective Action Criteria (PAC) with AEGLs, ERPGs, & TEELs: Rev. 26 for Chemicals of Concern (09/2010)
- WHO; Environmental Health Criteria 191: Acrylic Acid (1997)

Protoxyde d'azote

CAS : 10024-97-2

Synonymes : oxyde nitreux, oxyde de diazote, gaz hilarant, oxyde azoteux, nitrous oxide.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	44,013 g/mol
Etat physique à 20 °C	gaz
Couleur :	incolore
Odeur :	légèrement sucrée (odeur et saveur)
Densité	Liquide par rapport à l'eau : 1,23 g/cm ³ à - 89 °C
	Gaz par rapport à l'air : 1,53
Solubilité	dans l'eau douce : légèrement soluble (1,459 g/L à 15 °C)
	dans l'eau de mer : moins soluble qu'en eau douce
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	50 700 à 58 500 hPa à 20 °C
Température	ébullition : - 88,5 °C
	fusion : - 90,8 °C
pKa dans l'eau :	sans objet
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	1,80 mg/m ³ = 1 ppm à 25 °C

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

Selon l'US EPA, les principales sources naturelles sont le sol (production estimée à 6,6 Tg/an) et les océans (production estimée à 5,4 Tg/an) essentiellement par dégradation bactérienne des composés azotés.

Participant au cycle de l'azote, sa concentration augmente avec les activités humaines notamment avec la fertilisation azotée.

En 1996, l'INRA estimait que l'agriculture en général produisait 76 % du protoxyde d'azote en France.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : présent sous forme de gaz dans l'atmosphère.

Photolyse : gaz à effet de serre (environ 310 fois celui du CO₂), persistant dans l'atmosphère plus de 120 ans, cependant dégradé au niveau de la stratosphère sous l'action des UV.

Dégradation : pas de données pertinentes identifiées.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

L'inhalation est la principale voie d'exposition. Gaz non irritant pour la muqueuse respiratoire, utilisé pour son effet anesthésiant. Les concentrations utilisées en anesthésie sont supérieures à 10 % (100 000 ppm ou 180 000 mg/m³).

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Nausées vomissements, douleurs abdominales sont les effets secondaires décrits lors de l'utilisation comme anesthésiant.
- Asphyxiant : fatigue, trouble des fonctions supérieures sont les effets de l'hypoxie/anoxie. A haute concentration trouble de la conscience, coma, arythmie cardiaque décès en cas d'apport insuffisant d'oxygène.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

- Dépendance: L'utilisation répétée de protoxyde d'azote peut entraîner une dépendance.
- Anémie mégaloblastique décrite pour des anesthésies répétées au N₂O (quelques heures sur plusieurs jours) par atteinte du métabolisme de la vitamine B12.
- Thrombopénie et leucopénie associées à l'anémie mégaloblastique lors d'administration prolongée de protoxyde d'azote (plus de 6 heures, à visée anesthésique).
- Myélonuropathie suspectée (décrite dans le cadre d'usage récréatif).

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : atteinte moelle osseuse doses dépendantes par oxydation / déficit Vitamine B12 inactivation de la méthionine synthétase anémie mégaloblastique, leucopénie, thrombopénie (expérimental et patients anesthésiés sur des périodes répétées). Effets systèmes nerveux central et périphérique : maux de tête, paresthésies, trouble de la marche et de l'équilibre (toxicomanie, polyneuropathie plus ou moins réversible).
- Génotoxicité études expérimentales ne permettent pas de conclure chez l'homme les données ne permettent pas de conclure.
- Reprotoxicité : les effets sur la fertilité (rat mâle) et l'embryotoxicité décrits chez l'animal (rat, hamster) n'ont pas été retrouvés dans des études rétrospectives chez l'homme.
- Cancérogénicité : pas d'effets connus.

3.1.4. Interactions possibles

- L'effet anesthésique pourrait potentialiser les effets des autres toxiques mais les concentrations efficaces ne sont pas rencontrées naturellement.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Seuil olfactif inconnu.

3.4. Conclusions

Substance gazeuse à fort potentiel toxique mais à des concentrations artificielles.

Il n'apparaît pas nécessaire d'explorer plus avant ses effets dans le cadre d'une exposition aux algues vertes.

4. Références

- Occupational Safety and health Guideline (OSHA)
<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/nitrousoxide/recognition.html>
- IUCLID Dataset nitrous oxide 18 feb 2000
- Protoxyde d'azote INRS FT 267 mise à jour 2007
- Environmental Protection Agency US Methane and nitrous oxide emissions from natural sources ; www.epa.gov/nitrousoxide/sources.html; avril 2010
- Nitrous oxide, National Library of Medicine HSDB; <http://toxnet.nlm.nih.gov>
- Nitrous oxide, Poisons Information Monograph n°381 International Program on Chemical Safety (IPCS-INCHEM) www.inchem.org, décembre 1991
- International Social Security Association (ISSA), International Section on the Prevention of Occupational Risks in Health Services ; Safety in use of anesthetic gases
- Mair Vater ; Debra Hessel Nitrous Oxide and Oxygen Mixture (Entonox®), and Acute Procedural Pain Paediatric and Perinatal Drug Therapy Volume 4, Issue 2, 2000
- Leith Hathout, Suzie El-Saden, Nitrous oxide-induced B12 deficiency myelopathy: Perspectives on the clinical biochemistry of vitamin B12 Journal of the Neurological Sciences 301 (2011) 1–8
- Rachel S. Alt., Ryan P. et al. Herbert H. Schaumburg, Severe myeloneuropathy from acute high-dose Nitrous oxide (N₂O) abuse, The Journal of Emergency Medicine, 2010.04.020
- Mark Doran, Sahir S Rassam et al Toxicity after intermittent inhalation of nitrous oxide for analgesia, BMJ vol. 328, 5 juin 2004
- Masahiko Fujinaga ; Teratogenicity of nitrous oxide, Best Practice & Research Clinical Anaesthesiology Vol. 15, No. 3, pp. 363-375, 2001
- Lewis, R.J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. Wiley 11 th ed, 2005 CD rom

Acide acétique

CAS : 64-19-7

Synonymes : acide éthanoïque, vinaigre.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	60,05 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide
Couleur :	incolore
Odeur :	acre, de vinaigre
Densité Liquide par rapport à l'eau :	1,05
Gaz par rapport à l'air :	2,1
Solubilité dans l'eau douce :	miscible
dans l'eau de mer :	miscible
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	209 hPa à 25 °C (extrapolée)
Température ébullition :	118 °C
fusion :	16,7 °C
pKa dans l'eau :	4,76 à 25 °C
Facteur de conversion (à 1 013 hPa) :	2,5 mg/m ³ = 1 ppm à 20 °C

2. Cycle environnemental

L'acide acétique est présent dans l'environnement naturellement et du fait de l'activité humaine (industrie, combustion). C'est un métabolite habituel des organismes vivants.

On dénombre beaucoup d'applications dans l'industrie (industrie chimique, industrie sucrière, vinaigrerie, vinification, fabrications de laques textiles, traitement du bois et des végétaux,...).

La population est continuellement exposée à l'acide acétique. Différentes espèces végétales et animales en émettent naturellement

2.1. Origine dans l'environnement

L'acide acétique est ubiquitaire, métabolite normal des plantes et animaux. Il est émis au cours de la combustion de la biomasse, des différents carburants, des déchets ménagers.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : l'acide acétique se retrouve dans l'atmosphère essentiellement sous forme de vapeurs.

Photolyse : ne subirait pas de photolyse.

Dégradation : dans l'air, l'acide acétique réagit avec les radicaux hydroxyles. Sa demi-vie est estimée à 22 jours.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritant à corrosif selon la concentration de la solution aqueuse et la voie d'exposition : peau, yeux, voies respiratoires et digestives.
- Keratite à forte concentration, pronostic visuel mis en jeu.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Voir remarque générale sur les expositions répétées.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : notion d'irritation conjonctivale et des voies aériennes supérieures (exposition professionnelle durées variables niveaux d'exposition variables, faible échantillon). Il est noté une tendance à l'augmentation de la tolérance vis-à-vis des effets irritants. Il a été décrit des cas de sensibilisation cutanée ou respiratoire chez des travailleurs exposés.
- Génotoxicité : pas d'action avérée.
- Reprotoxicité : pas d'action avérée par inhalation.
- Cancérogénicité : pas d'action avérée.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants.
- Corrosion en fonction des acides et bases en solution dans l'aérosol.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Seuil olfactif : l'odeur perçue est celle de l'acide acétique détectée à partir de 0,5 à 2,5 mg/m³.

3.4. Conclusions

L'acide acétique agit essentiellement sous forme gazeuse et en solution dans les aérosols. C'est un métabolite courant peu toxique aux concentrations rencontrées avec des effets essentiellement irritant. Il contribue aux effets irritants et odorants des émissions algales mais pas forcément dans

un sens défavorable. Son caractère d'acide organique assez fort lui permet de participer aux transformations chimiques des substances émises.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants et corrosifs aigues et chroniques particulièrement avec les autres familles de produits chimiques.

4. Références

- ChemIDplus Lite in US. National Library of Medicine National Institutes of Health <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>
- Acetic acid, national Library of Medicine HSDB; <http://toxnet.nlm.nih.gov>
- CSST - Service du répertoire toxicologique ; www.reptox.csst.qc.ca
- Acide acétique fiche toxicologique INRS FT 24 1997
- Steven T. Cragg, Ph.D.: Aliphatic Carboxylic Acids Saturated; Patty's Toxicology (ed.) 2001,
- Afsset "Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel" ; expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu de travail, mars 2010
- EPA/Office of Pollution Prevention and Toxics; High production Volume (HPV) Challenge Program's Robust summaries and Test Plans. Acetic acid and Salts (April 2003). Available from, as of February 9, 2004.
- DOE – Protective Action Criteria (PAC) with AEGLs, ERPGs, & TEELs: Rev. 26 for Chemicals of Concern (09/2010)

Acide lactique

CAS : 50-21-5

Synonymes : acide 2 hydroxy propanoïque.

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	90,08 g/mol
Etat physique à 20 °C	liquide sirupeux ou sous forme de cristaux
Couleur :	incolore à jaune
Odeur :	légère odeur acre
Densité Liquide par rapport à l'eau :	1,2
Gaz par rapport à l'air :	non disponible
Solubilité dans l'eau douce :	miscible
dans l'eau de mer :	miscible
Tension de vapeur (à 1 013 hPa) :	non disponible à 20 °C 0,1 hPa à 25 °C
Température ébullition :	122 °C
fusion :	17 °C
pKa dans l'eau :	3,86 à 20 °C
Facteur de conversion :	non disponible

2. Cycle environnemental

La population générale peut être exposée à l'acide lactique par l'ingestion de nourriture et d'eau potable et par contact cutané (avec ce composé et d'autres produits en contenant). Il peut être considéré comme un des aliments principaux intermédiaires métaboliques dans la plupart des organismes vivants. Utilisé comme acidifiant, participe à la fabrication de produits laitiers et d'autres aliments fermentés, de produits chimiques (plastifiants, adhésifs, produits pharmaceutiques,...).

2.1. Origine dans l'environnement

Il est naturellement présent dans le lait mais aussi le vin, certains fruits et légumes

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : du fait de ses propriétés physico-chimiques, il ne devrait pas se volatiliser à partir du sol sec, et des eaux de surface. Sa volatilisation est marginale ; il peut se retrouver dans l'air, sous forme de vapeurs.

Photolyse : l'acide lactique ne subit pas de photolyse.

Dégradation : dans l'atmosphère de la zone d'émission, sous forme de vapeur, il se dégrade par réaction avec les radicaux hydroxyles. La demi-vie de cette réaction dans l'air est estimée à 65 heures.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition. L'acide lactique est utilisé dans des savons cutanés pour l'homme et comme désinfectant dans l'industrie.

3.1.1. Exposition aiguë courte

- Irritant : toutes les voies d'exposition en théorie.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

Pas de données disponibles.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : pas de données disponibles.
- Génotoxicité : pas d'action avérée.
- Reprotoxicité : pas d'action avérée par inhalation.
- Cancérogénicité : pas de données disponibles.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs avec les autres irritants.

3.2. Valeurs de référence

3.2.1. Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Aucune VTR n'a été retrouvée dans les sources documentaires investiguées.

3.2.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Aucune VLEP française ou européenne n'a été retrouvée.

3.2.3. Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)

Aucune VSTAF n'a été retrouvée sur les sites de l'Ineris ou du ministère chargé de l'écologie.

3.2.4. Acute exposure guideline levels (AEGL)

Aucune AEGL n'a été retrouvée sur le site de l'US EPA.

3.3. Autres informations utiles

Sans objet.

3.4. Conclusions

L'acide lactique agit essentiellement sous forme de solution dans les aérosols dans le cadre des algues vertes. Son effet est alors irritant pour les muqueuses lorsqu'il est fortement concentré. Son rôle est plus important comme témoin d'un mode de fermentation particulier peut-être favorable à la production d'H₂S.

Les points à éclaircir sont les lois d'additivité des effets irritants et corrosifs, aigus et chroniques. Les effets chroniques propres à l'acide lactique ne sont pas correctement documentés, mais il n'apparaît pas important d'éclaircir ce point dans un proche avenir vu le rôle physiologique de l'acide lactique.

4. Références

- Acide lactique : Hazardous Substances Data Bank ; <http://toxnet.nlm.nih.gov>
- Acide lactique : Sax's dangerous properties of industrial materials ed R.J.Lewis Sr, 11 ed. Wiley
- US DOE chemical safety program, 2010, <http://www.atlant.com/DOE/teels/teel/complete.asp>
- EPA/Office of Pollution Prevention and Toxics; High Production Volume (HPV) Challenge Program's Robust summaries and Test Plans. Lactic acid (April 2002). Available from, as of May 9, 2006: <http://www.epa.gov/hpv/pubs/h>

Endotoxines

CAS : sans objet

NB : la nature chimique de la substance étant variable, les quantités sont souvent exprimées en unité enzymatique (UE) dérivée de la technique de dosage habituelle (cf paragraphe cycle environnemental).

Synonymes : lipopolysaccharide, LPS, (1-3) β D-Glucane (formule chimique différente mais confondu dans les mesures et certains effets).

1. Physicochimie

Masse moléculaire :	variable
Etat physique à 20 °C	solide
Couleur :	blanc
Odeur :	inodore
Densité	Liquide par rapport à l'eau : sans application
	Gaz par rapport à l'air : sans application
Solubilité	dans l'eau douce : soluble mais pas de valeurs indiquées
	dans l'eau de mer : probablement comparable
Tension de vapeur :	sans application à 20 °C (atmosphère : 1 013 hPa)
	sans application à 25 °C
Température	ébullition : sans application
	fusion : solide à 25 °C
pKa dans l'eau :	inconnu
Facteur de conversion :	1 ng/m ³ = 10 UE (valable pour l'étalon de référence EC6)

2. Cycle environnemental

2.1. Origine dans l'environnement

2.1.1. Genèse de la substance

L'endotoxine est un lipo-polysaccharide (LPS) de composition variable aussi bien sur la partie lipidique que glucidique. C'est un composant de la paroi de la plupart des bactéries gram négatives, dont les entérobactéries, et de quelques cyanobactéries. Elle est libérée lors de la destruction des bactéries et persiste après la disparition des bactéries.

2.1.2. Bruit de fond extérieur

Les sources sont variées : toute matière organique en décomposition ou vivante est le support d'une flore bactérienne gram- susceptible de libérer des endotoxines lors de divisions ou de mortalité des bactéries. Ces flores sont aussi bien aérophiles, microaérophiles qu'anaérobies. Les matières fécales, les déchets alimentaires, les usines de fermentation et les cadavres sont des sources efficaces.

Les sources les plus actives sont les matières en décomposition riches en protéines et en sucres du fait de la qualité du substrat nutritif et de l'évolution de la composition du milieu qui entraînent

des modifications importantes de la population bactériennes avec un relargage de LPS à partir des cellules mortes.

Le biofilm des conduites et installations d'eau est également une source continue d'endotoxine qui peuvent être aérosolisée et contribuer de façon significative à l'exposition dans les installations de traitement ou d'humidification (Anderson).

Les végétaux en décomposition ou broyés ou soumis à des stress sont également des sources de polysides de type glucane qui ont des propriétés analogues mais moins marqués et interfèrent avec les mesures

Les moisissures fréquemment rencontrées dans certains processus de fermentation ou dégradation sont également de forts pourvoyeurs de glucanes.

Le bruit de fond est situé entre 0,3 et 30 UE/m³ mais plus souvent en dessous de 3. En milieu rural avec une densité d'élevage importante, les niveaux peuvent être un peu supérieurs à 3. Les épandages de lisiers ou de fumiers sont également des facteurs de variation.

2.2. Persistance dans l'environnement

Volatilisation : les endotoxines se retrouve dans la phase aérosol solide ou liquide. L'activité semble plus liée aux PM_{2,5-10} qu'aux PM_{2,5}.

Photolyse : aucune activité photolytique n'est décrite dans l'atmosphère au niveau du sol.

Dégradation : dans l'air, la durée de vie des endotoxines est essentiellement celle des particules d'aérosols. Le LPS est insensible à la chaleur (< 145 °C) mais peut subir une dégradation microbienne ou enzymatique.

2.3. Dosage

En raison du caractère particulier de cette substance qui n'a pas fait l'objet de recherche actuellement dans le cadre des algues vertes, les éléments essentiels des techniques de dosages sont rappelés dans ce paragraphe.

2.3.1. Techniques

■ Test LAL

Il existe une méthode de dosage recommandée sous plusieurs formes : le test LAL (NF EN 14031).

C'est une méthode biologique fondée sur un principe enzymatique, elle mesure une activité et non une concentration chimique. Elle est exprimée en UE (unité endotoxine) par rapport à un étalon international. Le seuil de détection est de 0,001 UE/mL de la prise d'essai mais il peut être de 0,5 UE/mL pour certaines variantes. Il existe des résultats en ng mais le facteur de conversion est variable (1 ng pour 4-17 UE).

La méthode a été initialement mise au point pour vérifier le caractère apyrogène de substances injectable donc dans des milieux définis et assez pur biologiquement parlant.

On connaît des interférences, par le (1,3)-β-D-e qui est aussi un constituant des parois microbiennes mais aussi des parois de cellules de levures, de champignon et de végétaux, ce qui pose un problème d'interprétation dans nos milieux. Son rôle dans l'inflammation est partiellement connu, on sait que certaines formes se lient au récepteur du complément n°3 qu'on trouve essentiellement sur les cellules de la famille des macrophages. Il y a d'autres possibilités car il existe de nombreux récepteurs aux chaînes de glucoses courtes sur les muqueuses.

Certains milieux comportent des inhibiteurs et/ou des activateurs de la réaction. La matrice doit donc systématiquement être vérifiée par une méthode d'ajouts dosés.

Le dosage est fait pour une prise d'essai comportant 0,005 à 50 UE/mL. Les concentrations supérieures sont donc obtenues par dilution avec un facteur d'erreur supplémentaire.

Les résultats obtenus dans la littérature autour des installations doivent donc être pris avec précaution en temps que LPS sensu stricto ou d'activateurs de l'inflammation au sens large.

Il convient également de rapporter l'activité mesurée à la taille des particules support afin de savoir si l'effet attendu va se produire au niveau du poumon ou des voies aériennes supérieures et de l'œil.

■ Chromatographie en phase gazeuse (CG)

Les acides gras C12-C16 sont corrélés avec le test LAL uniquement dans les élevages de poulet et relativement dans les élevages de mouton. Les acides gras C10 et C18 ne sont pas corrélés au test LAL. La quantité mesurée par CG est inférieure à celle du test LAL. La longueur de la chaîne d'AG dépend de l'espèce bactérienne source (C14-C16 pour les entérobactéries et C18 pour des acides gras (non LPS) des actinobactéries).

Il n'a pas été décrit de relation d'équivalence entre les UE mesurées par le test LAL et une concentration moléculaire mesurée par une méthode chimique sur des prélèvements environnementaux. L'étalon international utilisé est un LPS purifié d'une souche d'*Escherichia coli*. Les mesures anciennes sont données en ng et on utilise couramment le facteur de 10 pour la conversion en UE. Une étude a montré que le LPS d'*Escherichia coli* ou de *Salmonella enterica* donne une activité en UE 4 fois plus élevée que l'activité de ceux de *Klebsiella pneumoniae* ou de *Pseudomonas aeruginosa*. D'autres variations plus importantes ont été enregistrées mais le rôle des conditions de culture pour la production du LPS reste à éclaircir. La question reste de savoir si la mesure de l'activité par le test LAL est un meilleur reflet de la toxicité attendue du produit qu'un dosage molaire ou massique.

2.3.2. Prélèvement

Le prélèvement est fait sous forme d'aérosol particulaire, solide ou liquide. Le LPS est adsorbé à la surface des particules solides. Seules les particules de taille inférieure à 100 µm pénètrent l'arbre respiratoire et sont à considérer.

On conseille d'utiliser un captage des particules sur des fibres minérales inertes afin de ne pas modifier la structure des molécules captées au cours du stockage et, dans le même esprit, (pour cette même raison ?) le prélèvement doit être conservé congelé à une température inférieure à -20°C.

3. Toxicité générale

3.1. Nature des effets chez l'homme

Ce paragraphe liste les effets possibles chez l'homme classé par ordre de gravité. L'apparition réelle de ces effets dépend de la concentration et de la durée d'exposition.

Les effets en population sont mesurés en présence de poussières et il est toujours difficile de séparer les effets des PM de ceux des endotoxines absorbées, les niveaux des 2 étant évidemment corrélés. L'effet dépend de la taille de la particule support : les particules ultrafines (< 5 µm) agissant au niveau du poumon et les particules grossières agissant au niveau de la sphère oro-nasale et pouvant être secondairement dégluties. L'effet du LPS sur la muqueuse oculaire ne dépend pas de la taille des particules associées.

3.1.1. Exposition aiguë courte

■ Inflammation, Irritation : toutes voies

L'effet est dû à une promotion de l'inflammation locale avec des répercussions sur la régulation du système immunitaire, les 3 systèmes : inflammation, immunité et coagulation étant liés. Ces systèmes étant fortement liés, régulés et dynamiques, l'effet dépend beaucoup des voies d'activation primitives, de l'état initial au moment de l'exposition, des autres voies d'activation

prises en jeu au cours de l'évolution par d'autres agents et du délai écoulé avant la mesure de l'impact.

Il est classiquement décrit, selon le degré de pénétration, une irritation des muqueuses nasales, pharyngées, bronchiques et alvéolaires parfois un bronchospasme. L'effet apparaît 4 heures après une exposition unique.

Le détail de la réponse au niveau de la muqueuse oculaire n'est pas décrit, cependant les réponses immunitaires aux niveaux ORL et oculaire sont souvent liées.

Une forte dose peut aboutir au syndrome toxique lié aux poussières organiques voire à un choc toxique mortel « de type endotoxinique ». Il est plus connu pour les expositions parentérales ou digestives où il est plus facile d'atteindre les doses nécessaires. La dose toxique par kg est similaire par voie parentérale et par voie pulmonaire.

3.1.2. Exposition aiguë répétée

L'effet d'expositions courtes à de fortes doses répétées de façon espacées n'a pas été retrouvé dans la bibliographie. Le mécanisme d'action ne permet pas de penser que l'effet est très différent de celui d'une exposition aiguë ponctuelle ou d'une exposition chronique, la nature des effets changeant peu avec la dose administrée par voie respiratoire.

3.1.3. Exposition chronique

- Effets déterministes : asthme, bronchopneumopathie obstructive chronique, fièvre, fatigue, maux de tête, toux, œdème chronique modéré des muqueuses (état congestif, inflammatoire ? hypertrophique ?). Son rôle est évoqué dans la maladie de l'air conditionné, dans le syndrome des bâtiments malsains comme co-facteur. La contribution à l'alvéolite allergique extrinsèque n'est pas claire. Modulation immunitaire dont allergique évoquée mais rien n'est probant.
- Génotoxicité : pas d'action avérée.
- Reprotoxicité : pas d'action avérée par inhalation.
- Cancérogénicité : Tout est évoqué aussi bien comme facteur favorisant que protecteur et rien n'est probant.

3.1.4. Interactions possibles

- Effets additifs en co-exposition avec les autres irritants

L'effet irritant est potentialisé par des concentrations en ammoniac de 50 à 100 µg/m³ pendant 6 jours, particulièrement pour la muqueuse nasale.

La présence de poussières végétales (foin plus ou moins moisi) exacerbe la réponse inflammatoire bronchique au LPS chez les sujets atteints de bronchoconstriction chronique (30 000 à 52 000 UE par individu en 5 heures).

- Effets modulés en co-exposition avec les agents promoteurs ou inhibiteurs de l'inflammation et de la réponse immunitaire à court terme. Cet effet est évoqué, en particulier pour les effets cancérogènes ou cancéroprotecteurs mais n'a jamais été vérifié.
- Les expositions antérieures par la même voie ou des infections par des bactéries apparentées peuvent modifier la réceptivité de l'hôte, de façon imprévisible. L'immunité humorale est de courte durée (< 1 an), l'immunité cellulaire est plus importante. Il existe un effet anamnésique.

Les sujets atopiques sont considérées comme plus sensibles au bronchospasme, mais la prévalence de l'atopie pourrait être réduite dans les populations exposées précocement aux endotoxines.

Les interactions sont nombreuses, ce qui rend difficile l'interprétation des études d'impact en conditions naturelles.

3.2. Informations sur les relations doses-effets

Il n'y a pas eu de mesures spécifiques autour des algues vertes mais des mesures ont été faites historiquement autour des compostages de matières végétales (20 UE/m³ en moyenne, jusque 60). D'autres valeurs de 280 à 59 000 UE/m³ ont été obtenues à proximité d'usine de compostage de boues de station et 100 à 200 UE/m³ en moyenne autour d'usines de compostage de déchets ménagers. Ces valeurs sont à transposer avec précaution car la taille et le caractère ponctuel de l'émetteur ne sont pas précisés. Pour des postes exposés lors de compostage en caisson, des valeurs moyennes de 1 040 UE/m³ ont été relevées.

Seuil olfactif : inodore en soi-même, l'activité bactérienne par sa nature peut engendrer concomitamment l'émission de substances odorantes mais dont les concentrations ne sont pas liées.

Les tableaux résumant les lois doses-effets sont fondés sur 4 classes d'impact sur la population RT1 à RT4. Pour chaque dose, le type d'effet et la durée correspondante sont précisés à chaque ligne. Les tableaux sont classés des doses les plus fortes aux plus faibles et des effets les plus graves aux moins graves lorsque les sources le permettent et sont cohérentes.

- RT1 : repère toxicologique 1, seuil d'apparition des premiers effets perceptibles
- RT2 : repère toxicologique 2, seuil d'apparition des effets graves ou persistants
- RT3 : repère toxicologique 3, seuil d'apparition des premiers effets létaux ou avec des séquelles graves
- RT4 : repère toxicologique 4, seuil d'apparition des effets létaux en proportion notable

Exposition aiguë travailleurs							
SOURCE	durée minute	RT1*	RT2*	RT3	RT4	unité	publication
PM > 5 µm	inconnu	£1000				UE/m ³	Donham 200
air	inconnu		\$2000			UE/m ³	CIST-ICOH 1997
air	inconnu		***1000			UE/m ³	CIST-ICOH 1997
air	inconnu	*180				UE/m ³	Heederick 1997
air	inconnu	**90	**330			UE/m ³	INERIS 2007
air	480	£50				UE/m ³	CIST-ZOCK 1998
air	60	£45				UE/m ³	Anderson 2007
air	inconnu		*100			UE/m ³	CIST-ICOH 1997
PM < 5 µm	inconnu	£10				UE/m ³	Donham 2000
air	inconnu	££1	££20			UE/m ³	Mandryk 2000

type d'effet :

* inflammation des voies aériennes

£ fonction pulmonaire

££ volume expiratoire

** bronchospasme

*** atteinte systémique (fièvre etc.)

\$ syndrome toxique lié aux poussières organiques

<u>Exposition chronique toute population</u>					
SOURCE	TYPE	VTR	dose	unité	publication
air	effet déterministe	NOAEL	90	UE/m ³	Heederick 1997
air	effet déterministe	NOAEL 6h	90	UE/m ³	CIST-ICOH 1997

Rappel pour mémoire, les durées d'exposition et la différence entre les effets aigus ayant une importance mal comprise en ce qui concerne les endotoxines, les NOAEL sont souvent utilisées. On remarquera l'incohérence par rapport au tableau précédent.

<u>Exposition chronique travailleurs</u>					
SOURCE	TYPE	VTR	dose	unité	publication
air		VLE	1 000	UE/m ³	DANEMARK-INERIS 2007
air		VLE 8h	300	UE/m ³	CANADA 2001
air		VLE 8h	200	UE/m ³	DECOS 2001
air		VLE 8h	170	UE/m ³	CIST-ICOH 1997
air		VLE 8h	50	UE/m ³	DECOS 1998

Les valeurs du DECOS ont été retirées depuis sans justification autre qu'économique. L'ACGIH n'a toujours pas produit de valeurs définitives pour les endotoxines et les (1-3) beta, D-glucanes (31/1/2011).

Effet aigu

90-330 UE : bronchospasme

40-100 UE : effet bronchique sans précision

DL₅₀ souris: 4 000 000 UE/animal par voie intrapéritonéale

Effet chronique minimal

La capacité respiratoire est modifiée dès l'exposition chronique à 10 UE/m³.

100-400 UE : modification du volume respiratoire forcé

Réaction chronique entre 100 et 400 UE/m³. Au-delà de 450 UE/m³, réaction bronchique marquée.

Inversement de faibles valeurs < 50-75 UE/m³ auraient un effet favorable sur la modulation immunitaire.

1 300 à 3 900 UE/m³ d'endotoxine produite par un humidificateur ont déclenché un syndrome de type maladie de l'air conditionné.

NOAEL : 90 à 1 700 UE/m³ selon les études expérimentales et épidémiologique (180 UE mesuré pour des effets aigus, corrigé d'un facteur 2 pour l'effet du travailleur sain et passage à des effets chroniques).

■ Remarques sur les relations doses-effets

Type d'effets pris en compte

La prise en compte des effets aigus et chroniques aboutissent aux mêmes valeurs de NOAEL. Mais vu la divergence des valeurs proposées, de 90 à 1 700, on doit douter du sens de cette affirmation.

Les effets mesurés dépendent des concentrations totales en poussière. Des limites de validités sont préconisées comme 10 mg/m³ de poussières. La répartition des endotoxines dans les poussières alvéolaires et non alvéolaires est également importante. La VLE doit être réduite d'un facteur 10 à 20 lorsque la mesure des endotoxines est faite sur la fraction alvéolaire.

Les effets oculaires sont rarement pris en compte explicitement. Il est vraisemblable que les effets irritants ou inflammatoires sur les muqueuses se fassent à des doses similaires. Par contre les interférences avec les poussières sont probablement différentes, les modes d'élimination étant différent dans les 2 organes.

Extrapolation homme animal

Les valeurs de références et les recherches sur les effets ont été établies expérimentalement avec des endotoxines dans différentes espèces animales (rat, volaille, porc, cheval etc.). La souris est beaucoup moins sensible que l'homme aux effets aigus. Les mesures chez l'homme ont été faites dans des populations exposées à des endotoxines plus des débris biologiques, souvent végétaux. Cela abouti chez l'homme à des valeurs de limite d'effet allant de 50 à 1 000 UE selon la source (élevage de porcs, de volaille, industrie des aliments pour animaux, usine de coton, de pomme de terre, de papier, station d'épuration, foin etc.).

L'extrapolation de l'effet de débris de végétaux supérieurs avec des parois ligno-cellulosiques à des algues est probablement une surestimation amenant à des valeurs limites trop basses mais sans qu'on puisse l'estimer actuellement.

Dose létale dans les différentes espèces selon Warren. 1mg = 10 000 000 UE.

Extrapolation des durées

L'inhalation d'aérosol d'eau contaminée : 1 000 à 4 000 ng (10 000 UE) ont déclenché une fièvre, soit une concentration dans l'eau de 200 à 1 000 ng/mL, soit 60 à 4 000 UE/m³ (formules dans Anderson), probablement sur la durée d'une douche mais probablement plus en raison de l'usage de sauna par la population (le LPS persiste plusieurs heures en chaleur humide).

5 000 UE administrées par une pulvérisation en 1 fois suffisent pour entraîner une réponse inflammatoire de la muqueuse nasale.

Il est considéré que les endotoxines sont neutralisées en 8 heures au niveau du poumon et donc qu'une dose unique est équivalente à une dose étalée sur 8 heures (pas d'application de la loi de Haber).

Pas d'information sur la relation avec l'effort ou les personnes sensibles. Toutefois, la règle de cumul sur 8 heures permet de faire des équivalences linéaires en fonction du volume inspiré à l'effort. On note des effets paradoxaux entre les effets cliniques et microphysiologiques du fait de l'importance du stade de réponse physiopathologique lorsque l'exposition aux endotoxines se produit.

3.3. Conclusions

L'exposition se fait par le biais d'aérosols. Cette substance n'est pas caractéristique des algues vertes mais des conditions inexorables de fermentation ou de pourrissement naturel de celles-ci. L'émission devient particulièrement importante lorsque les conditions de compostage ne sont pas maîtrisées.

Les effets entraînés sont des effets inflammatoires de type aigus. Il existe de nombreuses interactions avec des substances d'origine biologique variée, qui ajoutées à la variabilité naturelle des endotoxines rendent difficile l'établissement d'une loi dose effet non ambiguë alors que l'effet est certain pour des doses relativement modérée par rapport aux expositions qu'on peut rencontrer dans des expositions professionnelles ou naturelles.

Le rôle de l'état de la personne exposée est important avec une exacerbation de l'effet respiratoire chez les personnes dont la fonction bronchique est altérée.

Les effets chroniques sont du même type mais on ne connaît pas les règles de cumul des expositions. La nature des populations exposées devient encore plus importante.

Valeurs recommandées sans consensus

100 UE administrées en 1 fois (ou 8 heures) au niveau du poumon (la concentration par m³ dépend de la finesse de l'aérosol et de la capacité respiratoire)

1 000 UE administrées en 1 fois par voie aérienne (ou 8 heures) (la concentration par m³ dépend de la capacité respiratoire)

50 UE/m³ pour plus de 8 heures d'exposition continue.

Pas de valeurs réellement chroniques proposées.

Points à explorer

Les autres effets en particulier sur l'immunité à long terme et l'influence sur les cancers sont trop mal connus pour être pris en compte dans cette étude. Ce manque est commun à de nombreux autres types d'expositions aux endotoxines, naturelles, industrielles ou domestiques.

Le lien entre les techniques d'analyses et l'effet biologique attendu est également un facteur de variation des résultats des études qu'il est souhaitable de réduire.

On ne dispose actuellement d'aucun mesurage effectué sur les sites de dépôt des algues ni de cinétique d'apparition des endotoxines au cours du vieillissement et du processus de traitement des algues. Il serait également souhaitable de les caractériser.

Des valeurs limites d'exposition pourront alors être calculées dans différentes situations.

4. Références

NB : le "journal of endotoxin research" est devenu "innate immunity" en 2008 avec le volume 14.

- INRS, fiche metropol 089-v02.01 (2010)
- INERIS, rapport DRC7-76413-00350A (2007)
- Test Ial WIKIPEDIA 31/01/2011.
- Charles RIVERS, Notice du réactif LAL Endosafe® 2011.
- <http://www.criver.com/fr-FR/ProdServ/ByType/Endotoxin/rapidtestingmethods/Pages/home.aspx>.
- Heederik D, Douwes J. *Towards an occupational exposure limit for endotoxins?* Ann Agric Environ Med 1997;4:17–19
- Heederik D, séminaire EASHW, Bruxelles 5 et 6 juin 2007: *Occupational risks from biological agents: Facing up the challenges*.
- Natural Resource Defense Council USA, endotoxin 2005, accédé 2/2/2011.
- ACGIH : Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Edition — 2010 Supplement
- Pomorska, D., L. Larsson, et al. (2007) " Annals of Agricultural and Environmental Medicine 14(2): 291-298.
- GUSTIN, P. ; ; ; 1994 , 125 , 17-26

- BEERENS, D. ; ; ; 1996 , 8 , 947-968
- 2003 May;33(5):676-83.
- Estimation of endotoxin inhalation from shower and humidifier exposure reveals potential risk to human health, 2007 Dec;5(4):553-72.
- P. Sykes, R.H.K. Morris, J.A. Allen, J.D. Wildsmith and K.P. Jones : Workers' exposure to dust, endotoxin and β -(1–3) glucan at four large-scale composting facilities , March 2011, Pages 423-430
- Boutin, S. Kadouch, C. *et al.*, Moisissures domestiques, mycotoxines et risques sanitaires; Environnement, Risques & Santé 2006. Volume 5, Numéro 5, 383-9, Septembre-Octobre,
- Suzuki K., *et al.*: Effects of interaction between Escherichia coli verotoxin and lipopolysaccharide on cytokine induction and lethality in mice. 2000 Oct;49(10):905-10.
- M Palermo, F Alves-Rosa,et al. : Pretreatment of mice with lipopolysaccharide (LPS) or IL-1 β exerts dose-dependent opposite effects on Shiga toxin-2 lethality, Clin Exp Immunol. 2000 January; 119(1): 77–83.
- Warren, HS; Fitting, C; Hoff, E; Adib-Conquy, M; Beasley-Topliffe, L; Tesini, B; Liang, X; Valentine, C et al. (2010). J Infect Dis 2010 (2): 223–232.

Notes



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
27-31 avenue du général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr