Institut National de Médecine Agricole

14 rue Auguste Comte - 37000 TOURS
02 47 66 61 07 - 02 47 66 08 28
contact@inma.fr - http://www.inma.fr

Siège social :
INMA - Faculté de Médecine
10 bd Tonnellé - 37032 Tours cedex

Mémoire pour l'obtention
du Diplôme de Médecine Agricole

Le risque d'intoxication aiguë par l'hydrogène sulfuré (H_2S) chez les professionnels chargés du ramassage, du transport et du traitement des « algues vertes »

Présenté par le Dr Pierre Ducreux
Service Santé au Travail
MSA 22
12 rue de Paimpont
22000 Saint Brieuc

Date d'expédition : 26 Août 2010

Remerciements

Au Dr Michel Gagey, Directeur de l'INMA,

Au Dr Jocelyne Gaudon, Médecin Chef de Service, et à toute l'équipe du service Santé au Travail de la MSA des Côtes d'Armor, pour leur accueil chaleureux et leur bienveillance à l'égard des nouvelles recrues,

A Yannick Lerat, (du Centre d'Etude et de Valorisation des Algues), pour son aide précieuse et les nombreux documents qu'il nous a permis d'utiliser,

Au Dr Laurence Marescaux, Médecin Inspecteur du Travail et de la Main d'Oeuvre, pour ses conseils et les documents qu'elle a mis à notre disposition,

A Laurence.

Un grand merci pour ta patience et ton affectueux soutien de tous les jours.

Résumé

Ce mémoire propose une mise au point sur un « nouveau » risque professionnel : En effet, il n'y a que quelques années que l'on a pris conscience du risque possible d'intoxication aigüe par le sulfure d'hydrogène (H_2S) dans le milieu professionnel des « algues vertes ».

Il s'agit d'un travail d'analyse sur la base de données bibliographiques, organisé autour de questions simples : Comment se forment les marées vertes ? Comment se forme H_2S à partir des algues ? Quelle est la toxicité connue de H_2S ? Quels sont les résultats des mesures de H_2S effectuées sur site ? Quels sont les cas connus d'intoxication aigüe ?

Les réponses forment un ensemble cohérent en faveur de la réalité d'intoxications aigües dues aux algues vertes, et d'un risque professionnel dans la filière correspondante.

Le risque a été évalué en fonction des sites et des situations de travail, et des éléments de prévention ont été proposés.

Mots clés : Accidents du travail / Conditions de travail / Environnement – Ecologie / Gaz / Intoxication par les végétaux / Risques professionnels.

Summary

This thesis proposes a focus on a "new" professional risk. Indeed, there are only a few years that we are aware of possible intoxication by hydrogen sulfide (H2S) in different professional workplaces manipulating green algae.

This work is an analysis of bibliographic database organized around simple questions: How are formed the green tides? How is formed H2S in algae? What is known of the toxicity of H2S? What are the results of H2S measures carried out on site? What are the known cases of acute intoxications ?

The answers form a coherent whole in favour of the reality of acute intoxications due to the green algae, and professional risks in that sector.

The risk was evaluated according to the sites and work situations, and elements of prevention have been proposed.

Key words : Work accidents / Work conditions / Environnement - Ecology / Gas / Intoxication by plants / Professional risk.

Sommaire

1. Introduction 6

2. Les marées vertes 8

2.1 Quarante ans d'algues vertes en Bretagne 8
2.2 Les algues des marées vertes 9
2.3 Facteurs de croissance
2.4 Facteurs limitants
2.5 Les sites touchés en Bretagne 10
2.6 Les algues vertes en dehors de la Bretagne 11

3. Des algues à l'hydrogène sulfuré. 13

3.1 La fermentation anaérobie
3.2 Les situations à risques

4. La toxicité aigüe de H_2S 16

4.1 Les données théoriques
4.1.1 Physiopathologie
4.1.2 Signes cliniques en fonction des concentrations
4.1.3 Seuils d'effets létaux et seuils d'effets irréversibles 17
4.2 Quelques exemples cliniques 18
4.2.1 Le problème du « porter secours » et les suraccidents
4.2.2 Rapidité de la diffusion et des effets de H_2S 19
4.2.3 Rôle du PH sur les matières organiques en décomposition.
4.2.4 Le danger des matières organiques 20
4.2.5 Lésions cardiaques
4.2.6 Séquelles neurologiques et cardiaques 21

5. Métrologie 22

5.1 Les campagnes de mesures d'Air breizh
5.2 Mesures du CEVA en 2006 24
5.2.1 Mesures sur dépôts
5.2.2 Mesures sur chantiers
5.2.3 Discussion 26
5.3 Mesures du CEVA à partir de 2008 27
5.4 Etude du CEVA, du Cemagref et d'Air breizh
sur les sites de compostage de Hillion et Launay Lantic
en novembre 2008
5.5 Mesures du CEVA à Launay Lantic en 2009 28
5.6 Mesures de l'Ineris à Saint Michel en Grêve en août 2009 29
5.7 Discussion 30

6. Cas d'intoxication aigüe liés aux algues vertes 31

6.1 Décès d'un jogger en 1989
6.2 Cas de Maurice B.
6.3 Accident de Baupte 33
6.4 Les deux chiens de Aurore B. 36
6.5 Cas de Thierry M. 37
6.6 Le cheval et son cavalier 38

7. Evaluation du risque en milieu professionnel 41

7.1 Sites à hauts risques
7.2 Ramassage à pied 42
7.3 Ramassage sur la plage avec un engin
7.4 Transport
7.5 Epandage
7.6 Sites de traitement et de compostage 43
7.7 Exposition chronique

8. Prévention 44

8.1 Principes généraux
8.2 Prévention selon les situations de travail. 45

9. Conclusion 49

10. Bibliographie 51

1.Introduction

Jeudi 20 août 2009, Saint Michel en Grève, Côtes d'Armor

François Fillon, le Premier Ministre, a écourté ses vacances pour venir spécialement dans cette petite commune des Côtes d'Armor, accompagné du Ministre de la Santé, du Ministre de l'Agriculture et du Secrétaire d'Etat à l'Ecologie.

C'est sur la plage, devant les caméras et entouré de journalistes, qu'il détaille les raisons de ce déplacement exceptionnel :

« Les marées vertes présentent un danger pour la santé, […] et sont d'ailleurs à l'origine d'un accident d'intoxication survenu ici même quelques semaines plus tôt […] Des études confirment cette toxicité et l'état va prendre toutes ses responsabilités en matière de santé publique et de protection de la population… ». [1]

Les marées vertes sont depuis peu sur le devant de la scène [2] [3] [4]. Pourtant elles sont présentes en Bretagne depuis plus de quarante ans et les dangers qu'entraînent les dégagements gazeux des algues en putréfaction ont été négligés ou contestés jusque vers 2005 [5 p.16]

C'est seulement récemment qu'on a pris conscience de l'existence d'un risque pour la centaine [6] de salariés qui chaque année ramassent, transportent ou traitent les quelques 90000 tonnes d'algues échouées sur les plages bretonnes. Des mesures de prévention et de formation des professionnels commencent tout juste à être déclinées sur le terrain sous l'impulsion de groupes de travail régionaux. [7] [8] [9] [10]

L'évaluation de ce risque professionnel particulier n'est pas terminée, le sujet est en plein développement en particulier dans le cadre du plan gouvernemental de lutte contre les algues vertes, mis en place en février 2010, qui prévoit d'ailleurs tout un pan de métrologie et de recherches complémentaires . [11]

Ce mémoire de l'INMA est une opportunité de faire le point et de proposer un travail de synthèse sur le sujet « nouveau » de l'évaluation de ce risque professionnel. Nous ne traiterons qu'une partie de ce sujet, celle qui se rapporte aux intoxications aigües.

Plus précisément la question à laquelle ce travail se propose de répondre est :

Quel est le risque d'intoxication aigüe par l'hydrogène sulfuré (H_2S) chez les salariés chargés du ramassage, du transport et du traitement des « algues vertes » ?

L'analyse de ce problème est plus facile si on le décompose en quelques questions simples auxquelles on essaiera de répondre en faisant une analyse critique des nombreuses études et publications à notre disposition :

- **Comment se forment les marées vertes ?**
  Après avoir parlé du cadre dans lequel s'inscrit le problème, on analysera les types d'algues en cause , les facteurs permettant le développement d'une marée verte , les sites touchés en Bretagne avant de terminer par un aperçu des marées vertes dans d'autres régions et d'autres pays.

- **Comment se forme l' H_2S à partir des algues vertes ?**
  Ce chapitre traitera des mécanismes qui aboutissent au dégagement d'hydrogène sulfuré par les algues en décomposition. Cela permettra de mieux identifier sur le terrain les situations à risque important.

- **Quelle est la toxicité de H_2S ?**
  On rappellera quelle est la toxicité de H_2S, et on s'intéressera en particulier aux cas d'accidents graves survenus en milieu professionnel. Cette toxicité professionnelle est bien connue et très documentée mais concerne le plus souvent des milieux industriels et/ou confinés.

- **Quels sont les résultats des mesures de H_2S qui ont été effectuées sur sites ?**
  Un chapitre entier sera consacré aux mesures des taux de H_2S sur les sites de travail concernant les algues vertes: ces mesures sont-elles compatibles avec des intoxications aigües ?

- **Quels sont les cas recensés d'intoxication par H_2S dûs aux algues vertes ?**
  Ces cas seront exposés puis discutés.

- **Quels sont les dangers et les risques des algues vertes pour les professionnels ?**
  A ce stade de notre travail, nous aurons de nombreux éléments pour préciser le risque professionnel selon la tâche effectuée et donner des réponses à notre question de départ.

- En complément de cette évaluation des risques, **quelles mesures de prévention peut-on proposer ?**

2. Les marées vertes

2.1 Quarante ans d'algues vertes en Bretagne

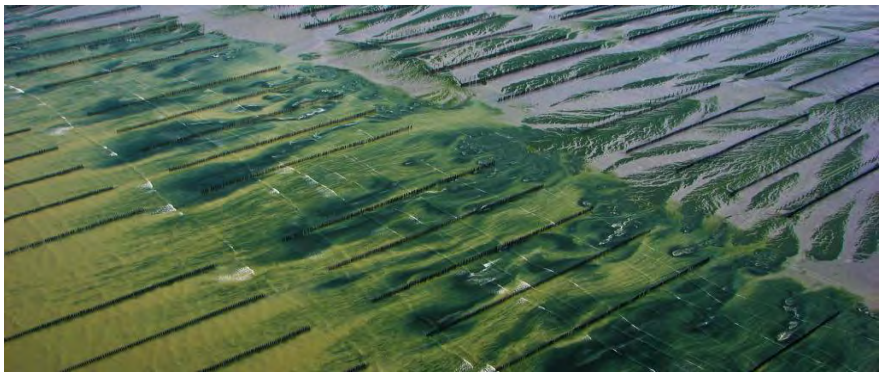

Photo 2 : marée verte dans les bouchots en baie de Saint Brieuc

Les marées vertes sont apparues en Bretagne dans les années 70. Elles pèsent lourd dans tous les sens du terme, dans le paysage breton : il ne s'agit pas seulement des 90000 tonnes qu'il a fallu ramasser durant l'été 2009, pour un coût de 1 100 000€ [12] supportés en particulier par les collectivités, mais aussi des odeurs, de l'impact visuel, et de leurs conséquences sur le tourisme.

Au delà de leurs nuisances réelles, les algues font office de catalyseur dans un débat environnemental ancien et houleux sur les pratiques agricoles.

La Bretagne est la première région de France pour l'élevage, elle concentre sur 7% du territoire 50 % des élevages de porcs et de volailles et 30% des bovins. Les déjections des huit millions de porcs et des 34 millions de poules et de dindes qu'on y élève chaque année, en partie réutilisées pour engraisser les cultures par l'épandage, sont à l'origine d'une pollution des eaux des rivières, dont certaines dépassent le taux de nitrates de 80 mg par litre. Cette augmentation du taux des nitrates est en grande partie responsable de l'eutrophisation des baies et du développement de marées vertes. [13] [14]

Etre exploitant agricole n'est pas un métier facile, et il semble qu'en Bretagne ce statut soit plus inconfortable que dans les autres régions : le nombre des exploitations a été divisé par 3 en Bretagne entre 1970 et 2000, et les agriculteurs bretons gagnent en moyenne moitié moins que les autres (En 2008, le revenu annuel des exploitants était de 10 630 € en Bretagne contre 21 570 € en moyenne ailleurs en France). [15]

Pour ménager ce secteur déjà éprouvé, et ne pas imposer de nouvelles contraintes à la profession, les pouvoirs publics ont longtemps différé les mesures draconiennes nécessaires au règlement du problème des nitrates.

Ils ont été accusés de laxisme et de laisser faire par les consommateurs et les associations environnementales [16], qui ont d'ailleurs intenté plusieurs actions en justice depuis les années 1990, soit à propos de l'eau du robinet qui n'est parfois plus consommable, soit pour la non observance des directives européennes, et l'Etat a été condamné à plusieurs reprises, en particulier par le tribunal administratif de Rennes en 2001, et par la cour de justice européenne pour sa gestion du problème de l'eau. [17] [18] [19] [20] [21]

Le débat autour des algues vertes s'inscrit dans le prolongement de ces années de conflits et de procédures, et il en a hérité le coté passionnel.

2.2 Les algues des marées vertes

Les marées vertes sont dues à la prolifération de macro algues appartenant au genre Ulva, de différentes espèces (armoricana, rotunduta, rigida), mais qui ont des propriétés communes : elles ont une forte capacité de croissance avec une biomasse qui double en trois jours quand les conditions sont favorables. Elles peuvent se développer en flottant dans l'eau sans être amarrées au rocher, et ont une densité voisine de l'eau de mer qui leur permet de rester entre deux eaux sans couler ni flotter. Si on les fragmente, elles donnent naissance à de nouveaux individus. [22] [23]

2.3 Facteurs de croissance .

Les ulves se développent de façon importante quand certaines conditions sont réunies :

- Il faut un milieu riche en substances assimilables, et elles tirent profit de l'eutrophisation des baies (étymologie : « eu » : bien, « trophe » : nourri), en particulier des concentrations en phosphore et en nitrates. Sur la plupart des bassins versants bretons, les nitrates proviennent très majoritairement de l'agriculture (élevages porcins, épandages de lisier) [13] [24] [25] [26] [27]

- Leur croissance est activée par la chaleur, donc pendant l'été.

- Il faut de la lumière et, il n'y a pas de marées vertes si les eaux sont troubles (par exemple dans la baie du Mont Saint Michel).

- Enfin, elles sont favorisées par une configuration particulière des fonds marins : les baies larges et peu profondes, où il y a peu de courant et donc un confinement des masses d'eau et une accumulation des algues produites.

2.4 facteurs limitants [23]

Ces facteurs de croissance peuvent aussi être des facteurs limitants, et cela explique que les marées vertes ne sont présentes en Bretagne que 5 mois de l'année :

- De début octobre à mi-mai c'est la lumière qui manque et/ou la température qui est trop basse.

- De mai à octobre toutes les conditions favorisantes sont réunies : la température est suffisante, il y a assez de lumière, et les quantités de phosphore dans les eaux dépassent les capacités d'assimilation des algues. Celles ci vont pousser si elles ont des nitrates à leur disposition. Si pendant cette période, les nitrates ne sont pas en concentration suffisante, ils seront le facteur limitant de la croissance.

- Un des moyens retenus de façon très officielle pour lutter contre les marées vertes est donc de limiter de façon importante la concentration en nitrates dans les baies à cette période.

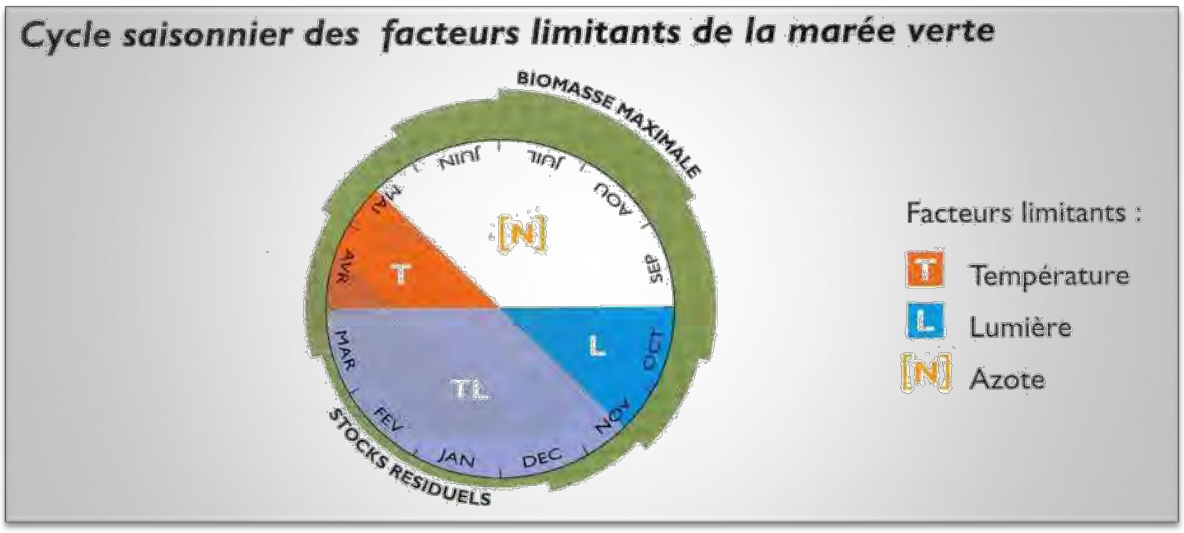

Figure 1 : cycle saisonnier des facteurs limitant des marées vertes (Document CEVA)

2.5 Les sites touchés en Bretagne.

L'importance des marées vertes dépend donc de facteurs multiples ce qui explique que leur prolifération soit très inhomogène.

Le Centre d'Etudes et de Valorisation des Algues (CEVA) a établi la carte des surfaces recouvertes par les marées vertes en 2009 : les sites les plus touchés sont les baies de Saint Brieuc et de Lannion, qui cumulent tous les facteurs favorisant énumérés plus haut.

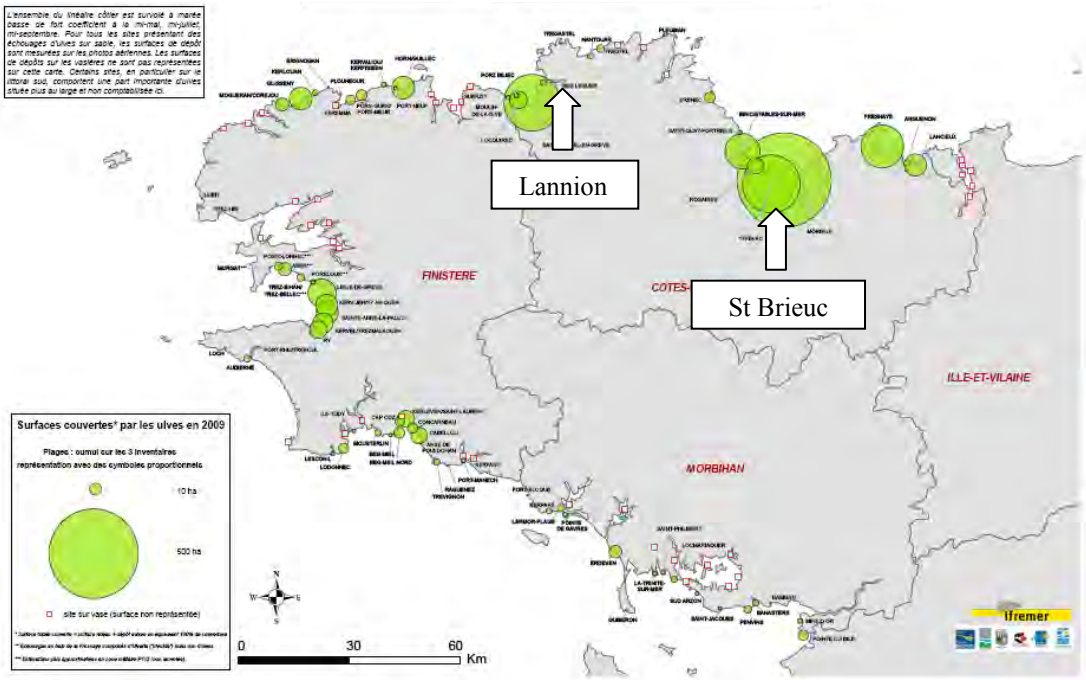

Figure 2 : importance des marées vertes en Bretagne en 2009 (Document CEVA)

2.6 Les marées vertes en dehors de la Bretagne.

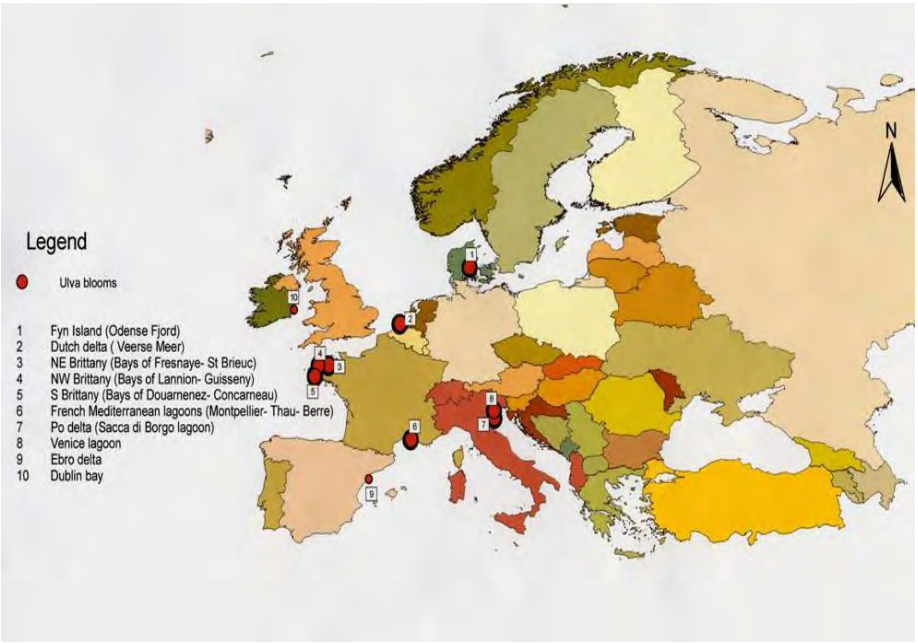

Figure 3 : les marées vertes en Europe (Document CEVA)

Les marées vertes ne sont pas spécifiques de la Bretagne et de ses pratiques agricoles et on en trouve dans d'autres régions de France : dans le bassin d'Arcachon [28], en Méditerranée (Montpellier, Thau, Berre), et également ailleurs en Europe, en particulier dans la lagune de Venise [29], le delta du Pô, la baie de Dublin, la Mer du Nord.

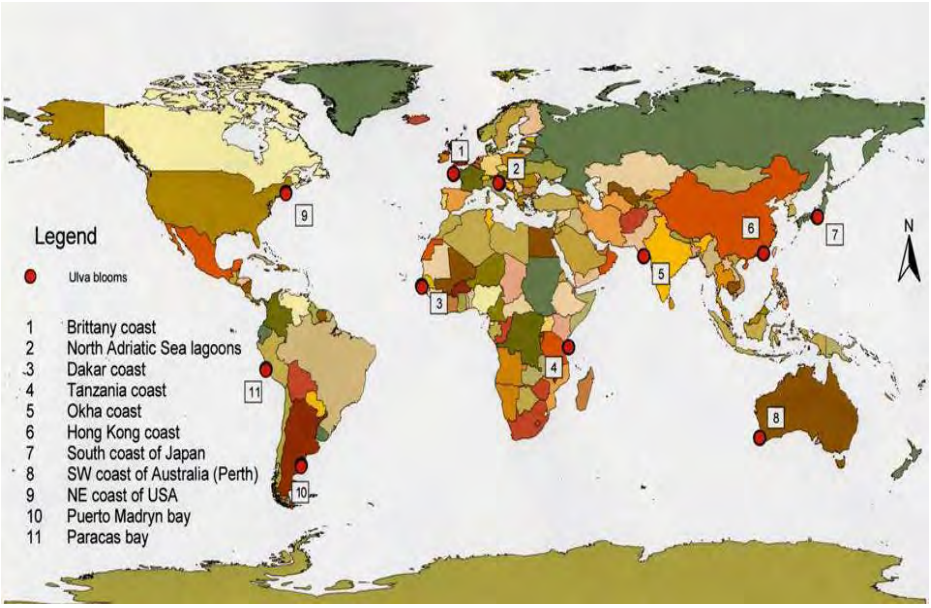

Figure 4 : les marées vertes dans le monde (Document CEVA)

Elles sont présentes un peu partout dans le monde : dans la région de New York, dans certaines baies d'Amérique du Sud, à Dakar, en Tanzanie, en Inde , au Japon, en Australie , et sur la côte chinoise au niveau de Hong Kong.

Photo 3 : Il n'y a pas que les Bretons ! La Chine est un des pays les plus touchés.

3. Des algues à l'hydrogène sulfuré.

3.1 La fermentation anaérobie

L'eau de mer contient des sulfates et dans les polysaccharides et les protéines des algues il y a du soufre, qui constitue 2 à 5 % du poids sec [30] [31]. Cela peut représenter 6kg de soufre pour une tonne d'algues fraîches.

En se décomposant les algues libèrent des gaz qui ne sont pas les mêmes selon la présence ou l'absence d'oxygène :

* En présence d'oxygène le soufre des algues se transforme en sulfates, et le carbone se transforme en CO_2.

* En conditions anaérobies, la fermentation des algues produit de l' H_2S (4 à 35%), du méthane, du CO_2, de l'azote, et dans une faible proportion, des aldéhydes, des cétones et des mercaptans ou méthanethiols. [5] [30]

Dans ce spectre des gaz émis, on considère en général que seul H_2S présente un risque de toxicité aigüe mais on parle aussi des mercaptans, dont l'importance et le risque toxique[32] seraient à préciser. Un des objectifs du plan gouvernemental est d'ailleurs de compléter l'inventaire des gaz émis et de préciser s'ils présentent un risque pour la santé.

3.2 Les situations à risque

Le risque de dégagement de H_2S est directement lié à la prépondérance d'une voie de décomposition anaérobie et le ramassage des algues fraîches qui viennent d'être déposées par la marée ne présente pas de danger. Les algues échouées fraîches ne dégagent pas d' H_2S parce qu'elles ne commencent à se décomposer qu'après 2 ou 3 jours.

Photo 4 : ramassage d'algues fraîches (Photo Daniel Departout)

➔ **Les dépôts pourrissants encroûtés**

Dans le cas des algues échouées en haut de plage et non reprises par la marée, la voie anaérobie est rapidement prépondérante car les algues s'assèchent seulement en surface, et forment une croûte blanchâtre sous laquelle les algues se décomposent en anaérobiose[31]. Cette croûte dure retient des poches d' H_2S formé en dessous. Le gaz se libère quand on manipule ces tas d'algues pour les ramasser ou simplement en marchant dessus. Les algues échouées dans les rochers ou qui s'accumulent à des endroits ou le ramassage est difficile peuvent présenter le même aspect et les mêmes dangers.

Photo 5 : dépôts pourrissants encroûtés

➔ **Les zones vaseuses associant sable, algues, matières organiques et eau douce** sont des zones à haut risque. La mer recouvre les algues de sable à la marée montante et cet empilement de couches alternées est l'équivalent d'un « réacteur anaérobie » qui dégage de l'hydrogène sulfuré, du méthane et du gaz carbonique. (C'est ce type de réaction qui, contrôlée, est utilisée dans la méthanisation, pour le traitement des déchets verts et des algues). C'est dans une zone de ce type qu'est survenu un accident à Plestin les Grèves en juillet 2009, dont nous allons parler plus loin.

➔Les **plaques d'algues en putréfaction dans l'eau douce**, par exemple à l'embouchure de rivières débouchant sur un large estran, se décomposent selon un mode anaérobie et font partie des situations à risques.

➔ **Les algues qui pourrissent en tas, les andains*sur la plage ou sur les sites de compostage**, **les zones de stockage** ou les algues sont parfois entreposées en tas de bonne hauteur sont également à l'origine de concentrations importantes d' H_2S (comme indiqué au chapitre 5 page 27).

* Andain : bande continue de foin ou de céréales déposes sur le sol après le passage d'une faucheuse ou d'une andaineuse. Le terme s'applique plus généralement à différents types de produits étalés sur les champs, par exemple la paille derrière une moissonneuse batteuse , les résidus de végétations derrière un gyrobroyeur. Ici il s'agit d'une des étapes du ramassage des algues sur les plages.
L'andain est aussi le nom des tas de matière organique utilisée dans le compostage. La forme de ces andains (par couches, en triangle, trapézoïdal) est un élément important qui conditionne le processus de décomposition des déchets verts en général , et des algues en particulier.

4. Toxicité aigüe de H_2S.

Dans notre travail, les concentrations d' H_2S seront systématiquement exprimées en ppm (partie par million). C'est l'unité courante des détecteurs d' H_2S.

Dans la littérature, les résultats des mesures sont parfois exprimés en mg ou en µg par m3. Voici les taux de conversion :

1ppm = 1,4 mg/m3 = 1400 µg/m3
1 mg/m3 = 0,71 ppm
1 µg/m3 = 0.00071 ppm

4.1 Les données théoriques

La toxicité aigüe du sulfure d'hydrogène n'est pas à prendre à la légère : en 1997, les statistiques du NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) montrent qu'il s'agit de la première cause de décès toxique au travail [33p23]. En 2001 on la trouve à la deuxième place, après le monoxyde de carbone [34].

Dans les études rétrospectives, la mortalité est autour de 5% des cas recensés d'intoxication aiguë. [35] [36] Mais un quart de ces décès sont immédiats, probablement par arrêt cardiorespiratoire brutal, dans le contexte de pertes de connaissance due à des concentrations d' H_2S supérieures à 500 ppm.

4.1.1 Physiopathologie

C'est un poison cellulaire qui bloque la cytochrome oxydase mitochondriale en se fixant au fer trivalent contenu dans l'hème. La cytochrome oxydase est la dernière enzyme de la chaîne des cytochromes qui transfère ses électrons à l'oxygène, le combinant à l'hydrogène pour former de l'eau. En présence de sulfure d'hydrogène, le transfert d'électrons à l'oxygène ne peut pas avoir lieu. Toute la chaîne de transport d'électrons est bloquée et la respiration tissulaire est arrêtée. L'hydrogène sulfuré provoque des lésions hypoxiques des organes les plus oxygéno-dépendants comme le cerveau, le cœur et le rein.

Il a également une action neurotoxique directe et bloque le fonctionnement cellulaire neuronal en modifiant les potentiels des membranes de la cellule nerveuse du fait de sa grande lipophilie.

4.1.2 Signes cliniques en fonction des concentrations

- H_2S est facilement perceptible à de faibles concentrations, **à partir de 0,03 ppm.** Mais au delà de 150 ppm il se produit une anesthésie olfactive, et l'odeur s'atténue ou n'est plus perceptible. L'exposition grave est facilitée par le caractère inodore des fortes concentrations associées à la rapidité de diffusion du gaz.
- Des concentrations modérées entre **50 et 200 ppm** s'accompagnent d'abord d'une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : photophobie, conjonctivite, rhinite, enrouement, toux, douleur thoracique. Des expositions prolongées (plusieurs heures) à ces concentrations peuvent s'accompagner d'une lésion cornéenne (kératite) et d'un risque d'altération durable de la vision.

  Cependant, en ce qui concerne les kératites (« gas eye » ou « spinners eye »), le lien avec l'exposition au seul gaz hydrogène sulfuré (moins de 100 ppm)) tend à être abandonné au profit de l'hypothèse d'une co-exposition avec plusieurs gaz irritants. [37]

- Pour une concentration de **100 ppm pendant 30 minutes**, le travailleur peut sans risque d'effets irréversibles se mettre en sécurité même en l'absence de protection respiratoire.

- Les signes neurologiques apparaissent **dès 200 ppm mais sont constants et sévères à partir de 500 ppm** pendant plusieurs minutes : céphalées, vertiges, troubles de la coordination, nausées, vomissements, asthénie intense, désorientation, nystagmus, perte de connaissance et coma.

  Au delà de 250 ppm et s'ils ne sont pas occultés par une perte de connaissance et un coma, on observe également d'autres signes en rapport avec l'anoxie tissulaire : toux, douleurs thoraciques, dyspnée, hypotension, tachycardie, troubles du rythme ou de la conduction, troubles de la repolarisation de type divers [38] [39], et infarctus. [33] [40] [41]

- Le pouvoir irritant du gaz provoque également, pour des expositions prolongées **supérieures à 250 ppm,** un œdème pulmonaire lésionnel.

- L'exposition peut être mortelle **quand elle dépasse 500 ppm.**

- **Pour des taux supérieur à 700 ppm,** les signes neurologiques se compliquent de détresse respiratoire, d'apnée, et d'arrêt cardiorespiratoire. Si elles sont réanimées à ce stade, les victimes présentent souvent un oedème pulmonaire retardé, et de façon inconstante et selon l'importance de l'intoxication, des séquelles neurologiques.

- Dans les cas cliniques d'intoxication suraigüe **(au dessus de 1000 ppm)** on est frappé par la brutalité et la rapidité avec laquelle les symptômes apparaissent. Il suffit parfois de quelques inspirations pour que les patients perdent connaissance : c'est le « coup de plomb des vidangeurs » ou « le coup de plomb des égoutiers » équivalent du « knock-down » des anglo-saxons, probablement du à un effet toxique direct d' H_2S sur le cerveau.

4.1.3 Seuils d'effets létaux et les seuils d'effets irréversibles.

Des taux élevés d' H_2S peuvent donc causer des pertes de connaissances brutales et des arrêts cardiorespiratoires en quelques secondes.

En dehors de ces cas dramatiques, le risque dépend du temps d'exposition, et à partir d'expérimentation animale, l'Institut National de L'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) a complété ces données en 2000 et 2004 par les « seuils d'effets létaux » (SEL) et les « seuils d'effets irréversibles » (SEI) que nous reproduisons ci-après [42 43 44 45 46] :

Durée d'exposition (min)	*SEI (ppm)*	*SEL1% (ppm)*	*SEL5% (ppm)*
1	320	1 521	1 720
10	150	688	769
20	115	542	605
30	100	472	526
60	80	372	414

Tableau I : concentrations seuils du H_2S en fonction de la durée d'exposition

Les seuils d'effet létaux donnent, pour un temps d'exposition donné, les concentrations d' H_2S dans l'air qui provoquent le décès de 1% (SEL 1%) ou de 5% (SEL 5%) des sujets.

Le seuil des effets irréversibles correspond aux concentrations d' H_2S dans l'air pour un temps d'exposition donné, en dessous desquelles chez la plupart des individus on n'observe pas d'effets irréversibles. [42]

4.2 Quelques exemples cliniques

Cliniquement les intoxications aigües graves se déroulent souvent selon le même scénario :

Pour les taux très élevés d' H_2S il y a le plus souvent une perte de connaissance quasi initiale et un arrêt cardio respiratoire. Très souvent il n'y a pas de conscience du danger, d'autant que l'odeur n'est plus perçue quand les taux sont importants, et il y a souvent des suraccidents chez les personnes qui tentent de secourir les victimes.

Si l'évolution n'est pas immédiatement fatale, apparaissent ensuite les conséquences des lésions hypoxiques initiales au niveau du cœur, du système nerveux, et un œdème pulmonaire lésionnel.

Les patients peuvent décéder secondairement, de complications cardiaques, ou d'œdème pulmonaire.

Il peut y avoir des séquelles, en particulier neurologiques, qui sont souvent sous estimées (autour de 18% dans la thèse du Dr Novotny Baumann [47])

De nombreux cas d'intoxications aigües professionnelles par H_2S sont décrits dans la littérature [47 48 49]. Voici quelques exemples, qui illustrent chacun un point particulier et qui permettent de prendre la mesure de la gravité des intoxications aigües :

4.2.1 Le problème du « porter secours » et les suraccidents [50]

Le 22 février 1996, dans une usine de transformation de pommes de terre, un travailleur tente de dégeler au chalumeau un tuyau situé au fond d'une fosse. Le tuyau laisse filtrer des eaux usées.

Par la suite, alors qu'il tente de scier le même tuyau, une odeur d'oeufs pourris se répand. Le contremaître qui se trouve à l'entrée de la fosse se rend compte que l'ouvrier ne se sent pas bien et lui demande de sortir. Ce dernier s'affaisse sur les derniers échelons et demeure suspendu par quelques tuyaux.

Le contremaître va chercher de l'aide et revient avec un autre employé juste à temps pour entendre le premier travailleur tomber au fond de la fosse. Le deuxième employé descend porter secours à son collègue, mais il perd aussitôt conscience.

Le contremaître repart chercher de l'aide et revient avec le copropriétaire de l'entreprise. Celui-ci, malgré les avis du contremaître, entreprend de descendre dans la fosse mais s'écroule au début de l'échelle.

À l'arrivée des pompiers, le premier employé est mort et gît la figure dans l'eau. Le deuxième est inconscient mais respire spontanément. Le copropriétaire gît lui aussi inconscient. Il fait un épisode d'asystolie à son arrivée à l'hôpital et ne peut être réanimé. À son arrivée à l'urgence, le dernier travailleur souffre d'encéphalopathie et d'un poumon de choc. Il est, lui aussi, rapidement décédé. L'autopsie a démontré un visage très cyanosé, une congestion et oedème hémorragique marqués des poumons, une congestion marquée du cerveau et des méninges, une congestion des organes internes ainsi qu'une congestion avec hémorragie de la muqueuse gastrique.

4.2.2 Rapidité de la diffusion et des effets de H_2S [51]

Deux employés souhaitent se débarrasser d'un cylindre de gaz contenant de l' H_2S, et décident auparavant d'évacuer le gaz restant dans un lieu isolé, en perforant le cylindre d'un coup de fusil.

Mais les choses ne se passent pas aussi simplement, et lorsque la balle pénètre le cylindre jaillit un jet d' H_2S liquide sous pression.

Les deux victimes perdent connaissance immédiatement après le coup de fusil. Elles font toutes les deux rapidement un arrêt respiratoire. Un témoin de la scène prévient les secours. Un des sauveteurs commence une réanimation cardio respiratoire avec bouche à bouche, il perd connaissance à son tour.

Malgré la gravité des symptômes initiaux, l'évolution sera favorable sans séquelles pour les 3 personnes intoxiquées. Les accidents en milieu ouvert sont moins graves qu'en milieu confiné car H_2S est très diffusible et peut s'éliminer rapidement.

4.2.3 Rôle du pH sur les matières organiques en décomposition. [52]

Les matières organiques qui subissent une transformation anaérobie produisent des sulfures, peu dangereux en eux-mêmes. Mais si on abaisse brutalement le pH, les sulfures se transforment en H_2S toxique [53].

C'est le mécanisme à l'origine de cet accident survenu dans une usine de traitement de déchets animaux en Allemagne en 2005 :

arrivé le soir, un camion vient décharger des déchets issus d'un abattoir. Il stationne devant l'établissement jusqu'au lendemain matin.

Le contenu du camion est déchargé à l'intérieur d'un hall fermé (pour limiter les nuisances olfactives), dans une fosse de 100 m³ équipée de 2 agitateurs.

Le couvercle de cette cuve ne peut être fermé en raison de la défaillance du moteur électrique qui l'actionne. Les matières déchargées, déchets liquides chargés en sulfures, de pH proche de 8,5 et d'une température de 60 °C, sont des boyaux et des viscères de porc ; elles avaient été chargées 24 h plus tôt et étaient analogues aux déchets habituellement livrés 1 à 2 fois par semaine par l'établissement d'origine.

La réaction entre ces substances et les matières déjà présentes dans la fosse (déchets animaux ou de laiteries, de pH acide d'après les analyses effectuées après l'accident) serait à l'origine d'un fort dégagement d' H_2S.

Le conducteur du camion et quatre employés vont décéder dans l'accident. La concentration extrêmement élevée en H_2S dans le hall va compliquer l'intervention des pompiers dont une dizaine souffrira d'intoxication plus ou moins légère. Une longue aération (plus de 24 h) sera nécessaire avant d'autoriser l'accès au bâtiment.

4.2.4 Le danger des matières organiques.

Les sources d' H_2S sont très diverses : charbon, pétrole, gaz naturel, vulcanisation du caoutchouc, fabrication de la viscose. La fermentation anaérobie des substances organiques les plus diverses est souvent en cause et l'on rapporte des cas d' intoxications aigües dans les tanneries , lors de travaux dans les fosses d'aisance et les égouts, les stations de traitement des déchets organiques, les stations d'épuration . En voici un autre exemple dans un contexte inhabituel [54] :

Trois hommes âgés de 31 à 32 ans, entrent successivement dans un camion qui transporte depuis un moment de la viande non réfrigérée. Ils présentent immédiatement des convulsions et un arrêt respiratoire. Ils sont pris en charge sur place, intubés et réanimés.

Deux des victimes restent dans le coma avec convulsions, et la réanimation est arrêtée au bout de 2 et 19 jours. Le troisième patient va survivre, avec une amnésie de l'accident et un stress post traumatique qui a nécessité une hospitalisation en psychiatrie de 7 à 8 mois pour confusion et agitation.

L'électroencéphalogramme et le scanner sont restés normaux. Une mesure de la concentration de H_2S pourtant réalisée à distance a montré une concentration de H_2S supérieure à 100 ppm.

4.2.5 Lésions cardiaques [40]

Cette observation concerne huit cas d'intoxication aigüe à l'hydrogène sulfuré chez des égoutiers.

Quatre des victimes décèdent sur place. Leur autopsie montre des signes d'œdème pulmonaire aigu et de pneumopathie d'inhalation. Les quatre autres sont hospitalisés en unité de soins intensifs, ils présentent un œdème pulmonaire.

La patient 1 présente également une pneumopathie d'inhalation, et à l'électrocardiogramme (ECG), des signes d'infarctus du myocarde avec élévation du segment ST dans les précordiales gauches, augmentation des créatine-phospho-kinases (CPK), puis 6 heures plus tard des signes de myocardite avec une élévation diffuse du segment ST. Il décède par œdème pulmonaire cardiotonique et détresse circulatoire.

Le patient 2 présente à l'ECG un bloc de branche droit (BBD) et un hémibloc antérieur gauche, puis un arrêt cardiaque 6 heures plus tard. Un pace maker temporaire est posé, l'évolution est favorable.

Le patient 3 présente sur son ECG des troubles de repolarisation antérolatérale, il meurt deux mois plus tard d'un infarctus du myocarde, sans antécédent de coronaropathie.

Le patient 4 présente un bloc de branche droit incomplet, l'évolution est favorable.
Une métrologie réalisée sur les lieux après l'accident a retrouve des taux d' H_2S supérieurs à 800 ppm.

4.2.6 Séquelles neurologiques et cardiaques [49]

Après avoir senti une odeur fétide, un égoutier perd connaissance et tombe dans une bouche d'égout. Il n'est secouru qu'au bout de 30 mn, et arrive à l'hôpital inconscient et cyanosé. Il présente ensuite convulsions et arrêt respiratoire, il est intubé et ventilé. L'évolution est favorable après réanimation.

Une semaine après l'admission, le patient se plaint de douleurs thoraciques et son ECG montre des signes d'infarctus antérolatéral récent et un BBD. Mais seul le BBD est retrouvé sur l'ECG à trois mois.

Le bilan à 3 mois montre également des séquelles neurologiques : séquelles motrices avec augmentation des réflexes et spasticité des membres, paralysie faciale, syndrome cérébelleux et défaut de convergence des yeux suggérant une paralysie pseudobulbaire.

5. Métrologie

Il n'y a guère de publication sur des mesures de taux de H_2S émis par les algues avant 2005 : à l'époque on n'avait pas vraiment conscience que cela pouvait présenter un danger.

La problématique était plutôt celle de nuisances, de plaintes de riverains gênés par les odeurs et l'impact visuel. Les associations environnementales mettaient en avant un éventuel risque pour la santé dans un contexte revendicatif. Elles exerçaient une pression croissante sur les pouvoirs publics pour qu'ils réagissent aux marées vertes dans le cadre global de la pollution par les nitrates. On commençait à parler de quelques cas « d'intoxication » mais cela restait très flou.

Interpellée sur la question de la toxicité éventuelle des marées vertes, la Direction Départementale de l'Action Sanitaire et Sociale (DDASS) des Côtes d'Armor commence par demander en 2004 un travail de recherche bibliographique à l'Ecole Nationale de la Santé Publique de Rennes (ENSP) pour faire un état des lieux des travaux déjà effectués sur le sujet [55].

A l'époque il y avait de nombreuses publications sur les marées vertes, leurs causes, l'eutrophisation des baies en rapport avec les pratiques agricoles, mais les conséquences sanitaires des algues échouées ne préoccupaient pas les pouvoirs publics et il n'y avait pas de documents sur la question. C'est donc en se fondant sur la dégradation des déchets verts, mieux connue, que ce travail de l'ENSP a conclu que les algues en décomposition produisent de l' H_2S, du Méthane, de l'Ammoniac….

Quant à la toxicité, on lit entre les lignes que les auteurs ne sont pas très convaincus : « Ce travail en raison de la méconnaissance rencontrée au niveau de l'exposition, ne permet pas de conclure à l'absence de risque (….) Pour rassurer les riverains et répondre aux associations virulentes, il semble nécessaire de réaliser des campagnes de mesure d'air… » [5, conclusion p.27]

5.1 **Les campagnes de mesures d' « Air Breizh »**

C'est dans ce contexte un peu tiède que va être réalisée la première campagne de mesure en 2005 par la société « Air Breizh » à Saint Michel en Grêve [56] : il ne s'agit pas de préciser si les professionnels qui ramassent les algues courent un risque, mais de façon générale « d'améliorer la connaissance sur l'émission de certains polluants lors de la décomposition des algues vertes sur les plages ».

On mesure en continu pendant plusieurs semaines d'été les concentrations de l'air en H_2S et en NH_3, et la voiture où sont les capteurs est stationnée sur un parking en bord de plage.

D'autres campagnes de mesures seront réalisées selon un protocole équivalent dans différents sites très touchés par les marées vertes :

- en 2006 au même endroit, [57]

- en 2008 en bordure de la plage de la Grandville à Hillion dans la Baie de St Brieuc, [58]

- en 2009 à Saint Michel en Grève à nouveau, après la mort d'un cheval et en bordure de la plage nettoyée, [59]

- en 2009 sur la plage du Ris à Douarnenez dans le Finistère. [60]

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant et sont parfois supérieurs aux seuils de nuisance, mais restent loin des seuils de toxicité :

Campagnes de mesures Air Breizh	Moyenne taux H_2S (ppm)	Max journalier H_2S (ppm)	Max horaire H_2S (ppm)
2005	0.014	0.096	0.56
2006	0.024	0.11	1.06
Hillion 2008	0.03	0.49	2.04
St Michel en Grève Sept 2009	0.00004	0.0002	0.003
Douarnenez 2009	0.0001	0.07	0.0018

Tableau II : campagnes de mesures d'Air Breizh

5.2 Mesures du Centre d'Etudes et de Valorisation des Algues (CEVA) en 2006

Parallèlement le CEVA fait des mesures lors de l'été 2006, pour préciser le risque d'intoxication aigüe [61]. Le matériel utilisé est un détecteur portable qui mesure le taux d' H_2S mais qui est limité à 100ppm. Les mesures ciblent cette fois les risques en situation professionnelle, en faisant varier différents paramètres : dépôts ou chantiers[*], algues fraîches ou anciennes, épaisseur du tas d'algues, manipulation des algues, distance entre le capteur et les algues, distance par rapport au sol, conditions météo, etc.

5.2.1 Mesures sur dépôts :

	Algues < 1 jours sur épaisseur de 5 à 10 cm	Algues de 5 jours 2 ou 3 cm d'épaisseur	Algues > 5 jours 40 cm d'épaisseur
T=0	<0 .05 ppm à 10 cm de distance	< 0.05 ppm à 10 cm de distance	<0.05 ppm à 10 cm de distance
T= 20s après manipulation	1.1 à 2.1 ppm à 10 cm de distance	2.2 ppm à 10 cm de distance	15 ppm à 20 cm de distance
T= 60s après manipulation	0.6 ppm à 10 cm de distance	0.3 ppm à 10 cm de distance	> 100 ppm à 20 cm de distance

Tableau III : mesures sur dépôts

5.2.2 Mesures sur chantiers :

➔ *Pour les chantiers d'algues fraîches* (< 6 heures) , d'épaisseur < 10 cm, avec un capteur à moins de 10 cm des algues, les mesures sont toujours < 0.14 ppm sauf le cas particulier d'algues stagnantes dans une mare d'eau douce , dont on a brassé la surface , où on atteint 1.54 ppm.

[*] Il faut distinguer les dépôts , qui se rapportent à des algues apportées naturellement par la marée , et les chantiers , où les algues ont été manipulées.

➔ *Dans les chantiers concernant des dépôts anciens*, par temps humides, ciel couvert, vent moyen -fort, en mesurant à 1 mètre du sol environ :

Description site	Epaisseur dépôt	Distance au point d'émission	Concentration moyenne d' H_2S sur 60s (ppm)
Haut de plage avant ramassage	20 à 40 cm	20 mètres	6.1
Chargeur en opération	20 à 40 cm	5 mètres	3.4
5 minutes après ramassage, algues entassées sur la plage	Indéterminée	5 mètres	2.2
15 minutes après ramassage, algues entassées sur la plage	Indéterminée	5 mètres	0.53
Algues mises en andains par le chargeur	60 cm	5 mètres	1.4 26 7 13 22 34 > 48
20 secondes après confection andains	60 cm	5 mètres	2.9 10 10.5 7.5 4
Chargement d'un godet dans la remorque	Indéterminée	10 mètres	11.8
5 minutes après le chargement	Indéterminée	10 mètres	1.8
Dans la cabine du tracteur pendant le chargement	Indéterminée	3 mètres	< 0.1
Remorque chargée	Indéterminée	20 mètres	2.5

Tableau IV : mesures sur chantiers

5.2.3 Discussion

Ces mesures sont beaucoup plus informatives que celles des campagnes d'Air Breizh sur le sujet du risque professionnel.

On voit qu'en situation de travail, les salariés sont exposés à des taux > 100 ppm au voisinage des tas d'algues qu'ils manipulent. Ces pics n'ont pas pu être mesurés, dans un premier temps, en raison d'une saturation du capteur. [62]. Mais le CEVA a refait des mesures ultérieurement, avec des capteurs plus performants qui ont saturé également indiquant des taux supérieurs à 500 ppm. [37]. (Les résultats n'ont pas été détaillés par le CEVA). Ces taux sont susceptibles de provoquer des intoxications aigües.

Lors des manipulations des tas d'algues par des engins mécanisés, les taux sont très variables. Cela s'explique par les mesures faites en plein air, sur une plage ventée, à plusieurs mètres de distance. Malgré cela, la valeur moyenne d'exposition (VME) et la valeur limite d'exposition (VLE) recommandées par l'INERIS en milieu professionnel sont parfois dépassées.

VME	5 ppm
VLE	10 ppm

A la connaissance de ces résultats, la DDASS prend la mesure du problème et notifie dans un rapport de synthèse en 2007 que: « …Les constats sont suffisants pour conclure à la nécessité de diffuser ces informations et les consignes sanitaires visant à limiter l'exposition à H_2S de la population générale et des travailleurs au contact des algues vertes en décomposition… » et préconise des mesures de prévention pour les professionnels du ramassage et les riverains. [55]

Photo 7 : manipulation de tas d'algues par un engin mécanisé

5.3 Mesures du CEVA à partir de 2008

Le CEVA s'équipe de détecteurs plus performants qui vont jusqu'à 500 ppm et effectue de nombreuses mesures au niveau des algues échouées, à partir de l'automne 2008. Il s'agit de préciser les valeurs élevées qu'on n'avait pas pu déterminer en raison d'une saturation des capteurs précédents.

Le même problème est rencontré avec le nouveau matériel, de façon reproductible, ce qui veut dire que dans certaines configurations déjà repérées comme à haut risque, les concentrations d'H_2S sont certainement bien supérieures à 500 ppm :

➔ Dépôts anciens pourrissants encroûtés.

➔ Certains types de vasières ou les algues s'incorporent au sédiment en se recouvrant de sable à chaque marée.

➔ Plaques d'algues en putréfaction dans l'eau douce.

➔ On retrouve aussi des taux > 500 ppm au niveau d'andains d'algues vertes et brunes en septembre 2008 à Quiberon [61 64].

Photo 8 : dépôts pourrissants encroûtés. Les détecteurs saturent à 500 ppm (Document CEVA)

5.4 Etude du Ceva, du Cemagref et d'Air breizh sur les sites de compostage de Hillion et Launay Lantic en novembre 2008 [65]

Le CEVA, le Cemagref et Air Breizh ont effectué en 2007 et 2008 une vaste étude sur la filière de compostage des algues vertes. Il s'agissait de valider et d'optimiser la méthode de compostage à partir d'essais et de mesures sur les sites existants de Launay-Lantic et d'Hillion.

Ce travail comportait également un volet environnemental qui nous intéresse plus directement, avec une campagne de mesure du taux de H_2S sur les sites de compostage. Ces mesures se sont déroulées du 14 Juin au 31 octobre 2007 et ont été effectué par Air Breizh sur le modèle des campagnes de mesures en bordure des plages réalisées depuis 2006 :

Site de compostage	Moyenne sur ensemble de la période (ppm)	Minimum (ppm)	Maximum (ppm)
Launay-Lantic	0.0018	0.000014	0.0033
Hillion	0.026	0.00005	0.20

Tableau V : mesures de taux d' H_2S sur les sites de compostage

On voit que les taux sur le site de compostage d'Hillion sont voisins des taux les plus importants relevés en bordure des plages polluées. Ce site de compostage a finalement été fermé.

Comme dans le cas des plages, cette étude permet de quantifier les nuisances mais ne renseigne par sur le risque de toxicité aigüe.

5.5 Mesures du CEVA à Launay Lantic en 2009

Afin de préciser un peu mieux ce risque pour les opérateurs, le CEVA a effectué en septembre 2009 sur la plate forme de Lantic des mesures ponctuelles plus adaptées, dans le cadre professionnel de diverses manipulations des algues [61 66] :

Situation	[H_2S] à 5 cm en ppm	[H_2S] à hauteur d'homme en ppm
Déchargement de bennes contenant un mélange de sable et algues, ramassé 4 jours auparavant	2.5 à 5.5	0
Idem (2eme benne)	22 à 44	0
Retournement au chargeur andain en cours de maturation, traité régulièrement par retournements successifs au retourner - enjambeur.	0 à 2.5	0
Retournement au chargeur mélange grossier algues + broyat de souches, non retourné depuis sa constitution 6 semaines plus tôt.	2.1 à 36	0
Retournement au chargeur algues + sédiment noirci, âge = 6 semaines	10.2 à 38.5	0

Tableau VI : mesures du CEVA à Launay Lantic en 2009

Au niveau du centre de traitement, les mesures sont rassurantes. Il n'y a pas de risque de toxicité à hauteur d'homme et le risque semble beaucoup moins important que lors du ramassage sur les plages.

5.6 Mesures de l' INERIS à Saint Michel en Grêve en août 2009 [67]

Suite à la mort d'un cheval sur la plage de St Michel en Grêve le 28 juillet 2009 et à l'intoxication de son cavalier, l'INERIS est sollicité par le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer pour faire des mesures d' H_2S sur les lieux de l'accident.

L'INERIS effectue ses mesures dans la zone vaseuse de l'embouchure du Roscoat, à l'endroit ou le cheval s'est enlisé, et ou les détecteurs montrent des concentrations de H_2S jusqu'à 200 ppm au dessus de la vase (la hauteur des mesures n'est pas précisée).

Les algues déposées à cet endroit par la marée ne peuvent être ramassées dans ce secteur vaseux irrigué en permanence par un cours d'eau. La mer recouvre ces algues de sable à la marée montante et ce mélange forme un « réacteur anaérobie » formé de couches alternées qui renouvellent le sédiment. Cette situation avait déjà été identifiée par le CEVA comme intensifiant les mécanismes de transformation anaérobie et la formation d' H_2S.

L'INERIS fait un repérage préalable des zones les plus émissives, puis installe des cloches de 50 cm de diamètre sur 20 à 50 cm de hauteur pour isoler les mesures des conditions météorologiques. On fait les prélèvements dans des ampoules de verre de 0,25 litre préalablement mises sous vide, et les dosages sont effectués ensuite en laboratoire.

Les résultats sont très disparates, de quelques ppm à > 1000ppm. On obtient en tout cas plusieurs valeurs très élevées : 370, 400, 600, 800, 1000, et la plus élevée à 1030 ppm, il s'agit de concentrations mortelles en quelques minutes, et de valeurs « que l'INERIS, dans son expérience à travers divers prélèvements sur sites industriels, n'a que rarement rencontré, et plutôt en milieu confiné ».

Figure 5 : une configuration équivalente
à un « réacteur anaérobie » (Document CEVA)

5.7 Discussion

➔ Valeurs guides

Bien que notre sujet soit limité à la toxicité aigüe, il faut dire quelques mots dans ce chapitre de métrologie des valeurs guides indiquées par l'INERIS [33] :

- Les valeurs toxicologiques de références (VTR) sont les suivantes :
  Minimal risk level (MRL) en inhalation aigüe 0,07 ppm
  MRL en inhalation chronique 0,02 ppm

Les valeurs d'exposition professionnelle sont comme c'est souvent le cas, beaucoup plus élevées : [33] [53]

- Valeur limite d'exposition VLE 10 ppm
  Et pour la valeur moyenne d'exposition VME 5 ppm

- Les anglo saxons ont des valeurs-guide un peu supérieures : l'équivalent de notre VME est de 10 ppm pour l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA), et l'équivalent du VLE est de 50 ppm pour une exposition de 10 minutes.[68]

On est très loin des valeurs correspondant aux symptômes de toxicité aigüe. Ces valeurs concernent le risque de toxicité chronique (mal connu [69]), dans le cadre de la réglementation du milieu du travail. Il faut remarquer qu'il n'est pas rare que ces valeurs soient dépassées en situation de travail. Cette exposition chronique devrait être quantifiée et ses conséquences évaluées.

➔ Interprétation des résultats

Pour conclure ce chapitre de métrologie, il faut d'abord remarquer la très grande variabilité des résultats : à quelques mètres de distance, et d'un instant à l'autre. Nous sommes en milieu ouvert et en présence d'un gaz très diffusible, et tous les intermédiaires existent entre :

- Des concentrations à 500 ou 1000 ppm au voisinage immédiat des algues.
- Des concentrations qui peuvent atteindre 48 ppm en situation de travail, à 5 ou 10 mètres de tas d'algues de plus de 5 jours.
- En bord de plage, les concentrations sont négligeables par rapport aux précédentes, autour de 2 ppm en max horaire dans le pire des cas (voir tableau II au chapitre 5.1).

Même si les concentrations décroissent rapidement dans le temps après les manipulations ou dès qu'on s'éloigne des zones d'émission ; il est vraisemblable que, dans les conditions de travail les plus défavorables, on puisse atteindre des pics de plusieurs centaines de ppm. (dépôts pourrissants, travail sous le vent, tas très volumineux juste devant la cabine).

On note aussi qu'il est possible de mesurer de façon reproductible près des algues, des taux qui dépassent largement 500 ppm , et jusqu'à 1000 ppm .

Au total les valeurs mesurées sont compatibles avec la possibilité d'intoxications aigües par H_2S dans la filière professionnelle des algues vertes.

6. Cas d'intoxication aigüe liés aux algues vertes

(Les cas sont présentés par ordre chronologique)

6.1 Décès d'un jogger en 1989

On a peu d'éléments sur ce cas pourtant régulièrement cité dans les publications sur les algues vertes. Au cours de l'été 1989, un jogger de 27 ans, Jacques T. a été retrouvé mort enlisé dans les algues vertes, à l'embouchure du Roscoat sur la plage de St Michel en Grève. L'examen médico-légal n'a pas permis de conclure quant à la cause du décès. [5 p13] On avait soulevé dans la presse la possibilité d'un décès dû à une intoxication par les émanations provenant des algues en décomposition, mais il ne semble pas y avoir eu de recherches médico-légales dans ce sens.

Il est frappant de constater qu'il s'agit du même endroit où 20 ans plus tard, a eu lieu un deuxième accident grave. Cet endroit est bien identifié maintenant comme étant à haut risque d'intoxication aigüe, et les mesures réalisées en 2009 par l'INERIS y ont montré des taux d' H_2S de 1000 ppm.

6.2 Maurice B. à Saint Michel en Grève , le 5 mai 1999

M. B. est salarié d'une entreprise à qui la mairie de Plestin sous-traite le ramassage des algues sur la plage. Cet après midi là, il fait chaud. M. B. charge des algues dans une remorque avec son tractopelle. [70] Il perd subitement connaissance. Sa machine continue d'avancer sur la plage alors qu'il est inconscient. Il tombe de son tracteur, est secouru par deux infirmières qui faisaient du jogging sur la plage et qui appellent les secours. A l'arrivée des pompiers il présente un coma convulsif.

Les éléments qui suivent proviennent de son dossier médical et sont rapportés avec son accord :

A l'arriver du SMUR il présente un coma Glasgow 7, des convulsions, reçoit du Rivotril par voie intraveineuse. Il est transféré à l'hôpital de Lannion. Aux urgences, il a rapidement un scanner qui est normal. Il est toujours dans le coma et s'agite, il doit être sédaté par Hypnovel. Il est transféré en Réanimation au centre hospitalier de St Brieuc car il n'y a plus de place dans le service de réanimation de Lannion. Il convulse à nouveau dans la soirée : il reçoit à nouveau du Rivotril et une dose de charge de Gardénal qui sera poursuivi par la suite à la dose de 200 mg par jour.

Son état clinique s'améliore très progressivement, il est conscient au 3eme jour, sans signes de localisation mais avec un ralentissement idéomoteur expliqué en partie par un surdosage en Gardenal. Les signes neurologiques vont rapidement s'améliorer en baissant les doses, mais le patient mettra plusieurs mois à récupérer de son accident.

Le patient est traité au départ pour une méningo-encéphalite herpétique par Zovirax. Ce diagnostic ne sera pas confirmé, les résultats du prélèvement de liquide céphalo-rachidien (LCR) reviendront négatifs quelques jours plus tard. Le patient a eu 3 ponctions lombaires au total qui sont normales (à part une discrète hyperprotéinorachie).

En plus du scanner réalisé le jour de son hospitalisation, il bénéficiera d'un scanner avec injection le lendemain et d'une IRM le 9 juillet : tous ces examens sont normaux.

Trois EEG seront réalisés :

- le 6 juillet : rythme alpha postérieur diffusant sur les régions antérieures et ondes lentes delta sur les régions frontales associés à quelques signes irritatifs diffus,
- le lendemain un deuxième EEG montre une importante fluctuation de la vigilance, plusieurs séquences en faveur d'une souffrance cérébrale diffuse sans caractère focalisé ou irritatif,
- un troisième EEG avant la sortie est quasiment normal.

Au total le compte rendu d'hospitalisation ne donne pas de diagnostic mais précise que : « La question d'une intoxication par les émanations d'algues vertes reste posée, bien qu'il n'ait jamais été décrit de crises convulsives ni de troubles de conscience liées à l'inhalation de telles émanations ».

C'est cette hypothèse que privilégie le Dr Philippe, médecin urgentiste qui a reçu le patient à Lannion et qui a évoqué ce diagnostic dès le début (le patient était très cyanosé à son arrivée) et fait une déclaration à la DDASS qui a transmis au centre antipoison de Rennes. Ce dernier a précisé qu'il ne pouvait pas conclure. [71]

Discussion :

Il s'agit donc d'un coma convulsif qui a débuté par une perte de connaissance brutale chez un patient sans antécédent.

Il y a un faisceau d'arguments en faveur du diagnostic d'intoxication aigüe par H_2S :

- On n'a pas trouvé d'étiologie à ce tableau neurologique sévère et brutal : pas d'arguments en faveur d'un accident vasculaire cérébral, d'une méningo-encéphalite, d'un problème métabolique.
- Les symptômes cliniques sont évocateurs : cyanose, perte de connaissance brutale, convulsions.
- Les taux mesurés à proximité immédiate de tas d'algues échouées depuis plus de 5 jours font saturer les récepteurs limités à 100 ppm [61] mais aussi à 500 ppm [37] ce qui témoigne de taux encore plus élevés.

Les mesures faites en situation de travail par le CEVA en 2006 (voir 5.2.2) semblent moins convaincantes, mais ce point a déjà été discuté à la fin du chapitre de métrologie (5.7) et au total ce cas correspond très probablement à intoxication aiguë par le sulfure d'hydrogène.

Photo 10 : une situation à risque avec des algues anciennes

6.3 Accident de Baupte (Manche)

Le 15 février 2001, deux salariés d'une usine de traitement d'algues sont morts intoxiqués par de l' H_2S. Les données de cet accident sont rapportées dans la base de données ARIA (Analyse, Information et Recherche sur les Accidents) du ministère de l'environnement[72] :

> ***Les installations concernées*** :
>
> L'usine concernée emploie environ 350 personnes. Elle est spécialisée dans la production d'additifs alimentaires naturels tels que gélifiants, épaississants ou stabilisants, produits à partir d'algues par extraction (carraghénane) ou par bio-fermentation (xanthane).
>
> Dans le procédé d'extraction à partir des algues, les fractions insolubles, non utilisées pour le produit fini, sont récupérées par filtration sur terre filtrante (perlite) et pressage. Il est ainsi généré environ 15 000 m3 de gâteaux de filtration par an, ce qui représente environ 4 500 t/an d'extraits secs (≈ 30 %). Les gâteaux de filtrations qui résultent de cette opération sont acheminés par remorque sur une aire étanche pour subir une lixiviation*, puis un compostage.
>
> Après plusieurs manipulations de retournement (aération des tas de stockage) et un délai de 18 à 24 mois, le produit composté est utilisé en complément d'amendement de sols (avec la tourbe) ou pour confectionner des pistes équestres.
>
> Jusqu'en 1999, les gâteaux de filtration étaient entreposés sur une aire non étanche. Dans le but de diminuer l'impact environnemental de cet entreposage, l'aire est composée depuis 1999 d'une partie centrale bitumée de 3 000 m² et d'une partie périphérique en terre compactée de

* Le lixiviat est le liquide résiduel qui provient de la percolation de l'eau à travers un matériau. Ce terme désigne notamment tous les « jus » issus de décharges, de déchets, de compost, etc.

2 x 1 825 m². Ainsi, il est désormais possible de récupérer les jus d'égouttage.

L'ensemble de l'aire est isolé du sous-sol par une membrane géotextile, puis une géomembrane et est équipé d'un réseau de drainage et d'un réseau d'évent de dégazage. Ce dernier est constitué par une structure en nid d'abeille située sous la géomembrane inférieure.

Les eaux drainées sont récupérées dans deux puisards dont un est équipé d'une pompe «vide cave» qui oriente les lixiviats vers la station de traitement des effluents du site. Cette pompe est commandée par une poire de niveau.

L'accident, son déroulement, ses effets et ses conséquences

Le 15 février 2001, deux employés de l'établissement interviennent sur la pompe d'un puisard de récupération des jus d'égouttage de gâteaux de filtration : de part la conception du système d'évacuation, il arrive relativement fréquemment, selon le directeur du site, que le tuyau flexible reliant le refoulement de la pompe à la conduite d'évacuation se déboîte.

C'est une intervention pour un problème de ce type, déjà réalisée 5 à 8 fois depuis l'aménagement de l'aire de stockage en 1999, qu'effectuent les deux employés de l'entreprise :

- vers 15h15, la vidange du puisard est terminée, le premier opérateur y descend,
- vers15h35, un témoin aperçoit le second opérateur à l'extérieur,
- à 17h15, après constat du non-retour des employés, l'alerte est donnée,
- à 18h30, les deux employés sont retrouvés décédés au fond du puisard.

L'origine, les causes et les circonstances de l'accident

Les gâteaux de filtration sont composés de matières organiques soufrées qui, par fermentation anaérobie, dégagent de l'hydrogène sulfuré et du méthane. Ce dégagement inéluctable ne peut être évité.

Les conditions climatiques très pluvieuses des semaines précédant l'accident n'ont pas permis, d'après l'exploitant, de manipuler les tas. La fermentation anaérobie s'est ainsi trouvée favorisée. Ces conditions de forte humidité ont, de plus, très sensiblement augmenté la production d' H_2S.

Un organisme réquisitionné par le Procureur de la République, a procédé à des mesures atmosphériques par chromatographie en camion laboratoire, quelques jours après l'accident.

Les résultats de ces mesures dans le puisard sont les suivants :

- puisard totalement rempli : RAS,
- puisard vidangé jusqu'au niveau du drain d'amenée des jus d'égouttage 222 ppm d' H_2S. (NB : après l'arrêt de la pompe, la concentration en hydrogène sulfuré dans le puisard passe de 222 à 6 ppm en approximativement 20 minutes),

- puisard complètement vidangé : 550 ppm d' H_2S. (Au fond du puisard, la concentration en hydrogène sulfuré atteint 2270 ppm),
- teneur moyenne en méthane : 300 ppm (0,03 %),
- concentration en oxygène : environ 20 %,
- concentration en dioxyde de carbone : 0,1 à 0,2 %.

Les résultats des mesures dans un évent de dégazage sont les suivants :
- H_2S: 6 570 ppm,
- O2 : 1,1%,
- CO_2 : 28 %;
- CH4 : entre 40 et 80 %.

[…]
L'hydrogène sulfuré est donc à l'origine de la mort des deux opérateurs. Ce risque toxique n'avait pas été identifié par l'exploitant. Par conséquent, la conception de l'installation et la procédure d'intervention étaient inadaptées.
[…]
Au-delà de ces mesures ponctuelles, il convient de s'intéresser aux évolutions techniques à envisager à plus long terme pour minimiser les risques dus à la formation inévitable de ces gaz, en regard avec les causes probables identifiées.

A ce titre, il a été demandé à l'exploitant d'étudier et de soumettre à l'inspection les dispositions envisageables pour optimiser la gestion du stock de gâteaux de filtration (quantité produite, temps de stockage, fréquence d'aération des tas, […] et pour éviter les zones possibles d'accumulation des gaz.

En outre, il a été demandé que l'étude des dangers portant sur l'ensemble des activités de l'établissement soit réactualisée.

Discussion

On retrouve dans cet accident les circonstances hélas classiques des intoxications mortelles par H_2S : milieu confiné, suraccident en voulant porter secours, méconnaissance du danger.

C'est une observation très intéressante car ici il s'agit du jus d'égouttage des algues à l'exclusion d'autres déchets organiques.

Les taux mesurés sont très importants : 2270 ppm au fond du puisard et 6570 ppm dans un évent de dégazage.

Dans un cadre industriel, les produits de décomposition des algues sont donc à l'origine de concentrations de H_2S mortelles en milieu confiné.

6.4 Les deux chiens d'Aurore B.

Samedi 12 juillet 2008 : Aurore B. se promène sur la grève de la Grandville à Hillion, dans la baie de Saint Brieuc, avec ses deux chiens : Coyote, un croisé griffon de 13 kg, et Ohk, un Américan Stafforshire de 25 kg. Cet endroit est un de ceux les plus touchés par les marées vertes, et la plage est recouverte d'algues où on s'enfonce. Il y a également des zones vaseuses. Elle laisse ses chiens en liberté, les perd de vue, les cherche un moment mais a du mal à avancer dans les algues, et doit progresser en passant par les rochers. Elle les retrouve inanimés au bout de 20mn sur un tas d'algues en décomposition [73].

Photo 11 : dépôts d'algues pourrissant sur la plage de la Grandville à Hillion

Elle est assistante vétérinaire et tente de les réanimer sans succès. [74] Les animaux sont transportés à la clinique vétérinaire de Douvenant à Langueux, examinés par le Dr M.C. K., qui délivre un certificat précisant que « les deux chiens avaient les muqueuses buccales et oculaires bleues signe d'une mort par asphyxie qui au dire de leur propriétaire était survenue dans un temps très court, l'examen des cavités buccales ou nasales ne montrait pas la présence de vase ou d'algues ayant pu provoquer cette asphyxie. Ces deux chiens sont donc décédés du fait de l'inhalation de ce gaz très odorant ».

Des suites sont données : des autopsies sont demandées par les services de l'état, en accord avec la propriétaire des chiens et la vétérinaire [75]. Elles sont pratiquées par deux organismes différents, l'école vétérinaire de Nantes et le laboratoire départemental de Vendée [71]. Bien que l'état médiocre de conservation des cadavres n'ait pas permis de mener certaines investigations, les conclusions mentionnent que « …les autopsies n'ont pas mis en évidence de signe de maladie chez les animaux. (…) il est établi que pour le chien croisé Griffon, le décès est dû à un œdème aigu du poumon » [76].

Discussion :

Cliniquement le décès brutal, dans un contexte de forte exposition, de deux animaux en bonne santé, dont l'un au moins d'un œdème pulmonaire est évocateur d'une intoxication par H_2S.

Il n'y a pas beaucoup d'études sur la toxicité de H_2S par inhalation chez le chien. Le sujet a été étudié par Haggard en 1925 [33] pour des concentrations de 1000, 1 500 et 2000 ppm : à la concentration de 1 000 ppm, pour une durée d'exposition de 15 à 20 minutes, les animaux présentent des troubles respiratoires ainsi qu'une apnée, réversible en cas d'apport d'oxygène. Ces manifestations sont d'intensité plus marquée pour 1500 ppm. A la concentration de 2 000 ppm, la paralysie respiratoire et la mort surviennent rapidement après 1 ou 2 inspirations. [42] [77] Il ne semble pas que le chien présente des signes neurologiques à type de perte de connaissance à partir de 500 ppm comme c'est le cas chez l'homme ou les primates. [33] [42]

La plage de la Grandville est l'une des pires configurations : dépôts d'algues importants putréfiés et secteurs vaseux. Les taux d' H_2S mesurés en bordure de plage par Air Breizh sont d'ailleurs les plus élevés des 5 campagnes de mesures.

Des taux > 500 ppm d' H_2S sont régulièrement observés dans des sites semblables au voisinage immédiat des algues en putréfaction. Rappelons que les détecteurs portatifs saturent mais que les rares mesures utilisant d'autres techniques ont montré des résultats de 1000 ppm dans des sites équivalents (St Michel en Greve). Les chiens respiraient à proximité immédiate des algues. Ils couraient depuis un moment et en cas d'effort, l'hyperventilation augmente la dose de gaz toxiques inhalés.

6.5 Thierry M.

Le 22 Juillet 2009, Thierry M., 48 ans, termine son troisième aller-retour à l'usine de traitement des déchets de Launay-Lantic. Il a transporté là-bas les algues qui se déposent sur la plage de Binic. Il se sent très fatigué par ce travail, ressent de difficultés respiratoires, il s'en plaint le jour même au téléphone à sa famille. Alors qu'il est presque arrivé à Binic, il perd le contrôle de son camion qui termine sa course contre le mur d'une maison, et meurt au volant. On conclut dans un premier temps à une crise cardiaque.

Cette histoire a été très médiatisée et est au centre d'une polémique sur les causes du décès : les pouvoirs publics sont accusés de traîner les pieds et de masquer une vérité dérangeante. Les associations environnementales sont convaincues que les algues vertes sont responsables de ce décès, elles ont la caution d'experts scientifiques. Et la famille de la victime cherche la vérité sur la mort de son parent et demande justice. (Voir par exemple [37] [71] [78] [79] [80] [81] [82] [83] [84] [85]).

Les éléments importants de ce dossier ont été publiés :

- L'absence d'antécédent médical connu, en particulier cardiovasculaire. Le patient était modérément fumeur d'après la famille.
- Une expertise toxicologique du 21 septembre, effectuée sur les prélèvements sanguins initiaux, et qui conclut que : « L'analyse toxicologique du sang a permis de mettre en évidence une concentration sanguine importante en H_2S (1.4 mg/l). Le décès de la victime pourrait donc s'expliquer par une exposition massive à l'hydrogène sulfuré, sans pouvoir écarter totalement une formation post mortem d' H_2S dans le cas où les prélèvements biologiques n'auraient pas été conservés dans des conditions optimales (moins 20 °) »

- L'autopsie du 30 septembre 2009 : elle montre des lésions athéromateuses coronaires, un infarctus ancien qui n'était pas connu, ainsi que des lésions de nécrose correspondant à un infarctus récent qui est la cause du décès.

Discussion :

L'infarctus est une lésion irréversible due à une anoxie du myocarde. Il y a pratiquement toujours des lésions athéromateuses coronaires préexistantes, mais une exposition à un gaz anoxiant comme H_2S peut être un facteur déclenchant.

A partir de 250 ppm de H_2S on peut observer en effet des signes en rapport avec l'anoxie tissulaire en particulier cardiaque : douleurs thoraciques, dyspnée, hypotension, tachycardie, troubles du rythme ou de la conduction, troubles de la repolarisation et infarctus. (voir [33] p23, ainsi que les observations rapportées dans ce mémoire au chapitre sur la toxicité de H_2S).

On n'a pas de renseignement précis sur le type d'algues que transportait T. M. ni sur le type de travail qu'il a effectué : si les algues fraîches ne présentent pas de danger, la situation est très différente s'il s'agit d'algues anciennes.

Le rapport toxicologique donne un taux sanguin de sulfure d'hydrogène de 1.4 mg par litre qui correspond à une forte exposition, mais les conditions de conservation du prélèvement n'étaient pas idéales.

Malgré ces imprécisions, ce cas est tout de même évocateur et aucun élément objectif ne permet d'éliminer une intoxication par H_2S comme cause de ce décès.

6.6 Le cheval et son cavalier (voir photo 12 p 41)

Vincent P. est vétérinaire de formation, aujourd'hui chercheur en virologie. Ce qui lui est arrivé le 28 Juillet 2009 est très évocateur d'une intoxication par H_2S. Voici son histoire telle qu'il l'a racontée au journaliste de Ouest France [86] [87] :

« Je suis Parisien, j'étais descendu en Bretagne pour un week-end de vacances, en emmenant mon cheval pour profiter de la grève à marée basse. Après une balade et des évolutions sur la plage de Saint-Michel-en-Grève que je connaissais, je suis descendu de cheval. Je l'ai conduit à la bride pour longer le bord de la plage et franchir le ruisseau du Roscoat. En approchant de cet endroit précis, que je n'avais encore jamais fréquenté, les antérieurs du cheval se sont enfoncés, il a glissé, m'entraînant avec lui. Je me suis retrouvé enlisé jusqu'au buste dans un mélange de vase et d'algues vertes. Au moins un mètre cinquante, mais je ne sais pas si j'étais au fond. Du cheval ont ne voyait plus que l'encolure, la selle et la croupe.

J'ai interpellé un ramasseur d'algues pour lui demander une corde qu'il n'avait pas à portée de main. J'ai alors vu mon cheval faire un arrêt respiratoire. C'est mon dernier souvenir de cet enchaînement infernal car j'ai alors moi-même perdu conscience. Je n'ai repris connaissance qu'une dizaine de minutes plus tard, avec une remontée de pente très difficile. Ce n'est qu'aux urgences de l'hôpital où les pompiers m'avaient conduit que j'ai, difficilement, pu tenir à nouveau debout.

Entre le moment où nous nous sommes approchés du Roscoat et ma perte de conscience, il ne s'est pas écoulé beaucoup plus de trente secondes. Tout va extraordinairement vite. Avant l'accident je me sentais parfaitement bien, aucun signe avant-coureur, pas de picotement de la gorge, pas de sensation d'étouffement ou de suffocation, pas d'odeur perceptible non plus comme celle de l'oeuf pourri.

Mon cheval, Sir Glitter, 15 ans, un ancien cheval de course était en pleine forme physique et en très bonne santé. Il n'avait jamais eu d'antécédent respiratoire. À la demande de mon médecin, car nous étions en présence d'un syndrome d'intoxication dite collective, j'ai pratiqué, avec des vétérinaires de terrain, un examen de la dépouille de mon cheval.

Photo 12 : en bas à droite le cheval enlisé (Flèche)
En haut à gauche,
le propriétaire est transporté par les pompiers après sa perte de connaissance

Au vu des résultats, même si j'ai pris le temps de bien documenter scientifiquement mon cas, ma décision de porter plainte était prise. Elle a été déposée devant le pôle Santé et Environnement du Parquet de Paris, une juridiction spécialisée. Je l'ai fait pour que mon affaire fasse école. Car, dans le passé, à de nombreuses reprises, des scientifiques ont tiré la sonnette d'alarme sur les dangers de l'hydrogène sulfuré émanant des algues vertes en décomposition. Je témoigne aujourd'hui devant le public dans un but pédagogique, pour relater les circonstances précises et mettre en garde ».

L'autopsie du cheval a montré un œdème pulmonaire massif. M. P. a présenté un malaise avec perte de connaissance et convulsions. Il doit la vie au ramasseur d'algues

dont il parle, qui l'a sauvé en le ramassant dans le godet de son tractopelle pour le mettre en sécurité. Les pompiers l'ont transporté ensuite à l'hôpital de Lannion.

Discussion

Tous ces signes sont caractéristiques d'une intoxication grave par H_2S : pertes de connaissance brutale, convulsions chez un patient sans antécédent, et chez le cheval arrêt respiratoire et œdème pulmonaire. Il n'y a pas d'étude spécifique de la toxicité de H_2S chez les chevaux mais l'INRS considère que les taux toxiques sont voisins chez la plupart des animaux et chez l'homme. [33]

La métrologie par l'INRS a confirmé des taux autour de 1000 ppm d' H_2S à l'endroit où le cheval était enlisé jusqu'à la tête. [67]

7. Evaluation du risque d'intoxication aigüe en milieu professionnel.

A ce stade de notre travail, la réalité d'un risque d'intoxication aiguë chez les professionnels des algues vertes semble évidente :

➔ Les algues se dégradent le plus souvent selon un mode anaérobie et libèrent de l' H_2S, gaz hautement toxique. Ce danger est bien connu et documenté dans d'autres contextes professionnels, il est mortel à fortes concentrations (la toxicité professionnelle de H_2S en dehors des algues est la deuxième cause de décès toxique en milieu professionnel).

Dans le cas des algues vertes, l'exposition est particulière parce que le travail se fait le plus souvent en plein air. L' H_2S diffuse facilement dans l'air et il est exceptionnel que des taux puissent se maintenir à hauteur d'homme à des valeurs entraînant des signes d'intoxication aiguë, et c'est sans doute ce qui explique le faible nombre de cas d'intoxications en 40 ans.

➔ Les mesures sur les plages en particulier donnent logiquement des résultats très variables mais peuvent atteindre sur certains sites des valeurs élevées compatibles avec des intoxications aiguës.

➔ Les cas cliniques connus d'intoxication par H_2S imputables aux algues vertes sont peu nombreux mais forment un ensemble cohérent en faveur de l'existence de cas graves d'intoxications aiguës.

Le risque est directement lié au processus de fermentation anaérobie, donc à l'ancienneté des algues à leur mode de stockage. On peut préciser les risques d'intoxication aiguë selon les situations de travail, les sites et les tâches effectuées. La même structure sera reprise pour exposer au chapitre suivant, les mesures de prévention adaptées :

7.1 Sites à haut risque.

Certains sites sont d'emblée à haut risque avec des valeurs de 500 à 1000 ppm au voisinage immédiat des algues, et présentent un danger même sans manipulation :

*Les gros dépôts pourrissants encroûtés, avec des poches de gaz qui restent prisonnières sous une croûte dure en surface. Le gaz est libéré d'un coup lorsque la croûte est rompue, par exemple en marchant dessus, et à fortiori en manipulant ces algues.

*Les secteurs vaseux où les algues s'incorporent au sédiment à chaque marée. C'est sur ce type de site que les phénomènes de fermentation anaérobie sont les plus importants, et que les taux mesurés sont les plus élevés. C'est à ces endroits qu'il y a eu les accidents les plus graves : morts des chiens, mort d'un cheval, convulsions et pertes de connaissance chez les humains.

7.2 Ramassage à pied

Le nettoyage des zones inaccessibles aux engins, dans les rochers par exemple peut présenter des dangers variables selon l'importance des dépôts, d'autant que l'opérateur est à pied et directement sur les algues : faible risque pour les algues fraîches, et un risque important pour les dépôts anciens avec une croûte blanchâtre qui va libérer des poches de gaz lors des manipulations avec les outils, ou en marchant dessus.

7.3 Ramassage sur la plage avec un engin

Algues fraîches de la marée sur la plage : il n'y a en principe pas de danger car ces algues n'ont pas eu le temps de se décomposer dans des conditions anaérobies. Parfois cependant les algues s'accumulent dans l'eau en bordure de rivage en une couche épaisse et celles du fond, privées de lumière, meurent et commencent à se décomposer. Ces algues ne sont bien sûr pas à considérer comme fraîches quand elles s'échouent.[88]

Dès lors que les algues sont anciennes et à partir de 3 jours, ont lieu des phénomènes de fermentation anaérobie et de production de H_2S.

Le ramassage d'algues échouées depuis quelques jours, qui sont en tas de 40 cm de haut, en utilisant un engin mécanisé sans cabine pour les charger dans une benne, qui peut sembler banal, est une situation à risque :

on a vu qu'au voisinage de ces tas, les capteurs limités à 100 ppm saturent. Des taux de 500 ppm ont d'ailleurs été mesurés par le CEVA sur des dépôts d'algues de 5 jours [37.] Les taux vont augmenter ponctuellement lors des manipulations. Le cas de M. Maurice B. semble être une intoxication aigüe dans un contexte de ce type.

7.4 Transport

Le transport des algues non fraîches expose au même type de risque. Mais certains facteurs peuvent encore aggraver l'exposition :

- parfois les algues sont stockées plusieurs jours dans des bennes, après le ramassage, avant d'être transportées à nouveau, en particulier quand le transport est sous-traité à une entreprise intermédiaire.
- L'ouverture des bennes chargées d'algues est susceptible de libérer des grandes quantités d' H_2S lors du dépotage.
- le transport en container, en camion fermé ou en camion bâché se rapproche du cas des espaces confinés et aggrave le risque d'intoxication par H_2S

7.5 Epandage

En principe, on épand les algues fraîches dans les 24h après le ramassage et elles sont enfouies dans les deux jours (procédure en cours dans la région de Lannion en Côtes d'Armor).

Le danger apparaît quand on allonge le délai de la filière et que les algues sont stockées en tas en bout de champ avant épandage.

7.6 Les sites de traitement et de compostage

Il faut distinguer plusieurs procédés, qui peuvent être réalisés successivement :

La stabilisation qui vise à conserver les algues en vue du traitement ultérieur, afin de lisser les quantités traitées dans le temps par les plateformes.

Le séchage qui vise à diminuer la quantité d'eau présente dans les algues, permettant ainsi de diminuer le volume (donc le poids) d'algues transportées et manipulées, et à limiter les phénomènes de biodégradation qui nécessitent un milieu humide.

Le traitement par compostage, qui dégrade en présence d'air, les matières organiques de déchets fermentescibles, éliminant les agents pathogènes, diminuant la masse par évaporation et l'émission de CO_2, et transformant les matières organiques en humus. Ce produit peut alors être utilisé en amendement organique des sols.

Sur le site même on retrouve, pour ce qui est du stockage et des manipulations, les mêmes dangers que ceux identifiés pour le ramassage. Mais les algues sont livrées fraîches et rapidement stabilisées pour diminuer les risques. La transformation des algues est ensuite contrôlée selon des méthodes industrielles, dont les risques font l'objet d'une évaluation et d'une prévention spécifiques [89 90 91].

On a maintenant beaucoup plus de connaissances sur les risques liés aux algues et on ne pourrait plus envisager un scénario comme celui de l'accident de Baupte de 2001.

Photo 13 : le système de circulation de l'air qui sert au séchage des algues.
Usine de traitement et de compostage de Launay Lantic (Photo P. Ducreux)

7.7 Exposition chronique

Le risque (et les effets) de l'exposition chronique sort du champ de notre sujet. Il est mal connu [69] et pourrait faire l'objet d'un autre travail : comme on l'a vu auparavant, il est relativement fréquent d'observer en situation de travail un dépassement de la VME (5ppm) et de la VLE (10ppm) recommandées par l'INERIS.

8. Prévention

Les mesures de prévention des risques liés aux algues vertes ont fait l'objet de travaux récents [7] [8], notamment le guide des bonnes pratiques pour la sécurité des travailleurs, élaboré par un groupe de travail régional breton sous la direction du Dr Laurence Marescaux (Médecin Inspecteur Régional du Travail et de la Main d'Oeuvre), validé et complété récemment par une note des experts de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) [37].

Ces documents proposent des recommandations pour la prévention du risque d'intoxication aigüe comme du risque d'exposition chronique, sans détailler l'évaluation des risques faite au préalable. Nous reprendrons largement ces recommandations, en nous centrant sur la prévention des intoxications aigües.

8.1 Principes généraux

➔ Eviter les situations à risque majeur

Les situations à haut risque ne doivent pas rentrer dans le champ d'un travail ordinaire. Rappelons qu'il s'agit par exemple des dépôts pourrissants importants, croûteux en surface et anciens, des sites vaseux dans lesquels les algues s'incorporent à chaque marée.

Pour ces sites le nettoyage pourrait être géré comme une situation de crise et faire l'objet d'une procédure spécifique, comme d'autres formes de pollution accidentelle où il y a un risque toxique.

➔ Formation des salariés et des donneurs d'ordre.

Les intoxications aiguës n'arrivent pas par hasard ou par malchance : des concentrations élevées en H_2S ne s'observent que dans des conditions particulières que nous avons détaillées précédemment.

La formation des salariés est un élément essentiel de la prévention, pour prendre conscience des risques et intégrer les éléments de leurs évaluations sur le terrain. Tous les cas supposés d'intoxication aigüe auraient pu être évités avec une connaissance élémentaire des situations à risque, et une formation comme celle proposée par le CEVA à l'intention des opérateurs ou /et des donneurs d'ordres [30].

Il s'agit d'ailleurs d'une obligation légale qui incombe à l'employeur : tous les travailleurs doivent être préalablement informés sur les dangers liés à leurs activités, les risques qui leurs sont associés, les mesures de prévention et de protection à mettre en œuvre et la conduite à tenir en cas d'incident ou d'accident.

➔ Traiter les algues quand elles sont fraîches.

Les algues doivent être ramassées fraîches, c'est-à-dire dans les 24 heures, voire dans les 36 heures succédant l'échouage. Le ramassage d'algues fraîches permet d'éviter des contraintes lourdes de protection lors du ramassage.

Il devrait s'écouler moins de 48 heures entre le ramassage et le début du traitement des algues. Les stockages intermédiaires sont à éviter autant que possible. Il est primordial d'assurer la traçabilité tout au long de la filière ramassage-transport-traitement. La date et l'heure du ramassage doivent être précisées et enregistrées pour chaque benne, en cas de stockage intermédiaire.

➔ Eviter les travailleurs isolés

Dans toutes les situations potentiellement exposantes à des algues vertes en décomposition, toutes les mesures doivent être prises pour qu'aucun travailleur ne travaille isolément en un point où il ne pourrait être secouru à bref délai en cas d'accident. Ces mesures concernent les moyens d'alerte (dispositif technique, surveillance à distance notamment par un observateur placé hors de la zone dangereuse, ne pouvant intervenir qu'avec un équipement adapté) et les dispositions pour l'organisation des secours.

➔ Utilisation de détecteurs de gaz

L'utilisation de détecteurs portables d' H_2S, simples, de coût modique est un moyen simple et pratique d'alerte et de quantification de l'exposition à H_2S. Tous les salariés pourraient en être équipés et formés à leur utilisation.

On peut conseiller des détecteurs monogaz, donnant une indication chiffrée entre 0 et 100 ppm, en privilégiant les modèles à mémoire de façon à permettre d'évaluer les expositions réelles des travailleurs sur la durée des postes de travail.

Il faut que le temps de réaction de l'appareil soit court de façon à pouvoir détecter de brusques variation du taux de H_2S, comme les pics lorsque le tas d'algues est remué (les temps de réponse des capteurs sont très variables d'un appareil à l'autre, de 20 secondes à plus d'une minute).

Il faut porter le capteur au niveau des voies respiratoires (col de chemise, poche de poitrine) pour juger au mieux du risque pour l'opérateur.

Ces appareils doivent être régulièrement vérifiés.

8.2 Prévention selon les situations de travail

➔ Ramassage sur la plage avec un engin [10]

Le ramassage doit s'effectuer aux moyens d'engins à cabine fermée, équipée d'un système de pressurisation filtration et d'une climatisation car il faut travailler fenêtres fermées même par temps chaud.

En ce qui concerne les engins de ramassage, l'alimentation de la cabine en air filtré, la climatisation et la pressurisation devront être définies de façon à éviter de consommer les cartouches filtrantes trop rapidement.

Les conducteurs doivent disposer d'un détecteur individuel de H_2S. L'air de la cabine étant traité, les conducteurs ne portent pas d'appareil de protection respiratoire en permanence.

Lorsque le détecteur d'H_2S dépasse le niveau d'alarme de 10 ppm (soit 14 mg/m^3), l'opérateur s'équipe dans la cabine, d'un appareil de protection respiratoire de type masque complet à cartouche filtrante, disponible dans la cabine. Il doit ensuite s'éloigner de la zone polluée avec son véhicule. L'opérateur ne peut reprendre son activité qu'après une aération de la cabine dans une zone jugée exempte de dépôt d'algues en putréfaction, et que si le détecteur indique que le niveau est descendu en dessous du niveau d'alarme. Toutefois, l'air de la cabine étant normalement filtré, il est possible qu'une alerte du détecteur signifie une saturation des filtres ce qui demande donc leur remplacement dans les conditions prévues par le fournisseur.

➔ Ramassage à pied sur les plages.

Il faut privilégier le ramassage mécanique, en mettant en œuvre tous les moyens en amont pour permettre l'accès aux engins, et pour éviter les dépôts dans des zones inaccessibles. Mais dans les vasières ou les zones d'enrochement, inaccessibles aux équipements mécaniques, le ramassage des algues n'est possible que manuellement.

Le port d'un détecteur de gaz tout au long des opérations de ramassage à pied est obligatoire. Il est mis en marche à une distance d'au moins 30 mètres de la zone dangereuse.

Dans le cas du ramassage d'algues vertes fraîches, l'opérateur peut ne pas porter d'appareil de protection respiratoire en permanence. Si le détecteur d'H_2S dépasse le niveau d'alarme de 10 ppm, l'opérateur s'équipe d'un appareil de protection respiratoire de type masque complet à cartouche filtrante, disponible à la ceinture, et s'éloigne de la zone polluée. L'opérateur ne peut reprendre son activité que s'il est équipé dans les conditions prévues pour le ramassage d'algues en décomposition, décrites ci-après.

Dans le cas du ramassage d'algues présentant une croûte blanchâtre, les travailleurs à pied sont susceptibles d'être fortement exposés au H_2S, notamment au moment de la rupture des croûtes avec leurs outils. Ces expositions doivent être prévenues par le port obligatoire d'un appareil respiratoire isolant autonome et ces activités ne peuvent être effectuées que par des entreprises spécialisées.

➔ Stockage

Le stockage est à éviter.

Si toutefois le stockage est inévitable, il doit être réalisé dans une benne ouverte et non fermée afin d'empêcher l'accumulation de gaz qui entraînerait une émission brutale d'H_2S au moment de l'ouverture.

La traçabilité du stockage est impérative. La date et l'heure du ramassage doivent être enregistrées pour chacune des bennes, et l'information disponible jusqu'à l'arrivée et la prise en charge des bennes sur les plateformes de traitement (un dispositif électronique, de type puce ou code-barres, pourrait être envisagé sur les bennes).

➔ Transport – dépotage [9]

Pour les opérations de chargement et de déchargement, les mesures de sécurité sont consignées par écrit dans un « protocole de sécurité ». (par exemple [92]).

Par ailleurs, les opérateurs chargés du chargement et du déchargement des algues doivent maîtriser les principes de la signalisation gestuelle applicables aux manœuvres avec les engins.

Lors du dépotage, le personnel opérant à moins de 30 mètres de la benne et du tas d'algues déchargé doit porter un détecteur d'H_2S à réponse rapide. Un masque complet à cartouche filtrante est également mis à leur disposition.

Les algues une fois déchargées doivent être prises en charge aussi rapidement que possible et intimement mélangées à un structurant afin de réduire le potentiel de formation d'H_2S.

Photo 14 : dépotage des algues à l'usine de traitement
de Launay-Lantic (Photo P. Ducreux)

➔ Epandage

La procédure en cours de formalisation dans la région de Lannion consiste à épandre les algues sur les champs dans un délai de 24 heures après le ramassage, et à les enfouir dans un délai de 48 heures. Ces délais devraient permettre de limiter les impacts olfactifs provenant de la décomposition des algues. Il faut éviter les stockages d'algues « en bout de champ ».

➔ **Sites de traitement**

Il est de la responsabilité de l'exploitant d'un centre de traitement de se conformer à la réglementation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, de procéder à une évaluation des risques, à leur prévention, et à la formation des salariés. La prévention de ce risque est plus spécifique des installations industrielles et déborde du cadre de notre sujet. [89] [90] [91] [93]

Sur le site de traitement pilote de Launay Lantic, les algues récoltées il y a plus de 48 h ne sont pas acceptées. Les salariés sont équipés de détecteurs portables d' H_2S.
Ils ne doivent pas rester exposés plus de 15 mn à des taux supérieurs à 5 ppm.
Ils arrêtent leur activité et évacuent immédiatement la zone si les taux dépassent 10 ppm.

Photo 15 : tas d'algues fraîches (premier plan) et stabilisées (arrière plan)
au SMITOM de Launay Lantic (Photo P. Ducreux)

9. Conclusion

Il n'y a que quelques années que l'on a pris conscience d'un risque possible d'intoxication aigüe par H_2S dans le milieu professionnel des « algues vertes ». Ce mémoire de l'INMA est une occasion de participer à l'évaluation de ce « nouveau » risque professionnel, dans un domaine en pleine actualité.

Il s'agit d'un travail de synthèse et de compilation, organisé autour de questions simples :

L'étude des algues proprement dites et de leur dégradation après échouage est une étape indispensable de ce travail, elle permet en particulier de repérer les situations à risques de fort dégagement de H_2S.

L'étude de la toxicité aigüe connue de H_2S montre la rapidité de survenue de symptômes graves en cas de concentrations importantes : perte de connaissance brutale, convulsions, arrêt cardiorespiratoire, ischémie des organes nobles et en particulier atteinte cardiaque. La gravité des intoxications aigüe a été soulignée par quelques exemples dramatiques : il faut rappeler qu'il s'agit de la deuxième cause de décès toxique en milieu professionnel.

Afin de valider la possibilité d'intoxication aigüe due aux algues vertes, les publications sur les mesures des taux de H_2S émis par les algues ont été passées en revue. Les résultats sont très variables mais dans les configurations à risque on obtient de façon reproductible des taux élevés susceptibles de provoquer des intoxications aigües graves.

Les cas cliniques connus d'intoxication par H_2S imputables aux algues vertes ont été exposés en détail : les symptômes sont compatibles avec la métrologie et tout cela forme un ensemble cohérent en faveur de la réalité de cas graves d'intoxications aigües. Ils sont peu nombreux en regard des 40 ans d'exposition.

Le fait qu' H_2S soit très diffusible est certainement une des explications de cette faible incidence. Le travail a lieu le plus souvent à l'extérieur, sur les plages, au vent, et il est exceptionnel que dans ce contexte, des taux puissent se maintenir à hauteur d'homme à des valeurs entraînant des intoxications aigües.

On peut facilement identifier les scénarios où le risque professionnel est maximum. Les circonstances où l'on risque de rencontrer des taux d' H_2S élevés sont bien déterminées, elles dépendent des types de dépôts d'algues en cause et du type de travail effectué.

Ces éléments permettent de dégager des principes efficaces de prévention: la formation des salariés est un élément essentiel de cette prévention. Elle leur permet d'identifier les tâches et les dépôts à hauts risques. Ces tâches doivent être évitées. Le nettoyage des dépôts très dangereux devrait se faire selon une procédure de gestion de situation à hauts risques, extérieure aux professionnels habituels. Il pourrait s'intégrer dans une procédure d'urgence dépendant de la sécurité civile, comme il en existe pour l'évacuation et le nettoyage des matières dangereuses dans le cadre du dispositif ORSEC.

L'utilisation de détecteurs portables d' H_2S, simples, de coût modique est un moyen pratique d'alerte en situation de travail habituelle et permet d'éviter les expositions dangereuses.

Il faut privilégier autant que possible le ramassage mécanique dans des engins à cabine fermée et climatisée équipée de systèmes de pressurisation et filtration. (Renouvellement d'air neuf épuré équivalent à au moins 30 volumes par heure, et filtration des particules au moins H11 selon NF EN 1822, suivi d'une épuration ABEK des gaz vapeur par adsorption sur charbon actif).

Des appareils respiratoires isolants autonomes doivent être utilisés si un ramassage manuel est indispensable sur des dépôts d'algues à risques inaccessibles à des engins mécanisés.

Les limites de ce travail sont en particulier la toxicité chronique de H_2S, beaucoup moins documentée que la toxicité aigüe, et dont on n'a pas encore évalué l'importance ni les conséquences sur la santé des personnes exposées. C'est l'un des axes de travail actuel de la commission régionale « Algues Vertes », qui devrait contribuer à compléter l'évaluation des risques liés aux algues vertes en milieu professionnel.

10. Bibliographie

Numéro	Références
1	Portail du gouvernement.- 20/08/09 Algues vertes : François Fillon annonce un plan d'action pour lutter contre leur prolifération http://www.gouvernement.fr/premier-ministre/algues-vertes-francois-fillon-annonce-un-plan-d-action-pour-lutter-contre-leur-prol
2	Lesne Claude.-7 septembre 2009, Algues vertes et hydrogène sulfuré, une urgence sanitaire reconnue et à assumer. CNRS, Département de Santé publique , Université de Rennes I
3	Benarrosh Caroline, Viart Guillaume.-10/12/ 09 Envoyé spécial, émission de France 2 http://envoye-special.france2.fr/index-fr.php?page=reportage&id_rubrique=1286
4	FR3.- février 2010 Reportage sur les algues vertes http://www.dailymotion.com/video/xchge3_algues-vertes-meutrieres-fr3-fevrie_news#from=embed
5	BRENAUT Chrystel, FIORI Marie, KARE Massiré, VIAL Valérie (ENSP Rennes).- Avril 2004 Evaluation et gestion des risques liés à la décomposition des algues vertes Application dans les Côtes d'Armor.
6	Y Guillois-Becel, R.Demillac.- Octobre 2009. Ramassage, stockage et traitement des algues vertes dans les Côtes d'Armor en 2008 Effectifs de travailleurs potentiellement exposés aux gaz de décomposition
7	Groupe de travail réunissant les services de prévention de Bretagne.- 9 avril 2010 Guide de bonnes pratiques pour la sécurité des travailleurs en charge du ramassage, transport, stockage et traitement des algues vertes.

8	MSA d'Armorique, novembre 2009 Prévention des risques lies au ramassage, au transport et à l'épandage mecanisé des algues vertes
9	Inspection du travail des Côtes d'Armor.- Février 2010 Activité de transport des Algues Vertes Fiche de recommandations.
10	Inspection du travail des Côtes d'Armor.- Février 2010 Activité de ramassage des algues vertes Fiche de recommandations.
11	SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux de la Baie de Saint-Brieuc) Liste des recommandations de la mission interministérielle sur l'élaboration d'un plan de lutte contre les algues vertes 5 février 2010. http://www.pays-de-saintbrieuc.org/c/214/p/47db66ab2bc1fcc6f7433457b3178f1e/Publications-SAGE-plan-de-lutte-contre-les-algues-vertes.html
12	Novince Emilie, Ballu Sylvain.-17 Juin 2010 Les Algues vertes en 2009 CEVA
13	Agrocampus et CEVA.- Mai 2006 Pratiques agricoles, fuites de nitrates et qualités de l'eau dans les bassin versants: Synthèse des références applicables au contexte breton Rapport dans le cadre du programme Prolittoral
14	WIKIPEDIA L'Agriculture bretonne http://fr.wikipedia.org/wiki/Agriculture_bretonne
15	Le Télégramme.- 21 juin 2009 Bretagne. Le malaise agricole http://www.letelegramme.com/ig/dossiers/malaise-agricole/bretagne-le-malaise-agricole-reagissez-21-06-2010-962605.php

16	Lesne Claude.- 23 septembre 2009. Les effets sur la santé du sulfure de dihydrogène Conférence à Binic.
17	S-EAU-S.-Samedi 5 mai 2007 Nitrates au robinet: l'Etat condamné à verser 15609 € http://seaus.free.fr/spip.php?article 135
18	Le Post.- Mise à jour du 5 août 2010 Les nitrates dans l'eau en France et les élevages intensifs www.le post.fr
19	Assemblée Nationale.- 17 Novembre 2009 Proposition de résolution tendant à la création d'une commission d'enquête relative aux algues vertes en France
20	Le Télégramme.- 3 novembre 2009 L'Etat reconnaît sa responsabilité, le procès continue http://www.letelegramme.com/ig/dossiers/alguesv/algues-vertes-l-etat-reconnait-sa-responsabilite-le-proces-continue-03-11-2009-638372.php
21	Le Point.- 25 Octobre 2007 Marées vertes : Le Bourbier
22	Wikipédia Marée verte http://fr.wikipedia.org/wiki/Mar%C3%A9e_verte
23	Lerat Yannick.- 2010 Gestion des risques associés aux echouages d'algues Formation CEVA, Pleubian, Juillet 2010.
24	Ménesguen (A.) , Piriou (J.Y.), Dion (P.) et Auby(I.).- 1997 Les marées vertes, un exemple d'eutrophisation à macroalgues

25	IFREMER.- Les marées vertes à Ulves, une forme d'eutrophisation côtière A consulter sur le site de l'IFREMER WWW.ifremer.fr
26	Menesguen Alain.- Juin 2003 Les marées vertes en Bretagne
27	SAGE de la Baie de St Brieuc.- 9 octobre 09 Stratégie en baie de Saint Brieuc http://www.pays-de-saintbrieuc.org/c/214/p/0126f5ec6a96b1d5836229f4dce46952/Publications-SAGE-documents-valides.html
28	Manaud François, Maurer Daniele, Trut Gilles, Auby Isabelle.- 1994. Etude de la prolifération des algues vertes dans le bassin d'Arcachon
29	Algues vertes: Le cas de l'Italie Greenfutur, portail pratique du developpement durable
30	CEVA.- Formation de gestion du risque associé aux échouages d'algues Presqu'Île de Pen Lan 22610 Pleubian 02 96 22 93 50 Mail : algue@ceva.fr Site : www.ceva.fr
31	Briand (X.).- 1989 Prolifération de l'algue verte Ulva en Baie de Lannion (France): Etude d'une nuisance et de son traitement par fermentation anaérobie Thèse.
32	INRS.- 2007 Methanethiol Fiche toxicologique N°32

33	INERIS.- 26 mai 2009. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques Sulfure d'hydrogène. http://www.ineris.fr/print.php?module=doc&action=getFile&id=3859.
34	Gabbay (D.S.), De Roos (F.), Perrone (J.).- 2001 Twenty-foot fall averts fatality from massive hydrogen sulfide exposure. J.Emerg. Med. 2001 Feb, 20(2) , pp 141-4
35	Wang (DX).-1989 A rewiew of 152 cases of acute poisoning of hydrogen sulfide Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi 1989;23:330-2
36	Burnett WW, King EG, Grace M, Hall WF.-1977 Hydrogene sulfide poisoning: rewiew of 5 year's experience Can Med Assoc J.1977 Dec 3;117(11):1277-80
37	ANSES.- 15 juillet 2010 Avis relatif aux recommandations de prévention de risques liés aux algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et de travailleurs
38	Vathenen A.S., Emberton P., Wales J.M.-1988 Hydrogen sulfide poisoning in factory worker Lancet 1988 Feb 6; (8580) : 305
39	Nikkanen HE, Burns MM.- 2004 Severe hydrogen sulfide exposure in a working adolescent. Pediatrics, 2004 Apr; 113 (4): 927-9
40	Gregorakos(L.), Dimopoulos (G.), Liberi (S.), Antipas (G.).- 1995 Hydrogen sulfide poisoning : management and complications Angiology 1995 Dec;46(12):1123-31
41	INRS.- 2009 Fiche toxicologique N°32 : Sulfure d'hydrogène, 2009 http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT+32/$File/ft32.pdf

42	INERIS.- 2000 Seuils de toxicité aigüe Hydrogène Sulfuré (H_2S) Rapport final Janvier 2000 http://www.destinationsante.com/IMG/pdf/seuil_hydrogene_sulf_seuils.pdf
43	Tissot(S.).- 2004 Rapport INERIS Détermination des seuils d'effets létaux 5% dans le cadre des réflexions en cours sur les PPRT
44	INERIS.- 18 Janvier 2010 Scénarios accidentels et modélisations des distances d'effets associés pour des installations de méthanisation de taille agricole et industrielle Rapport d'Etude DRA 09-101660-12814A
45	INERIS.- Août 2008 Elaboration des fiches "seuils de toxicité aigüe" Rapport d'étude N° DRC-08-94398-10520A
46	INERIS.- Emissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère. Seuils de toxicité aigüe. Hydrogène sulfuré
47	NOWOTNY BAUMANN Marie.- 2008 Intoxications par H_2S Thèse de doctorat en médecin 2008 Université de Paris V
48	ARIA.- Analyse, Recherche et Information sur les Accidents http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/
49	Querelloua (E.), Jaffrelota (M.), Savaryb (D.), Savryc(C.) and Perfusb(J.B.).- 2005 Intoxication accidentelle mortelle par hydrogène sulfuré Fatal outcome of an hydrogen sulfide poisoning Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation Volume 24, Issue 10, October 2005, Pages 1302-1304 http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VKG-4GC1RBB-3&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1150731803&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=c0d60648d78813baf78b93443cae3e7d

50	NANTEL Albert J.-1997, Cas clinique. Un poison violent, l'hydrogène sulfuré Bulletin d'information toxicologique, Vol. 13, no 3; juillet 1997 http://www.inspq.qc.ca/ctq/bulletin/articles/juillet97clin.asp?E=p
51	Milby (T.H.).- 1962 Hydrogen sulfide intoxication Review of the literature and report of an unusual accident resulting in two cases of nonfatal poisoning J Occup Med. 1962 Aug;4:431-7
52	ARIA.- 08/11/2005 Fiche ARIA N° 31000 Traitement et élimination des déchets dangereux Rhadereistedt.(Allemagne)
53	INRS.- Risques d'intoxication présentés par l'hydrogène sulfuré. Recommandation R 420 http://www.risquesprofessionnels.ameli.fr/media/R420.pdf
54	Sison (AS), Bertoni (JM), Aita)JF).- 1990 Hydrogen sulfide : delayed death in 2 men with 1 symptomatic survivor. Vet Hum Toxicol. 1990 Aug;32(4):365
55	ROBERT Mireille (DDASS 22, Service santé environnement).- mai 2007. Synthèse des informations acquises à l'occasion d'études menées de 2004 à 2006 portant sur l'exposition par inhalation aux gaz de décomposition des algues vertes.
56	Air Breizh , 2005 Campagne de mesure d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène à Saint-Michel-en-Grêve (Côtes d'Armor) du 21 Juillet au 2 Septembre 2005
57	Air Breizh , 2006 Campagne de mesure d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène à Saint-Michel-en-Grêve (Côtes d'Armor) du20 Juillet au 13 septembre 2006
58	Air Breizh.- 20 Avril 2009. Campagne de mesures sur la plage de la Grandville à Hillion du 3 juillet au 10 septembre 2008.

59	Air Breizh, 2009. Résultats de la campagne de mesures menées au bord de la plage de Saint Michel en Grève du 3 au 14 septembre 2009.
60	Air Breizh, 2009 Résultats de la campagne de mesure menée à Douarnenez, au bord de la plage du Ris, du 2 juillet au 25 aout 2009
61	Groupe de réflexion "Algues vertes et qualité de l'air ".- 15 Octobre 2009 Emissions gazeuses des Algues vertes en décomposition
62	CEVA.- Juillet 2007 Emissions gazeuses associées à la décomposition des algues vertes sur le littoral costarmoricain. Campagne de mesures ponctuelles in situ des teneurs en sulfure d'Hydrogène Saint Michel en Grève, 24 Août au 14 Septembre 2006
63	Hurwitz (L.J), Taylor (G.I.).- 1954 Poisoning by sewer gas with unusual sequelae Lancet 1954 May 29; ,266(6822):1110-12
64	CEVA, Groupe de réflexion "Algues vertes et qualité de l'air".- 15 octobre 2009 Les marées vertes en Bretagne, évolution et type de dépôts
65	CEVA et ADEME.- Novembre 2008 Acquisition de donnees relatives aux émissions gazeuses issues du compostage des dechets des collectivités littorales
66	Le Télégramme.- 9 septembre 2009 Des mesures «plutôt rassurantes» http://www.letelegramme.com/ig/dossiers/alguesv/algues-vertes-des-mesures-plutot-rassurantes-videos-09-09-2009-542235.php
67	INERIS.- 19 Août 2009 Résultats de mesures ponctuelles des emissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issus de le fermentation d'algues vertes (ulves) Mesures réalisées le 13 Août 2009 à St Michel en Greve (22)

68	OSHA (Occupational Safety & Health Administration).- Chemical Sampling Information Hydrogen Sulfide http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_246800.html
69	NIOSH Occupational Health Guideline for Hydrogen Sulfide http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0337.pdf
70	Le parisien.-21 août 2009 Je suis tombé dans le coma il y a 10 ans sur cette plage.
71	S-EAU-S, Site Internet.- Mise à jour du 23 Juin 2010 Les algues vertes peuvent tuer http://seaus.free.fr/spip.php?article388
72	ARIA.- 15 février 2001 Fiche ARIA N° 19967 Asphyxie mortelle par H_2S Baupte [Manche]. France http://barpipdf.geniecube.info/19967.pdf
73	Lesne Claude.- 28 Septembre 2008 Les Algues Vertes, un danger pour l'homme Ouest France
74	Le Télégramme.- Jeudi 17 Juillet 2008 Algues vertes. Deux chiens intoxiqués mortellement.
75	Le Télégramme.- 13 août 2008 Mort des chiens d'Hillion. Réponse de la préfecture.
76	Le Télégramme.- 30 Juillet 2008 Décès subit de chiens : cause toujours indéterminée.

77	Haggard H.W.- 1925 The toxicology of hydrogen sulphide. J IndHyg , 7 , 113-121
78	Le Télégramme.- 6 Mars 2010 Les algues vertes enfin reconnues mortelles.
79	Le Télégramme.- 6 mars 2010 Algues vertes. La cause "quasi-certaine" du décès d'un chauffeur.
80	Le Télégramme.- 7 septembre 2009 Ouverture d'une enquête pour décès suspect.
81	Claude Lesné, Francoise Riou, André Picot.- 5 Mars 2010 Décès du transporteur d'Algues vertes : ce que nous montrent les résultats de l'autopsie de M. M.
82	Le Télégramme.- 29 avril 2010 Un juge d'instruction nommé pour enquêter sur le décès du conducteur
83	Le Télégramme.- 6 novembre 2009 Algues vertes Décès suspect: le procureur clôt l'affaire. http://www.letelegramme.com/ig/dossiers/alguesv/algues-vertes-deces-suspect-le-procureur-clot-l-affaire-video-06-11-2009-641630.php
84	Le Télégramme.- 8 septembre 2009 Algues vertes , une enquête ouverte
85	Ouest-France.- Samedi 5 septembre 2009 Algues vertes : un décès suspect dans les Côtes-d'Armor

86	Ouest-France, samedi 12 septembre 2009 Algues vertes : "J'ai vu mon cheval faire un arrêt cardiaque"
87	L' Express.- 4 Août 2009 Le mystère de l'algue tueuse
88	Le Télégramme.- 8 septembre 2009 Claude Lesné À 500 ppm, il y a danger de mort» http://www.letelegramme.com/ig/dossiers/alguesv/claude-lesne-a-500-ppm-il-y-a-danger-de-mort-08-09-2009-540621.php
89	Direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement Bretagne.- 20 avril 2010 Modifications des installations visant le traitement d'algues vertes du Smictom des Châtelets à Ploufragan Rapport de l'inspection des installations classées
90	Direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement Bretagne.- 9 avril 2010 Rapport de l'inspection des installations classées Modifications des installations visant le traitement d'algues vertes du SMITOM de Launay Lantic
91	SMITOM de Launay Lantic.- 8 Avril 2010 Lettre du Smitom au préfet de région Proposition d'arrêté préfectoral de modification du site de traitement des algues vertes de Launay Lantic
92	Usine UCOM de Launay Lantic.- 2009 Protocole de sécurité pour le déchargement des algues vertes
93	Inspection du travail des Côtes d'Armor.- Février 2010 Activité dans les plateformes de stockage/compostage en présence d'algues vertes Fiche de recommandations.

Résumé

Ce mémoire propose une mise au point sur un « nouveau » risque professionnel : En effet, il n'y a que quelques années que l'on a pris conscience du risque possible d'intoxication aigüe par le sulfure d'hydrogène (H_2S) dans le milieu professionnel des « algues vertes ».

Il s'agit d'un travail d'analyse sur la base de données bibliographiques, organisé autour de questions simples : Comment se forment les marées vertes ? Comment se forme H_2S à partir des algues ? Quelle est la toxicité connue de H_2S ? Quels sont les résultats des mesures de H_2S effectuées sur site ? Quels sont les cas connus d'intoxication aigüe ?

Les réponses forment un ensemble cohérent en faveur de la réalité d'intoxications aigües dues aux algues vertes, et d'un risque professionnel dans la filière correspondante.

Le risque a été évalué en fonction des sites et des situations de travail, et des éléments de prévention ont été proposés.

Mots clés : Accidents du travail / Conditions de travail / Environnement – Ecologie / Gaz / Intoxication par les végétaux / Risques professionnels.

Summary

This thesis proposes a focus on a "new" professional risk. Indeed, there are only a few years that we are aware of possible intoxication by hydrogen sulfide (H2S) in different professional workplaces manipulating green algae.

This work is an analysis of bibliographic database organized around simple questions: How are formed the green tides? How is formed H2S in algae? What is known of the toxicity of H2S? What are the results of H2S measures carried out on site? What are the known cases of acute intoxications ?

The answers form a coherent whole in favour of the reality of acute intoxications due to the green algae, and professional risks in that sector.

The risk was evaluated according to the sites and work situations, and elements of prevention have been proposed.

Key words : Work accidents / Work conditions / Environnement - Ecology / Gas / Intoxication by plants / Professional risk.