



**EHESP**

---

**Ingénieur du génie sanitaire**

Promotion : **2010-2011**

Date du Jury : **mars 2011**

---

**ESTIMATION DES RISQUES SANITAIRES  
POUR LES PRIMO INTERVENANTS LORS DU  
RAMASSAGE ET DE LA COLLECTE DE  
PRODUITS DE TYPE « FUEL DE  
PROPULSION » DÉVERSÉS EN MER ET SUR  
TERRE**

---

**Adèle BERRUBE**

**Anthony BRASSEUR**

**Alexis VOYEZ**

---

# Remerciements

---

Nous tenons à remercier Jean Ulrich MULLOT, pharmacien spécialisé en évaluation des risques sanitaires liés aux substances chimiques et chef du Laboratoire de Chimie Analytique de Toulon, pour nous avoir confié un travail qui nous a permis de mettre en application nos connaissances en évaluation des risques et nos capacités de raisonnement. De plus, nous le remercions pour sa disponibilité et sa réactivité face à nos questions.

Nous sommes également reconnaissants envers l'équipe pédagogique de l'EHESP, et plus précisément envers M. GLORENEC et M. BLANCHARD, enseignants chercheurs en évaluation des risques sanitaires, et Mme BONVALLOT, enseignante chercheur en toxicologie appliquée à l'évaluation des risques, pour leurs conseils et leurs avis concernant nos démarches et raisonnements.

---

# Sommaire

---

Introduction.....	- 9 -
1 Définition du contexte .....	- 11 -
1.1 Objectifs de l'étude .....	- 11 -
1.2 Zones et population d'étude.....	- 12 -
1.3 Voies d'exposition.....	- 12 -
1.4 Durée d'exposition .....	- 12 -
1.5 Les fuels de propulsion .....	- 12 -
1.5.1 Généralités .....	- 12 -
1.5.2 Les fuels marins .....	- 14 -
1.5.3 Choix du fuel IFO 380.....	- 14 -
2 Hiérarchisation et choix des polluants traceurs pour la voie d'inhalation .....	- 16 -
2.1 Hydrocarbures totaux .....	- 16 -
2.1.1 Identification et quantification.....	- 16 -
2.1.2 Propriétés physico chimiques (11).....	- 18 -
2.1.3 Dangers.....	- 19 -
2.1.4 Choix des VTR .....	- 20 -
2.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) .....	- 22 -
2.2.1 Identification et quantification.....	- 22 -
2.2.2 Propriétés physico chimiques .....	- 23 -
2.2.3 Dangers.....	- 24 -
2.2.4 Choix des VTR .....	- 25 -
2.3 Composés organiques volatiles (COV) .....	- 27 -
2.3.1 Identification et quantification.....	- 27 -
2.3.2 Propriétés physico chimiques .....	- 29 -
2.3.3 Dangers.....	- 30 -
2.3.4 Choix des VTR .....	- 31 -
2.4 Sulfure d'hydrogène.....	- 35 -
2.4.1 Identification et quantification.....	- 35 -
2.4.2 Propriétés physico-chimiques .....	- 35 -
2.4.3 Dangers.....	- 36 -
2.4.4 Choix des VTR .....	- 36 -
2.5 Le pentoxyde de Vanadium .....	- 36 -
2.5.1 Identification et quantification du Vanadium.....	- 37 -
2.5.2 Propriétés physico-chimiques .....	- 37 -

2.5.3	Dangers.....	- 38 -
2.5.4	Choix des VTR .....	- 38 -
2.6	Hiérarchisation des polluants.....	- 39 -
2.6.1	Démarche de hiérarchisation .....	- 39 -
2.6.2	Résultats de la hiérarchisation des polluants .....	- 43 -
2.6.3	Métrologie.....	- 46 -
2.7	Limites de l'étude.....	- 48 -
3	Hiérarchisation et choix des polluants traceurs pour la voie cutanée .....	- 51 -
3.1	Les hydrocarbures aliphatiques .....	- 51 -
3.1.1	Dangers.....	- 51 -
3.1.2	Choix des VTR .....	- 51 -
3.2	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) .....	- 52 -
3.2.1	Dangers.....	- 52 -
3.2.2	Choix des VTR .....	- 53 -
3.3	Composés organiques volatils (COV) .....	- 54 -
3.3.1	Dangers.....	- 54 -
3.3.2	Choix des VTR .....	- 54 -
3.4	Le pentoxyde de vanadium.....	- 56 -
3.4.1	Dangers.....	- 57 -
3.4.2	Choix des VTR .....	- 57 -
3.5	Hiérarchisation des polluants,.....	- 57 -
3.5.1	Démarche de hiérarchisation .....	- 57 -
3.5.2	Résultats de la hiérarchisation des polluants .....	- 62 -
3.5.3	Métrologie.....	- 63 -
3.6	Limites de l'étude.....	- 64 -
	Conclusion.....	- 66 -
	Annexe 1 Hydrocarbures aliphatiques .....	- 71 -
	Annexe 2 HAP .....	- 74 -
	Annexe 3 COV.....	- 75 -
	Annexe 4 Sulfure d'hydrogène.....	- 78 -
	Annexe 5 Les oxydes de Vanadium II et V.....	- 79 -

---

# Liste des tableaux

---

Tableau 1 Nomenclature des fuels.....	- 13 -
Tableau 2 Les fuels marins majoritairement utilisés.....	- 14 -
Tableau 3 Pourcentages massiques de trois fractions d'hydrocarbures.....	- 16 -
Tableau 4 Concentrations massiques de fractions aliphatiques dans un fuel résiduel.	- 18 -
Tableau 5 VTR inhalation à seuil des hydrocarbures aliphatiques.....	- 21 -
Tableau 6 Concentrations massiques moyennes en HAP de 71 échantillons IFO.....	- 23 -
Tableau 7 Caractéristiques physico chimiques des HAP.....	- 24 -
Tableau 8 VTR inhalation à seuil des HAP.....	- 25 -
Tableau 9 VTR inhalation sans seuil des HAP.....	- 25 -
Tableau 10 FET retenus par l'INERIS.....	- 26 -
Tableau 11 Concentration (ppm) des principaux COV dans du pétrole brut, du distillat et du résidu de distillation (8).....	- 28 -
Tableau 12 Concentration en COV d'un fuel lourd (10).....	- 28 -
Tableau 13 VTR inhalation à seuil du benzène (19) (25).....	- 31 -
Tableau 14 VTR inhalation sans seuil du benzène (19) (25).....	- 32 -
Tableau 15 VTR inhalation à seuil du toluène (20) (25).....	- 32 -
Tableau 16 VTR inhalation à seuil de l'éthylbenzène (22) (21) (25).....	- 33 -
Tableau 17 VTR inhalation à seuil des xylènes totaux (23) (25).....	- 34 -
Tableau 18 VTR inhalation à seuil du cumène (26).....	- 34 -
Tableau 19 VTR inhalation à seuil du sulfure d'hydrogène (27) (25).....	- 36 -
Tableau 20 Paramètres de pondération temporelle des concentrations.....	- 42 -
Tableau 21 Résultat de la hiérarchisation des effets à seuil par voie d'inhalation.....	- 43 -
Tableau 22 Excès de risque individuel par voie d'inhalation pour les COV et les HAP	- 45 -
Tableau 23 VTR orale à seuil pour les hydrocarbures aliphatiques.....	- 52 -
Tableau 24 VTR orale à seuil pour les HAP.....	- 53 -
Tableau 25 VTR orale sans seuil pour les HAP.....	- 53 -
Tableau 26 VTR orale sans seuil du benzène (21).....	- 55 -
Tableau 27 VTR orale à seuil du toluène (22).....	- 55 -
Tableau 28 VTR orale à seuil de l'éthylbenzène (23).....	- 55 -
Tableau 29 VTR orale à seuil des xylènes (24).....	- 56 -
Tableau 30 Exposition cutanée : paramètres et valeurs.....	- 58 -
Tableau 31 Surface cutanée des mains, avants bras et visage.....	- 59 -

Tableau 32 Concentration globale de nos HAP en équivalent benzo[a]pyrène.....	- 60 -
Tableau 33 Exposition cutanée méthode des FET : paramètres et valeurs.....	- 60 -
Tableau 34 Tableau de résultat de la hiérarchisation des polluants par voie cutanée .	- 62 -
Tableau 35 Excès de risque individuel par voie cutanée pour les COV et le naphtalène seul.....	- 63 -
Tableau 36 Excès de risque individuel par voie cutanée pour les HAP en équivalent .	- 63 -

---

## Liste des figures

---

Figure 1 Colonne de distillation du pétrole brute .....	- 13 -
Figure 2 Proportions des consommations de certains fuels de propulsion en 2012 ....	- 15 -
Figure 3 Chromatogrammes de deux fuels IFO 380 .....	- 17 -
Figure 4 Classement des HAP en fonction de leur masse molaire.....	- 24 -

---

## Liste des sigles utilisés

---

**AEHS:** Association for the Environmental Health of Soils  
**ATSDR:** Agency for Toxic substances and Disease registry  
**CEDRE:** Centre de Documentation de Recherche et d'Expérimentation  
**CEPA:** California Environmental Protection Agency  
**COV :** Composés Organiques Volatiles  
**DJA:** Dose Journalière Admissible  
**EC:** Equivalent Carbone  
**EHESP:** Ecole des hautes études en santé publique  
**ERU:** Excès de Risque Unitaire  
**ERI :** Excès de Risque Individuel  
**FET:** Facteur Equivalent Toxique  
**HAI:** Hydrocarbures Aliphatiques  
**HAP:** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques  
**HFO:** Heavy Fuel Oil  
**IFO:** Intermediate Fuel Oil  
**INERIS :** Institut National de L'environnement industriel et des risques  
**INRS :** Institut National de Recherche et de Sécurité  
**ISO:** International Organization for Standardization  
**LASEM:** Laboratoire d'Analyse, de Surveillance et d'Expertise de la Marine  
**LOAEL:** Lowest Observed Adverse Effect Level  
**MADEP:** Massachusetts Department of Environmental Protection  
**MRL:** Minimal Risk Level  
**MDO:** Marine Distillate Oil  
**MGO:** Marine Gas Oil  
**NOAEL:** No Observed Adverse Effect Level  
**NIOSH:** National Institute of Safety and Health  
**OMS (WHO):** Organisation Mondiale de la Santé  
**OEHHA:** Office of Environmental Health Hazard Assessment  
**PERSAN :** Projet d'Evaluation des Risques Sanitaires  
**REL:** Recommended Exposure Limit  
**RfD:** Reference Dose  
**RIVM:** Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (National Institute for Health and Environment)  
**TDI:** Tolerable Daily Intake

**TPHCWG:** Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group

**UCM:** Unresolved Complex Mixture

**US EPA:** United State Environmental Protection Agency

**VTR :** Valeur toxicologique de référence

## Introduction

En 2008, 29 déversements accidentels de produits pétroliers ont été recensés dans le monde par le centre de documentation de recherche et d'expérimentation sur les pollutions accidentelles des eaux (CEDRE). La quantité totale d'hydrocarbures et de substances dangereuses déversés dans les eaux marines est estimée à 7500 tonnes en 2008. Les fuels de propulsion intermédiaires et lourds représentent 31% des déversements accidentels soit 871 tonnes en 2008 (1). Bien que les statistiques montrent une diminution du nombre et du volume total des déversements accidentels (2), la fréquence et la hausse du trafic maritime rappellent qu'un risque de déversement accidentel n'est jamais exclu.

En cas de déversement accidentel, des interventions d'urgences sont déployées afin de limiter la diffusion des fuels dans l'environnement et de réduire le risque pour la population ainsi que la faune et la flore. Ainsi, des primo intervenants sont envoyés sur le lieu de l'accident pour effectuer des missions de ramassage et de collecte de produits pétroliers déversés en mer ou à terre. Ces personnes, ne disposant pas systématiquement d'équipement de protection, peuvent être exposées à des produits dangereux induisant un risque pour leur santé.

Au regard de cette problématique, le LASEM (Laboratoire d'Analyse, de Surveillance et d'Expertise de la Marine) de Toulon a sollicité les élèves de l'EHESP (Ecole des hautes Etudes en Santé Publique) afin d'étudier les risques sanitaires des primo intervenants non protégés lors du ramassage et de la collecte de produits de type « fuel de propulsion » déversés en mer et sur terre.

L'objectif de cette étude est d'identifier les polluants traceurs devant être mesurés en priorités en situation accidentelle. Ces polluants sont sélectionnés selon leurs dangers pour la santé, leur quantité émise ainsi que de la disponibilité des informations présentes dans la bibliographie. Des moyens analytiques permettant de mesurer les expositions individuelles à ces polluants, pour les différentes voies retenues, sont proposés.

Ce rapport est décliné en trois chapitres. Dans un premier temps, le contexte de l'étude est présenté. Il définit les objectifs de l'étude, la zone et la population d'étude ainsi que les voies et les durées d'exposition. Afin de mieux comprendre l'origine des fuels de propulsion, des généralités quant à leur fabrication et leur composition sont données.

La seconde partie vise à déterminer les polluants traceurs identifiés pour la voie d'inhalation. Chaque polluant fait l'objet d'une étude. Les propriétés physicochimiques, les dangers, les valeurs toxicologiques de références et les méthodes de mesures sont

étudiés. La démarche permettant d'aboutir à une hiérarchisation des polluants, avec les limites qu'elle implique, est explicitée. Enfin, la troisième partie est destinée à l'étude des polluants traceurs pour la voie cutanée.

# 1 Définition du contexte

## 1.1 Objectifs de l'étude

Les nombreux accidents maritimes liés notamment à la fuite en mer ou sur terre de fuel de propulsion ont mis en évidence l'insuffisance de données relatives à l'évaluation des risques sanitaires encourus par les primo intervenants lors du ramassage et de la collecte de ces produits pétroliers.

Cette étude vise à une mise à jour la plus exhaustive possible de la bibliographie relative à l'exposition de primo intervenants à ces fuels de propulsion.

L'objectif est de fournir des données précises sur la composition des fuels de propulsions et d'évaluer ensuite les risques pris par les primo intervenants lors de l'exposition à ces substances.

Plusieurs étapes sont nécessaires à la réalisation de ce travail :

- L'identification des polluants majoritaires dans ces mélanges ;
- La détermination des dangers relatifs à ces polluants ;
- La sélection des voies et durée d'exposition les plus probables ;
- La hiérarchisation de chaque polluant en comparant les rapports concentration dans la zone d'étude sur la valeur toxicologique de référence sélectionnée en fonction du scénario d'exposition ;

Cette démarche vise finalement à définir une stratégie de surveillance accrue des polluants considérés comme les plus dangereux pour les primo intervenants.

Cette étude doit permettre d'opter pour la mesure prioritaire de cinq ou six polluants traceurs, à l'aide de moyens métrologiques adaptés, dans les circonstances particulières d'intervention des personnels du ministère de la défense.

Les stratégies métrologiques mises en place, même si elles n'impactent pas la conduite immédiate des opérations, permettront de quantifier l'exposition réelle des travailleurs pour tenir à jour des registres médicaux professionnels, mettre en place une prévention du contentieux ou au contraire initier des démarches de réparation. D'autre part, elles rendront possible le suivi médical et l'établissement de traitements adéquats à des expositions importantes. De plus, la connaissance des expositions permettra d'orienter l'élaboration d'études épidémiologiques de suivi des primo intervenants.

## **1.2 Zones et population d'étude**

L'étude porte sur les primo intervenants militaires chargés de ramasser et de collecter les fuels de propulsion. Ceci exclut donc les secouristes et les effectifs mandatés par les collectivités locales. Les primo intervenants interviennent dans un délai inférieur à 24h.

Compte tenu de l'objectif, de la population d'étude considérée et du délai d'intervention, la zone d'étude s'étend dans un périmètre proche de la zone de l'accident (environ 100 à 200m).

Les conditions météorologiques et maritimes peuvent avoir un impact sur la zone d'étude car celles-ci influent sur la dispersion des polluants. Seulement, il est difficile de proposer des conditions types car ces dernières varient fortement selon le lieu (mer ou océan, zone côtière ou haute mer). Par conséquent, de telles conditions ne sont pas intégrées dans l'étude.

## **1.3 Voies d'exposition**

Les voies d'exposition considérées sont l'inhalation et la voie cutanée. Ce sont celles auxquelles les primo intervenants ont le plus de chance d'être confrontés. L'ingestion n'est pas retenue car elle est peu probable. Il faut cependant vérifier si ces voies sont pertinentes vis-à-vis des substances toxiques retenues. La prépondérance d'une voie par rapport à l'autre sera également étudiée.

## **1.4 Durée d'exposition**

Lors des interventions, les primo intervenants sont exposés ponctuellement à des doses importantes de polluant. En cumulant les interventions, on estime au total que les primo intervenant sont en opération quatre jours par an sur une durée de 20 ans. Des scénarios d'exposition aiguë et chronique peuvent donc être envisagés. Toutefois, s'il y avait réellement un risque d'exposition en aiguë, les primo intervenants seraient *a priori* protégés. Par conséquent l'étude porte seulement sur les expositions sub-chronique et chronique.

## **1.5 Les fuels de propulsion**

### **1.5.1 Généralités**

Les fuels sont des produits pétroliers utilisés pour le fonctionnement de véhicules, lampes, chauffages, fours, ou en tant que solvants. Ils proviennent du pétrole brute et sont raffinés afin d'acquérir certaines spécifications nécessaires à leur utilisation. Les fuels sont constitués de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. De plus,

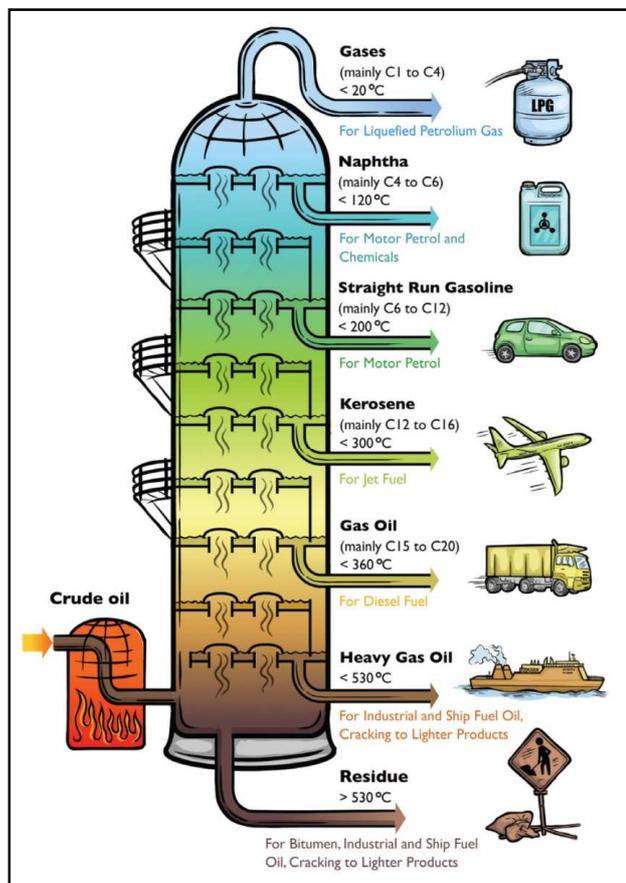
ils peuvent contenir d'autres éléments tels que l'azote, le soufre et d'autres additifs. La composition chimique des fuels varie suivant le type de pétrole brut utilisé. Les fuels se différencient de part leur point d'ébullition, leurs additifs chimiques et leurs utilisations (3).

Lors du processus de distillation du pétrole brute, quatre grandes catégories de produits sont générées : le gaz raffiné (méthane, éthane et hydrogène), le gaz de pétrole liquéfié (propane et butane), le gazoline et les fuels distillés. Chacune de ces catégories bout à des gammes de température différentes jusqu'à atteindre une température à laquelle l'huile résiduelle ne puisse plus bouillir sans se décomposer thermiquement (cf. Figure 1). La fraction qui ne bout pas est appelée « résidu ».

Les fuels distillés sont eux-mêmes subdivisés en plusieurs catégories suivant leurs utilisations. La plus lourde fraction distillée est souvent mélangée

avec du résidu afin de produire des fuels pour les navires transocéaniques. Les navires de plus petite taille, quant à eux, utilisent des fuels distillés (4), (5).

Plusieurs appellations existent pour distinguer les différents types de fuels. Ainsi, ils peuvent être cités par numéro (fuel #1, #2, etc.) ou bien via le terme « Bunker ». La nomenclature et les composés associés sont répertoriés dans le Tableau 1 (6).



**Figure 1 Colonne de distillation du pétrole brute**

**Tableau 1 Nomenclature des fuels**

N°ASTM fuel oil	Echelle Bunker	Commentaires	Fuels marins
#1	-	Kérosène (fraction qui bout après le gazoline)	-
#2	A	Fuel léger, gazole, mazout domestique	MGO
#3	-	Fuel distillé rarement utilisé	-
#4	B	Gazole, gaz-oil moteur, fuels légers pour moteurs marins	MDO
#5	B	Gazole lourds, fuels-oils intermédiaires	IFO 180
#6	C	Fuels-oils lourds pour moteurs marins et brûleurs industriels	IFO 380

### 1.5.2 Les fuels marins

En 2010, les spécifications ISO 8217 pour les fuels marins distinguent 15 types de fuels de propulsions :

- Quatre sont de type distillat. Parmi eux, le Marine Distillate Oil (MDO) et le Marine Gas Oil (MGO) sont majoritairement utilisés (7);
- Onze sont de type résidus et sont nommés « Fuel résiduel » ou « Residual Marine ». Le fuel résiduel est la fraction qui ne bout pas. Parmi les fuels résiduels, on trouve des fuels dits « intermédiaire » qui sont un mélange de distillats et de résidus. Ils peuvent être fabriqués directement lors du processus de distillation ou par mélange du résidu avec du gasoil. Les fuels résiduels majoritairement utilisés sont les IFO 180 et IFO 380, « IFO » signifiant « Intermediate Fuel Oil » (7). Les valeurs 180 et 380 désignent la viscosité de ces fuels, en centistokes, à 50°C.

Ces différents fuels se différencient par leur composition chimique (résidu en micro carbone, aluminium et silicium, cendres, vanadium, sulfure d'hydrogène) et leurs propriétés physico-chimiques (viscosité, densité, flash point, etc.).

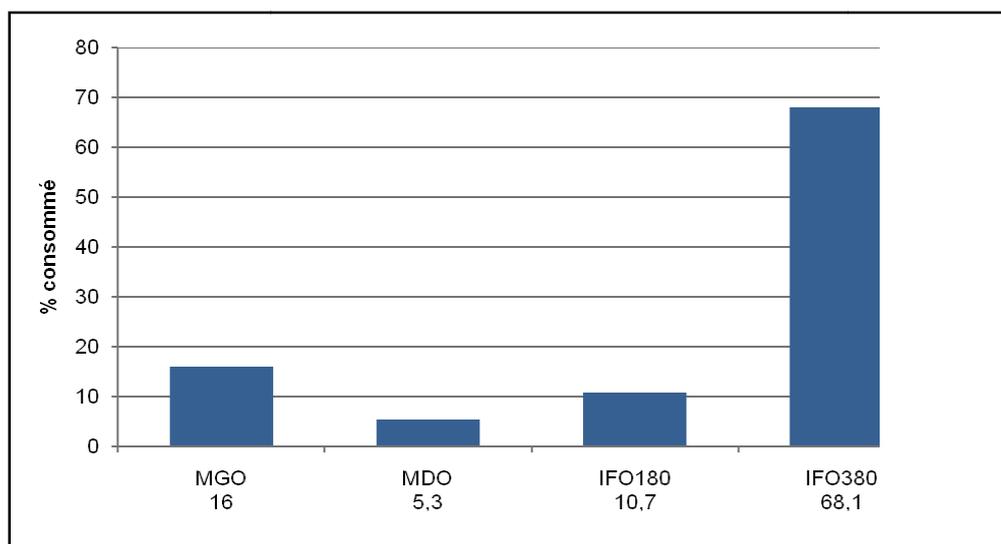
Le Tableau 2 énumère les fuels marins les plus utilisés ainsi que les proportions de gasoil et de résidu les constituant (4), (8). Du fait de leur qualité supérieure, les fuels distillés présentent un coût à la tonne supérieur à celui des fuels résiduels.

**Tableau 2 Les fuels marins majoritairement utilisés**

Type de Fuel	Grade	Nom commun (en anglais)	Gasoil (%)	Résidu (%)	Prix 2004 (\$/tonne)
Distillats	MDO	Marine Diesel Oil	85-90	10-15	330
	MGO	Marine Gas Oil	100	0	330
Intermédiaires	IFO 380	- Marine Diesel Fuel	6-7	93-94	180
	IFO 180	- Intermediate Fuel Oil	3	97	180

### 1.5.3 Choix du fuel IFO 380

Une estimation des proportions de fuels de propulsion consommés réalisée par l'US EPA via le modèle EnSys World prédit une consommation moyenne de 80% des fuels lourds IFO 180 et IFO 380 et 20% de fuels distillés MDO et MGO en 2012 (9). Les proportions de ces consommations sont présentées dans la Figure 2.



**Figure 2 Proportions des consommations de certains fuels de propulsion en 2012**

Au regard de ces résultats, et du fait de la complexité et de la variabilité d'un même type de fuel de propulsion, il semble pertinent de restreindre cette étude bibliographique aux fuels de propulsion de type IFO 380.

Après avoir étudié le contexte de cette étude et restreint cette dernière aux fuels de propulsion de type IFO 380, une liste de polluants traceurs est dressée pour les voies d'inhalation et cutanée après étude de leurs dangers, de leurs caractéristiques physico-chimiques et des informations disponibles dans la littérature.

## 2 Hiérarchisation et choix des polluants traceurs pour la voie d'inhalation

Afin de hiérarchiser les polluants traceurs à mesurer lors d'une intervention après déversement de fuel de propulsion, il est nécessaire de réaliser une étude, la plus exhaustive possible, des polluants présents dans les fuels de propulsion.

Après avoir identifié un type de polluant, il est nécessaire d'étudier ses propriétés physico-chimiques afin de définir s'il peut se trouver sous forme gazeuse et être inhalé, auquel cas il y a un risque pour le primo intervenant.

De plus, l'étude d'un polluant passe par l'identification des dangers qu'il présente. Les valeurs toxicologiques de références (VTR) sont alors étudiées afin d'en déduire un ratio « concentration atmosphérique/VTR ».

Les différents ratios obtenus permettent alors de hiérarchiser les polluants les uns par rapport aux autres.

### 2.1 Hydrocarbures totaux

#### 2.1.1 Identification et quantification

Les fuels sont des mélanges complexes d'hydrocarbures qui varient, non seulement d'un type de fuel à l'autre, mais également au sein d'un même type de fuel. Cette variabilité dépend des pratiques de raffinage, de la localisation géographique ou encore de la saison (10).

Ulher *et al.* (2007) ont analysé 71 échantillons IFO 380 en chromatographie en phase gazeuse (7). Les pourcentages massiques des fractions d'hydrocarbures C<sub>10</sub>-C<sub>25</sub>, C<sub>25</sub>-C<sub>45</sub> et C<sub>45+</sub> sont répertoriés dans le Tableau 3.

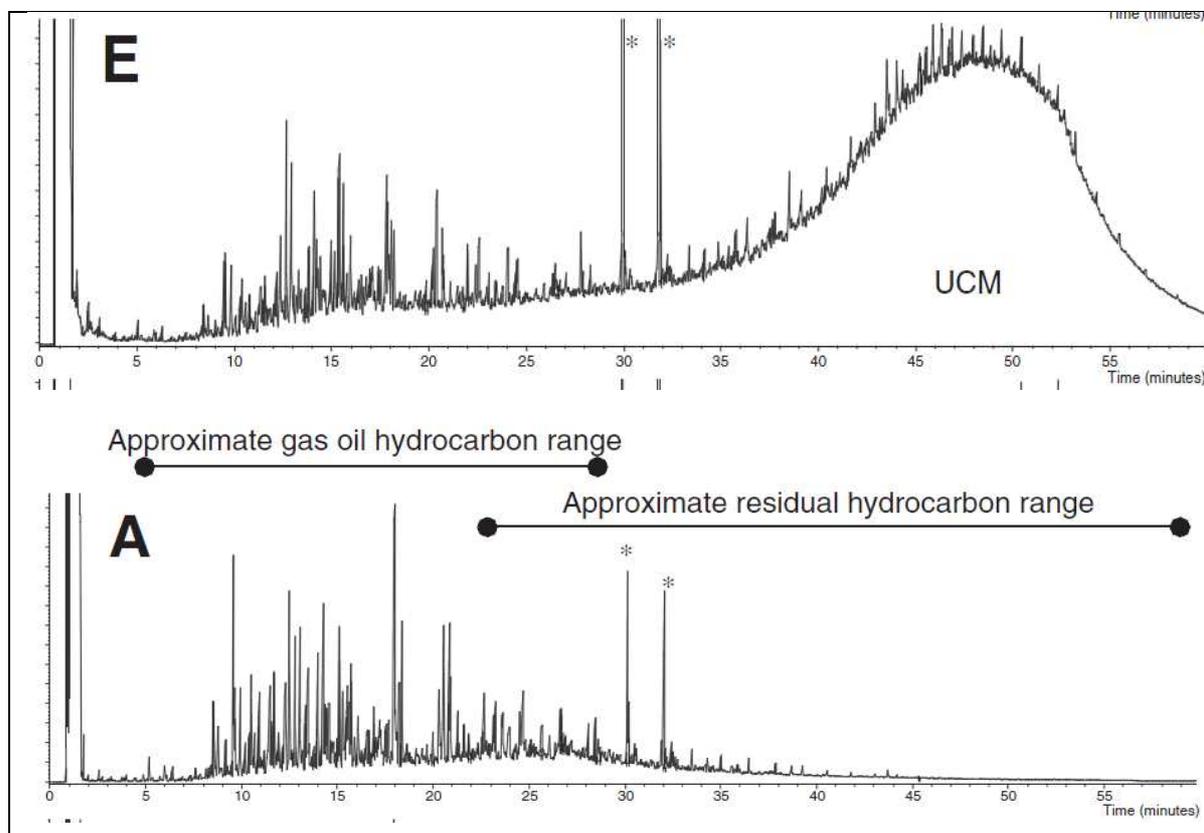
**Tableau 3 Pourcentages massiques de trois fractions d'hydrocarbures**

Pourcentage massique %	Min	Max	95 <sup>ème</sup> Percentile	Moyenne	Ecart-type	%CV
C <sub>10</sub> -C <sub>25</sub>	6	64	49	35	9	26
C <sub>25</sub> -C <sub>45</sub>	6	70	41	23	10	45
C <sub>45+</sub>	0	77	57	42	12	30

L'importante variabilité de la fraction massique est illustrée par les valeurs des coefficients de variation ainsi que les pourcentages massiques minimaux et maximaux. Ainsi, l'un des 71 échantillons présente 77% d'hydrocarbures à plus de 45 carbones tandis qu'un autre échantillon ne possède aucun hydrocarbure à plus de 45 carbones.

La Figure 3 confirme cette variabilité et souligne le fait qu'il n'existe pas de composition « typique » de fuel IFO 380. Il s'agit de deux chromatogrammes, chacun correspondant à

un échantillon IFO 380. Le chromatogramme désigné par la lettre A montre un IFO 380 dominé par les hydrocarbures C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alkyl-benzènes et C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub> alkyl-naphtalènes dans la gamme correspondant au gasoil. L'autre chromatogramme est dominé par une gamme résiduelle UCM (Unresolved Complex Mixture) et un composant cireux à prédominance C<sub>30+</sub> n-alkanes.



**Figure 3 Chromatogrammes de deux fuels IFO 380**

Ces deux échantillons sont donc très différents l'un de l'autre et il est difficile d'identifier les molécules présentes, comme le montre la zone nommée « UCM », et de quantifier chacune d'entre elles.

Toutefois, les hydrocarbures peuvent être répartis en deux catégories : les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques. En effet, ces deux classes présentent des propriétés physico-chimiques différentes. Dans la majorité des sources bibliographiques, les hydrocarbures aromatiques sont répartis en deux familles : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les composés organiques volatiles (COV) qui comprennent notamment le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène. Ces deux familles sont étudiées dans les paragraphes §2.2 et §2.3. Ainsi, ce présent paragraphe porte uniquement sur les hydrocarbures aliphatiques.

Après de nombreuses recherches, seule une étude de l'EPA réalisée par Zhang et *al.* en 2003 fournit les concentrations massiques de certains alcanes pour un fuel lourd 6303 (10). Ces concentrations massiques sont répertoriées dans le Tableau 4.

**Tableau 4 Concentrations massiques de fractions aliphatiques dans un fuel résiduel**

Alcane	mg/g fuel
n-C8	-
n-C9	0,09
n-C10	0,19
n-C11	0,41
n-C12	0,68
n-C13	0,99
n-C14	1,21
n-C15	1,43
n-C16	1,78

Ces concentrations massiques vont être utilisées pour étudier le risque pour le primo intervenant pour la voie d'inhalation après estimation de la concentration atmosphérique des différents alcanes. Nous pouvons cependant constater que les alcanes dont le nombre de carbones est inférieur ou égale à huit n'ont pas été mesurés. Or, cette fraction est volatile et peut, à partir d'une certaine concentration, présenter un risque pour le primo intervenant.

De plus, il est important de souligner que ce fuel lourd n'est pas représentatif des fuels de propulsion du fait de la variabilité qualitative et quantitative des fractions d'hydrocarbures d'un fuel à l'autre. Néanmoins, si cette analyse indique qu'il y a un risque pour le primo intervenant (estimé par le ratio « concentration dans l'air/VTR ») alors il est nécessaire de réaliser des analyses atmosphériques pour les fractions concernées dès lors qu'il y a un déversement de fuel de propulsion.

Cependant, si, à partir des résultats du Tableau 4, aucun risque n'est observé pour le primo intervenant, nous ne pouvons pas affirmer que le risque est absent puisque ce fuel résiduel n'est pas représentatif des autres fuels.

### **2.1.2 Propriétés physico chimiques (11)**

- Volatilité

La volatilité est fonction de la pression de vapeur du composé. Un composé est d'autant plus volatil que sa pression de vapeur est élevée. Ainsi, un composé qui a une pression de vapeur supérieure à  $10^{-2}$  mmHg est considéré comme très volatil et est d'autant plus présent dans la phase gazeuse. Pour une pression de vapeur inférieure à  $10^{-7}$  mmHg, le composé est peu volatile et se retrouve préférentiellement sous la forme solide ou liquide.

Pour des valeurs de pression de vapeur comprises entre ces deux extrêmes, le composé se trouve dans un état d'équilibre entre les différentes phases.

Ainsi, les hydrocarbures qui présentent un nombre de carbone supérieur à 18 ne sont pas volatiles (12). Le risque d'inhalation de ces composés est donc très faible. Seule l'inhalation de composés adsorbés sur des particules est envisageable. Cependant, étant difficilement quantifiable, cette situation est considérée négligeable.

- Vitesse d'évaporation

La vitesse d'évaporation d'un produit est fonction de sa pression de vapeur mais elle dépend également de paramètres physiques comme la concentration du produit dans le mélange, la composition de ce mélange, des conditions de températures et de pression atmosphérique, du brassage et du taux d'humidité. De façon générale, plus un produit est volatil et plus sa vitesse d'évaporation est importante.

- Hydrosolubilité

En règle générale, l'hydrosolubilité des hydrocarbures est inversement proportionnelle à la taille des molécules. A poids moléculaire égal, les formes aromatiques sont plus hydrosolubles que les formes aliphatiques et les hydrocarbures à squelette ramifié sont moins solubles que les chaînes linéaires.

Dans le cas de produits pétroliers, la solubilité dans l'eau des différents composants est toujours moindre qu'avec des produits purs.

### **2.1.3 Dangers**

De nombreux solvants organiques, incluant des hydrocarbures pétroliers, génèrent des perturbations du système nerveux central suite à des expositions aiguës à des vapeurs. Ces perturbations se caractérisent par une désorientation, des étourdissements et un état de confusion progressant vers l'inconscience, la paralysie et le décès par arrêt cardiaque ou respiratoire.

Les effets observés résultent d'une interaction entre ces molécules et les cellules du système nerveux central. Par exemple, l'interaction entre les hydrocarbures liposolubles avec les membranes synaptosomales engendre une toxicité du système nerveux central. Le potentiel des effets sur le système nerveux central dépend de la structure de la molécule.

D'autres effets non spécifiques sont observés suite à une exposition prolongée à ces agents. Il s'agit notamment d'effets neurocomportementaux qui se manifestent via des anomalies sensorielles, cognitives et motrices.

Certains hydrocarbures provoquent des effets très spécifiques. C'est le cas du *n*-hexane qui induit une toxicité neurodégénérative générée par l'un de ses métabolites (12).

#### 2.1.4 Choix des VTR

N'ayant pas connaissance des formules chimiques des hydrocarbures et de leur quantité relative dans les fuels IFO 380, il est nécessaire de proposer une méthode de hiérarchisation de ces polluants malgré cette carence de données. Afin de pouvoir évaluer leur toxicité relative, les hydrocarbures aliphatiques sont alors classés par groupes homogènes, en tenant compte de leur toxicité et de leurs propriétés physicochimiques.

- Définition des blocs d'hydrocarbures

La définition des blocs d'hydrocarbures est basée sur une répartition par groupes des hydrocarbures ayant des propriétés physicochimiques voisines, c'est-à-dire fonction de leur structure moléculaire et de leur nombre d'atomes de carbone.

Un ou plusieurs composés de référence sont sélectionnés pour chacun des blocs pour « représenter » la toxicité de tous les composés du bloc. Ces « indicateurs » sont généralement choisis car leur toxicité est relativement bien caractérisée.

Une valeur toxicologique de référence représentant les effets toxiques non cancérogènes est alors attribuée à chaque bloc d'hydrocarbures à partir des données bibliographiques qui concernent les composés « indicateurs ». En l'absence, de composés « indicateurs », des « substituts » sont sélectionnés comme représentant au mieux la toxicité du groupe.

La toxicité globale de chaque fraction est ainsi représentée par la VTR des composés « indicateurs » ou des « substituts ». Cette méthode a été utilisée par différents organismes.

- Le MADEP (Massachusetts Department of Environmental Protection)

En 1994, le MADEP a développé pour la première fois cette méthode. Après révision en 2003, le MADEP, propose trois fractions d'hydrocarbures aromatiques et trois fractions aliphatiques. Le classement a été réalisé à partir de la nature et du degré de toxicité des composés et en considérant les relations structures-activité (12). Le tableau en Annexe 1 énumère les valeurs toxicologiques de références par inhalation associée à chaque fraction d'hydrocarbure aliphatique.

- Le TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group)

Le TPHCWG de l'AEHS (Association for the Environmental Health of Soils) a proposé un classement en 1999. L'approche TPHCWG consiste à répartir en 13 groupes les hydrocarbures suivant leurs propriétés physicochimiques, en distinguant les aromatiques des aliphatiques. À la différence du MADEP, les hydrocarbures sont classés selon leur équivalent carbone (EC). Le nombre d'équivalent carbone d'un hydrocarbure est défini selon son point d'ébullition normalisé suivant les points d'ébullition d'une série d'alcane

linéaires. Par exemple, l'hexane possède six carbones et une température d'ébullition de 69°C. Son équivalent carbone est 6. Le benzène possède également six carbones et une température d'ébullition de 80°C. Ainsi, en se basant sur cette température d'ébullition ainsi que sur son temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse, l'équivalent carbone du benzène est 6.5. Le tableau en Annexe 1 énumère les valeurs toxicologiques de références par inhalation associée à chaque fraction d'hydrocarbure aliphatique.

- L'ATSDR (Agency for Toxic substances and Disease registry)

L'ATSDR propose une approche similaire à celle du TPHCWG basée sur le comportement environnemental des hydrocarbures mais avec une évaluation des effets d'exposition aiguë et à long terme. Les VTR sont exprimées sous la forme de MRL (Minimal Risk Level) pour des durées d'exposition aiguë (14 jours et moins), intermédiaire (15 jours à 1 an) et à long terme (au-delà d'une année). Le tableau en Annexe 1 énumère les valeurs toxicologiques de références par inhalation associée à chaque fraction d'hydrocarbure aliphatique. Seules les VTR correspondant à une exposition chronique sont renseignées ici.

- VTR retenues pour l'étude

Les approches proposées par le TPHCWG, le MADEP et l'ATSDR étant similaires, il est difficile d'établir quelles VTR sont les plus pertinentes. De ce fait, afin d'adopter une démarche protectrice, les VTR les plus faibles ont été choisies pour les différentes fractions. Or, les VTR les plus protectrices sont celles définies par le MADEP. Toutefois, l'US EPA a revu la valeur de la VTR pour le *n*-hexane initialement fixée à 0.2mg/m<sup>3</sup> en 1993 à 0.7mg/m<sup>3</sup> en 2005. Ainsi, cette dernière valeur est sélectionnée comme étant la VTR de la fraction C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>. Le Tableau 5 récapitule les VTR sélectionnées pour les différentes fractions d'hydrocarbures aliphatiques.

**Tableau 5 VTR inhalation à seuil des hydrocarbures aliphatiques**

	Carbone	Indicateur ou substitut	RfC (mg/m <sup>3</sup> )	RfC organisme	Effet
Aliphatique	C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	n-hexane	0,7 (SF = 300)	U.S. EPA 1993a	Neurotoxicité
	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	White spirit désaromatisé C7-C11, isoparafines C10-C11 et Fuel JP-8	0,2 (SF = 3000)	Lund et al. 1995	Neurotoxicité
	C <sub>19</sub> -C <sub>32</sub>	Fraction non volatile			

Toutefois, il a été décidé de classer les hydrocarbures selon les classes définies par le TPHCWG car elles regroupent les hydrocarbures selon leurs propriétés physicochimiques.

En effet, si les classes du MADEP (cf. tableau Annexe 1) sont utilisées, cela signifie que les hydrocarbures avec 9 carbones sont situés dans la même classe que ceux comprenant 16 carbones alors que leurs pressions de vapeur saturante, et donc leur répartition dans les médias, sont très différentes. Il est donc difficile de faire un choix de vapeur saturante au sein de cette fraction c'est pourquoi nous préférons choisir les fractions définies selon le TPHCWG dont le nombre d'équivalent carbone par fraction est plus restreint.

De plus, le volume 3 du TPHCWG indique des pressions de vapeur saturante pour chacune des fractions (15). Celles-ci seront donc utilisées pour estimer la concentration atmosphérique des différentes fractions à partir de leur concentration massique dans le fuel lourd 6303 analysé.

De plus, une approximation a dû être établie. En effet, le TPHCWG élabore les fractions suivant le nombre d'équivalent carbone. Or, l'analyse répertorie les alcanes par leur nombre de carbone et non par le nombre d'équivalent carbone. Ainsi, nous considérons que le nombre d'équivalent carbone est identique au nombre de carbone.

## **2.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**

Les fuels de propulsion, et en particulier les « intermediate fuel oil », sont composés de nombreux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Il est certain que tous les IFO 380 contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques mais il n'existe pas de composition type, la teneur de chaque HAP étant très variable d'un IFO 380 à un autre.

### **2.2.1 Identification et quantification**

Il faut, dans un premier temps, faire une revue de la littérature pour rechercher la composition en HAP du fuel d'intérêt : l'IFO 380. Une étude menée par Uhler et *al.* en 2006 (7) fournit la teneur en HAP de 71 IFO 380.

Les auteurs de cette publication mettent en évidence la variabilité importante de la composition massique en HAP des IFO 380 utilisés dans le monde. Cette variabilité est illustrée par les trois tableaux suivants détaillant les concentrations massiques des 44 HAP présents dans les 71 IFO 380 :

- Concentration moyenne > 1000µg/kg de IFO 380 (cf. Tableau 6)
- 250 µg/kg < Concentration moyenne < 1000 µg/kg de IFO 380 (cf. Annexes 2)
- 80 µg/kg < Concentration moyenne < 250 µg/kg de IFO 380 (cf. Annexe 2)

**Tableau 6 Concentrations massiques moyennes en HAP de 71 échantillons IFO**

Composés	concentration minimale en µg/kg	concentration moyenne en µg/kg	concentration maximale en µg/kg
C2-naphtalènes	671	5881	10839
C1-naphtalènes	635	5334	11296
C3-naphtalènes	504	5265	6309
Naphtalène	108	2129	9502
C2-Phénanthrènes/Anthracènes	504	1329	5718
C4-naphtalènes	291	1141	2823
C1-Phénanthrènes/Anthracènes	305	1022	3515
C3-Phénanthrènes/Anthracènes	298	1013	4401

L'intégralité des HAP retrouvés dans les IFO 380 de l'étude sont rangés par concentration massique moyenne décroissante ce qui permet de mettre en évidence les composés les plus concentrés dans les IFO 380.

Cependant, la grande variabilité de leur concentration dans les différents IFO 380 montre l'importance d'une hiérarchisation de ces substances à partir de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs valeurs toxicologiques de référence.

De plus, pour éviter un nombre important de calculs, nous allons étudier le « pire scénario », c'est-à-dire l'exposition d'un primo intervenant à des concentrations maximales.

### 2.2.2 Propriétés physico chimiques

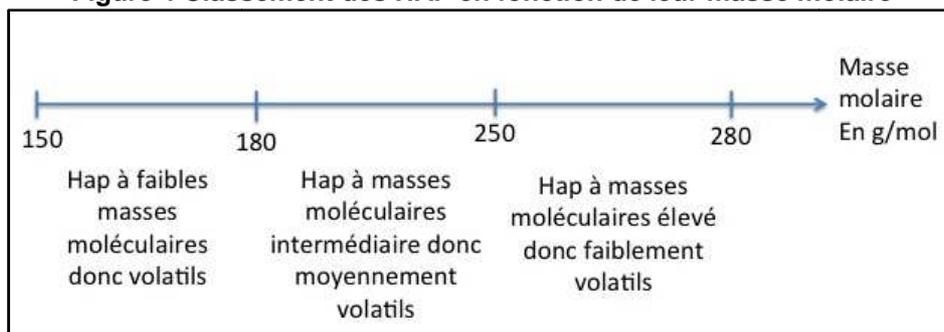
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques peuvent être classés en différentes familles en fonction du nombre de cycles aromatiques et de leur propriété physicochimiques.

En effet, plus le nombre de cycles aromatiques augmente et donc la masse molaire est élevée, plus la pression de vapeur saturante est faible et donc la capacité de volatilisation amoindrie (13).

De même l'INERIS classe les hydrocarbures aromatiques polycycliques en 3 classes (cf. Figure 4) selon leur masse molaire dont dépend directement leur capacité de volatilisation. L'étude des caractéristiques de chaque HAP permet de discriminer ceux présents dans la phase gazeuse de ceux qui demeurent dans la phase liquide et donc d'étudier les composés susceptibles d'être pris en compte dans l'étude de l'exposition par voie pulmonaire (14).

Il a été difficile de retrouver les caractéristiques de l'intégralité des HAPs présents dans les IFO 380. Le Tableau 7 présente les propriétés physicochimiques de quelques HAPs disponibles sur les bases de données toxicologiques (15).

**Figure 4 Classement des HAP en fonction de leur masse molaire**



Considérant les données qu'il a été possible de se procurer, nous pouvons remarquer que les HAP ont des caractéristiques (pression de vapeur saturante et masse molaire) très variables.

**Tableau 7 Caractéristiques physico chimiques des HAP**

HAP	Formule moléculaire	Masse moléculaire en g/mol	Pression de vapeur saturante (Pa)
Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	128,17	11,33
C1- Naphtalène	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142,20	8,93
C2- Naphtalène	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142,20	7,33
Chrysène	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	8,306.10 <sup>-07</sup>
Anthracène	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	8,746.10 <sup>-04</sup>
Fluorène	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,21	4,266.10 <sup>-02</sup>
Fluoranthène	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	1,229.10 <sup>-03</sup>
Dibenzothiophène	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,26	2,733.10 <sup>-02</sup>
Biphényle	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	1,191
Dibenzofurane	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168,19	3,306

Dans l'objectif de la hiérarchisation et du choix de nos composés chimiques, il est indispensable de regarder les valeurs toxicologiques disponibles dans la littérature après étude des dangers relatifs aux HAP.

### 2.2.3 Dangers

Les effets toxicologiques liés aux HAP sont mal connus. Cependant de nombreuses données animales ont montrés que ces composés pouvaient engendrer des troubles hépatiques hématologiques et immunologiques. Les HAP semblent également avoir des effets génotoxique, cancérigène et reprotoxique.

Le naphtalène, en particulier, est une substance possiblement cancérigène. De plus, son inhalation ou ingestion peut entrainer des nausées, vomissements, douleurs abdominales, des fièvres, et des troubles cardiorespiratoires (tachycardie, tachypnée).

Le naphthalène est également responsable d'hémolyse et d'hémoglobinurie entraînant une défaillance rénale sévère trois à cinq jours après l'exposition, particulièrement chez les patients ayant une déficience en G-6-P déshydrogénase. (16).

#### 2.2.4 Choix des VTR

- VTR chroniques avec seuil

Ayant la composition en HAP de 71 IFO 380, contrairement à l'approche utilisée dans le cadre des hydrocarbures, il est intéressant de rechercher une VTR pour chaque molécule. Cependant, les valeurs toxicologiques par inhalation présentes dans la littérature scientifique sont peu nombreuses. Le Tableau 8 présente la seule VTR à seuil dans le cadre d'une exposition chronique par inhalation aux HAP. Seule le naphthalène dispose d'une VTR à seuil par inhalation. Sachant que le naphthalène et ses dérivés sont les plus concentrés dans l'IFO 380 (cf. Annexe 2), il est intéressant de s'en préoccuper. Si le risque lié à cette substance est élevé, il sera alors important de mettre en place des mesures globales d'analyse des HAP puisqu'une seule mesure permet d'en analyser la totalité.

**Tableau 8 VTR inhalation à seuil des HAP**

HAP	VTR	Organisme et date	Effets chez l'homme
Naphtalène	$MRL=3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3$	ATSDR 2005	Symptômes digestifs, irritation peau et œil

Dans le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques, nous allons estimer uniquement la concentration atmosphérique du naphthalène grâce à la méthode proposée par l'INRS dans le rapport *Evaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatil dans l'atmosphère d'un local de travail* (cf. §2.6.1).

- VTR sans seuil (17) :

Dans la littérature, seuls deux HAP disposent de VTR sans seuil pour l'inhalation : le benzo[a]pyrène et le naphthalène (cf. Tableau 9)

**Tableau 9 VTR inhalation sans seuil des HAP**

HAP	VTR	Organisme et date
Naphtalène	$ERU_i=3,4 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g} / \text{m}^3)$	OEHHA 2005
Benzo[a]pyrène	$ERU_i=1,1 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g} / \text{m}^3)$	OEHHA 1993

Le benzo[a]pyrène dispose d'une VTR calculée par l'OMS sur un mélange de HAP spécifique d'une cokerie. Dans le cadre de l'étude des effets cancérigènes d'un mélange

de HAP différent de celui étudié par l’OMS, l’INERIS conseille d’utiliser la VTR spécifique du benzo[a]pyrène calculé par l’OEHHA et d’utiliser l’approche substance par substance en utilisant les facteurs d’équivalence toxique FET répertoriés dans le Tableau 10 (17). Cette méthode s’appuie sur le principe d’une équivalence des effets toxiques (même organe cible et même mécanisme d’action) des différents HAP avec une substance de référence, le benzo[a]pyrène. L’approche est basée sur l’équation suivante :

$$ERI_{mélangeHAP} = \sum_{i=1}^n (FET_{HAPi} \times [HAP_i]) \times ERU_{benzo(a)pyrène} \quad \text{Eq. 1}$$

Les facteurs d’équivalence toxique calculés par l’INERIS ne prennent pas en compte tous les HAP présents dans l’IFO 380. De plus, en comparant les données disponibles, propriétés physicochimiques et présence d’un FET, de nos HAP, seul le naphthalène et le fluorène peuvent être estimés dans l’air car leur pression de vapeur saturante est connue et ils disposent d’un FET.

**Tableau 10 FET retenus par l’INERIS**

Composés	FET retenus par l’INERIS
Naphtalène	0,001
Fluorène	0,001
Acénaphène	0,001
Phénanthrène	0,001
Pyrène	0,001

Il aurait été intéressant de prendre en compte l’ensemble de nos HAP pour calculer un risque global mais contrairement à la majorité des mélanges de HAP retrouvés dans la nature, l’IFO 380 ne contient pas de benzo[a]pyrène (7) et la plupart de nos HAP ne disposent d’aucun facteur d’équivalence toxique d’où la difficulté d’appliquer l’approche substance par substance.

Toutes ces difficultés nous ont fait opter pour le calcul des effets sans seuil en utilisant la VTR du naphthalène, déterminée par l’OEHHA en 2005 :

$$ERU_i = 3,4 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g} / \text{m}^3)$$

Le calcul des risques cancérigènes liés aux HAP sera donc limité à l’étude du naphthalène. Pour la hiérarchisation, l’approche d’une VTR avec seuil a été retenue et nous permettra une hiérarchisation globale de nos substances (hydrocarbures, HAP, COV...) dont toutes les concentrations atmosphériques et donc les coefficients de danger sont estimés de la même manière.

## 2.3 Composés organiques volatiles (COV)

### 2.3.1 Identification et quantification

La définition d'un composé organique volatil (COV) repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, les COV sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc.

Les COV se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions normales de pression et de température.

Ces composés peuvent être définis par leur pression de vapeur saturante, ou par leur température d'ébullition (18).

La directive n°1999/13/CE, qui repose sur la définition de la pression de vapeur saturante, définit un composé organique volatil comme « un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K (c'est-à-dire 20 °C) ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ».

Le décret n°2006-623 définit les COV par rapport à leur température d'ébullition. D'après ce décret, les COV regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C (18)

La majorité des rejets de COV sont dus à la combustion incomplète des carburants. De manière moins importante, des émissions de COV peuvent être dues à une évaporation lors de fuite de carburant ou durant un ravitaillement (18)

On peut donc intégrer, *a priori*, ces polluants à des scénarios de déversement de carburant de type IFO 380.

Seulement, les IFO 380 sont conçus à partir d'un mélange de la fraction résiduelle qui est composé d'éléments peu ou pas volatiles (hydrocarbures à longue chaîne), avec une faible quantité de gasoil (3% m/m). Selon une étude réalisée par la CEPA en 2004, les concentrations en COV ne sont pas significatives pour les fractions dont le point d'ébullition est supérieur à 350°C (ce qui est le cas des résidus de raffinage) (8)

Le Tableau 11 ci-après donne la composition des principaux COV du pétrole brut, de distillats et de résidus (8)

**Tableau 11 Concentration (ppm) des principaux COV dans du pétrole brut, du distillat et du résidu de distillation (8)**

COV	Pétrole Brut		Distillat		Résidu
	US EPA 1984	Meinz et al. 2004	Potter and Simmons, 1998 (Fuel oil)	Potter and Simmons, 1998 (Diesel)	
Références	US EPA 1984	Meinz et al. 2004	Potter and Simmons, 1998 (Fuel oil)	Potter and Simmons, 1998 (Diesel)	/
<b>Benzène</b>	961 (ND – 55000)	54 (22 – 28)	290 (26 – 1000)		/
<b>Toluène</b>	2200 (ND – 55000)	658 (244 – 1200)	1800 (69 – 7000)	620 (250 – 1100)	/
<b>Xylènes (o, m, p)</b>	3386 (ND – 139000)	722 (216 – 1580)	5000*	2300	/
<b>Ethylbenzène</b>		241 (104 – 371)	680 (70 – 2000)	350 (280 – 400)	/
<b>Mésitylène</b>		26 (14 – 39)			/
<b>Cumène</b>		998 (618 – 1520)	1800 (900 – 2400)		/
<b>Pseudocumène</b>		266 (163 – 420)			/

\*Un seul échantillon, ND : Non détectable

D'après ces informations, l'hypothèse est que les carburants issus des résidus sont dénués de COV et que la présence éventuelle de ces derniers dans les IFO 380 est expliquée par le faible apport en gasoil.

Il y a peu de donnée sur les COV dans les fuels issus de résidu. Toutefois, une étude de l'EPA réalisée par Zhang *et al.*, en 2003 a déterminé la concentration en COV d'un résidu de type Heavy Fuel Oil 6303 (10).

Le Tableau 12 indique les concentrations en COV d'un fuel lourd suivant le pourcentage de perte correspond à la masse de matière perdue après un vieillissement de 48h. Ce pourcentage est estimé par expérimentation en laboratoire.

**Tableau 12 Concentration en COV d'un fuel lourd (10)**

COV	Teneur initial 0% de perte (µg/g de carburant)	Teneur après 48h 2,5% de perte (µg/g de carburant)
Benzène	40	0
Toluène	136	0
Ethylbenzène	58	0
Xylènes (o, m, p)	396	0
C3-Benzènes*	940	50
Total	1570	50

\*les 8 isomères

Les COV étant très volatiles, ces derniers sont pratiquement tous évaporés après un délai de 48h. Le danger est donc maximal dans les premières 24h suivant l'accident et négligeable après 48h (les missions des primo intervenants durent entre 1 et 3 jours).

Le fait de ne pas avoir les teneurs en COV dans les IFO 380 pose un problème. L'alternative suivante est considérée pour la suite de l'étude.

« Pour la suite de l'étude, nous émettons l'hypothèse que les teneurs en COV du fuel HFO sont équivalentes à celle d'un fuel de type IFO 380 ».

Les fuels lourds sont composés intégralement de résidus de distillation. Ils sont donc, *a priori*, moins riches en COV que les IFO. Par conséquent, le risque COV sera sous estimé pour la suite de l'étude.

### **2.3.2 Propriétés physico chimiques**

Les COV considérés pour la suite de l'étude sont le benzène, les C3-benzènes, le toluène, les xylènes (o, m, p) et l'éthylbenzène. Les propriétés physico-chimiques de ces COV sont détaillées en Annexe 3.

- Benzène

Le benzène est un composé très volatil à 20°C (pression de vapeur saturante élevée et point d'ébullition bas). Il est toutefois plus lourd que l'air ( $d=2.7$ ), il a donc tendance à s'accumuler au dessus de la zone de déversement. Il est également soluble dans l'eau et dispose d'une mobilité importante dans le sol. Il peut donc migrer facilement dans tous les compartiments (sol, eau et air). Le benzène peut également diffuser au travers de la peau ce qui présente un risque d'exposition par voie cutanée (19).

- Toluène

Le toluène est moins volatil que le benzène. Il est également plus lourd que l'air et s'accumule donc au dessus de la zone de déversement. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau et moins mobile dans le sol que le benzène. Le toluène peut également diffusé au travers de la peau (20).

- Ethylbenzène

L'éthylbenzène se retrouve dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Il se volatilise à la surface de l'eau. Il est moins soluble que le toluène mais il dispose de propriétés lui permettant de s'adsorber à la surface de particules. Sa mobilité dans le sol est modérée. Il diffuse également au travers de la peau (21) (22).

- Xylènes (o, m, p)

Du fait de leur volatilité importante, les xylènes ne sont en général pas persistants dans l'eau. Dans le sol, ils ont tendance à s'évaporer ou à être lixiviés. On estime que plus de 99% des xylènes sont éliminés dans l'atmosphère. Seul le méta-xylène semble être

capable de traverser la peau mais sa capacité de diffusion est plus faible que les autres COV cités précédemment (23).

- Triméthylbenzènes (C3-benzènes)

Les triméthylbenzènes ou C3-benzènes sont constitués de 8 isomères. Tous ces isomères sont présents dans les produits pétroliers. Ces composés sont peu solubles dans l'eau, mais très miscibles dans les solvants organiques. Leurs pressions de vapeurs saturantes sont plus faibles que les autres COV cités précédemment mais ils ont malgré tout une volatilité importante. Ils sont plus denses que l'air, ils seront donc accumulés à proximité de la zone d'évaporation. (24)

### **2.3.3 Dangers**

Les COV sont susceptibles d'avoir des effets sur la santé humaine : des effets aigus liés à une exposition à une forte dose sur une courte période, mais aussi des effets chroniques liés à des expositions à de faibles doses sur le long terme, tels que des effets cancérogènes ou toxiques pour la reproduction et le développement de l'Homme.

L'exposition à de fortes doses agit sur le système nerveux central entraînant notamment des états de somnolence, des sensations d'ébriété et des maux de tête. Des expositions plus faibles mais prolongées peuvent altérer la mémoire et certaines capacités psychiques. Ils ont aussi une toxicité prouvée sur l'oreille interne pouvant entraîner une diminution de l'audition. Le benzène est le plus toxique de tous ces composés. Il se distingue par sa grande toxicité pour les cellules sanguines et les organes qui les produisent (moelle osseuse). Ceci se manifeste par une réduction du nombre de globules rouges, blancs et de plaquettes. Les affections en résultant vont de la simple anémie à la survenue de cancers du sang liés à l'exposition répétée à des concentrations de quelques ppm pendant plusieurs années (25).

L'exposition des salariés aux hydrocarbures aromatiques tel que les COV, dans le cadre de leur activité professionnelle, peut provoquer des maladies reconnues et indemnisées par le régime général d'assurance maladie. Il existe aussi des pathologies spécifiques liées à l'utilisation du benzène, du toluène, des xylènes et de tous les produits en contenant (24).

### 2.3.4 Choix des VTR

La sélection des VTR des COV s'est effectuée selon les critères suivant :

- VTR pour des expositions par inhalation ;
- Durées d'exposition chroniques ou sub-chroniques ;
- Etudes réalisées chez l'Homme ;
- Les modalités de l'étude (échantillonnage, démarches expérimentales, démarche empiriques ou modélisation...) ;
- Le facteur d'incertitude ;
- La date d'évaluation.

- Benzène

Les valeurs toxicologiques du benzène pour les effets à seuil sont détaillées dans les tableaux ci-dessous.

**Tableau 13 VTR inhalation à seuil du benzène (19) (25)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
ATSDR	aiguë	300	MRL=0,05 ppm (0,17 mg/m <sup>3</sup> )	1997
ATSDR	sub-chronique	90	MRL=0,004 ppm (0,013 mg/m <sup>3</sup> )	1997
ATSDR	aiguë	300	MRL = 0,009 ppm	2005
ATSDR	sub-chronique	300	MRL = 0,006 ppm	2005
ATSDR	chronique	10	MRL = 0,003 ppm	2005
US EPA	/	300	RfC = 3,10 <sup>-2</sup> mg/m <sup>3</sup>	2003
OEHHA	chronique	10	REL = 0,06 mg/m <sup>3</sup>	2003

Pour les expositions chroniques et sub-chroniques avec effet à seuil, il y a trois études réalisées chez l'Homme. L'une de l'ATSDR (2005) a été réalisée sur un groupe de 250 salariés sur lesquelles un suivi du nombre de lymphocytes B a été fait. Le facteur d'incertitude est faible, d'une valeur de 10. Une autre de l'ATSDR (2005) a été réalisée à partir d'une étude épidémiologique, en 1996, sur 44 salariés dont 21 femmes. Les effets du benzène avaient été mesurés par un suivi de 6 paramètres sanguins. La VTR a été déterminée par modélisation à partir des résultats de l'étude épidémiologique. Le facteur d'incertitude est de 300.

La dernière VTR, construite par l'OEHHA, a porté sur une cohorte de 303 salariés d'une raffinerie, sur une durée de 21 ans. Les expositions ont été déterminées par des analyseurs individuels. Le facteur d'incertitude est de 10.

Selon les critères, la VTR semblant la plus fiable est celle de l'OEHHA de 2004. En effet la puissance statistique est plus importante que les autres, la durée de l'étude est également plus longue. De plus il s'agit de salariés travaillant en raffinerie ce qui se rapproche le plus de l'étude.

Pour l'étude, la VTR du benzène pour les expositions par inhalation est donc :

$$\text{REL} = 0,06 \text{ mg/m}^3 \text{ (OEHHA, 2003)}$$

Les VTR pour les effets sans seuil sont détaillées par le Tableau 14.

**Tableau 14 VTR inhalation sans seuil du benzène (19) (25)**

Source	VTR	Année d'évaluation
US EPA	$\text{ERU}_i = [2,2 - 7,8 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}]^{-1}$	1998
OMS	$\text{ERU}_i = 6 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	2000
Santé Canada	$\text{CT}0.05 = 15 \text{ mg}/\text{m}^3$	1991
RIVM	$\text{CR}_i = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3$	2001
OEHHA	$\text{ERU}_i = 2,9 \cdot 10^{-5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	2002

Toutes les VTR ont été déterminées par des études réalisées sur l'Homme. Une des valeurs a été retenue par la directive de la qualité de l'air en France. Cette même valeur a été confirmée par l'OMS en 2000. La fiabilité de cette valeur est *a priori* élevée semble élevée. La VTR pour les effets sans seuil par inhalation est donc :

$$\text{ERU}_i = 6 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1} \text{ (OMS, 2000)}$$

- Toluène

Les valeurs toxicologiques du toluène pour les effets à seuil sont détaillées dans le tableau ci-dessous. Il n'y a, à l'heure actuelle, pas de VTR pour les effets sans seuil (20) (25).

**Tableau 15 VTR inhalation à seuil du toluène (20) (25)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
ATSDR	chronique	100	$\text{MRL} = 0,08 \text{ ppm} (0.3 \text{ mg}/\text{m}^3)$	2000
Santé Canada	chronique	10	$\text{CA} = 3,75 \text{ mg}/\text{m}^3$	1991
RIVM	chronique	300	$\text{TCA} = 0.4 \text{ mg}/\text{m}^3$	2001
OEHHA	chronique	100	$\text{REL} = 0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$	2003

Plusieurs des VTR ont été déterminées à partir d'études réalisées sur l'Homme, principalement dans le cadre d'expositions professionnelles. La MRL de l'ATSDR (2000) a été déterminée par une approximation à partir d'une LOAEL.

La CA établie par le Canada provient d'une étude expérimentale réalisée sur 16 volontaires, seulement cette dernière est aussi élevée qu'une VTR par inhalation aiguë proposée par l'ATSDR ( $3,8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ) et sa date d'évaluation est plutôt ancienne. Elle n'est donc pas sélectionnable.

La REL de l'OEHHA a été construite à partir d'une étude sub-chronique réalisée chez le rat qui a été étayée par une étude épidémiologique chez 30 travailleuses d'une usine d'assemblage. Pour finir, la TCA construite par le RIVM sert de VTR de référence pour l'US EPA, elle est donc *a priori* fiable.

On peut également noter que les VTR de l'ATSDR, du RIVM et de l'OEHHA sont relativement proches les unes des autres.

La VTR utilisée pour l'étude est donc :

$$\text{TCA} = 0,4 \text{ mg/m}^3 \text{ (RIVM, 2004)}$$

- Ethylbenzène

Les valeurs toxicologiques de l'éthylbenzène pour les effets à seuil sont détaillées dans le tableau ci-dessous(22) (21)

**Tableau 16 VTR inhalation à seuil de l'éthylbenzène (22) (21) (25)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
ATSDR	sub-chronique	100	MRL = 4,35 mg/m <sup>3</sup> (1 ppm)	1999
ATSDR	sub-chronique	300	Draft MRL = 0,7 ppm	2007
ATSDR	chronique	300	Draft MRL = 0,3 ppm	2007
ATSDR	chronique	300	MRL = 0,06 ppm	2010
US EPA	chronique	300	RfC = 1 mg/m <sup>3</sup>	1991
OEHHA	chronique	30	REL = 2 mg/m <sup>3</sup>	2003
RIVM	chronique	100	TCA = 0,77 mg/m <sup>3</sup>	2001

Les VTR illustrées par le tableau ci-dessus ont toutes été déterminées par des études animales.

La MRL déterminée par l'ATSDR en 2010 a été mesurée expérimentalement sur des rats, sur une durée de 2 ans, tout en prenant en compte des données provenant d'une étude menée en 1985 sur des travailleurs exposés à des solvants contenant de l'éthylbenzène (22)

Les autres VTR de l'ATSDR ont été extrapolées à partir d'études en aiguës et/ou sub-chroniques.

Pour les effets à seul, la VTR la plus fiable semble être :

$$\text{MRL} = 0,06 \text{ ppm (ATSDR, 2010)}$$

Pour les effets sans seuils, il y a une seule VTR, évaluée en 2007 par l'OEHHA.

$$\text{ERUi} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}^{-1}$$

- Xylènes

Les valeurs toxicologiques de référence des xylènes pour les effets à seuil sont détaillées dans le tableau ci-dessous (23) (25) . La pluparts des VTR renseignées concernent les xylènes totaux. Étant donné que dans les carburants de propulsion, il y a, *a priori*, tous les

isomères du xylène et que ces derniers peuvent être mesurés simultanément, par conséquent, seule les VTR des xylènes totaux sont considérées. Il n'y a pas de VTR pour les effets sans seuils à l'heure actuelle (INERIS, 2009).

**Tableau 17 VTR inhalation à seuil des xylènes totaux (23) (25)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
ATSDR	chronique	100	MRL = 0,1 ppm (0,435 mg/m <sup>3</sup> )	1995
ATSDR	sub-chronique	90	MRL = 0,6 ppm (2,61 mg/m <sup>3</sup> )	2007
ATSDR	chronique	300	MRL = 0,05 ppm (0,22 mg/m <sup>3</sup> )	2007
Santé Canada	chronique	1000	CA = 0,18 mg/m <sup>3</sup>	1991
RIVM	chronique	1000	TCA = 0,87 mg/m <sup>3</sup>	2001
OEHHA	chronique	30	REL = 0,7 mg/m <sup>3</sup>	2003

Les VTR de l'ATSDR évaluées en 1995 et 2007 ainsi que celle de l'OEHHA, ont été calculées à partir d'une étude réalisée sur l'Homme, par Uchida *et al.*, en 1993. Pour ce cas de figure, il est plus pertinent de choisir la VTR la plus conservatrice et la plus récente.

La VTR retenue est :

**MRL = 0,05 ppm (ATSDR, 2007)**

- Triméthylbenzènes (C3-benzènes)
  - *Cumène*

Les Valeurs toxicologiques de référence du Cumène pour les effets à seuil sont détaillées dans le tableau ci-dessous. Aucun effet sans seuil n'est pour le moment démontré.

**Tableau 18 VTR inhalation à seuil du cumène (26)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
US EPA		1000	RfC = 4.10 <sup>-1</sup> mg/m <sup>3</sup> (0.08 ppm)	1997
OMS	chronique	1000	CT = 4.10 <sup>-1</sup> mg/m <sup>3</sup> (0.08 ppm)	2005

Compte tenu du peu de donnée concernant le cumène, la VTR retenue est celle de l'OMS :

**CT = 4.10<sup>-1</sup> mg/m<sup>3</sup> (OMS, 2005)**

- *Mésitylène*

Aucune VTR n'est disponible pour le mésitylène. Il y a cependant des valeurs caractérisant les expositions professionnelles.

- *Pseudocumène*

Aucune VTR n'est disponible pour les pseudocumènes. Il y a cependant des valeurs caractérisant les expositions professionnelles.

## **2.4 Sulfure d'hydrogène**

### **2.4.1 Identification et quantification**

Le sulfure d'hydrogène, également appelé gaz d'égout ou gaz de marécage, est une molécule présente dans tous les compartiments de l'environnement (air, eaux de surfaces, eaux souterraines, sols et sédiments). C'est un gaz mortel très volatil.

Il est naturellement produit par la décomposition de la matière organique par les microorganismes mais Il existe également des sources d'émissions anthropiques telles que la production de déchet ou le raffinage du pétrole. Le sulfure d'hydrogène est naturellement présent dans le pétrole brut et le gaz naturel.

Lors des process de distillation, le sulfure d'hydrogène est transformé en soufre liquide, permettant ainsi d'éliminer 90% du soufre total du pétrole brut (27).

Malgré cela, il reste présent dans les produits de raffinages que ce soit les distillats ou les résidus. Il fait parti des composants à risques cité par les fiches de sécurité relatives aux carburants. En effet, ce dernier peut s'évaporer en absence de combustion du carburant et s'accumuler dans les espaces de tête des réservoirs.

Selon une fiche de sécurité, concernant les fuels résiduels, rédigée par la société TEROSO, le sulfure d'hydrogène peut avoir une teneur maximal équivalente à 0.2% de la masse totale de carburant. La norme ISO 8217, qui donne les critères de qualité des fuels de propulsion, fixe, comme objectif, une teneur en sulfure d'hydrogène proche de 2 mg/kg de fuel résiduel.

Pour la hiérarchisation, il peut être intéressant de considérer deux cas de figure. Un fuel résiduel ayant une teneur en H<sub>2</sub>S conforme à la norme ISO 8217 (2 mg/kg) et un autre ayant une teneur maximale de 0,2 % (m/m).

### **2.4.2 Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physico-chimiques du sulfure d'hydrogène sont détaillées en Annexe n°4.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz à température ambiante. C'est un composé très volatil (Psat très élevée). Il est soluble en milieu aqueux mais il ne reste sous sa forme initiale qu'en absence d'oxygène. Il est également soluble dans en milieu hydrophobe tel que les fuels de propulsion. Le sulfure d'hydrogène présente une densité de 1,17 par rapport à l'air. Il s'élève donc facilement dans l'atmosphère. Ses propriétés lui permettent de passer aisément d'un compartiment à un autre et d'être transporté sur de longues distances. Toutefois, le sulfure d'hydrogène est dégradé en soufre élémentaire par la flore tellurique dans le sol et il est oxydé en sulfate par l'oxygène dans l'air. Il ne s'accumule que faiblement dans l'environnement (27).

### 2.4.3 Dangers

L'exposition aiguë par inhalation est mortelle chez l'Homme (500 ppm). Ce type d'intoxication se traduit par une perte de connaissance et une détresse respiratoire. Si l'exposition n'est pas instantanément fatale, un œdème pulmonaire retardé est fréquemment observé. Une amnésie rétrograde avec une diminution des facultés intellectuelles est également possible. A partir de 200 ppm, des signes systémiques liés à une anoxie cellulaire peuvent apparaître (douleur thoracique, toux, céphalées, vertiges...). Ce type d'exposition est fréquent en milieu professionnel, particulièrement dans des espaces confinés. Dans le cas d'un déversement de fuel de propulsion, une exposition à forte dose est peu probable. Des études sur le risque sub-chronique et chronique ont également été menées. Toutefois, il reste difficile de mettre en évidence une incidence du sulfure d'hydrogène pour ce type d'exposition. Les effets par ingestion et par voie cutanée n'ont pas été abordés. Le sulfure d'hydrogène a été étudié pour les effets cancérogènes et reprotoxiques mais il n'a pas été classé (27).

Du fait de sa forte volatilité, le sulfure d'hydrogène ne présente aucun risque pour les expositions cutanées et par ingestion, par conséquent ce polluant ne sera que traité pour les expositions par inhalation.

### 2.4.4 Choix des VTR

Les VTR sont sélectionnés selon les mêmes critères que ceux usités pour les VTR des COV. Les VTR à seuil sont détaillées par le tableau ci-dessous :

**Tableau 19 VTR inhalation à seuil du sulfure d'hydrogène (27) (25)**

Source	Voie d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
ATSDR	sub-chronique	30	MRL = 0,02 ppm (0,03 mg/m <sup>3</sup> )	2006
US EPA	chronique	300	RfC = 2.10 <sup>-3</sup> mg/m <sup>3</sup>	2003
OEHHA	chronique	100	REL = 10.10 <sup>-3</sup> mg/m <sup>3</sup>	2007

Toutes les VTR ont été évaluées par expérimentation animales. On constate qu'elles ont toutes le même ordre de grandeur. Au vu de la durée totale d'exposition des primo intervenants, il vaut mieux s'orienter vers une VTR relative à une exposition chronique. La REL de l'OEHHA étant la plus récente et ayant un facteur d'incertitude plus faible est donc sélectionnée :

$$\text{REL} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \text{ (OEHHA, 2007)}$$

## 2.5 Le pentoxyde de Vanadium

Les polluants présentant un danger pour les primo intervenants sont majoritairement de nature organique, seulement, les carburants contiennent également des éléments de nature métallique pouvant avoir des effets néfastes pour la santé humaine.

Le vanadium et le nickel sont les métaux les plus présents dans les pétroles et les carburants. Ce sont des éléments présents dans la lithosphère, ce qui fait que leur forme et teneur dans les pétroles varient en fonction du lieu de forage. Ces deux composés sont majoritairement présent dans les pétroles et carburant sous forme de complexe porphyrique. Ces complexes sont thermosensibles et tendent à former des oxydes de vanadium et de nickel ainsi que d'autres dérivés dont les effets néfastes sur la santé ont été démontrés. Au regard des données bibliographique disponibles, seul le vanadium sera abordé. En effet, les données concernant le nickel sont insuffisantes ou ne correspondent pas au cadre de l'étude.

### **2.5.1 Identification et quantification du Vanadium**

Le vanadium, classé parmi les 22 éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de concentration compris entre 0,07% et 2%.

Il se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques présents dans plus de 65 minerais, dont 40 sont des vanadates, alliés à d'autres métaux. Le vanadium est présent naturellement dans le pétrole où il peut atteindre des teneurs de 600 à 700 mg/kg. Il est également émis par les activités humaines telles que la métallurgie et la pétrochimie. Par exemple, le pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) est utilisé pour les opérations de craquage du pétrole (28)

Les principales sources anthropiques de vanadium sont la combustion de combustibles fossiles et les émissions provenant des raffineries de pétrole lors du traitement catalytique du pétrole (29)

La concentration en vanadium est variable d'un carburant à l'autre. Une étude réalisée par Barry *et al.*, en 1975 a montré que la diminution du vanadium atmosphérique en milieu urbain était corrélé à l'utilisation plus fréquente des fuels distillés à la place des fuels lourds. Ainsi on peut supposer que les fuels de type IFO seront chargés en vanadium(28). Selon le National Bureau of Standards (1978) Le fuel lourd n° 6 présente une teneur en vanadium de 320 mg/kg. Selon la norme ISO 8217, la limite maximale de qualité en vanadium des fuels de type IFO 380 (RMG et RMK) est comprise entre 350 et 450 mg/kg.

### **2.5.2 Propriétés physico-chimiques**

Il existe plus de 60 formes de vanadium différentes. Dans les pétroles et fuels résiduels, le vanadium est présent sous forme d'oxyde de vanadium II (VO). Ce dernier est lié à des structures de porphyrine entouré de noyaux aromatiques(29); ces liaisons sont suffisamment faibles pour rejeter l'ion vanadium une fois chauffé (29)formant ainsi du pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) qui est la forme la plus stable de l'élément vanadium. Ce dernier est également utilisé dans les process de craquage au cours du raffinage.

Les données concernant les formes du vanadium dans les pétroles et carburants ne sont pas légion par conséquent, seules ces deux molécules sont considérées pour la suite de l'étude. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux polluants sont illustrées en Annexe n°6.

L'oxyde de vanadium II et V (pentoxyde de vanadium) sont des solides à température ambiante (température d'ébullition et de fusion élevée).

Le comportement du vanadium dans l'environnement est tributaire de son état d'oxydation. Le VO dispose d'une grande facilité à s'adsorber à la surface des argiles et à se complexer avec d'autres minéraux (28) d'où sa forme porphyrique dans les carburants et pétroles. Il a une faible mobilité dans le biotope.

Le pentoxyde de vanadium n'est pas naturellement présent dans le pétrole. Il est formé au cours du processus de raffinage. Comme son point d'ébullition (1750°C) est supérieur aux températures appliquées (>500°C) lors de la distillation du pétrole, les fractions résiduelles sont donc riches en pentoxyde de vanadium. Du fait de sa solubilité aqueuse relativement élevée, le pentoxyde de vanadium se dissout et libère des ions de vanadium pentavalent dès son entrée dans l'eau et forme des complexes en solutions aqueuses.

Les oxydes de vanadium étant des éléments non gazeux ( $P_{sat}$  négligeable en condition normale), ils sont émis dans l'air principalement sous la forme de fines matières particulaires en cas de combustion(29).

Ainsi le vanadium ne présente pas de risque pour les expositions par inhalation dans le cadre de l'étude.

### **2.5.3 Dangers**

Les dangers du pentoxyde de vanadium ont principalement été étudiés dans le cadre d'intoxication par exposition de poussière. Les effets les plus graves et les plus abondamment constatés ont donc été d'ordre pulmonaire(29).

Etant donné que le risque d'exposition à cette substance par inhalation est inexistant pour les scénarios abordés, ces effets ne sont donc pas traités.

Il n'y a aucune donnée concernant les dangers de l'oxyde de vanadium II (VO) par conséquent celui-ci n'est pas abordé pour la suite de l'étude.

### **2.5.4 Choix des VTR**

Paragraphe non pertinent.

## 2.6 Hiérarchisation des polluants

### 2.6.1 Démarche de hiérarchisation

La hiérarchisation des polluants est établie à partir des rapports « Concentration dans l'air estimée/VTR ».

La concentration atmosphérique de chacune des fractions est estimée à partir d'une méthode proposée par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), explicitée dans le rapport *Evaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatil dans l'atmosphère d'un local de travail* (2009) (18). Comme l'indique le titre de cette fiche, les différents calculs s'appliquent à un local de travail. Or, l'objet de notre étude implique le déversement de fuels de propulsion dans l'environnement. Les conditions sont donc différentes. Cependant, il s'agit ici de réaliser une hiérarchisation des polluants et non d'estimer la concentration atmosphérique réelle de ces derniers. Si la même méthode est appliquée à l'ensemble des polluants, alors, la hiérarchisation est pertinente.

- Vitesse d'évaporation des hydrocarbures

La vitesse d'évaporation d'une substance organique liquide se caractérise par son flux massique traversant la surface d'évaporation. Ce flux d'évaporation dépend de divers facteurs thermodynamiques et cinétiques (masse moléculaire de la substance, température de la phase liquide, pression de vapeur saturante, vitesse de l'air qui balaye la surface d'évaporation, etc.).

A partir de données expérimentales, l'INRS propose une formule permettant d'estimer la vitesse d'évaporation dans le cas d'un liquide répandu sur une surface.

$$V = 22.01 \times S \times U \times M^{0.4} \times P_{\text{sat}25^{\circ}\text{C}} \times X / (P_{\text{atm}} \times 100) \quad \text{Eq. 2}$$

V est la vitesse d'évaporation en g/s

S est la surface d'évaporation en m<sup>2</sup>

M est la masse moléculaire en kg/mol

U est la vitesse de l'air au niveau de la surface en m/s

P<sub>sat25°C</sub> est la pression de vapeur du liquide à 25°C en Pa

X est la fraction molaire du composé en %

P<sub>atm</sub> est la pression atmosphérique en Pa

Cette relation ne doit être appliquée que pour :

- Des valeurs de vitesse d'air (U) entre 0.3 et 1 m/s ;
- Des valeurs de températures de surface (Ts) nettement inférieures à la température d'ébullition du liquide ;

- Concentration atmosphérique moyenne d'une substance organique volatile

L'évaluation de la vitesse d'évaporation préalablement effectuée permet, à partir de données telle que la surface d'évaporation, le volume considéré, et la quantité d'air transitant dans le local, d'aboutir à une estimation de concentration moyenne présente dans l'atmosphère pour chacune des substances étudiées. L'INRS propose la formule suivante pour estimer cette concentration :

$$C = V / (R \times \text{Vol}) \quad \text{Eq. 3}$$

C est la concentration massique de la substance dans l'atmosphère (g/m<sup>3</sup>)

V est la vitesse d'évaporation en g/s déterminée par l'équation 2

R est le taux de renouvellement de l'air s<sup>-1</sup>

Vol est le volume du local en m<sup>3</sup>

En intégrant (2) dans (3), la concentration atmosphérique est estimée par l'équation suivante :

$$C = \left( \frac{22.01 \times S \times U \times M^{0.4} \times P_{sat25^{\circ}C} \times X}{100 \times P_{atm}} \right) \times \left( \frac{1}{R \times \text{Vol}} \right)$$

La surface d'évaporation étant considérée comme égale à la surface du « local », une simplification est établie entre les formules (1) et (2). Il n'est donc pas nécessaire de définir une surface de déversement.

En effet : Vol = S × H<sub>homme</sub>

Donc

$$C = \left( \frac{22.01 \times S \times U \times M^{0.4} \times P_{sat25^{\circ}C} \times X}{100 \times P_{atm}} \right) \times \left( \frac{1}{R \times S \times H_{homme}} \right)$$

$$C = \left( \frac{22.01 \times U \times M^{0.4} \times P_{sat25^{\circ}C} \times X}{100 \times P_{atm}} \right) \times \left( \frac{1}{R \times H_{homme}} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

- Choix des paramètres et approximations

#### *Taux de renouvellement R*

Il est difficile de définir un taux de renouvellement de l'air puisque chaque situation est unique. Ainsi, nous décidons de majorer la concentration massique de la substance dans l'atmosphère en sélectionnant un taux de renouvellement de l'air très faible de  $1.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Ce taux correspond à celui d'un local dont les portes et les fenêtres sont fermées.

#### *Volume du « local » Vol*

De même, il est nécessaire d'estimer un volume. La formule définit le paramètre « Vol » comme étant le volume d'un local. Le volume que nous choisissons correspondant à la surface de déversement multipliée par la hauteur d'un homme (moyenne nationale : 1.75m). Ainsi, en faisant ce choix, la concentration est majorée puisqu'il est considéré que le polluant ne s'évaporerait pas au delà de la hauteur d'un homme.

#### *Vitesse de l'air au niveau de la surface U*

La relation ne doit être appliquée que pour des valeurs de vitesse d'air entre 0.3 et 1 m/s. Il a été décidé de maximiser la vitesse d'évaporation en prenant une valeur de U de 1m/s.

#### *Pression de vapeur saturante Psat*

Différentes sources bibliographiques fournissent les pressions de vapeur saturante des fractions d'hydrocarbures à 25°C et 10°C. Afin de maximiser l'évaporation et donc la concentration dans l'air, il a été décidé de choisir la température de 25°C.

#### *Fraction molaire x*

Les fractions molaires ne sont pas disponibles et ne peuvent pas être déterminés à partir des fractions massiques puisque la formule permettant de faire cette opération requiert la connaissance de tous les composés et de leur fraction massique respective. Or, nous ne disposons pas de ces informations. Ainsi, la formule sera appliquée en substituant les fractions molaires par les fractions massiques.

- Pondération temporelle de la concentration d'exposition

La présente étude porte sur l'estimation des risques liés à une exposition chronique à différents polluants. Les primo intervenants sont ainsi exposés 8h par jour, 4 jours par an durant 20 ans. D'après un rapport de l'INERIS portant sur *l'Evaluation des risques sanitaires sur les études d'impact des ICPE*, « lorsqu'on considère des expositions de

longue durée, on s'intéresse à la concentration moyenne inhalée par jour » (19). Cette concentration moyenne est retranscrite par la formule suivante :

$$CI = (\sum_i(C_i \times t_i)) \times F \times \frac{T}{T_m} \quad \text{Eq. 5}$$

CI est la concentration moyenne inhalée (mg/m<sup>3</sup> ou µg/m<sup>3</sup>)

C<sub>i</sub> est la concentration de polluant inhalé pendant la fraction de temps t<sub>i</sub> (mg/m<sup>3</sup>)

t<sub>i</sub> est la fraction du temps d'exposition à la concentration C<sub>i</sub> pendant une journée (sans unité)

F est la fréquence ou taux d'exposition (nombre de jours d'exposition ramené au nombre total annuel de jour)

T<sub>m</sub> est la période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (jours). Pour les polluants avec effets à seuil, l'exposition moyenne est calculée sur la durée effective d'exposition soit T<sub>m</sub> = T. Pour les polluants sans seuil, T<sub>m</sub> sera assimilé à la durée de vie entière (70 ans).

**Tableau 20 Paramètres de pondération temporelle des concentrations**

	C <sub>i</sub> (mg/m <sup>3</sup> ou µg/m <sup>3</sup> )	t <sub>i</sub> (sans unité)	F (sans unité)	T (année)		T <sub>m</sub> (année)	
				A seuil	Sans seuil	A seuil	Sans seuil
Valeurs	Spécifique au polluant	8h/24h = 0.33	4j/365j = 0.01	70	20	70	70

- Précisions concernant les polluants sans seuil

L'équation 5 est utilisée pour estimer la concentration d'exposition des primo intervenants.

Pour les polluants sans seuil, T<sub>m</sub> est assimilée à la durée de vie entière soit 70 ans.

L'excès de risque individuel est estimé avec l'équation suivante :

$$ERI_{polluant} = CI_{polluant} \times ERU_{ipolluant} \quad \text{Eq. 6}$$

## 2.6.2 Résultats de la hiérarchisation des polluants

- Effets à seuil

**Tableau 21 Résultat de la hiérarchisation des effets à seuil par voie d'inhalation**

	Composé	Fraction massique %	Concentration massique (mg/g)	Psat (Pa) à 25°C	MW (kg/mol)	V (g/s)	C (g/m <sup>3</sup> )	C pondérée (g/m <sup>3</sup> )	VTR (mg/m <sup>3</sup> )	Ratio pondéré	Classement
Hydrocarbures Aliphatique	5-6	AD		35464	0,081	-	-	-	0,7	-	-
	>6-8	AD		6383	0,1	-	-	-	0,7	-	-
	>8-10	0,028	0,28	638	0,13	11,19	0,07	0,0003	0,2	1,3	5
	>10-12	0,109	1,09	63,5	0,16	4,71	0,03	0,0001	0,2	0,5	9
	>12-16	0,541	5,41	4,86	0,2	1,96	0,01	0,0000	0,2	0,2	11
	>16-21	1,042	10,42	0,111	0,27	0,10	0,00	0,0000	0,2	0,0	13
COV	Benzène	0,004	0,04	12875	0,08	26,32	0,16	0,0006	0,06	10,0	3
	Toluène	0,0136	0,136	3769	0,09	27,98	0,18	0,0006	0,40	1,6	4
	Ethylbenzene	0,0058	0,058	1273	0,11	4,27	0,03	0,0001	0,26	0,4	10
	o-Xylènes	0,0132	0,396	880	0,11	6,71	0,04	0,0002	0,22	0,7	8
	m-Xylènes	0,0132	0,132	1100	0,11	8,39	0,05	0,0002	0,22	0,9	7
	p-Xylènes	0,0132	0,132	1172	0,11	8,94	0,06	0,0002	0,22	0,9	6
	Cumène	0,0079	0,079	611	0,12	2,93	0,02	0,0001	0,40	0,2	12
	Mésitylène	0,0079	0,079	248	0,12	1,19	0,01	0,0000	AD	-	-
H <sub>2</sub> S	ISO 8217	0,0002	0,002	2079792	0,03	152,48	0,95	0,0035	0,01	349	2
	Teneur max	0,2	2	2079792	0,03	152482,41	954,31	3,4861	0,01	348607	1
HAP	Naphtalène	9,50E-04	0,0095	11,33	0,13	0,00671	4,199E-05	1,534E-07	0,004	0,04	13
Métaux	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NON VOLATIL									

\*AD : Absence de donnée

Comme l'indique le Tableau 21, le **sulfure d'hydrogène** est le polluant ayant le ratio « concentration/VTR » le plus élevé. Ceci s'explique par son importante volatilité qui s'exprime par une pression de vapeur extrêmement élevée. De plus, le sulfure d'hydrogène présente la plus faible VTR après celle du naphthalène, du fait de sa haute toxicité, ce qui induit un fort ratio « concentration/VTR ». Ainsi, le sulfure d'hydrogène doit être mesuré en premier lors d'une intervention.

Toutefois, nous pouvons émettre un doute quand à la pertinence de cette méthode appliquée à ce type de composé. En effet, nous pouvons constater que la vitesse d'évaporation  $V$  est de l'ordre de 0,1 kg/s pour la concentration en  $H_2S$  proposée par la norme ISO 8217 et d'environ 150 kg/s en tenant compte de la teneur maximale en  $H_2S$  pouvant être trouvée dans les fuels de propulsion. Cette dernière valeur semble peu plausible. Il faut donc s'interroger sur la pertinence de cette méthode appliquée aux composés très volatiles.

Le benzène et le toluène, qui font partie de la famille des composés organiques volatiles, apparaissent en troisième et quatrième position du classement. La faible VTR du benzène participe à une importante valeur du ratio « concentration/VTR ». De plus, cette VTR choisie n'étant pas la plus protectrice parmi celles proposées, cela renforce la nécessité de mesurer ce polluant en cas de sinistre. Ainsi, lors d'une intervention militaire après déversement de fuel de propulsion, il est nécessaire de mesurer les **COV** puisque le risque d'inhalation est très important du fait de leur importante volatilité. Rappelons que les COV correspondent à une unique famille. Ainsi, une seule mesure permet d'en analyser la totalité.

À la cinquième place du classement se trouvent les **hydrocarbures aliphatiques** dont le nombre de carbones est compris entre 8 et 10 avec un ratio « concentration/VTR » légèrement supérieur à 1. Au regard de ce ratio, il est difficile d'affirmer la présence d'un risque pour les primo intervenants. Ainsi, nous préférons conseiller la mesure des vapeurs d'hydrocarbures présentant moins de 10 carbones afin de confirmer ou d'infirmer la présence d'un risque.

Rappelons que les concentrations massiques des hydrocarbures aliphatiques dont le nombre de carbone est inférieur à 8 n'étaient pas disponibles. Ainsi, ces fractions ne figurent pas dans le classement. Or, la volatilité d'un composé est notamment fonction de sa masse molaire. Les hydrocarbures aliphatiques présentant un nombre de carbone inférieur à 8 sont donc plus volatiles que ceux compris entre 8 et 10. Ainsi, suivant leurs concentrations massiques, il est possible qu'ils soient classés avant les fractions  $C_{>8-10}$  d'où la nécessité de mesurer ces polluants.

Au delà de 10 carbones, les ratios sont inférieurs à 1 et il semblerait alors qu'il n'y ait pas de risque.

Concernant les **HAP**, le naphthalène apparaît dans ce tableau avec un ratio très inférieur à 1 ce qui implique une absence de risque pour les effets à seuil. Néanmoins, les autres HAP n'y figurent pas du fait de l'absence de VTR les concernant et non parce qu'ils ne sont pas présents. Ainsi, nous ne pouvons pas conclure quant à une absence de risque pour la famille des HAP pour les effets à seuil et nous préconisons donc la mesure des HAP lors d'intervention.

- Effets sans seuil

Le Tableau 22 répertorie les trois molécules possédant un excès de risque unitaire et le résultat relatif au calcul de l'excès de risque individuel.

**Tableau 22 Excès de risque individuel par voie d'inhalation pour les COV et les HAP**

	Composés	C (g/m <sup>3</sup> )	C <sub>pondérée</sub> (g/m <sup>3</sup> )	ERU <sub>i</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	ERI
COV	Benzène	0,16	1,72E-04	6,00E-06	1,03E-03
	Ethylbenzène	0,03	2,79E-05	2,50E-06	6,97E-05
HAP	Naphtalène	4,20E-05	3,94E-08	3,4E-05	1,49E-06

Parmi les COV, deux sont cancérigènes et possèdent un excès de risque unitaire à partir duquel il est possible d'estimer un excès de risque individuel. Le Tableau 22 indique que le benzène et l'éthylbenzène présentent un ERI supérieure à 10<sup>-6</sup>. Sur une population de 1030 primo intervenants, un excès de risque de cancer devrait être, à priori, observé suite à une exposition chronique (8h par jour, quatre jours par an sur une période de 20 ans) au benzène lors du ramassage et de la collecte des fuels de propulsion. Suite à ce résultat, il semble impératif de mesurer les COV lors de ces interventions.

D'autre part, nous constatons que le risque associé au naphthalène est légèrement supérieur à 10<sup>-6</sup>. Au regard des nombreuses approximations qui ont été établies pour estimer cette valeur, il est difficile de conclure quant à un risque cancérigène. Néanmoins, nous conseillons de mesurer les HAP lors des interventions afin de confirmer ou d'infirmer la présence d'un excès de risque significatif (supérieur 10<sup>-6</sup>).

- Bilan

À l'issue de cette étude sur l'exposition aux fuels de propulsion par la voie d'inhalation après déversement en mer ou à terre des primo intervenants, il est nécessaire de mesurer, par ordre de priorité :

- Les composés organiques volatiles qui présentent à la fois un ratio « concentration/VTR » positif et un ERI significatif ;
- Le sulfure d'hydrogène qui présente un ratio « concentration/VTR » extrêmement élevé ;
- Les hydrocarbures aliphatiques à moins de 10 carbones qui présentent, pour la fraction C<sub>>8</sub>-C<sub>10</sub>, un ratio « concentration/VTR » légèrement supérieur à 1 ;
- Les hydrocarbures aliphatiques polycycliques afin d'étudier s'il y a, ou non, un ERI significatif ;

### 2.6.3 Métrologie

Les différentes méthodes de prélèvements et de mesure des polluants sélectionnées dans le but d'évaluer l'exposition professionnelle sont décrites ci-dessous. Elles proviennent de la base de données MétroPol mise au point par l'INRS.

- Sulfure d'hydrogène (19)

La mesure du sulfure d'hydrogène est réalisée avec une cassette porte-filtre ( $\Phi$  37mm) contenant :

- deux filtres en fibres de quartz imprégnés d'une solution d'acétate de cadmium et de glycérol ;
- un tampon de cellulose humidifié juste avant le prélèvement ;

Le prélèvement est réalisé avec une pompe de prélèvement capable d'assurer un débit régulé de 0,05 à 1L/min. Le volume recommandé est de 12L.

Le sulfure d'hydrogène, après réaction avec l'acétate de cadmium, est transformé en sulfure de cadmium. Puis, la désorption sur support avec le dichlorure de N,N-diméthyl-1,4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique, conduit à la formation de bleu de méthylène dont l'intensité de la coloration est mesurée par spectroscopie d'absorption moléculaire dans le visible (colorimétrie avec  $\lambda = 670\text{nm}$ ).

- Composés organiques volatiles (20)

Les prélèvements peuvent être passifs ou actifs. Différents tubes sont proposés :

- type NIOSH (TCAN), longueur 70mm,  $\Phi$  intérieur 4mm contenant deux plages de 100 et 50mg de charbon actif ;
- tube en verre, longueur 150mm,  $\Phi$  intérieur 8mm contenant deux plages de 900 et 300mg de charbon actif (TCA) ;

- badge (échantillonneur par diffusion) ;

Pour le prélèvement actif, une pompe individuelle capable d'assurer un débit de 0.01 à 0.02 L/min pour les tubes TCAN ou de 1L/min pour les tubes TCA est utilisée.

La désorption se fait avec 1 à 10mL de sulfure de carbone avec agitation durant 30min.

Pour les badges, il faut utiliser un volume de solvant compris entre 2 et 5mL.

L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec une détection par ionisation de flamme ou par spectromètre de masse.

- Hydrocarbures aliphatiques (21)

Une fiche correspondant à la mesure de mélange de vapeurs d'hydrocarbures de C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub> et la détermination de substances choisies est proposée par la base de données MétroPol.

Le prélèvement est actif. Différents tubes sont proposés :

- type NIOSH (TCAN), longueur 70mm, Φ intérieur 4mm contenant deux plages de 100 et 50mg de charbon actif ;
- tube en verre, longueur 150mm, Φ intérieur 8mm contenant deux plages de 900 et 300mg de charbon actif (TCA) ;

Les débits conseillés sont de 0.05 à 0.2L/min pour TCAN et 0.2 à 1L/min pour TCA. Les volumes conseillés sont de 12L pour TCAN et 100L pour TCA.

La désorption se fait avec 1 à 10mL de sulfure de carbone.

L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec une détection par ionisation de flamme.

- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (22)

Le naphthalène fait partie des vapeurs d'hydrocarbures C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. La méthode de mesure est donc celle défini précédemment.

La base de données MétroPol propose une analyse spécifique pour certains HAP cités ci-dessous :

- Pyrène ;
- Benzo(a)anthracène ;
- Benzo(b)fluoranthène ;
- Benzo(k)fluoranthène ;
- Benzo(a)pyrène ;

- Dibenzo(ah)anthracène ;
- Benzo(ghi)pérylène ;
- Indéno(1,2,3-cd)pérylène ;

L'échantillonneur utilisé est une cassette porte filtre  $\Phi$  37mm contenant un filtre de fibre de verre ou de quartz.

Pour détecter la fraction inhalable, un débit de 1L/min est préconisé. Les volumes minimum recommandés sont de 240L à 280L.

Les HAP piégés sur le filtre sont généralement désorbés au dichlorométhane à l'appareil de soxhlet ou aux ultrasons. Les HAP contenus sur les parois internes des cassettes sont récupérés par rinçage au méthanol.

L'analyse est réalisée par chromatographie liquide haute performance et détection par UV et/ou fluorescence.

## 2.7 Limites de l'étude

Au cours de cette étude, certaines approximations, dues à un manque de données, ont été établies. Dans la mesure du possible, celles-ci ont été réalisées de telle sorte de maximiser le risque.

Tout d'abord, la hiérarchisation des hydrocarbures aliphatiques et des composés organiques volatiles s'est basée sur une unique analyse, celle d'un fuel lourd. Or, il n'existe pas de composition type de fuel. Une analyse ne peut donc pas représenter tous les fuels. De plus, les fuels lourds sont composés intégralement de résidus de distillation. Ceci n'est pas le cas du fuel d'étude IFO 380 qui est composé à 97% de fuel résiduel et de 3% de gasoil qui est une fraction distillée. Ainsi, le fuel lourd étudié est moins riche en composés volatiles que le fuel IFO 380. Il est donc probable que les concentrations massiques en hydrocarbures volatiles et en COV aient été sous-estimées. Le risque relatif à ces composés, traduit par le ratio « concentration/VTR » a donc, lui aussi, été probablement **sous-estimé**. Néanmoins, les résultats obtenus dans le Tableau 21 indiquent des ratios positifs pour les COV et la fraction d'hydrocarbures aliphatique C<sub>>8</sub>-C<sub>10</sub> et une nécessité de mesurer ces polluants lors d'intervention. Un risque supérieur ne ferait que soutenir cette conclusion.

Les VTR proposées pour les fractions d'hydrocarbures aliphatiques sont sujettes à caution. En effet, il semble peu pertinent d'attribuer une seule et même VTR à un ensemble de polluants dont il n'a pas été prouvé que le mode de toxicité et les organes

cibles soient similaires. Néanmoins, seule cette méthode est actuellement proposée pour étudier la toxicité de l'ensemble des hydrocarbures car très peu de molécules disposent de VTR qui leurs sont spécifiques.

Le fractionnement des hydrocarbures aliphatiques a été fait selon la méthode préconisée par le TPHCWG basée sur les équivalents carbonés (*cf.* tableau Annexe 1). Cette méthode permet de classer les hydrocarbures en fonction de leurs propriétés physicochimiques. Or, l'analyse du fuel résiduel fournissait les concentrations massiques des alcanes suivant le nombre de carbone. Nous avons donc établi le fractionnement en fonction du nombre de carbone et non des équivalents carbonés.

La hiérarchisation des HAP n'a été établie que par l'étude du naphthalène. Or, les HAP sont une vaste famille et la possibilité d'interaction entre les différentes molécules est une composante non prise en compte à ce jour. Toutefois, les concentrations massiques utilisées correspondent à un fuel de propulsion IFO 380 dont 71 échantillons ont été étudiés. Nous avons fait le choix de **maximiser le risque** en sélectionnant la concentration maximale obtenue dans l'un des échantillons.

D'autre part, nous nous interrogeons sur la pertinence de la méthode d'estimation de la concentration atmosphérique dans l'air appliquée au sulfure d'hydrogène. En effet, la vitesse d'évaporation  $V$  relative à ce composé est extrêmement élevée.

Cependant, le sulfure d'hydrogène est un gaz très toxique et se dégage dans les premières heures. Le risque encouru par les primo intervenants est donc à prendre en considération et il semble prudent de mesurer ce composé.

Enfin, nous soulignons les limites de la démarche de hiérarchisation utilisée pour estimer les concentrations atmosphériques des différents polluants. En effet, une méthode s'appliquant à un local de travail et non à un déversement en plein air a été utilisée. Il a donc été nécessaire de réaliser certaines approximations.

Ainsi, le taux de renouvellement de l'air  $R$  relatif à une pièce close et mal ventilée a été appliqué afin de **surestimer la concentration atmosphérique**.

De même, il a été nécessaire de choisir un volume d'étude  $V_{ol}$  (surface de déversement multipliée par la hauteur). Pour cela, la hauteur choisie est celle d'un homme (1m75). Là encore, la **concentration atmosphérique a été surestimée**.

La vitesse de l'air au niveau de la surface  $U$  et la température de la pression de vapeur saturante ont été choisie de façon à **maximiser la concentration**.

Enfin, la formule requiert la connaissance de la fraction molaire de chacun des composés dans la phase liquide. N'ayant pas connaissance de cette donnée et ne pouvant pas la calculer, la fraction massique a été utilisée.

### **3 Hiérarchisation et choix des polluants traceurs pour la voie cutanée**

#### **3.1 Les hydrocarbures aliphatiques**

##### **3.1.1 Dangers**

Peu de données sont disponibles sur les dangers générés par la famille des hydrocarbures aliphatiques par voie cutanée. Dans son rapport de 1995, l'ATSDR fournit quelques informations sur l'exposition cutanée et l'absorption relative à cette voie mais celles-ci demeurent minces (13). Il en ressort que certains composés de la fraction EC<sub>>8</sub>-EC<sub>16</sub> sont connus pour être irritants pour la peau et les yeux.

Des études *in vitro* sur de la peau humaine indiquent que la perméabilité du *n*-hexane à travers la peau est environ 100 fois plus faible que celle du benzène. Ainsi, les hydrocarbures présents dans la fraction EC<sub>>5</sub>-EC<sub>8</sub> présenteraient un faible potentiel d'absorption par la peau.

De même, l'absorption cutanée est suspectée d'être faible suite à des études dont de l'huile minérale (molécules dont EC est compris entre 16 et 35) radioactive présente dans une émulsion aqueuse a été administrée sur la peau de singes. 85-99% de la radioactivité demeurait présente sur le site d'injection au bout d'une semaine puis la valeur a diminué à 25-33% au bout de 10 mois après l'injection.

Selon le volume 4 du TPHCWG, les composés à plus de 35 équivalents carbones ne seraient pas biodisponibles (18).

##### **3.1.2 Choix des VTR**

Aucune valeur toxicologique de référence concernant la voie cutanée n'est disponible pour les hydrocarbures aliphatiques.

Ainsi, il a été décidé d'estimer une valeur toxicologique de référence interne obtenue en multipliant la valeur toxicologique de référence associée à la voie orale par la fraction biodisponible du polluant. Si cette dernière donnée n'est pas disponible, une fraction absorbée de 100% est fixée par défaut.

Le choix des valeurs toxicologiques de référence par voie orale pour les hydrocarbures aliphatiques a été établi de la même façon que pour l'inhalation c'est-à-dire en définissant des blocs d'hydrocarbures. Ainsi, les VTR proposées par le THPCWG, le MADEP et l'ATSDR ont été étudiées et sont répertoriées en Annexe 1.

L'ATSDR ne propose aucune VTR orale en exposition chronique pour les hydrocarbures aliphatiques.

Le TPHCWG et le MADEP présentent des approches similaires. Seule la VTR correspondant à la fraction C<sub>>5</sub>-C<sub>8</sub> diffère entre ces deux organismes. La très faible valeur du MADEP s'explique notamment par un facteur d'incertitude de 10 000. Nous décidons de ne pas prendre en compte cette VTR du fait de l'important facteur d'incertitude.

Ainsi, les VTR par voie orale retenues pour les différentes fractions d'hydrocarbures aliphatiques sont celles proposées par le TPHCWG. Elles sont répertoriées dans le Tableau 23.

**Tableau 23 VTR orale à seuil pour les hydrocarbures aliphatiques**

	EC	Indicateurs ou substitut	RfD (mg/kg/jour)	RfD organisme	Effet
Aliphatique	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	Hexane commercial (dérivé de RfC)	5 (SF = 1000)	Construction par TPHCWG à partir de plusieurs études	Neurotoxique
	C <sub>&gt;6</sub> -C <sub>8</sub>				
	C <sub>&gt;8</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> (RfD = 0.1mg/kg/jour ; SF =5000), C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> (RfD = 0.1mg/kg/jour ; SF = 1000), C <sub>11</sub> -C <sub>17</sub> (0.1mg/kg/jour ; SF = 1000) JP-8 (0.75 mg/kg/jour ; SF = 1000)	0.1	Unpublished data and Mattie et al. 1995	Changement hépatiques et hématologiques
	C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>12</sub>				
	C <sub>&gt;12</sub> -C <sub>16</sub>	Huiles	2 (SF = 100)	BIBRA Smith et al. 1996	Granulome hépatique
	C <sub>&gt;16</sub> -C <sub>21</sub>				
	C <sub>&gt;21</sub> -C <sub>35</sub>				
	C <sub>21</sub> -C <sub>35</sub>				
C <sub>&gt;35</sub>	Huiles	20 (SF = 100)			

Aucune donnée ne fournit la fraction absorbée par voie orale et par voie cutanée des hydrocarbures aliphatiques. Ainsi, une valeur de 100% est attribuée par défaut à toutes les fractions concernant l'absorption orale et une valeur de 10% est attribuée par défaut pour les toutes les fractions pour l'absorption cutanée, tel que préconisé par l'US EPA (37).

## 3.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

### 3.2.1 Dangers

Il existe très peu de données sur la toxicité cutanée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. L'exposition cutanée aux HAP cancérigènes semble provoquer une hyperkératose, L'exposition aux HAP non cancérigène semble avoir d'action particulière sur une peau saine.

Une exposition cutanée au naphthalène peut entraîner des irritations et des dermatites.(16)

### 3.2.2 Choix des VTR

- Effets à seuil

Comme pour les hydrocarbures aliphatiques, aucune valeur toxicologique de référence concernant la voie cutanée n'est disponible pour les effets avec seuil. La même méthode d'estimation est donc envisagée.

Le Tableau 24 présente les VTR les plus récentes sélectionnées pour des expositions orales sub-chroniques, qui seront utilisées pour évaluer l'exposition cutanée aux HAP.

**Tableau 24 VTR orale à seuil pour les HAP**

HAP	VTR	Organisme et date
Naphtalène	RFD=0,6 mg/kg/jour	US EPA 2005
Fluorène	MRL=0,4 mg/kg/jour	RIVM 2001
Acénaphène	MRL=0,6 mg/kg/jour	ATSDR 1995
Phénanthrène	TDI=4.10 <sup>-2</sup> mg/kg/jour	RIVM 2001

- Effets sans seuil

Les VTR les plus récentes sont sélectionnées, en privilégiant celles disponibles pour la voie cutanée. A défaut de présenter des VTR cutanées, des VTR orales de certains polluants seront utilisées dans le but d'établir une VTR interne.

Une VTR sans seuil pour la voie cutanée a été proposée en 2010 pour le benzo[a]pyrène (37). La méthode des FET, qui a été étudiée dans le paragraphe 2.2.4, peut ainsi être utilisée puisqu'elle est basée sur l'ERUc du benzo[a]pyrène.

Le naphtalène et l'acénaphène disposent uniquement de VTR sans seuil pour la voie orale. Les différentes VTR sont présentées dans le Tableau 25.

**Tableau 25 VTR orale sans seuil pour les HAP**

HAP	VTR	Organisme et date
<b>Naphtalène</b>	ERUo=1,2.10 <sup>-1</sup> (mg/kg/jour) <sup>-1</sup>	US EPA 1998
Acénaphène	CRo=0,5 mg/kg/jour	US EPA 1994
<b>benzo[a]pyrène</b>	ERUc=3,5 (µg/cm <sup>2</sup> .jour) <sup>-1</sup>	2010

La VTR orale sans seuil de l'acénaphène a été calculée par le RIVM grâce à la méthode des FET. L'acénaphène présente un FET de 0,001. D'autre part, la VTR du benzo[a]pyrène définie par le RIVM est de 0,5 µg/kg/j pour un excès de risque de 10<sup>-4</sup>. La VTR orale proposé par le RIVM a été calculée en considérant que l'acénaphène était 1000 fois moins « toxique » que le benzo[a]pyrène ce qui fournit une VTR orale de 0,5

mg/kg/jour pour l'acénaphène. Nous considérons que ce calcul n'est pas fiable et décidons de ne pas retenir cette valeur.

D'autre part, notons que la méthode des FET intègre l'acénaphène dans son calcul de l'excès de risque pour notre mélange.

Ainsi, nous étudierons indépendamment, l'excès de risque individuel induit par le benzo[a]pyrène, le naphthalène et par un mélange de HAP via la méthode des FET.

Lors de la démarche de hiérarchisation, des coefficients d'absorption cutanés et gastro intestinaux vont être utilisés. Les valeurs d'absorption cutanée de 13% et d'absorption gastro intestinale de 89% sont fournies par l'US EPA. L'INERIS fournit pour sa part une valeur de 20% d'absorption cutanée. Dans le cadre de notre étude, la valeur de 89% d'absorption gastro intestinale sera sélectionnée. Pour le taux d'absorption cutanée, la valeur la plus élevée de 20% est retenue ce qui permet une maximisation du risque.

### **3.3 Composés organiques volatils (COV)**

#### **3.3.1 Dangers**

Les COV ont, en cas de contact prolongé avec la peau ou les muqueuses, une action dégraissante et desséchante se traduisant par des irritations ou des dermatoses. Selon l'INRS, les COV peuvent engendrer des dermatites, conjonctivites irritatives et des lésions eczématiformes en cas de surexposition (25).

#### **3.3.2 Choix des VTR**

La sélection des VTR des COV s'est effectuée selon les critères suivant :

- VTR pour des expositions par ingestion ;
- Durées d'exposition chroniques ou sub-chroniques ;
- Etudes réalisées sur les Hommes ;
- Les modalités de l'étude (échantillonnage, démarches expérimentales, démarche empiriques ou modélisation, indice de confiance...) ;
- La date d'évaluation.

- Benzène

Pour les expositions chroniques par ingestion à seuil, une seule VTR est proposée par l'US EPA (2003). Cette dernière a été construite par une transposition voie à voie d'une VTR par inhalation (21).

$$\text{RfD} = 4.10^{-3} \text{ mg/kg/j (US EPA, 2003)}$$

Le tableau ci-dessous donne les VTR par ingestion pour les effets sans seuil.

**Tableau 26 VTR orale sans seuil du benzène (21)**

Source	VTR	Année d'évaluation
US EPA	$ERUo = [1,5 \cdot 10^{-2} - 5,5 \cdot 10^{-2}] \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$	2000
RIVM	$CR_{oral} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mg/kg/j}$	2001
OEHHA	$ERUo = 0,1 \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$	1988

Les VTR de l'US EPA et du RIVM ont été estimées par une transposition voie à voie à partir d'expérience menée en exposition par inhalation en considérant que l'absorption par inhalation était de 50%. La VTR de la RIVM est indiquée comme étant provisoire, par conséquent, elle n'est pas sélectionnable (le RIVM doute de sa fiabilité). L'ERUo de l'OEHHA a été déterminée dans le cadre d'une étude menée sur le benzène dans les eaux de consommation.

La VTR retenue pour les effets sans seuil par ingestion est :

$$ERUo = 0,1 \text{ (mg/kg/j)}^{-1} \text{ (OEHHA, 1988)}$$

- Toluène

Les VTR pour les effets à seuil par ingestion sont décrites par le tableau ci-dessous:

**Tableau 27 VTR orale à seuil du toluène (22)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
Santé Canada	Chronique	1000	DJA = 0,22 mg/kg/j	1991
RIVM	Chronique	1000	TDI = $2,23 \cdot 10^{-1} \text{ mg/kg/j}$	2001
US EPA	Chronique	3000	RfD = 0,08 mg/kg/j	2000
ATSDR	Sub-chronique	300	MRL = $2 \cdot 10^{-2} \text{ mg/kg/j}$	2000

Pour les expositions par ingestion, aucune VTR n'a été évaluée sur des observations humaines. Ces dernières sont toutes issues d'une extrapolation d'une LOAEL ou d'une NOAEL. La TDI construite par le RIVM, est retenue par l'OMS pour caractériser les expositions chroniques par ingestion. Sa fiabilité est élevée selon le RIVM.

La VTR retenue est donc :

$$TDI = 2,23 \cdot 10^{-1} \text{ mg/kg/j (RIVM, 2001)}$$

- Ethylbenzène

Les VTR pour les effets à seuil par ingestion sont décrites par le tableau ci-dessous:

**Tableau 28 VTR orale à seuil de l'éthylbenzène (23)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
OMS	Chronique	1000	DJA = 0,097 mg/kg/j	2006
RIVM	Chronique	1000	TDI = 0,1 mg/kg/j	2001
US EPA	Chronique	1000	RfD = $10^{-1} \text{ mg/kg/j}$	1991
ATSDR	Sub-chronique	30	MRL = 0,5 mg/kg/j	2007

Toutes les VTR de l'éthylbenzène ont été déterminées par des études animales. Les VTR de l'OMS, le RIVM et l'US EPA ont toutes les trois été construites à partir de la même NOAEL (97 mg/kg/j). Le facteur d'incertitude a été déterminé par rapport à la transposition

inter espèce et la courte durée de l'étude (6 mois). La MRL de l'ATSDR provient d'une autre étude réalisée en 2007 sur des rats durant 13 semaines. L'extrapolation à l'homme a été effectuée via un modèle PBPK ce qui est plus exhaustif que les transpositions des autres VTR.

La VTR retenue est :

$$\text{MRL} = 0,5 \text{ mg/kg/j (ATSDR, 2007)}$$

Il n'y a qu'une seule VTR de propose pour les effets sans seuil.

$$\text{ERUo} = 0,011 \text{ (mg/kg/j)}^{-1} \text{ (OEHHA, 2007)}$$

- Xylènes

Les VTR à seuil des xylènes sont illustrées par le tableau ci-dessous

**Tableau 29 VTR orale à seuil des xylènes (24)**

Source	Durée d'exposition	Incertitude	VTR	Année d'évaluation
ATSDR	Sub-chronique	1000	MRL = 0,4 mg/kg/j	2007
ATSDR	Chronique	1000	MRL = 0,2 mg/kg/j	2007
US EPA	Chronique	1000	RfD = 0,2 mg/kg/j	2003
Santé Canada	Chronique	100	DJA = 1,5 mg/kg/j	1991
RIVM	Chronique	1000	TDI = 0,15 mg/kg/j	2001
OMS	Chronique	1000	DJT = 0,179 mg/kg/j	2004

Toutes les VTR ont été déterminée par expérimentation animale. La RfD de l'US EPA a été construite suite a un gavage de rat à partir d'un mélange de xylène contenu dans de l'huile. Ce point est intéressant car il traduit la biodisponibilité du xylène contenu dans une matrice hydrophobe. La valeur de cette VTR est assez proche des autres. Par conséquent, il y a peu de risque à prendre une valeur aberrante en la choisissant.

La VTR retenue est :

$$\text{RfD} = 0,2 \text{ mg/kg/j (US EPA, 2003)}$$

Il n'y a à l'heure actuelle aucune VTR pour les effets sans seuil.

### 3.4 Le pentoxyde de vanadium

Comme il a été dit dans le paragraphe concernant les expositions par inhalation (2.5), seul le pentoxyde de vanadium est considéré. La norme ISO 8217 donne une concentration maximale en vanadium de 450 mg/kg pour des IFO 380. Cette concentration comprend toutes les formes de vanadium présentes dans le carburant. N'ayant que peu d'information concernant les autres formes probables et n'ayant pas les proportions de pentoxyde de vanadium dans les carburants, on considère donc que la concentration en pentoxyde de vanadium correspond à la concentration totale en

vanadium. L'exposition en oxyde de vanadium V est donc majorée pour l'étude des expositions cutanées.

### **3.4.1 Dangers**

Des études orales ou par voie cutanée de la toxicité aiguë du pentoxyde de vanadium ont été identifiées, mais aucune n'a permis de déterminer de NOAEL (29).

Des symptômes cutanés ont été toutefois décrits tel que des rougeurs cutanées, des conjonctivites, des rashes, et de l'eczéma (28).

Le Comité d'experts de la Commission européenne a justifié la classification pour la toxicité sur le développement en se fondant sur plusieurs études qui ont démontré que des composés de vanadium ont des effets sur le développement du fœtus par voie orale, intra péritonéale, sous cutanée et intraveineuse. Aucune étude par voie orale ou cutanée à long terme n'a été recensée pour la mutagénicité, ni la cancérogénicité (29).

### **3.4.2 Choix des VTR**

La sélection des VTR pour le vanadium s'effectue selon les mêmes critères que les COV. Il n'y a qu'une seule VTR caractérisant les effets à seuil pour les expositions orales en chronique. Cette dernière est proposée par L'US EPA et a été construite en 1996.

$$\text{RfD} = 9.10^{-3} \text{ mg/kg/j (US EPA, 1996)}$$

Il n'y a pas de VTR pour les effets sans seuils.

Comme pour les autres composés, la VTR cutanée sera approximée par le produit du pourcentage d'absorption par ingestion (qui traduit la biodisponibilité du pentoxyde de vanadium dans l'organisme) par la VTR orale. Selon l'INERIS, le pourcentage d'absorption est de 2,0% (28). Selon l'US EPA, le pourcentage d'absorption est de 2,6% (37). La valeur retenue est 2,6% afin de maximiser la quantité de vanadium passant dans l'organisme. Pour estimer la concentration de vanadium diffusant au travers de la peau, on estime que le pourcentage d'absorption cutanée est le même que la fraction biodisponible soit 2.6%.

## **3.5 Hiérarchisation des polluants,**

### **3.5.1 Démarche de hiérarchisation**

Dans le cadre de l'exposition par voie cutanée, les mêmes composés que ceux utilisés pour l'exposition respiratoire vont être hiérarchisés. Cependant, certains polluants qui ne sont pas volatiles, vont être, dans le cas de l'exposition cutanée, inclus. Il s'agit du vanadium.

Après différentes recherches bibliographiques sur la manière de procéder pour évaluer les expositions cutanées, nous avons trouvé un document de l'US EPA intitulé « Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual » dans lequel est détaillée la méthode d'évaluation du risque dans le cas d'exposition cutanée à des composés contenus dans le sol ou dans l'eau (25).

Toutefois, ne disposant pas des concentrations des polluants dans l'eau, la méthode d'estimation du risque lors d'une exposition cutanée au contact de l'eau ne peut être appliquée.

Devant cette difficulté, nous avons opté pour la méthode d'évaluation du risque cutané à partir de composés contenus dans les sols qui s'appuie sur plusieurs équations définies ci-après.

- Dose journalière absorbée

La dose journalière absorbée par voie cutanée (mg/kg.jour) via le sol contaminé est estimée par l'équation suivante :

$$DAD = \frac{DA_{event} \times EV \times ED \times EF \times SA}{BW \times AT} \quad \text{Eq. 7}$$

La dose absorbée (mg/cm<sup>2</sup>.évènement) lors d'un contact cutané, par évènement, est estimée par l'équation ci-dessous :

$$DA_{event} = C_{sol} \times CF \times AF \times ABSd \quad \text{Eq. 8}$$

- Choix des paramètres et approximations

Les deux équations précédentes font intervenir de nombreux termes définis dans le Tableau 30.

**Tableau 30 Exposition cutanée : paramètres et valeurs**

Paramètres	Signification	Unités	Valeurs	
EV	Fréquence de l'évènement	nombre d'évènement/jour	1 (évènement de 8h)	
ED	Durée de l'exposition	année	20	
EF	Fréquence d'exposition	jours/an	4	
SA	Surface de la peau disponible lors du contact	cm <sup>2</sup>	2733	
BW	Poids corporel	kg	75	
AT	Temps moyen	jours	Effets à seuil	ED×365
			Effets sans seuil	70×365
C <sub>sol</sub>	Concentration du polluant dans le sol	(mg/kg <sub>fuel</sub> )	C <sub>Fuel</sub>	
CF	Facteur de conversion	kg/mg	10 <sup>-6</sup>	
AF	Facteur d'adhérence du sol à la peau	mg/cm <sup>2</sup> -évènement	Travailleur industriel adulte : 0,2	
ABSd	Fraction d'absorption cutanée	Sans unités	Valeur par défaut pour les composés organiques : 10%	

Il est considéré qu'un unique évènement de 8h se produit chaque jour. Il s'agit du temps de travail moyen des salariés.

La surface de la peau prend en considération trois parties du corps : les mains, les avant bras et le visage. Les surfaces cutanées relatives à chaque partie du corps sont tirées d'un document de l'US EPA et sont répertoriées dans le Tableau 31.

**Tableau 31 Surface cutanée des mains, avants bras et visage**

Partie du corps	Surface de peau (cm <sup>2</sup> ) chez l'Homme (50 <sup>ème</sup> Percentile)	Source
Mains	990	Exposure Factor Handbook (US EPA 1997a)
Avant bras	1310	
Visage	433	

Au regard de ces équations, une approximation a dû être établie. En effet, les polluants ayant davantage tendance à se trouver dans une matrice lipidique qu'est le fuel de propulsion que dans le sol, la concentration  $C_{\text{sol}}$  a été remplacée par la concentration des polluants dans le fuel de propulsion.

L'US EPA recommande un facteur d'adhérence du sol à la peau de 0.2mg/cm<sup>2</sup> pour les travailleurs de l'industrie ayant un contact important avec le sol. Cette valeur est appliquée aux primo intervenants. Cependant, notons que l'adhérence du fuel à la peau doit être significativement différente de celle du sol à la peau.

Enfin, l'US EPA préconise une fraction absorbée d'une valeur de 10% pour les polluants organiques dont aucune étude ne renseigne la valeur réelle.

A partir de l'ensemble de ces données et de leur mise en équation, nous obtenons des doses d'absorptions journalières pour l'ensemble de nos polluants.

Dans le cas des effets sans seuil pour les HAP, la présence d'une VTR cutanée pour le benzo[a]pyrène nous oblige à opter pour une autre méthode présentée ci-dessous.

- Estimation de la dose de HAP reçue par voie cutanée

La démarche utilisée est tirée d'un rapport de l'INERIS suite au naufrage de l'ERIKA (39). La méthode des FET est appliquée en considérant le naphtalène, le fluorène, le phénanthrène, le pyrène et l'acénaphthène qui disposent de FET (cf. Tableau 10).

Cette méthode se décline en différentes étapes :

La première étape consiste à déterminer la concentration de HAP en « concentration équivalente benzo[a]pyrène » notée  $C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène}}$ . Cette concentration est déterminée via le produit de la concentration du HAP étudié par son FET.

La seconde étape consiste à sommer les  $C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène}}$  des cinq HAP pour obtenir une concentration « globale » des HAP notée  $C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène tot}}$ .

Le Tableau 32 présente les  $C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène}}$  des cinq HAP pris en considération ainsi que la concentration globale  $C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène tot}}$ .

**Tableau 32 Concentration globale de nos HAP en équivalent benzo[a]pyrène**

Composés	Concentration HAP (µg/g)	FET	$C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène}}$ (µg/g)	$\Sigma(C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène tot}})$ (µg/g)
Naphtalène	9,502	0,01	0,095	0,130
Fluorène	0,665		0,007	
Acénaphène	1,334		0,013	
Phénanthrene	1,025		0,010	
Pyrène	0,469		0,005	

La troisième étape consiste à réaliser le calcul de la dose de HAP traversant la peau.

Pour calculer la dose de HAP en équivalent benzo[a]pyrène traversant la peau, plusieurs paramètres doivent être déterminés :

- Le volume V de produit sur la peau :  $V = SA \times e$
- La masse du produit sur la peau:  $Q = \mu \times V$
- La quantité d'équivalent benzo[a]pyrène contenu dans l'IFO 380 et pouvant diffuser à travers la peau :  $Q_{eq \text{ Benzo[a]pyrène tot}} = Q \times C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène tot}}$

**Tableau 33 Exposition cutanée méthode des FET : paramètres et valeurs**

Paramètres	Signification	Unités	Valeurs
V	Volume d'IFO 380 sur la peau	cm <sup>3</sup>	546,6
SA	Surface de la peau disponible lors du contact	cm <sup>2</sup>	2733
e	Epaisseur d'IFO 380 sur la peau	cm	0,2(INERIS)
Q	Masse de d'IFO 380 sur la peau	g	546,6
µ	Masse volumique du pétrole	g/cm <sup>3</sup>	1(TOTAL)
$Q_{eq \text{ Benzo[a]pyrène tot}}$	Quantité d'équivalent benzo[a]pyrène dans l'IFO 380	µg	71,03
$C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène tot}}$	Somme des $C_{eq \text{ Benzo[a]pyrène}}$	µg/g	0,13
$S_{tot}$	Surface totale du corps humain	cm <sup>2</sup>	20600(Hand book 2009)
ABSd	Pourcentage d'absorption cutanée	%	20

Dans le cas des HAP, la dose journalière absorbée ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) en équivalent benzo[a]pyrène est donc donnée par l'équation :

$$DAD_{HAP} = \frac{Q_{eq} \text{Benzo[a]pyrène}_{tot} \times ABS_d \times EV \times ED \times EF}{S_{tot} \times AT} \quad \text{Eq. 9}$$

Les paramètres EV, ED, EF, SA sont explicités dans le Tableau 30.

Les VTR cutanées sont estimée en ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de surface corporelle)<sup>-1</sup>, en considérant la surface corporelle totale. Il est donc nécessaire de diviser la dose journalière absorbée par la surface totale du corps humain.

- Rapport dose journalière absorbée/ VTR interne

De la même manière que pour l'exposition par inhalation, nous allons comparer ces doses journalières absorbées aux VTR de nos polluants. La plupart de ces polluants n'ont pas de VTR cutanée, il faut donc, à partir d'une VTR orale  $RfD_o$  et d'un coefficient d'absorption  $ABS_{gi}$ , calculer la VTR interne  $RfD_{abs}$  de chacun des composés. Par défaut, un coefficient d'absorption de 1 sera envisagé lors de l'absence de données.

**Eq. 10**

$$\left. \begin{array}{l} Ratio = \frac{DAD}{RfD_{abs}} \\ \text{Effets à seuil} \end{array} \right| \begin{array}{l} ERI = DAD \times ERU_{cutané} \\ \text{Effets sans seuil} \end{array}$$

Avec :

**Eq.11**

$$\left. \begin{array}{l} RfD_{abs} = RfD_o \times ABS_{gi} \\ \text{Effets à seuil} \end{array} \right| \begin{array}{l} ERU_{cutané} = ERU_{oral} \times ABS_{gi} \\ \text{Effets sans seuil} \end{array}$$

Pour les polluants sans seuil, AT est assimilée à la durée de vie entière soit 70 ans multiplié par 365 jours dans l'équation 7.

A partir de l'ensemble de ces données et de leur mise en équation, nous obtenons des doses d'absorptions journalières pour l'ensemble de nos polluants.

### 3.5.2 Résultats de la hiérarchisation des polluants

- Effets à seuil

**Tableau 34 Tableau de résultat de la hiérarchisation des polluants par voie cutanée**

	Composés	Cfuel (mg/g)	DAevent (mg/cm <sup>2</sup> )	DAD(mg/kg.jour)	RFD0 (mg/kg.jour)	RfDabs	Ratio	Classement
Hydrocarbures aliphatiques	>8-10	2,80E-01	5,60E-06	2,24E-06	0,10	0,1	2,24E-05	7
	>10-12	1,09E+00	2,18E-05	8,71E-06	0,10	0,1	8,71E-05	3
	>12-16	5,41E+00	1,08E-04	4,32E-05	0,10	0,1	4,32E-04	2
	>16-21	1,04E+01	2,08E-04	8,32E-05	2,00	2	4,16E-05	5
	>21-35	6,96E+00	1,39E-04	5,56E-05	2,00	2	2,78E-05	6
	>35	Fraction non biodisponible						
COV	Benzène	4,00E-02	8,00E-07	3,19E-07	0,00	0,00388	8,23E-05	4
	Toluène	1,36E-01	2,72E-06	1,09E-06	0,22	0,223	4,87E-06	11
	Ethylbenzène	5,80E-02	1,16E-06	4,63E-07	0,50	0,5	9,26E-07	12
	o-Xylènes	3,96E-01	7,92E-06	3,16E-06	0,20	0,2	1,58E-05	8
	m-Xylènes	1,32E-01	2,64E-06	1,05E-06	0,20	0,2	5,27E-06	9
	p-Xylènes	1,32E-01	2,64E-06	1,05E-06	0,20	0,2	5,27E-06	9
	Cumène	7,90E-02	1,58E-06	6,31E-07	AD			
	Mésitylène	7,90E-02	1,58E-06	6,31E-07	AD			
H <sub>2</sub> S	ISO	2,00E-03	4,00E-08	1,60E-08	AD			
	Teneur max	2,00E+00	4,00E-05	1,60E-05	AD			
Métaux	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,25E-01	1,17E-06	4,67E-07	0,03	0,00078	5,99E-04	1
HAP	Naphtalène	9,50E-03	3,80E-07	1,52E-07	0,60	0,534	2,84E-07	13
	Fluorène	6,65E-04	2,66E-08	1,06E-08	0,40	0,356	2,98E-08	16
	Acénaphène	1,33E-03	5,34E-08	2,13E-08	0,60	0,534	3,99E-08	15
	Phénanthrène	1,03E-03	4,10E-08	1,64E-08	0,04	0,0356	4,60E-07	14

\*AD Absence de donnée

Au regard des résultats du Tableau 34, aucun des polluants étudiés ne présente un ratio « concentration/VTR » supérieur à 1. Tous les ratios sont, au minimum, mille fois inférieurs à 1. Le pentoxyde de vanadium présente le ratio plus élevé.

Ainsi, à l'issue de ces résultats, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de risque d'effet à seuil pour la voie cutanée chez les primo intervenants lors du ramassage et de la collecte des fuels de propulsion.

- Effets sans seuil

Le Tableau 35 et le Tableau 34 répertorient les trois molécules possédant un excès de risque unitaire et le résultat relatif au calcul de l'excès de risque individuel.

**Tableau 35 Excès de risque individuel par voie cutanée pour les COV et le naphtalène seul**

	Composés	C <sub>fuel</sub> (mg/g)	DA <sub>event</sub> (mg/cm <sup>2</sup> )	DAD (mg/kg.jour)	ERU <sub>oral</sub> (mg/kg.jour) <sup>-1</sup>	ERU <sub>cutanée</sub> (mg/kg.jour) <sup>-1</sup>	ERI
COV	Benzène	4,00 E-02	8,00 E-07	9,13E-08	1,00E-01	9,70E-02	8,85 E-09
	Ethylbenzène	5,80 E-02	1,16 E-06	1,32E-07	1,10E-02	1,10E-02	1,46 E-09
HAP individuel	Naphtalène	9,50 E-03	3,80 E-07	4,34E-08	1,20E-01	0,1068	4,63 E-09

**Tableau 36 Excès de risque individuel par voie cutanée pour les HAP en équivalent**

	DAD <sub>HAP</sub> (µg/cm <sup>2</sup> )	ERUc( µg/cm <sup>2</sup> jour) <sup>-1</sup>	ERI
HAP en équivalent benzo[a]pyrène	1,44E-06	3,5	5,04E-06

Nous constatons que l'excès de risque des HAP est légèrement supérieur à 10<sup>-6</sup>.

- Bilan

A l'issue de ces résultats, nous pouvons conclure qu'il y a probablement un excès de risque individuel chez les primo intervenants pour l'exposition cutanée aux HAP. Toutefois au regard des nombreuses approximations, il est nécessaire de confirmer ce résultat par des analyses métrologiques.

### 3.5.3 Métrologie

La mise en évidence d'un risque suite à une exposition cutanée aux fuels de propulsion chez les primo intervenants nous oblige à mettre en place des mesures analytique permettant de quantifier l'exposition aux HAP. Des mesures biologiques permettraient de quantifier la teneur en HAP dans les urines. Seulement, à l'heure actuelle, le dosage urinaire des HAP se fait par le 3-hydroxybenzo[a]pyrène urinaire. Celui-ci est un

métabolite du benzo[a]pyrène. Le benzo[a]pyrène n'est pas présent dans le fuel IFO 380, il faudrait à l'avenir travailler sur le dosage d'autres traceurs biologiques permettant de révéler la présence de HAP différents du benzo[a]pyrène (33).

### 3.6 Limites de l'étude

L'exposition par voie cutanée est un élément encore très peu renseigné de nos jours. Parmi la liste des polluants que nous avons établis pour les fuels de propulsion, aucun ne présente de valeur toxicologique de référence pour la voie cutanée.

Pour pallier à ce problème, il a été décidé d'estimer des VTR interne via le produit de la VTR orale par la fraction biodisponible (cf. équation 10). Néanmoins, ce dernier paramètre étant rarement renseigné, une valeur par défaut de 100% est préconisée par l'EPA lors de l'absence de donnée. Cette approximation contribue à une **surestimation du risque**.

D'autre part, afin de connaître la dose de polluant passant dans l'organisme via la voie cutanée, il est nécessaire de connaître la fraction absorbée ABSd par cette voie.

Là encore, très peu de données bibliographiques fournissent des valeurs. L'US EPA préconise de prendre, pour les polluants organiques, une valeur par défaut de 10%. Cette approximation peut, en fonction des propriétés physicochimiques de la substance étudiée et du média dans lequel elle se trouve, **minimiser ou maximiser le risque**.

La démarche de caractérisation du risque proposée par l'EPA s'applique aux polluants présents dans le sol. Néanmoins, nous ne disposons pas des concentrations des polluants dans le sol. Nous avons fait le choix de substituer les concentrations dans le sol par celles des polluants dans le fuel, dont nous avons connaissance. Toutefois, nous avons conservé le facteur AF relatif à l'adhérence du sol sur la peau (mg/cm<sup>2</sup>.évènement) préconisé par l'EPA pour des travailleurs de l'industrie et du commerce. Or, il est fort probable que ce facteur soit significativement différent pour les fuels d'où une **incertitude** supplémentaire sur les valeurs de risque obtenu.

Comme il l'a été dit dans le paragraphe 2.7, le fait d'avoir fondé notre étude sur une unique analyse de fuel résiduel pour les hydrocarbures aliphatiques et les COV, induit des résultats difficilement généralisables à l'ensemble des fuels de propulsion.

Les VTR proposées pour les fractions d'hydrocarbures aliphatiques sont, comme pour le cas de l'inhalation, sujettes à caution. En effet, il semble peu pertinent d'attribuer une seule et même VTR à un ensemble de polluants dont il n'a pas été prouvé que le mode de toxicité et les organes cibles soient similaires. Néanmoins, seule cette méthode est

actuellement proposée pour étudier la toxicité de l'ensemble des hydrocarbures car très peu de molécules disposent de VTR qui leurs sont spécifiques.

Dans le cadre de la hiérarchisation, seuls quatre HAP ont été pris en compte pour l'évaluation des effets à seuil. Nous ne connaissons donc pas l'influence des autres HAP. Nous avons cependant fait le choix de **maximiser le risque** en sélectionnant les concentrations maximales obtenues dans nos échantillons. En ce qui concerne les effets à seuil pour les HAP, encore une fois, cinq HAP sont considérés sur les quarante quatre ce qui limite la transposition de nos conclusions à la réalité du terrain.

## Conclusion

Les nombreux déversements accidentels de produits pétroliers recensés dans le monde ont engendrés une recrudescence de l'intervention d'équipes militaires, les primo intervenants, chargés du ramassage de produits pétroliers et notamment de fuel de type IFO 380.

Après avoir, tenté de recenser, le plus exhaustivement possible, à partir de données bibliographiques, les substances présentes dans les fuels de propulsion IFO 380, nous avons pu déterminer de façon approximative la composition d'un fuel de propulsion, à partir de laquelle nous avons étudié les dangers et les risques auxquels sont confrontés les primo intervenants.

On peut suspecter, pour des substances telles que les COV, le sulfure d'hydrogène et les hydrocarbures aliphatiques à moins de 10 carbones des risques sanitaires par voie pulmonaire.

En ce qui concerne les HAP, aucun risque n'a été mis en évidence par inhalation, il ne faut cependant pas écarter la possibilité d'une additivité ou interaction entre ces molécules.

Nous avons, dans le cas de l'exposition cutanée, mis en évidence un risque en ce qui concerne l'exposition aux HAP. Les futurs suivis médicaux des primo intervenants devront, si les technologies biomédicales le permettent, mesurer les métabolites des différents HAP.

A l'avenir, les primo intervenants devraient par prudence, porter des protections de type masque pour éviter le passage des vapeurs par voie pulmonaire et utiliser des gants afin de limiter tout contact direct entre la peau et les polluants.

Il est nécessaire de poursuivre les investigations dans l'avenir pour infirmer ou confirmer les tendances de cette étude.

Des nouvelles études sont nécessaires pour faire progresser les connaissances en matière de pollutions chimiques pétrolières, et la mise en place d'un suivi épidémiologique des populations exposées pourrait apporter de nouvelles données relatives aux effets sanitaires de ces polluants.

---

## Bibliographie

---

1. **CEDRE (Centre de documentation de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux)**. Lettre technique Mer-Littoral n°24. [Online] 2009 йил. <http://www.cedre.fr/fr/publication/lettre-technique/08mer4.pdf>.
2. **CEDRE (Centre de Documentation de Recherche et d'Expérimentation sur les Pollutions Accidentelles des Eaux)**. Les pollutions accidentelles par hydrocarbures. [Online] 2003 йил. <http://www.cedre.fr/fr/accident/pollution-accidentelle.php>.
3. **ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)**. *Toxicological profile for fuel oils*. 1999. p. 1-2.
4. **US EPA (United States, Environmental Protection Agency)**. *In-Use Marine Diesel Use*. 1999. p. 3.
5. **Samuelson, Ralph D. Ministry of economic development**. *Oil : An introduction for new Zealanders*. p. 24.
6. **OMI (Organisation Maritime Internationale)**. Manuel sur la pollution par les hydrocarbures : lutte contre les déversements répandus en mer. 2005 йил, Vol. 4, Chapitre 2 p.7.
7. **D. Ulher, Scott A. Stout, and Gregory S. Douglas**. Chemical Heterogeneity in Modern Marine Residual Fuel Oils. 2006 йил.
8. **Joan E. Denton, Ph.D. Director Office of Environmental Health Hazatd Assessment California Environmetal Protection Agency**. *Used oil in bunker fuel : a review of potential human health implications*. 2004.
9. **US EPA (United States Environmental Protection Agency)**. *Global Trade and Fuels Assessment Future Trends and Effects of Requiring Clean Fuels in the Marine Sector*. 2008. Section 8-2.
10. **US EPA (United States Environmental Protection Agency)**. *Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum products : 1. Composition and Properties of Selected Oils*. 2003.
11. **RECORD (Recherche Coopérative sur les Déchets et l'Environnement) F. Montandon, A. Picot**. *Connaissances générales sur la toxicochimie. Application à une famille de polluants : les hydrocarbures*. 2005. Chapitre 3.
12. **MADEP (Massachussets Department of Environmental Protection)**. *Updated petroleum hydrocarbon fraction toxicity values for the VPH/EPH/APH methodology*. 2004.
13. **ATSDR (Agency fo Toxic Substances and Disease Registry), US department of health and human services**. *Toxicological profile for polycyclic aromatics hydrocarbons*. 1995.

14. **INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des Risques).** *Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Guide méthodologique : acquisition de données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines.* 2005. n°66244-DESP-R01.
15. **TOXNET.** [Online] <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.
16. **Health Protection Agency.** *Naphtalene incident management.* 2008.
17. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).** *Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélange. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes.* 2003.
18. **Observatoire Régional de Santé d'Ile de France.** *Les composés organiques volatils (COV): Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé.* 2007.
19. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).** *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Le Benzène.* 2006.
20. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).** *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Le toluène.* 2005.
21. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).** *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - l'éthylbenzène.* 2005.
22. **ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).** *Toxicological profile for ethylbenzene.* 2010.
23. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).** *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - o-, m-, p-xylènes et leurs mélanges.* 2006.
24. **INRS (Institut National des Risques et Sécurité),.** Les Hydrocarbures aromatiques. [Online] 2006 йил 25-08. [Cited: 2011 йил 10-Mars.] [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20Solvants%20Hydrocarbures%20Aromatiques/\\$File/print.html#ancreFicheDescriptive](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20Solvants%20Hydrocarbures%20Aromatiques/$File/print.html#ancreFicheDescriptive).
25. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).** *Point sur les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR).* 2009.
26. **OMS (Organisation Mondiale de la Santé).** *Concise International Chemical Assessment Document 18: Cumene.* 2005.

27. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques)**. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Sulfure d'hydrogène*. 2009.
28. **INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques)**. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Le vanadium*. 2009.
29. **Ministère de la Santé du Canada**. Ébauche d'évaluation préalable pour le Défi concernant le pentoxyde de vanadium. *Environnement santé Canada*. [Online] 2010 йил Mars. [Cited: 2011 йил 10-Mars.] [http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/challenge/batch9/batch9\\_1314-62-1.cfm#autop.1314-62-1](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/challenge/batch9/batch9_1314-62-1.cfm#autop.1314-62-1).
30. **INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)**. *Evaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatile dans l'atmosphère d'un local de travail*. 2009. Ed6058.
31. **INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des Risques)**. *Evaluation des risques sanitaires sur les études d'impact des ICPE - Substances chimiques*. 2003.
32. **INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)**. Hydrogène sulfuré. *MétroPol*. [Online] 2004 йил. [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20014/\\$File/014.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20014/$File/014.pdf). Fiche 014.
33. **INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)**. Hydrocarbures aromatiques. *MétroPol*. [Online] 2009 йил. [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20012/\\$File/012.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20012/$File/012.pdf). 012/V02.
34. **INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)**. Mélange de vapeurs d'hydrocarbures de C6 à C12. *MétroPol*. [Online] 2009 йил. [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20055/\\$File/055.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20055/$File/055.pdf). Fiche 055/V01.01.
35. **INRS (Institut National de Recherche et Sécurité)**. Hydrocarbures aromatiques polycycliques. *MétroPol*. [Online] 2007 йил. [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20011/\\$File/011.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20011/$File/011.pdf). Fiche 011/V01.01.
36. **TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Groupe)**. *Development of Fractions Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*. 1997. Vol. 4.
37. **US EPA (United States Environmental Protection Agency)**. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E,

Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment). [Online] 2004 йил.  
<http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragse/pdf/chapter3.pdf>.

38. *Development and application of a skin cancer slope factor of exposures to benzo[a]pyrène in soil : Regulatory Toxicology and Pharmacology*. **A. Knafla, S. Petrovic, M. Richardson, J. Campbell, C. Rowat**. 2011 йил, Vol. 59. p. 101-110.

39. **INERIS (Institut National de l'EnviRonnement industriel et des rISques)**. *Evaluation du risque sanitaire de la marée noire consécutive au naufrage de l'Erika*. 2000. Rapport 6bis.

40. **IDEM (Indiana Department of Environmental Management)**. *RISC Technical Resource Guidance Document*. 2009. Chapter 8.

41. **TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group)**. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. 1997 йил, Vol. 3.

42. **CEPA (California Environmental Protection Agency)**. *Used oil in bunker fuel: a review of potential human health implications*. 2004.

43. **US EPA (United State Environmental Protection Agency)**. *Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum products: Composition and Properties of Selected Oils*. 2003.

# Annexes

## Annexe 1 Hydrocarbures aliphatiques

VTR pour la voie d'inhalation en exposition chronique pour les hydrocarbures aliphatiques  
MADEP, TPHCWG, ATSDR

- MADEP (2003)

	Carbone	Indicateur ou substitut	RfC (mg/m <sup>3</sup> )	RfC organisme	Effet
Aliphatique	C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	n-hexane	0.2 (SF = 300)	U.S. EPA 1993a	Neurotoxicité
	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	White spirit désaromatisé C7-C11, isoparafines C10-C11 et Fuel JP-8	0.2 (SF = 3000)	Lund et al. 1995	Neurotoxicité
	C <sub>19</sub> -C <sub>32</sub>	Fraction non volatile			

- TPHCWG (1997)

	EC	Indicateurs ou substitut	RfC (mg/m <sup>3</sup> )	RfC organisme	Effet
Aliphatique	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	Hexane commercial	18.4 (SF = 100)	Plusieurs études	Neurotoxique
	C <sub>&gt;6</sub> -C <sub>8</sub>				
	C <sub>&gt;8</sub> -C <sub>10</sub>	White spirit désaromatisé C7-C11, isoparafines C10- C11 et Fuel JP-8	1 (SF = 1000)	Phillips and Egan, 1984 Mattie et al., 1991	Changement hépatiques et hématologiques
	C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>12</sub>				
	C <sub>&gt;12</sub> -C <sub>16</sub>				
	C <sub>&gt;16</sub> -C <sub>21</sub>	Fraction non volatile			
	C <sub>&gt;21</sub> -C <sub>35</sub>	Fraction non volatile			
C <sub>21</sub> -C <sub>35</sub>	Fraction non volatile				

- ATSDR (1999)

	Fractions	Indicateur ou substitut	MRL chronique	MRL organisme	Effet
Aliphatique	EC <sub>5</sub> -EC <sub>8</sub>	n-hexane	0.6 ppm	ATSDR 1999b	Neurologique
	EC <sub>&gt;8</sub> -EC <sub>16</sub>	JP-7	0.3 mg/m <sup>3</sup>	ATSDR 1995c	Hépatique
	EC <sub>&gt;16</sub> -EC <sub>35</sub>	Fraction non volatile			

VTR pour la voie orale en exposition chronique pour les hydrocarbures aliphatiques  
MADEP, TPHCWG, ATSDR

- MADEP (2003)

	Carbone	Indicateur ou substitut	RfD (mg/kg/jour)	RfD organisme	Effet
Aliphatique	C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	<i>n</i> -hexane	0.04 (SF = 10000)	Krasavage et al. (1980)	Neurotoxique
	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	Isoparaffines, alcanes, naphtènes	0.1 (SF = 1000)	Anon., 1991a Anon., 1991b Anon., 1990	Effets sur cellules sanguines, foie et reins
	C <sub>19</sub> -C <sub>36</sub>	Huiles	2 (SF = 100)	Smith et al. (1996)	Tumeurs hépatiques
	C <sub>&gt;36</sub>	Huiles	20 (SF = 100) (Présenté mais non considéré)		

- TPHCWG (1997)

	EC	Indicateurs ou substitut	RfD (mg/kg/jour)	RfD organisme	Effet
Aliphatique	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	Hexane commercial (dérivé de RfC)	5 (SF = 1000)	Construction par TPHCWG à partir de plusieurs études	Neurotoxique
	C <sub>&gt;6</sub> -C <sub>8</sub>				
	C <sub>&gt;8</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> (RfD = 0.1mg/kg/jour ; SF =5000), C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> (RfD = 0.1mg/kg/jour ; SF = 1000), C <sub>11</sub> -C <sub>17</sub> (0.1mg/kg/jour ; SF = 1000) JP-8 (0.75 mg/kg/jour ; SF = 1000)	0.1	Unpublished data and Mattie et al. 1995	Changement hépatiques et hématologiques
	C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>12</sub>				
	C <sub>&gt;12</sub> -C <sub>16</sub>				
	C <sub>&gt;16</sub> -C <sub>21</sub>	Huiles	2 (SF = 100)	BIBRA Smith et al. 1996	Granulome hépatique
	C <sub>&gt;21</sub> -C <sub>35</sub>				
C <sub>21</sub> -C <sub>35</sub>					
C <sub>&gt;35</sub>	Huiles	20 (SF = 100)			

- ATSDR (1999)

	Fractions	Indicateur ou substitut	MRL chronique	MRL organisme	Effet
Aliphatique	EC <sub>5</sub> -EC <sub>8</sub>	Aucune donnée ATSDR			
	EC <sub>&gt;8</sub> -EC <sub>16</sub>				

	Fractions	Indicateur ou substitut	MRL chronique	MRL organisme	Effet
	EC <sub>&gt;16</sub> -EC <sub>35</sub>				

## Annexe 2 HAP

Concentrations des HAP comprise entre 80 et 1000 µg/kg de 71 échantillons IFO 380

### Concentration de HAP comprise entre 250 et 1000 µg/kg

Composés	concentration minimale en µg/kg	concentration moyenne en µg/kg	concentration maximale en µg/kg
C2-Fluoranthènes/pyrènes	174	481	2718
C4-Phénantrènes/Anthracènes	169	451	1878
C2-Fluorènes	146	441	1252
C3-Fluorènes	182	438	1442
C3-Fluoranthènes/pyrènes	101	373	2187
C2-Dibenzothiophènes	144	372	2002
Phénantrènes	7	358	1025
C3-Dibenzothiophènes	196	348	1654
C1-Fluoranthènes/pyrènes	100	350	1807
C2-chrysènes	94	344	1893
C1-chrysènes	69	303	1820
Biphényl	19	295	1731
C1-Fluorènes	77	270	767

### Concentration de HAP comprise entre 80 et 250 µg/kg

Composés	concentration minimale en µg/kg	concentration moyenne en µg/kg	concentration maximale en µg/kg
C1-Dibenzothiophènes	86	250	1049
Acénaphène	20	195	1334
C4-Dibenzothiophènes	104	190	744
Fluorene	31	150	665
C3-Chrysènes	27	126	692
Pyrène	25	125	469
Dibenzofuran	7	85	215
Dibenzothiophène	19	83	324

## Annexe 3 COV

### Propriétés physico-chimiques des COV

#### Benzène (INERIS, 2006)

Paramètres	Unités	Valeur	Références
Masse molaire	g/mol	78,11	ATSDR (1997) HSDB (2000)
Point d'ébullition	°C	80,1	ATSDR (1997) CE (2001)
Pression de vapeur	Pa	10 032 à 20°C 12 875 à 25°C	CE (2001) OMS (1993)
Densité Vapeur Liquide		2,7 (air) 0,879 à 20°C	HSDB (2000) CE (2001)
Solubilité	mg/L	1830 à 20°C	US EPA (1996)
Constante de Henry	Pa.m <sup>3</sup> /mol	558 à 25°C	US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'air	cm <sup>2</sup> /s	0,088 à 25°C	US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau	cm <sup>2</sup> /s	9,8.10 <sup>-6</sup> à 25°C	US EPA (1996)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse	cm/h	0,111	Blank et Macauliffe (1985)

#### Toluène (INERIS, 2005)

Paramètres	Unités	Valeur	Références
Masse molaire	g/mol	92,14	Lide (1998)
Point d'ébullition	°C	110,6	HSDB (1999)
Pression de vapeur	Pa	2922 à 20°C 3769 à 25°C	DEPA (1999) ATSDR (1994)
Densité Vapeur Liquide		3,2 0,8669 à 20°C	OMS (1996) ATSDR (1994)
Solubilité	mg/L	515 à 20°C	IUCLID (1996)
Constante de Henry	Pa.m <sup>3</sup> /mol	673 à 25°C	US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'air	cm <sup>2</sup> /s	8,7.10 <sup>-2</sup> à 25°C	US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau	cm <sup>2</sup> /s	8,6.10 <sup>-6</sup> à 25°C	US EPA (1996)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse	cm/h	1,0	US EPA (1992)

Ethylbenzène (INERIS, 2005)

Paramètres	Unités	Valeur	Références
Masse molaire	g/mol	106,16	HSDB (2001)
Point d'ébullition	°C	136,2	ATSDR (1999)
Pression de vapeur	Pa	944 à 20°C 1273 à 25°C	ATSDR (1999)
Densité Vapeur Liquide		3,66 0,867 à 20°C	ATSDR (1999)
Solubilité	mg/L	152 à 20°C 175 à 25°C	ATSDR (1999)
Constante de Henry	Pa.m <sup>3</sup> /mol	775 à 20°C 820 à 25°C	HSDB (2002)
Coefficient de diffusion dans l'air	cm <sup>2</sup> /s	7,5.10 <sup>-2</sup>	US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau	cm <sup>2</sup> /s	7,8.10 <sup>-4</sup>	US EPA (1996)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse	cm/h	1,2	US EPA (1996)

Cumène (WHO, 1999)

Paramètres	Unités	Valeur	Références
Masse molaire	g/mol	120.2	
Point d'ébullition	°C	152.39	Ward, 1979
Pression de vapeur	Pa	611	Mackey et Shiu, 1981
Solubilité	mg/L	50	Mackey et Shiu, 1981
Masse volumique	Kg/l	0.861	Ward, 1979

Mésitylène (INRS, 2004)

Paramètres	Unités	Valeur	Références
Masse molaire	g/mol	120.2	INRS,2004
Point d'ébullition	°C	164.7	INRS,2004
Pression de vapeur	Pa	248	INRS,2004
Solubilité	mg/L	20	INRS,2004
Densité Vapeur Liquide	Kg/l	4,15 0,864	INRS,2004 INRS,2004

Xylènes (INERIS, 2005)

Paramètres	Unités	Isomères	Valeur	Références
Masse molaire	g/mol	o, m, p	106,16	OMS (1997)
Point d'ébullition	°C	o m p	144,4 139,1 138,3	HSDB (2001)
Pression de vapeur	Pa	o  m  p	663 à 20°C 880 à 25°C  790 à 20°C 1100 à 25°C  863 à 20°C 1172 à 25°C	HSDB (2001)
Densité Vapeur  Liquide		o, m, p  o m p	3,66  0,880 0,864 0,861	HSDB (2001)
Solubilité	mg/L	o m p	175 à 20°C 151 à 25°C 177 à 25°C	HSDB (2001)
Constante de Henry	Pa.m <sup>3</sup> /mol	o m p	523 758 758	HSDB (2001)
Coefficient de diffusion dans l'air	cm <sup>2</sup> /s	o m p	8,4.10 <sup>-2</sup> 6,95.10 <sup>-2</sup> 7,2.10 <sup>-2</sup>	US EPA (1996)
Coefficient de diffusion dans l'eau	cm <sup>2</sup> /s	o m p	1,0.10 <sup>-5</sup> 7,8.10 <sup>-6</sup> 8,44.10 <sup>-6</sup>	US EPA (1996)
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse	cm/h	o, m, p	8.10 <sup>-2</sup>	US EPA (1992)

## Annexe 4 Sulfure d'hydrogène

Propriétés physico-chimique du sulfure d'hydrogène (INERIS, 2009)

Paramètre	Valeur	Références
Masse molaire (g/mol)	34.08	ATSDR (2006), HSDB (2005)
Point d'ébullition (°C) (P=1 atm)	-60,33	ATSDR (2006), HSDB (2005)
Pression de vapeur (Pa) à 25°C	$2,08.10^6$	ATSDR (2006), HSDB (2005)
Densité air	1,19	ATSDR (2006), HSDB (2005)
Densité eau	0,97 à -60°C	
Solubilité (mg/l)	4000 à 20°C	ATSDR (2006), HSDB (2005)
Constante de Henry	Non disponible	
Coefficient de diffusion dans l'air	Non disponible	
Coefficient de diffusion dans l'eau	Non disponible	
Perméabilité cutanée	Non disponible	

## Annexe 5 Les oxydes de Vanadium II et V

Paramètres	Unités	Composé	Valeur	Références
Masse molaire	g/mol	VO	66,94	Lide (2004)
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181,9	HSDB (2006)
Point de fusion	°C	VO	1789	Lide (2004)
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	690	HSDB (2006)
Point d'ébullition	°C	VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1750	HSDB (2006)
Pression de vapeur	mmHg	VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,43 (700°C)	HSDB (2006)
Densité				
Vapeur		VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND	
Liquide		VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND	
Solubilité	mg/L	VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.10 <sup>3</sup>	HSDB (2006)
Constante de Henry	Pa.m <sup>3</sup> /mol	VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND	
Coefficient de diffusion dans l'air	cm <sup>2</sup> /s	VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND	
Coefficient de diffusion dans l'eau	cm <sup>2</sup> /s	VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND	
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse	cm/h	VO	ND	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND	