

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Expositions aux émanations d'algues sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane

Avis révisé de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mars 2017

Édition scientifique



anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Expositions aux émanations d'algues sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane

Avis révisé de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mars 2017

Édition scientifique

La direction générale

Maisons-Alfort, le 10 mars 2017

AVIS révisé¹ **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,** **de l'environnement et du travail**

relatif à « la problématique des émanations issues d'algues Sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane »

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

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

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

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

Ses avis sont publiés sur son site internet.

L'Anses a été saisie le 15 octobre 2015 par la Direction générale de la santé, la Direction générale de la prévention des risques, la Direction générale du travail, la Direction de l'eau et de la biodiversité et la Direction générale de l'énergie et du climat pour la réalisation d'une expertise relative aux émanations issues d'algues sargasses en décomposition dans les départements français d'Amérique.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

Les départements français d'Amérique -les îles des Antilles, et dans une moindre mesure la Guyane - font face depuis le mois d'août 2014 à des vagues successives d'échouages d'algues sargasses sur leur littoral. Malgré les moyens de nettoyage qui ont été mis en place progressivement, dans bien des endroits dont ceux des mangroves, ces algues se décomposent sur place. Leur décomposition conduit à la production de sulfure d'hydrogène (H₂S) qui est parfois détecté et selon les épisodes à des concentrations potentiellement élevées.

Un suivi des plaintes et des affections sanitaires ainsi que la mesure des expositions des populations touchées ont été mis en place en 2014. Des actions de prévention et d'information ont été établies sur la base des informations recueillies afin de limiter l'exposition des populations. Grâce aux déclarations des médecins du réseau sentinelle, la cellule de veille de l'agence régionale de santé (ARS) a observé une augmentation notable du nombre de consultations liée aux effets ressentis par la population exposée de façon chronique à l'H₂S. Par ailleurs, elle a également enregistré des signalements de médecins ainsi que des plaintes de riverains, de particuliers ou d'établissements recevant du public situés sous le vent des échouages.

¹ Annule et remplace l'avis du 17 février 2016 - Voir annexe 3.

Concernant les niveaux d'H₂S dans l'air ambiant, d'après les données transmises par la Direction générale de la santé, une partie de la population des départements français d'Amérique a été exposée de manière quasiment constante en 2015 à des concentrations d'H₂S allant de 0,1 à 1 ppm (0,14 à 1,4 mg.m⁻³), et de manière plus irrégulière à des concentrations allant de 0 à 5 ppm (0 à 7 mg.m⁻³), voire plus. Des pics à 10 et 15 ppm (14 et 21 mg.m⁻³) ont pu être relevés.

Les ARS de Guadeloupe, Martinique et Guyane ont indiqué en fin d'année 2016 qu'une accalmie avait été observée en 2016, avec quelques échouages en quantité modérée, notamment mi-août en Martinique. Sur cette île, le réseau de mesures en continu mis en place début 2016, montre qu'entre fin janvier et fin novembre, la moyenne des concentrations moyennes d'H₂S relevées sur 24 heures est de 0,03 ppm (0,04 mg.m⁻³), avec un pic maximal à 1,3 ppm (1,8 mg.m⁻³). Seules deux valeurs supérieures à 1 ppm ont été relevées. Les mesures ponctuelles faites en Guadeloupe entre janvier et juillet sont restées inférieures au seuil de détection.

Même si la situation semble s'être améliorée en 2016, l'arrivée des algues semble durable, malgré la mise en œuvre locale d'un plan d'actions, la question des effets sanitaires, de la réversibilité des symptômes notamment, en fonction des différents niveaux d'exposition et des différentes catégories de population exposées s'avère donc à préciser plus finement et à actualiser afin de préciser, confirmer, adapter ou renforcer les mesures de gestion, y compris lors des opérations de retrait, stockage et destruction des algues.

En accord avec les ministères demandeurs, il a été convenu dans le cadre de cette expertise que l'Anses réaliserait :

- 1) un état des connaissances actualisé sur les effets aigus, sub-chroniques et chroniques du H₂S, ainsi que de recommandations à court terme sur les mesures de prévention des risques à mettre en œuvre pour protéger les travailleurs chargés des opérations de ramassage, de transport et de traitement des algues ;
- 2) une revue bibliographique sur l'écologie des algues sargasses, leur chimie, leur biodégradation, la cinétique des émissions, lors de la décomposition, de H₂S et d'autres substances, et qui serait associée à une campagne de mesurages, sur les algues sargasses en décomposition, de l'émission de H₂S et d'autres substances identifiées dans l'étude bibliographique ;
- 3) et élargirait la réflexion à des substances dangereuses, y compris le H₂S, susceptibles d'être émises par les algues ou d'autres matières biologiques en décomposition dont le ramassage doit être assuré, afin de proposer des recommandations pour la prévention des risques professionnels associés.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

2.1. Organisation

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » l'instruction de cette saisine. L'Agence a également mandaté trois experts rapporteurs *intuitu personae* dans le cadre de cette saisine pour appuyer l'unité d'évaluation des risques liés à l'air de l'agence dans la réalisation de l'expertise. Les travaux d'expertise ont été soumis régulièrement au CES, tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre octobre 2015 et décembre 2016. Le rapport produit par l'Anses et les experts rapporteurs tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

Le CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence » a été consulté sur le profil toxicologique du H₂S le 8 octobre 2015.

Ces travaux sont ainsi issus de collectifs d'experts aux compétences complémentaires.

In fine, les travaux d'expertise ont été adoptés par le CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » lors de sa séance du 16 décembre 2016.

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

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

2.2. Méthodologie

L'expertise a été conduite en deux phases. Une première dite « d'urgence » relative à la mise à jour du profil toxicologique du H₂S et l'élaboration de recommandations pour les travailleurs, puis une seconde concernant une recherche bibliographique sur les algues sargasses.

Cette première phase a fait l'objet de la publication d'un avis de l'Anses le 17 février 2016, accompagné d'un rapport intermédiaire présentant le profil toxicologique du H₂S.

Le présent avis annule et remplace l'avis du 17 février 2016 notamment en le complétant par une récente actualisation du profil toxicologique du H₂S et une synthèse relative à l'écologie, la chimie et la dégradation des algues sargasses. Il comporte en outre des recommandations complémentaires de celles figurant dans l'avis du 17 février 2016.

Concernant la rédaction de l'état des connaissances actualisé sur les effets aigus, sub-chroniques et chroniques du H₂S, les données sont issues des profils toxicologiques produits par l'Anses dans le cadre des expertises sur les algues vertes (Anses 2011), sur les facteurs de risques professionnels éventuellement en lien avec la surmortalité des égoutiers (ANSES 2016), ainsi que des profils toxicologiques rédigés par l'ATSDR² (ATSDR 2014) et par l'US EPA³ (US EPA 2003). Ces données ont été complétées par une recherche bibliographique ciblée sur la période 2013-2016, non couverte par la revue bibliographique réalisée par l'ATSDR.

Concernant les recommandations pour les travailleurs au contact des algues Sargasses, celle-ci s'appuient sur :

- Les travaux d'expertise antérieurs relatifs aux algues vertes et conduits par le CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses 2011),
- Le guide pour la protection des travailleurs exposés - Algues vertes et ses fiches d'interventions, élaborés par la Direccte Bretagne notamment à partir des travaux d'expertise de l'Anses de 2011 (Direccte Bretagne 2016) ;
- Des éléments de contexte local rapportés par des représentants des Agences régionales de santé (ARS),
- Ainsi qu'un retour d'expérience du Centre d'étude et de valorisation des Algues (CEVA), recueilli à l'occasion d'une audition conduite par l'Anses le 17 novembre 2015.

L'audition du CEVA a permis de disposer d'un avis d'expert complémentaire sur :

- la/les situation(s) d'échouages d'algues sargasses aux Antilles,
- les modalités d'intervention pour le ramassage mises en œuvre et observées localement,
- les recommandations apparaissant comme prioritaires pour les professionnels en charge du ramassage, du transport et du traitement des algues.

² Agency for Toxic Substances and Disease Registry

³ United States Environmental Protection Agency

Une revue bibliographique sur l'écologie des algues sargasses, leur chimie, leur dégradation, etc. a été conduite. Elle a été réalisée par le CEVA dans le cadre d'une convention de recherche et développement (rapport final transmis en octobre 2016).

La saisine demandait une contribution de l'Anses à une campagne de mesures des composés chimiques autres que le H₂S qui pourraient être émis par les algues en décomposition (question 3). Cette campagne n'a pas pu être conduite dans le calendrier de l'expertise, compte tenu des moindres échouages intervenus au cours de l'année 2016 par rapport aux années précédentes.

3. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DU CES

Le rapport qui accompagne cet avis présente le profil toxicologique actualisé du H₂S ainsi qu'une bibliographie détaillée sur les algues sargasses. L'analyse bibliographique porte sur la morphologie, le mode de développement, les facteurs de croissance et la composition chimique des algues sargasses ainsi que sur le phénomène d'échouage et la décomposition de ces algues. Des synthèses du profil toxicologique et de la bibliographie réalisée sont proposées dans les annexes 1a, 1b et 2 de cet avis.

Sur la base de ces éléments, le CES émet les conclusions et recommandations présentées ci-dessous.

3.1. Conclusions du CES

3.1.1. Toxicité du H₂S

Les effets chez l'Homme liés à une exposition aiguë à l'H₂S à des concentrations supérieures à 50 ppm (70 mg.m⁻³) sont bien connus et de gravité croissante avec la concentration : symptômes d'irritation oculaire et respiratoire dès 50 ppm (70 mg.m⁻³), troubles neurologiques dès 200 ppm (280 mg.m⁻³), et troubles cardio-respiratoires et cardiovasculaires dès 500 ppm (700 mg.m⁻³) pouvant conduire au décès.

Ces effets sont moins documentés pour des expositions sub-chronique et chronique. Les données disponibles proviennent d'études en population générale (riverains de sites industriels émetteurs de H₂S ou habitants de zones géothermiques) et professionnelle (secteurs industriels émetteurs d'H₂S) pour des expositions non spécifiques à l'H₂S. La plupart des études rapportées présentent des limites communes : des niveaux d'exposition peu documentés et une exposition concomitante à d'autres composés comme les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les mercaptans, le dioxyde de soufre, l'ammoniac, les matières particulaires...sans tentative ou possibilité de séparer les effets respectifs de ces différentes substances.

La majorité des études chez l'Homme met en évidence des symptômes irritatifs des voies aériennes supérieures et des yeux. De plus, les données animales apportent des preuves solides sur le fait que l'appareil respiratoire est une cible sensible de la toxicité de l'H₂S.

Les résultats de certaines études chez l'Homme et l'animal suggèrent que l'exposition sub-chronique et chronique à l'H₂S pourrait entraîner des effets neurocomportementaux et des symptômes neurologiques (maux de tête, perte d'équilibre, perte de mémoire, modification des capacités d'apprentissage...).

Les résultats d'une étude épidémiologique publiée en 2016 suggèrent des effets cardiaques à court terme en lien avec une exposition à des concentrations moyennes journalières d'H₂S entre 5 et 50 ppb (soit entre 7 et 70 µg.m⁻³) (Finnbjornsdottir *et al.* 2016). Des données complémentaires sont nécessaires pour approfondir cette question.

Il n'y a pas d'études chez l'Homme signalant des effets sur le développement et la reproduction en cas d'exposition à l'H₂S seul, et les données disponibles chez l'animal suggèrent que l'H₂S n'est pas toxique pour le développement pour des expositions à des niveaux inférieurs à 80 ppm (112 mg.m⁻³). Des investigations complémentaires sont nécessaires pour conclure définitivement sur l'absence d'effets.

Enfin, concernant le potentiel cancérigène de l'H₂S, deux études chez l'Homme présentant des résultats divergents ont été relevées (Bates *et al.* 1998, Schechter *et al.* 1989) et la cancérogénicité de l'H₂S n'a pas été évaluée dans les études animales publiées. En l'état actuel des connaissances, au vu du peu de données disponibles, aucune conclusion ne peut être tirée quant à une potentielle cancérogénicité de l'H₂S.

Pour ce qui est de l'élaboration de valeurs toxicologiques de référence (VTR)⁴, l'ATSDR, dans sa mise à jour récente du profil toxicologique de l'H₂S (ATSDR 2014), a choisi de ne pas construire de MRL (*minimal risk level*) pour des expositions chroniques par inhalation. Il n'existe pas en effet de données chez l'animal relatives à la toxicité chronique de l'H₂S. Par ailleurs, l'ATSDR a jugé que les limites identifiées dans la plupart des études chez l'Homme relatives aux effets de l'H₂S pour des expositions chroniques par inhalation, rendaient non pertinente leur utilisation pour la construction d'une VTR. L'US-EPA et l'OEHHA ont en revanche choisi de construire des VTR chroniques sur la base d'effets sur le tractus respiratoire (muqueuse nasale), à partir des données issues d'études animales pour des expositions sub-chroniques. Ces deux organismes ont respectivement dérivé des valeurs de 1,43 ppb (2 µg.m⁻³) (étude chez le rat), et de 7,14 ppb (10 µg.m⁻³) (étude chez la souris).

3.1.2. Ecologie, échouage et dégradation des algues sargasses

Aujourd'hui, la biologie des espèces de sargasses impliquées et les causes de leurs nouvelles proliférations sont encore très peu documentées.

a) Espèces impliquées

Les espèces impliquées sont *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans* dans des proportions variables.

Les données relatives à leur composition sont partielles. Les auteurs des publications identifiées sur *Sargassum sp.* se sont en effet souvent intéressés à des composants spécifiques de ces algues, suivant le domaine d'application visé, et peu ont réalisé une analyse complète de la composition des algues qu'ils étudiaient. Par ailleurs, des variations importantes de leur composition, saisonnières comme géographiques, sont observées dans les rares études identifiées. Les recherches réalisées n'ont pas permis d'établir une composition « type » des *Sargassum fluitans* et *natans*.

Il est à noter que les sargasses ont une forte capacité à piéger et accumuler les cations, notamment des métaux lourds. Des teneurs élevées⁵ en arsenic et cadmium ont été observées dans les différentes espèces de sargasses : de l'ordre de 80 à 100 ppm (ou mg.kg⁻¹) d'arsenic, dont 40-70 ppm (ou mg.kg⁻¹) d'arsenic inorganique dans les sargasses de Martinique et de Guadeloupe (analyses du CEVA non publiées). La question de l'accumulation de ces métaux lourds et de leurs impacts environnementaux et sanitaires se pose.

⁴ Cf annexe 1b.

⁵ La limite fixée en France (CSHPF, 1990) pour l'utilisation des algues en alimentation humaine est de 3 ppm (mg.kg⁻¹) pour l'arsenic inorganique et la limite européenne en alimentation animale est de 40 ppm (ou mg.kg⁻¹) pour l'arsenic total, avec une teneur maximale de 2 ppm (ou mg.kg⁻¹) en arsenic inorganique (JORF, 2013).

b) Phénomène d'échouages

Les premiers phénomènes d'échouages massifs de sargasses dans le Golfe du Mexique, relevés dans la littérature datent de 1864. Alors qu'historiquement ils étaient moins intenses dans la Caraïbe, depuis 2011, des échouages massifs sont aujourd'hui également observés dans l'Arc Antillais et sur la côte ouest africaine.

Ces échouages massifs sont essentiellement observés de mai à octobre depuis 2011, avec quelques disparités cependant selon les années : si très peu d'échouages ont été observés en 2013, ils ont été quasiment continus sur l'année 2015. L'année 2016 aura été moins marquée avec peu d'échouages observés.

Il n'existe pas de données consolidées sur les quantités de sargasses échouées dans les Antilles. Les observations sur les côtes antillaises montrent que les échouages peuvent atteindre plusieurs mètres d'épaisseur et les amas flottants couvrir des baies entières. La Direction de l'environnement, de l'aménagement et du logement (DEAL) de Guadeloupe a estimé qu'entre 20 et 50 mille tonnes de matière sèche se sont échouées sur les côtes guadeloupéennes chaque année entre 2011 et 2015 (sauf en 2013). La DEAL Martinique a estimé le 17 septembre 2011, suite à un unique survol, que 205 000 m³ de sargasses étaient présents aux abords du littoral martiniquais représentant 58 000 tonnes en poids sec. Aucun protocole de quantification et de suivi du phénomène n'a réellement été mis en place, il convient donc de tenir compte avec prudence des données concernant les arrivages sur les côtes compte tenu de leur caractère approximatif et du manque de précisions sur la méthode utilisée pour la quantification.

Plusieurs hypothèses sur l'origine de ce nouveau phénomène ont été formulées. L'hypothèse la plus probable est l'existence d'une nouvelle zone de croissance et d'accumulation des sargasses au nord du Brésil. Cette zone nommée « petite mer des sargasses » a notamment été mise en évidence grâce à l'analyse d'images satellites. Toutefois, les causes précises de la formation de cette petite mer des sargasses ne sont pas établies. Une conjonction de facteurs climatiques et nutritionnels locaux a pu contribuer à la croissance des algues, mais les conditions de développement de ces algues restent néanmoins peu connues. Dans ces conditions, il n'est pas possible actuellement d'estimer l'évolution dans le temps de ce phénomène.

c) Dégradation des algues sargasses

Considérant la morphologie tridimensionnelle et aérée des sargasses, une dégradation aérobie serait attendue. Cependant, l'accumulation des échouages favorise le tassement et limite l'accès à l'oxygène, ce qui entraîne une dégradation anaérobie avec émission de H₂S notamment.

L'analyse de la littérature n'a pas permis d'identifier de données d'émission d'autres substances dangereuses potentiellement émises lors de la dégradation des algues sargasses.

Les compositions des sargasses et des ulves, ou algues vertes, présentent un certain nombre d'analogies. Sur cette base l'hypothèse peut être faite que les substances émises par la dégradation des algues sargasses présentent des similitudes avec celles des algues vertes. Toutefois, il est attendu des différences dans les concentrations et cinétiques d'émission, liées en particulier aux différences de teneur en soufre, bien moindre dans les sargasses, et aux différences climatiques.

3.2. Recommandations du CES

Le CES souligne que les observations et les connaissances actuelles sur les émissions / risques sanitaires liés à la dégradation des algues sargasses après échouage sont suffisantes pour la mise en place dès à présent de mesures de prévention. Il estime que la réalisation, préalable à la mise en place de ces mesures de prévention, d'une évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition des habitants des départements français d'Amérique à l'H₂S présent dans l'air et issu de la décomposition des algues n'est pas pertinente.

Ainsi, considérant :

- les mesures de concentration de H₂S déjà réalisées dans l'air ambiant aux abords des zones d'échouage,
- les données de toxicité chronique de l'H₂S notamment pour les voies aériennes supérieures,

il s'avère qu'en présence d'échouages, une partie de la population est d'ores et déjà exposée à des concentrations d'H₂S supérieures⁶ aux VTR chroniques existantes proposées par l'US EPA (1,43 ppb – 2 µg.m⁻³, 2003) et l'OEHA⁷ (7,14 ppb – 10 µg.m⁻³, 2000).

De plus, une augmentation du nombre de consultations médicales liées aux effets ressentis par la population de Martinique exposée à l'H₂S de manière chronique a été rapportée par le réseau des médecins sentinelles².

Ces éléments justifient donc la mise en place immédiate de mesures de prévention en présence d'échouages.

3.2.1. Mesures de prévention

Les mesures de prévention présentées ci-dessous concernent la population générale et les travailleurs en particulier impliqués dans les opérations de ramassage des algues.

Ces mesures ont d'ores et déjà fait l'objet de recommandations de la part du CES, qui, à la fin de l'année 2015 indiquait qu'en l'état des connaissances, les recommandations issues des expertises conduites en 2010 et 2011 sur les algues vertes pour limiter l'exposition du public et des travailleurs étaient applicables aux algues sargasses.

A ce jour, les données complémentaires issues de la recherche bibliographique ne remettent pas en question ces recommandations.

Ainsi, le CES confirme ses précédentes recommandations :

→ Limiter l'exposition du public :

- ◆ En mettant en œuvre un ramassage régulier et systématique des algues échouées sur le littoral,
- ◆ En balisant les chantiers de ramassage des algues, et en limitant l'accès aux opérateurs,
- ◆ En informant la population des risques pour la santé liés à l'exposition à l'H₂S, notamment à proximité des plages où des algues sont en décomposition. Par ailleurs, la population doit être informée que les algues ne doivent pas être manipulées.

⁶ D'après le texte de la saisine de l'Anses du 15 octobre 2015.

⁷ Office of Environmental Health Hazard Assessment.

Les recommandations du Haut Conseil de la santé publique (HCSP) formulées dans son avis du 3 septembre 2015⁸ sont :

- pour des valeurs entre 0,2 et 1 ppm (0,3 et 1,4 mg.m⁻³) sur les plages à proximité des échouages d'algues : information du public,
- pour des valeurs entre 1 et 5 ppm (1,4 et 7 mg.m⁻³) sur les plages : information du public (notamment accès déconseillé aux personnes sensibles et fragiles⁹),
- pour des valeurs supérieures à 5 ppm (7 mg.m⁻³) sur les plages : accès réservé aux professionnels équipés de moyens de mesure de l'H₂S individuels avec alarmes.

→ **Limiter l'exposition des travailleurs :**

Les recommandations prioritaires pour la protection des travailleurs portent sur le port de détecteurs d'H₂S, les moyens mécaniques, les équipements de protection individuelle (EPI), la formation et l'information des travailleurs ainsi que la mise en place d'une traçabilité des travaux exposants.

a) Détecteurs d'H₂S

Chaque travailleur au contact des algues, y compris dans les cabines des engins mécaniques, doit être muni d'un détecteur portatif d'hydrogène sulfuré, situé près des voies respiratoires.

Ces détecteurs doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- ◆ Affichage permanent du niveau d'H₂S présent dans l'atmosphère.
- ◆ Présence de deux seuils d'alarme avec des indications sonore et visuelle :
 - Alarme 1 : 5 ppm ou 7 mg/m³
 - Alarme 2 : 10 ppm ou 14 mg/m³
- ◆ Mémoire à capacité suffisante pour enregistrer :
 - Le journal des anomalies/événements avec la date et l'heure correspondante.
 - Les données d'expositions des opérateurs, réglées sur une fréquence de l'ordre de 30 secondes.
 - Sur une période de 15 jours d'exposition au minimum.
- ◆ Possibilité de connecter l'appareil à un ordinateur pour récupérer et traiter les données enregistrées.

Pour être efficaces, les détecteurs doivent être vérifiés très régulièrement, au moins une fois par semaine, et systématiquement après chaque détection d'une concentration d'H₂S supérieure à trois fois la valeur moyenne d'exposition (VME), soit 21 mg/m³. Les conditions de réalisation de ces vérifications doivent prendre en compte les risques d'interférence avec d'autres agents chimiques, tels que l'ammoniac et le diméthylsulfure.

Le port de détecteur concerne également les chantiers à proximité de dépôts en cours de fermentation même si ceux-ci ne sont pas manipulés.

⁸ HCSP. 2015. Avis relatif à la gestion du risque sanitaire lié aux émissions toxiques d'algues brunes échouées sur les côtes de la Martinique en provenance de la mer des sargasses.

⁹ Dans son avis du 15 novembre 2013 relatif aux messages sanitaires à diffuser lors d'épisodes de pollution de l'air ambiant par les particules, l'ozone, le dioxyde d'azote et/ou le dioxyde de soufre, le HCSP donne la définition suivante des populations vulnérables aux polluants atmosphériques : femmes enceintes, nourrissons et enfants de moins de 5 ans, personnes de plus de 65 ans, sujets asthmatiques, souffrant de pathologies cardiovasculaires, insuffisants cardiaques ou respiratoires.

b) Moyens mécaniques

Afin de réduire le nombre d'individus exposés et d'augmenter la distance vis-à-vis des sources, le ramassage des algues sargasses par des moyens mécaniques est à privilégier autant que possible, considérant les contraintes environnementales.

Les cabines de conduite des équipements mécaniques utilisés dans les phases de ramassage et de traitement des algues sargasses, doivent isoler suffisamment le conducteur des polluants atmosphériques extérieurs (en termes de ventilation, climatisation, d'étanchéité et de filtration – cf. fiche n°15 « Cahier des charges des cabines pressurisées à air épuré pour engins » (Direccte Bretagne 2016). Considérant la corrosivité de l'air salin, la durée de vie des dispositifs en place est limitée, leur entretien et leur vérification doivent être réalisés régulièrement.

Les conducteurs doivent également disposer de moyens d'évaluation de la concentration en H₂S à l'intérieur et à l'extérieur de la cabine, et de moyens de sauvegarde individuelle adaptés et immédiatement accessibles dans la cabine.

Il est rappelé que dans la pratique, sur un même chantier, les dépôts d'algues peuvent présenter simultanément plusieurs stades de décomposition et que les risques d'effets graves sont liés à des expositions à courte distance de la source.

Par ailleurs, une fois ramassées, avant le stockage, les algues doivent être épandues en couches minces ; les algues sèches ne présentent plus de risques de fermentation, et donc d'émissions d'H₂S.

c) Equipement de protection individuelle

Les travailleurs doivent porter des bottes et des gants. Ils doivent également être équipés d'un demi-masque filtrant anti-gaz : conforme à la norme NF EN 140, muni de filtres antigaz A2B2E2K1 conçus selon la norme NF EN 14387 (les coefficients 1 ou 2 correspondent à la capacité de la cartouche vis-à-vis d'un polluant donné ; plus l'indice est important plus cette capacité est importante).

Ces masques doivent être portés dès que le détecteur signale une concentration supérieure à 5 ppm – 7 mg.m⁻³ (mais inférieure à 10 ppm – 14 mg.m⁻³). Le masque ne peut être porté que 15 minutes, au-delà de cette durée, si la concentration est toujours supérieure à 5 ppm – 7mg.m⁻³ la zone doit être évacuée. Lorsque la concentration dépasse 10 ppm – 14 mg.m⁻³, le masque doit être porté et la zone évacuée. La cartouche doit être changée à chaque utilisation.

Lorsque la concentration dépasse 10 ppm – 14 mg.m⁻³, pour pouvoir continuer les opérations, les travailleurs doivent porter une cagoule à ventilation assistée de catégorie minimale TH2 conçue selon la norme NF EN 12941 équipée de filtres de type TH2 A2B2E2K1.

d) Formation et information

Les règles d'hygiène et de sécurité du travail incluent des dispositions générales sur la formation des agents dont notamment celles liées à l'usage des équipements de protection individuelle. Dans le cas des algues, la variabilité des conditions de dégradation des algues et la multiplicité des risques associés, qui varient au cours du temps, nécessitent de dispenser régulièrement une information et une formation spécifique sur l'appréciation des risques liés à la manipulation des algues, l'intérêt et les particularités de l'usage des détecteurs.

e) Traçabilité des travaux exposants

L'exposition à l'H₂S des travailleurs, en fonction des tâches effectuées, doit être tracée. Les fonctions d'enregistrement des données des détecteurs d'H₂S permettront de réaliser le suivi des expositions individuelles. Par ailleurs, un journal des incidents doit être tenu pour chaque travailleur.

Des exemples de modèles de journal de bord des incidents, de document de traçabilité et de fiche de suivi individuel des expositions à l'H₂S figurent dans les fiches d'intervention de la Direccte Bretagne (Direccte Bretagne 2016).

Cette traçabilité pourrait être assurée dans le dossier médical des travailleurs concernés, quel que soit leur statut.

→ **Prévenir le risque d'exposition à des métaux lourds :**

La présente expertise a permis de mettre évidence la présence de métaux lourds, comme l'arsenic, dans les algues sargasses, ce qui peut représenter un risque pour la santé et l'environnement. L'utilisation de ces algues dans la fabrication d'aliments à usage humain ou animal est à proscrire dans l'attente de la réalisation d'études plus approfondies sur la contamination des algues et des sédiments par des métaux lourds.

3.2.2. Amélioration des connaissances

Le CES recommande :

a) De mieux documenter l'exposition liée aux situations d'échouage d'algues sargasses et ses effets sur la santé humaine

La mise en place d'une étude épidémiologique, si possible prospective, permettrait de caractériser les expositions liées aux situations d'échouage d'algues sargasses et de documenter les effets sanitaires associés à ces expositions. Le dimensionnement et les modalités de mise en œuvre de cette étude devront faire l'objet d'une réflexion spécifique.

La décomposition des sargasses échouées émet du H₂S, mais probablement d'autres substances, pour lesquelles il n'existe actuellement pas de données. La conduite de mesures d'émission sur les algues en décomposition n'a pas été possible dans le calendrier de l'expertise. Le CES recommande que le spectre des substances émises par les algues sargasses en décomposition ainsi que les cinétiques d'émissions soient caractérisés.

b) D'améliorer les connaissances relatives à la toxicité du H₂S

Les effets d'une exposition humaine chronique à de faibles doses (<10 ppm ou 14 mg.m⁻³) de H₂S sont encore mal connus. Le CES recommande la conduite de recherches sur ces effets.

c) D'investiguer les impacts environnementaux et sanitaires indirects liés aux échouages de sargasses

Le CES recommande d'améliorer les connaissances sur la composition des algues sargasses et de considérer le danger potentiel lié à la présence de métaux lourds pour la valorisation et le traitement des algues. Par exemple, l'épandage, le stockage et le traitement des algues pourraient conduire à une contamination environnementale.

La question de l'accumulation de ces métaux lourds dans les sédiments et donc de leur impact environnemental sur les sites où les sargasses se décomposent doit également être investiguée.

d) D'améliorer les connaissances sur la prolifération et le phénomène d'échouage de sargasses dans les départements français d'Amérique

Les deux espèces impliquées dans ce phénomène ont été identifiées comme *Sargassum natans* et *Sargassum fluitans* sur la base de critères morphologiques. Ces résultats doivent être confirmés par une identification génétique. Cette amélioration des connaissances sur la taxonomie permettrait de valider l'utilisation de critères morphologiques d'identification stables, et d'améliorer les connaissances concernant la dynamique spatiale de ces espèces, et donc du phénomène de prolifération.

Les phénomènes à l'origine de la prolifération des algues dans la « petite mer des sargasses » au large du Brésil sont encore mal connus ; les recherches doivent être poursuivies pour mieux cerner ces phénomènes et en déterminer les causes, afin d'identifier les actions possibles sur les sources ou à défaut d'anticiper les échouages.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations du CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens ».

Le Directeur général

Dr Roger GENET

BIBLIOGRAPHIE

- Amoore, JE. 1985. The perception of hydrogen sulfide odor in relation to setting an ambient standard. édité par California Air Resources Board.
- Anses. 2011. Avis et rapport de l'Anses relatifs aux risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs. Maisons-Alfort: Anses.
- ANSES. 2016.
- ATSDR. 2006. Toxicological profile for hydrogen sulfide. édité par Public Health Service U.S. Department of Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Atlanta, Georgia.
- ATSDR. 2014. Toxicological profile for Hydrogen Sulfide / Carbonyl Sulfide (Draft for Public Comment). édité par Public Health Service Department of Health and Human Services. Atlanta, GA: U.S.: U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Bates, M. N., N. Garrett, B. Graham, et D. Read. 1998. "Cancer incidence, morbidity and geothermal air pollution in Rotorua, New Zealand." *International Journal of Epidemiology* 27 (1):10-14. doi: 10.1093/ije/27.1.10.
- Brenneman, K. A., R. Arden James, E. A. Gross, et D. C. Dorman. 2000. "Olfactory neuron loss in adult male CD rats following subchronic inhalation exposure to hydrogen sulfide." *Toxicologic Pathology* 28 (2):326-333.
- Campagna, D., S. J. Kathman, R. Pierson, S. G. Inserra, B. L. Phifer, D. C. Middleton, G. M. Zarus, et M. C. White. 2004. "Ambient hydrogen sulfide, total reduced sulfur, and hospital visits for respiratory diseases in northeast Nebraska, 1998-2000." *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14 (2):180-187. doi: 10.1038/sj.jea.7500313.
- CIIT. 1983. 90-Day vapor inhalation toxicity study of hydrogen sulfide in B6C3F1 mice. Research Triangle Park, NC: Chemical Industry Institute of Toxicology.
- Directe Bretagne. 2016. Guide pour la protection des travailleurs exposés - Algues vertes.
- Finnbjornsdottir, R. G., H. K. Carlsen, T. Thorsteinsson, A. Oudin, S. H. Lund, T. Gislason, et V. Rafnsson. 2016. "Association between daily hydrogen sulfide exposure and incidence of emergency hospital visits: A population-based study." *PLoS ONE* 11 (5). doi: 10.1371/journal.pone.0154946.
- Godbout, S., S. P. Lemay, C. Duchaine, F. Pelletier, J. P. Larouche, M. Belzile, et J. J. R. Feddes. 2009. "Swine production impact on residential ambient air quality." *Journal of Agromedicine* 14 (3):291-298. doi: 10.1080/10599240903041943.
- Hemminki, K., et M. L. Niemi. 1982. "Community study of spontaneous abortions: Relation to occupation and air pollution by sulfur dioxide, hydrogen sulfide, and carbon disulfide." *International Archives of Occupational and Environmental Health* 51 (1):55-63. doi: 10.1007/BF00378410.
- Higashi, T., T. Toyama, H. Sakurai, M. Nakaza, K. Omae, T. Nakadate, et N. Yamaguchi. 1983. "Cross-sectional study of respiratory symptoms and pulmonary functions in rayon textile workers with special reference to H₂S exposure." *Industrial Health* 21 (4):281-292.
- Jaakkola, J. J. K., V. Vilkkka, O. Marttila, P. Jappinen, et T. Haahtela. 1990. "The South Karelia air pollution study: The effects of malodorous sulfur compounds from pulp mills on respiratory and other symptoms." *American Review of Respiratory Disease* 142 (6):1344-1350.
- Jappinen, P., V. Vilkkka, O. Marttila, et T. Haahtela. 1990. "Exposure to hydrogen sulphide and respiratory function." *British Journal of Industrial Medicine* 47 (12):824-828.
- Kilburn, K. H. 1997. "Exposure to reduced sulfur gases impairs neurobehavioral function." *Southern Medical Journal* 90 (10):997-1006. doi: 10.1097/00007611-199710000-00006.
- Kilburn, K. H. 2012. "Human impairment from living near confined animal (Hog) feeding operations." *Journal of Environmental and Public Health* 2012. doi: 10.1155/2012/565690.
- Marttila, O., J. J. K. Jaakkola, K. Partti-Pellinen, V. Vilkkka, et T. Haahtela. 1996. "South Karelia air pollution study: Daily symptom intensity in relation to exposure levels of malodorous sulfur compounds from pulp mills." *Environmental Research* 71 (2):122-127. doi: 10.1006/enrs.1995.1073.
- OEHHA. 2000. Chronic toxicity summary of hydrogen sulfide. édité par Office of Environmental Health Hazard Assessment.
- Partlo, L. A., R. S. Sainsbury, et S. H. Roth. 2001. "Effects of repeated hydrogen sulphide (H₂S) exposure on learning and memory in the adult rat." *NeuroToxicology* 22 (2):177-189. doi: 10.1016/S0161-813X(01)00016-X.
- Partti-Pellinen, K., O. Marttila, V. Vilkkka, J. J. K. Jaakkola, P. Jäppinen, et T. Haahtela. 1996. "The South Karelia Air Pollution Study: Effects of low-level exposure to malodorous sulfur compounds on symptoms." *Archives of Environmental Health* 51 (4):315-320.
- Reynolds, R L, et RL Kamper. 1984. Review of the State of California Ambient Air Quality Standard for Hydrogen Sulfide (H₂S). édité par Lake County Air Quality Management District. Lakeport (CA).

- Savolainen, H. 1982. "ordiska expertgruppen för gransvaringsdokumentation. 40. Dihydrogensulfid [Nordic expert group for TLV evaluation. 40. Hydrogen sulfide." *Arbeta och hälsa* 31:1-27.
- Schechter, M. T., W. O. Spitzer, M. E. Hutcheon, R. E. Dales, L. M. Eastridge, N. Steinmetz, P. Tousignant, et C. Hobbs. 1989. "Cancer downwind from sour gas refineries: The perception and the reality of an epidemic." *Environmental Health Perspectives* 79:283-290.
- Schinasi, L., R. A. Horton, V. T. Guidry, S. Wing, S. W. Marshall, et K. B. Morland. 2011. "Air pollution, lung function, and physical symptoms in communities near concentrated swine feeding operations." *Epidemiology* 22 (2):208-215. doi: 10.1097/EDE.0b013e3182093c8b.
- US EPA. 2003. Toxicological review of Hydrogen sulfide (CAS No. 7783-06-4). Washington, DC.
- Xu, X., S. I. Cho, M. Sammel, L. You, S. Cui, Y. Huang, G. Ma, C. Padungtod, L. Pothier, T. Niu, D. Christiani, T. Smith, L. Ryan, et L. Wang. 1998. "Association of petrochemical exposure with spontaneous abortion." *Occupational and Environmental Medicine* 55 (1):31-36.

ANNEXES

Annexe 1a : Synthèse de la mise à jour du profil toxicologique de l'hydrogène sulfuré (H₂S)

Annexe 1b : Récapitulatif des VTR existantes par inhalation

Annexe 2 : Synthèse bibliographique sur les algues sargasses impliquées dans les échouages de l'Arc Antillais

Annexe 3 : Suivi des actualisations de l'avis

Annexe 1a : Synthèse de la mise à jour du profil toxicologique de l'hydrogène sulfuré (H₂S)

Voies d'exposition

L'exposition des individus à l'H₂S a lieu majoritairement par voie respiratoire ; une absorption par les voies orale et cutanée est possible, mais ne contribue que faiblement à l'exposition globale.

Les données chez l'Homme relatives à la toxicité de l'H₂S proviennent d'études en populations générale et professionnelle. Les données suggèrent que les voies aériennes supérieures et le système nerveux central (SNC) sont les cibles les plus sensibles de la toxicité de l'H₂S à court et long terme pour une exposition par inhalation chez l'Homme. Aucune donnée n'est disponible quant à la toxicité de l'H₂S chez l'Homme pour des expositions par voies orale ou cutanée.

Toxicité aiguë

D'après les données humaines, la toxicité aiguë de l'H₂S dépend avant tout de sa concentration dans l'atmosphère considérée pour des expositions de très courte durée.

- L'exposition aiguë par inhalation à des concentrations d'H₂S ≥ 500 ppm peut entraîner une perte de conscience brutale («*knock-down*»), un arrêt cardio-respiratoire, un œdème pulmonaire et des troubles cardiovasculaires (arythmie et tachycardie) pouvant conduire au décès. En cas de survie, des séquelles neurologiques (maux de tête, troubles de la mémoire à court terme, troubles des fonctions motrices...) sont possibles.
- Pour des concentrations d'H₂S ≥ 200 ppm, des effets neurologiques tels que des troubles de la coordination, des troubles de la mémoire, des hallucinations, ainsi qu'une dyspnée, des symptômes irritatifs des voies aériennes supérieures et une perte de l'odorat peuvent survenir lors d'expositions à court terme.
- L'exposition aiguë à des concentrations d'H₂S ≥ 50 ppm peut également entraîner des *symptômes d'irritation* oculaire et respiratoire chez l'Homme, de gravité variable selon la durée d'exposition.

Toxicité sub-chronique et chronique

Si les effets chez l'Homme liés à une exposition aiguë sont bien connus, les effets liés à des expositions sub-chronique et chronique à l'H₂S sont en revanche moins documentés. Des données humaines sont disponibles en population générale et en milieu professionnel pour ce qui concerne des expositions non spécifiques à l'H₂S. La plupart des études recensées ont évalué la prévalence de symptômes respiratoires et/ou neurologiques au sein de populations résidant à proximité de certains sites industriels émetteurs d'H₂S (fabrication de pâte à papiers, production de gaz naturel, élevages intensifs porcins et manutention du fumier), travaillant dans ces secteurs industriels ou chez les habitants de zones géothermiques (Nouvelle-Zélande, Hawaï, Islande...). Ces populations étaient donc co-exposées à des polluants autres que l'H₂S.

a) Effets respiratoires

L'exposition humaine sub-chronique et chronique à des concentrations d'H₂S ≤ 10 ppm est responsable de **symptômes d'irritation respiratoire**. Au sein de populations résidant à proximité d'industries émettrices d'H₂S (papeteries, exploitations porcines, abattoirs ou tanneries), des symptômes d'irritation nasale, de toux, ainsi qu'une augmentation du nombre d'admissions aux urgences hospitalières pour cause de symptômes ou pathologies respiratoires (incluant l'asthme) ont été rapportés (Campagna *et al.* 2004, Jaakkola *et al.* 1990, Marttila *et al.* 1996, Schinasi *et al.* 2011). Considérant l'ensemble des données disponibles dans la population générale, l'exposition à l'H₂S ne semble pas entraîner de modifications significatives de la fonction respiratoire *via* la mesure des paramètres de spirométrie. Aucune altération de la fonction respiratoire n'a été

observée chez les travailleurs (usines de viscosse au Japon, papeterie) exposés de façon chronique à des concentrations d'H₂S ≤ 10 ppm (Higashi *et al.* 1983, Jappinen *et al.* 1990). Si les données humaines permettent de mettre en évidence le fait que les voies aériennes supérieures sont une cible privilégiée de la toxicité de l'H₂S à long terme, la plupart des études recensées ne permettent pas d'établir de relations dose-réponse parce que les niveaux d'exposition ne sont pas documentés et que les sujets ont été soumis à des expositions multiples (autres composés soufrés, mercure, PM₁₀...).

Les données animales apportent des preuves solides que l'appareil respiratoire est une cible sensible à la toxicité de l'H₂S et peuvent être utilisées pour établir des relations dose-réponse. Des dommages à l'épithélium olfactif nasal ont été observés chez des rats exposés à de l'H₂S pour des durées sub-chroniques. Une perte de neurones olfactifs et une hyperplasie régénérative des cellules basales ont été observées chez des rats exposés par inhalation à des concentrations d'H₂S ≥ 30 ppm, 6h/j, 7j/sem pendant 10 ou 13 semaines (Brenneman *et al.* 2000). La gravité des lésions de l'épithélium olfactif nasal était liée à la concentration. Les auteurs ont observé une hyperplasie croissante des cellules basales en lien avec la concentration d'H₂S, jusqu'à atteindre la capacité de régénération de l'épithélium olfactif. Des effets similaires ont été observés chez des rats exposés à de l'H₂S lors d'une exposition unique ou de manière répétée pendant 5 jours. Cependant, des concentrations plus élevées étaient nécessaires pour provoquer une réponse significative. Une exposition sub-chronique (6h/j, 5j/sem. pendant 13 semaines) a donné lieu à une inflammation de la partie squameuse de la muqueuse nasale chez les souris exposées à 80 ppm et la perte de neurones olfactifs chez les souris exposées à des concentrations d'H₂S ≥ 30 ppm (CIIT 1983). Les VTR (valeurs toxicologiques de référence) construites par l'ATSDR (2006), l'US EPA (2003) et l'OEHHA (2000) pour des expositions sub-chronique et chronique à l'H₂S ont retenu l'atteinte de l'épithélium olfactif observée dans ces études en tant qu'effet critique (cf annexe 1b).

b) Effets oculaires

L'exposition humaine chronique à l'H₂S est également responsable de **symptômes d'irritations oculaires**. Dans une étude sur l'exposition à des composés soufrés dans l'air ambiant (soufre réduit total : SRT) d'une population résidant à proximité d'une usine de papier (Marttila *et al.* 1996), les auteurs ont observé une augmentation de la prévalence de symptômes oculaires chez les résidents exposés à des niveaux faibles (moyenne quotidienne de SRT < 7 ppb), moyens (7 à 21 ppb) ou élevés (> 21 ppb). Même si l'H₂S était le principal contributeur des niveaux de SRT relevés, d'autres composés soufrés, ainsi que d'autres polluants de l'air, sont susceptibles de provoquer une irritation oculaire. L'exploitation des registres d'admissions hospitalières entre les années 1981 et 1990, a montré une augmentation de l'incidence de cataractes, d'atteintes de la conjonctive et de l'orbite dans la population de Rotorua, sans que les niveaux d'exposition à l'H₂S ne soient renseignés (Bates *et al.* 1998).

c) Effets neurologiques

Les résultats de certaines études suggèrent que l'exposition à l'H₂S pourrait entraîner des **effets neurocomportementaux** chez les humains et les animaux. Des modifications de l'équilibre, du temps de réaction, du champ visuel et du rappel verbal ont été observées chez les individus exposés de manière chronique à de faibles niveaux de concentration dans l'air d'H₂S (concentrations non spécifiées) (Kilburn 1997).

Les études conduites au sein de populations vivant à proximité de sources industrielles d'H₂S ont constaté des augmentations de la fréquence d'apparition de certains **symptômes neurologiques** : maux de tête, perte d'équilibre et perte de mémoire (Godbout *et al.* 2009, Kilburn 2012, Marttila *et al.* 1996, Partti-Pellinen *et al.* 1996). Une étude conduite chez le rat pour une exposition sub-chronique à 175 mg.m⁻³ (125 ppm) d'H₂S (4h/j, 5j/s pendant 5 ou 11 semaines) n'a pas indiqué d'altération des capacités de mémorisation des animaux ; cependant, l'apprentissage d'une nouvelle tâche complexe était affectée (Partlo, Sainsbury, et Roth 2001).

d) Effets cardiaques

Concernant les effets à court terme d'une exposition intermittente à de faibles doses d'H₂S, les résultats d'une étude épidémiologique en série temporelle conduite en Islande et publiée en 2016 (Finnbjornsdottir *et al.* 2016) indiquent une association statistiquement significative (RR: 1,067 ; IC95 : 1,024-1,111) entre les admissions à l'hôpital ou aux urgences pour une pathologie cardiaque comme diagnostic primaire et le même jour, des niveaux de concentrations d'H₂S (concentration atmosphérique moyenne modélisée sur 24h) supérieurs à 7 µg.m⁻³ (5 ppb). Des données complémentaires sont nécessaires pour investiguer cette question.

e) Autres effets

Concernant la toxicité potentielle sur le développement et la reproduction, il n'existe pas d'étude chez l'Homme signalant des effets sur le développement en cas d'exposition à l'H₂S seul. Les données disponibles concernent des multi-expositions et suggèrent qu'une exposition chronique paternelle ou maternelle à l'H₂S pourrait augmenter le taux d'avortements spontanés parmi certaines catégories de travailleurs (industrie du textile, usines de papier et usines pétrochimiques) et leurs conjoints (Hemminki et Niemi 1982, Xu *et al.* 1998). Il s'agit néanmoins d'un effet non spécifique car les sujets ainsi que leurs conjoints ont subi des expositions multiples à d'autres agents susceptibles d'avoir contribué à l'augmentation du risque. Les données disponibles chez l'animal n'indiquent pas de signaux d'alerte, elles suggèrent que l'H₂S n'est pas toxique pour le développement pour des expositions ≤ 80 ppm. Des investigations complémentaires sont nécessaires pour conclure sur ces questions.

Il existe peu de données chez l'Homme concernant le potentiel cancérigène de l'H₂S. Une étude a indiqué une augmentation significative du risque de développer des cancers de la trachée, des bronches et du poumon chez des résidents exposés à des niveaux élevés d'H₂S naturel (utilisant l'énergie géothermique comme chauffage) (Bates *et al.* 1998). Les auteurs précisent cependant que les taux de morbidité élevés observés étaient compatibles avec une exposition à des concentrations élevées d'H₂S et de mercure (liée à l'utilisation d'énergie géothermique). La part attribuable à l'exposition par inhalation au mercure dans la survenue des cancers des voies respiratoires ne peut pas être déterminée dans ce cas de figure. Une autre étude n'a mis en évidence aucune augmentation de l'incidence de cancers au sein d'une population résidentielle vivant à proximité des raffineries de gaz naturel (Schechter *et al.* 1989). La cancérogénicité de l'H₂S n'a pas été évaluée dans les études animales publiées.

Annexe 1b : Récapitulatif des VTR existantes par inhalation

Organisme	VTR aiguë			VTR intermédiaire	VTR chronique	
	OMS	ATSDR	OEHHA	ATSDR	OEHHA	US EPA
VTR	VG	MRL	REL	MRL	REL	RfC
Valeur VTR	150 µg.m ⁻³ (100 ppb)	100 µg.m ⁻³ (70 ppb)	42 µg.m ⁻³ (30 ppb)	30 µg.m ⁻³ (20 ppb)	10 µg.m ⁻³ (7,14 ppb)	2 µg.m ⁻³ (1,43 ppb)
Applicabilité	24h	1 à 14j	1h	15 à 365j	Vie entière	Vie entière
Année	2000	2006	1998	2006	2000	2003
Effet critique	Irritations oculaires	Obstruction bronchique	Maux de tête, nausées	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales	Inflammation de la muqueuse nasale	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales
Espèce	Homme (N= ?)	Homme (N=10) sujets souffrant d'asthme bronchique non sévère	Homme (N=16)	Rat (N=12)	Souris (N = 10 à 12)	Rat (N = 12)
Type d'exposition	synthèse des données issues de plusieurs études	2 ppm (2,8 mg.m ⁻³) pendant 30 min	Concentrations croissantes de H ₂ S Test en continu jusqu'à détection de l'odeur	0, 10, 30 ou 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem pdt 10 sem	0, 10, 30 et 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem pdt 90 jours	0, 10, 30 ou 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem pdt 10 sem
Voie d'exposition	Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation
Dose critique	LOAEC 15 mg.m ⁻³ (10,7 ppm)	LOAEC 2 ppm (2,8 mg.m ⁻³)	LOAEC 0,012 à 0,069 ppm (gamme de seuil de perception olfactive) NOAEC ≤ 0,01ppm LOAEC _{HEC} = médiane des valeurs de conc dans la gamme de 0,012 à 0,069 ppm = 0,03 ppm	NOAEC 10 ppm (14 mg.m ⁻³) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} = 0,46 ppm (0,64 mg.m ⁻³)	NOAEC = 30 ppm (43 mg.m ⁻³) LOAEC = 80 ppm (111 mg.m ⁻³) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} = 0,85 ppm (1,19 mg.m ⁻³)	NOAEC : 14 mg.m ⁻³ (10 ppm) LOAEC : 42 mg.m ⁻³ (30 ppm) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} = 0,64 mg.m ⁻³ (0,46 ppm)
UF	100	27	-	30	100	300
Référence	(Savolainen 1982)	(Jappinen <i>et al.</i> 1990)	California State Department of Public Health, 1969 ; CARB, 1984 ; (Reynolds et Kamper 1984) ; (Amoore 1985)	(Brenneman <i>et al.</i> 2000)	(CIIT 1983)	(Brenneman <i>et al.</i> 2000)

Annexe 2 : Synthèse bibliographique sur les algues sargasses impliquées dans les échouages de l'Arc Antillais

1) Caractéristiques des algues sargasses impliquées dans les échouages de l'Arc Antillais

Il apparaît, d'après la littérature, que les sargasses impliquées dans les proliférations anciennes ou plus récentes de l'Atlantique Ouest appartiennent à deux espèces différentes : *Sargassum natans* et *Sargassum fluitans*. Ces algues pélagiques sont souvent associées au sein des radeaux dérivants ou des échouages, mais en des proportions qui peuvent être variables.

a) Morphologie

Leur morphologie générale est très proche. Ce sont toutes deux des macroalgues de teinte brune à jaune n'ayant pas de crampons leur permettant de se fixer à un substrat. Elles possèdent des branches latérales ramifiées et enchevêtrées, sur lesquelles sont fixés de nombreux flotteurs, appelés vésicules gazeuses ou aérocystes. Leurs frondes (ou thalles) sont nombreuses, petites, fines et leurs bords dentés. Ces algues ne présentent généralement pas d'axe principal ni de symétrie marquée, mais forment un buisson ou un amas de « branches ». Elles peuvent atteindre des tailles de 50 cm à 1 m. Même si des critères précis de différenciation de ces deux espèces sont communément admis par la communauté scientifique, il semble toutefois exister plusieurs morphotypes au sein de chacune d'elle et une instabilité de certains critères, ce qui peut rendre l'identification difficile ou entraîner des confusions.

b) Mode de développement

Les *Sargassum fluitans* et *natans* sont considérées comme stériles et par voie de conséquence elles n'ont recours qu'à la reproduction végétative pour se multiplier. Sous l'effet de contraintes mécaniques, les algues se fragmentent. Chaque fragment a ensuite la capacité de croître à nouveau de façon à engendrer un nouvel individu.

c) Facteurs de croissance

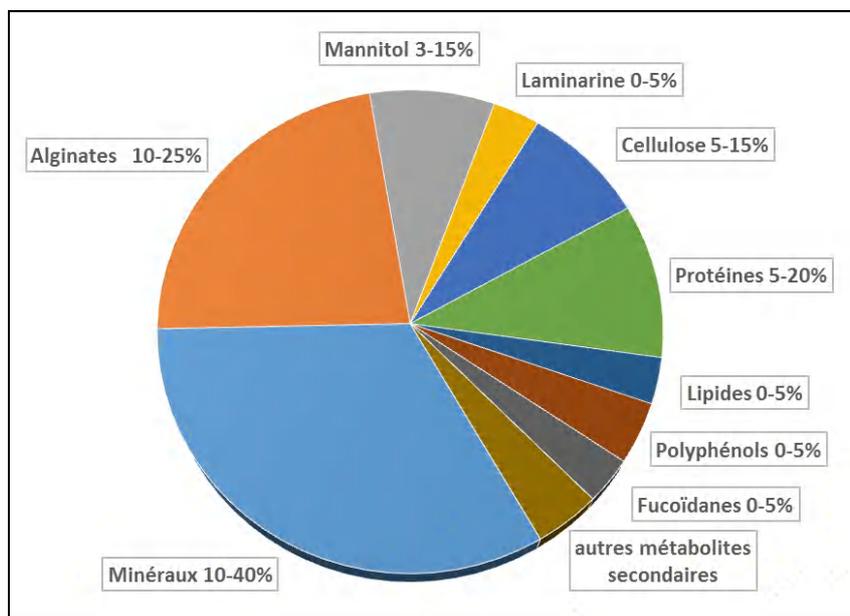
Peu d'études concernant l'écophysiologie de *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans* ont été menées. La croissance de ces deux espèces varie en fonction des teneurs en nutriments, mais également des paramètres environnementaux, tels que l'éclairement, la température et la salinité. L'influence du ratio azote/phosphore dans l'eau peut donner une indication sur l'élément potentiellement limitant pour la croissance des algues, mais il est également important de mesurer les contenus internes en azote et en phosphore dans les algues elles-mêmes car elles sont capables de stocker ces nutriments pour les utiliser lorsque le milieu s'appauvrit.

Concernant l'influence de la température, une étude montre que les taux de croissance maximum sont obtenus avec des températures de l'eau comprises entre 24 et 30 °C pour *Sargassum fluitans* et entre 18 et 30 °C pour *Sargassum natans*. A noter qu'aucune croissance de ces deux espèces n'a été détectée à 12 °C et la croissance diminue rapidement pour des températures supérieures à 30 °C. Cette étude a également montré qu'une salinité comprise entre 36 et 42 est optimale pour la croissance de ces deux espèces.

d) Composition chimique

Les données relatives à la composition des *Sargassum sp.* sont partielles car les analyses portent souvent sur des composants spécifiques, suivant le domaine d'application visé et peu d'analyses complètes de la composition des algues ont été réalisées. Les recherches réalisées n'ont pas permis d'identifier de caractéristiques spécifiques des espèces *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans* observées dans les échouages antillais. En effet, la variabilité observée au sein d'une même espèce (en fonction de l'origine géographique des algues, de la saison, de la partie de

l'algue analysée, des méthodes d'analyses, etc...) est trop importante pour pouvoir mettre en évidence une variabilité inter-espèces. Une composition caractéristique de l'ensemble des sargasses (en matière sèche) est donnée dans la figure ci-dessous.



Composition typique des algues sargasses (*Sargassum sp*) (CEVA)

Ces algues sont composées de 70 à 90 % d'eau. Les minéraux représentent 10 à 40% de la composition (matière sèche) dont des chlorures (50 %), mais également des sulfates, des carbonates, des polysaccharides ioniques, les éléments Na, K, Ca, Mg, S, Fe, I, Cu, Zn, Se et des métaux lourds (As, Cd, Pb). Il est à noter, que des analyses récentes du CEVA sur des sargasses originaires de Martinique et de Guadeloupe (analyses du CEVA non publiées) montrent des niveaux d'arsenic de l'ordre de 80 à 100 ppm d'arsenic total, dont une part importante sous forme d'arsenic inorganique (40-70 ppm).

2) Description du phénomène d'échouage

a) Description générale

L'échouage d'algues sargasses est un phénomène ancien et récurrent, mais qui était jusqu'en 2011 modéré dans la Caraïbe, alors qu'il était massif dans le Golfe du Mexique.

Après une première année d'observation d'échouages massifs en 2011 dans la Caraïbe, de nouveaux échouages ont été constatés en 2012. Si une accalmie a été observée en 2013, les échouages ont repris durant l'année 2014 et ont été particulièrement intenses en 2015. L'année 2016 a été plus calme avec quelques échouages en quantité modérée.

b) Quantités

De façon générale, les échouages sur les plages peuvent atteindre plusieurs mètres d'épaisseur et les amas flottants couvrir des baies entières.

Les données disponibles concernant les quantités de sargasses pélagiques dérivantes dans l'océan Atlantique ou même échouées sur les côtes sont très peu nombreuses et partielles. Concernant les quantités d'algues échouées sur les côtes de Martinique et de Guadeloupe, très peu de mesures et d'estimation ont été réalisées. Aucun protocole de quantification et de suivi du phénomène n'a effectivement été mis en place. Il convient donc de tenir compte avec prudence des estimations suivantes qui ont pu être relayées dans la presse, souvent avec peu ou pas d'éléments de contexte. Ainsi, la Guadeloupe a estimé entre 20 000 et 50 000 tonnes (matière

sèche) la biomasse de sargasses arrivant sur ses côtes chaque année et la Martinique à 58 000 tonnes (matière sèche) d'algues présentes sur ses côtes à un instant t.

c) Origines des échouages

La cause la plus probable de ce récent phénomène d'échouages massifs sur les côtes antillaises semble être l'existence d'une nouvelle zone de croissance et d'accumulation des sargasses au nord du Brésil, dite « petite mer des sargasses ». Cette zone a été mise en évidence grâce à l'analyse d'images satellites. En 2011, une très forte présence de sargasses est observée entre les Caraïbes et l'Afrique notamment de juillet à septembre et l'analyse des images des années antérieures montre que ce phénomène semble nouveau.

La formation de cette nouvelle « petite mer des sargasses », serait liée à une conjonction d'éléments :

- La région de recirculation nord équatoriale (NERR – *North Equatorial Recirculation Region*) se situant entre le Brésil et l'Afrique aurait bénéficié d'importants apports en nutriments permettant aux sargasses généralement présentes en faible quantité dans cette zone de croître de façon très importante. Ces nutriments seraient originaires des rivières Congo, Amazone et Orénoque, de différentes zones de remontées d'eaux profondes riches en nutriments (*upwelling*) ainsi que des poussières du Sahara.
- Des « anomalies » climatiques sans précédent en 2010 pourraient avoir contribué à ce phénomène de surproduction algale : une pression de l'air plus basse au niveau des Açores entraînant des vents d'ouest moins forts et des tempêtes moins fréquentes sur la zone Atlantique et une élévation des températures de l'eau au niveau de la NERR. L'ensemble de ces conditions aurait permis à la région de recirculation nord équatoriale d'être plus calme, permettant une concentration des nutriments, et plus chaude induisant des conditions idéales de croissance des sargasses. En dépit du fait que ces anomalies climatiques n'aient eu lieu qu'en 2010, elles peuvent néanmoins être à l'origine de la genèse du phénomène qui de par son ampleur peut ensuite perdurer plusieurs années.

Les données actuelles sont insuffisantes pour établir l'importance de chaque facteur dans l'apparition de cette nouvelle zone de développement algal.

3) **Décomposition des algues sargasses**

La morphologie des algues sargasses, avec une structure tridimensionnelle très aérée, devrait conduire à un processus de dégradation aérobie. Cependant, le séchage et la décomposition partielle des algues entraîne la formation d'une « croûte » à la surface qui, associée à l'accumulation de fortes épaisseurs conduisant à des effets de tassements, limite l'accès à l'oxygène et entraîne donc une décomposition anaérobie. La fermentation entraîne la réduction de nombreux composés organiques comme les composés azotés, réduits en acides organiques et en ammoniac ou des composés soufrés réduits entre autres en H₂S.

L'analyse de la littérature n'a pas permis d'identifier de données d'émission de substances, autres que le H₂S, potentiellement émises lors de la dégradation des algues sargasses.

L'Anses, en collaboration avec l'Inéris, avait caractérisé le spectre des substances émises par la dégradation des algues vertes dans le cadre de son expertise de 2011 (Anses 2011). Considérant les analogies de composition des algues vertes (ulves) avec les algues sargasses, et considérant l'exposition au milieu marin et aux bactéries sulfato-réductrices, la dégradation de ces deux espèces d'algues devrait conduire à l'émission de composés de même nature. En plus de l'H₂S, il est donc attendu notamment de l'ammoniac, des mercaptans, du méthane... Toutefois, considérant leurs différences de composition et les variations climatiques entre la Bretagne et la Caraïbe, les concentrations et cinétiques d'apparition des différents composés devraient varier.

Annexe 3 : Suivi des actualisations de l'avis

Date	Page	Description de la modification
Février 2017		<p>L'expertise a fait l'objet d'un premier avis en phase « d'urgence » relatif au profil toxicologique du H₂S et à des premières recommandations de prévention pour les travailleurs exposés (avis du 17 février 2016).</p> <p>Ce présent avis révisé apporte les compléments suivants :</p> <ul style="list-style-type: none">• une mise à jour du profil toxicologique du H₂S (prise en compte de la bibliographie jusqu'en août 2016) ;• une synthèse de l'étude bibliographique sur les algues sargasses, en réponse à la deuxième question de la saisine, non traitée dans l'avis du 17 février 2016.

Expositions aux émanations d'algues sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane

Saisine « n°2015-SA-0225 – Algues sargasses »

RAPPORT d'expertise collective

CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens »

Décembre 2016

Mots clés

Algues sargasses, *Sargassum fluitans*, *Sargassum natans*, algues brunes, échouages, décomposition, putréfaction, fermentation, sulfure d'hydrogène (numéro CAS : 7783-06-4).

Sargassum, *Sargassum fluitans*, *Sargassum natans*, brown algae, stranding, decomposition, putrefaction, fermentation, hydrogen sulfide (CAS number : 7783-06-4)

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

EXPERTS RAPPORTEURS

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail à l'INRS – Spécialités : médecine du travail, toxicologie, reprotoxicité

Mme Christelle MONTEIL – Enseignant-chercheur (Université de Rouen) – Spécialité : toxicologie.

M. Bruno de REVIERS – Enseignant chercheur (Muséum national d'histoire naturelle) – Spécialité : phycologie

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le CES suivant :

- Evaluation des risques liés aux milieux aériens – 15 octobre 2015, 26 novembre 2015, 17 décembre 2015, 30 juin 2016, 8 septembre 2016, 14 octobre 2016, 17 novembre 2016 et 16 décembre 2016.

Président

M. Christophe PARIS – Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de Rennes 1 - Inserm U1085 IRSET – Centre hospitalier universitaire de Rennes). Spécialités : épidémiologie des risques professionnels, pathologies professionnelles, Santé au Travail.

Vice-présidente

Mme Séverine KIRCHNER – Directrice adjointe de la Direction santé confort (Centre scientifique et technique du bâtiment), coordinatrice de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur – Spécialités : chimie et pollution de l'atmosphère, air intérieur, expologie.

Membres

M. Gille AYMOZ – Chef de service qualité de l'air (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) - Spécialités : physico-chimie de l'atmosphère, rejets atmosphériques (démission le 24 mars 2016).

Mme Armelle BAEZA – Professeur des universités (Université Paris Diderot) – Spécialité : toxicologie.

M. Claude BEAUBESTRE – Chef de département des Activités scientifiques transversales (Service Parisien de Santé Environnementale) - Spécialités : pollution de l'air intérieur, microbiologie.

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

Mme Nathalie BONVALLOT – Enseignant chercheur (Ecole des hautes études en santé publique) – Spécialités : toxicologie, évaluation des risques sanitaires.

M. Patrick BROCHARD – Professeur des universités, praticien hospitalier (Université Bordeaux II – Centre hospitalier universitaire de Bordeaux) – Spécialités : médecine du travail, évaluation des risques sanitaires, agents polluants (démission le 15 novembre 2016).

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

M. Jean-Dominique DEWITTE - Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de Brest) – Spécialités : Santé travail, pneumologie.

Mme Emilie FREALLE – Praticien hospitalier (Centre hospitalier régional universitaire de Lille) – Spécialités : Ecologie microbienne de l'air, microbiologie analytique, évaluation et prévention du risque microbiologique, surveillance de l'environnement intérieur.

M. Philippe GLORENNEC – Enseignant chercheur (Ecole des hautes études en santé publique – Institut de recherche sur la santé, l'environnement et le travail, UMR Inserm 1085) – Spécialités : évaluation des expositions et des risques sanitaires d'origine chimique.

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

Mme Danièle LUCE – Directrice de recherche (Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : Epidémiologie, santé travail.

Mme Christelle MONTEIL – Enseignant-chercheur (Université de Rouen) – Spécialités : toxicologie.

Mme Anne OPPLIGER – Privat-Docteur & Maître d'Enseignement et de Recherche à l'Institut universitaire romand de Santé au Travail, Lausanne – Spécialités : Santé travail, risques biologiques, bioaérosols, agents zoonotiques.

M. Loïc PAILLAT – Ingénieur, responsable technique (Laboratoire Central de la Préfecture de Police) – Spécialités : métrologie des polluants, air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail.

Mme Mathilde PASCAL – Chargée de projets (Institut de veille sanitaire) – Spécialités : épidémiologie, santé environnement, air et climat.

M. Emmanuel RIVIERE – Directeur délégué (Atmo Grand Est) – Spécialités : Méthodes d'analyse et de surveillance, modélisation des émissions, évaluation de l'exposition.

Mme Sandrine ROUSSEL – Ingénieur hospitalier (Centre hospitalier régional universitaire de Besançon) – Spécialités : microbiologie, pathologies respiratoires et allergiques, microorganisme de l'environnement.

M. Rémy SLAMA – Directeur de recherche (Inserm, Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : Epidémiologie environnementale, reproduction et fertilité, santé des enfants, pollution atmosphérique, milieux aériens et environnement, perturbateurs endocriniens.

- Le profil toxicologique du sulfure d'hydrogène a été présenté au CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence » – 8 octobre 2015.

Président

M. Michel GUERBET – Professeur de toxicologie à l'UFR médecine pharmacie de Rouen - Pharmacien toxicologue

Vice-président

M. Dominique LAFON – Médecin toxicologue, pilote de la thématique reproduction et travail à l'INRS – Médecine du travail, toxicologie, reprotoxicité

Membres

M. Marc BARIL - Professeur associé à l'Université de Montréal – Chimiste toxicologue, VLEP

M. Sylvain BILLET – Enseignant chercheur / maître de conférence en toxicologie à l'Université du Littoral Côte d'Opale – Toxicologie respiratoire, nanomatériaux

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Pharmacien toxicologue, toxicologie générale - VTR

Mme Anne CHEVALIER – Epidémiologiste retraitée de l'Institut de Veille Sanitaire

M. François CLINARD – Epidémiologiste à l'Institut de Veille Sanitaire – Pharmacien toxicologue, épidémiologie, évaluation des risques sanitaires

Mme Fatiha EL-GHISSASSI – Scientifique, Section des Monographies de IARC (IMO) Centre International de Recherche sur le Cancer - Docteur es science en biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à l'Institut de Veille sanitaire – Docteur es science en biochimie, toxicologie, VLEP

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Guillaume GARCON – Professeur de toxicologie à l'Université de Lille 2 – Toxicologie générale, cancérologie, modèles expérimentaux, toxicologie respiratoire, pollution atmosphérique

M. Ludovic LE HEGARAT – Chef d'unité adjoint Toxicologie des contaminants - Anses – Laboratoire de Fougères- Toxicologie, génotoxicité, nanomatériaux

M. Karim MAGHNI – Professeur sous octroi agrégé à l'Université de Montréal – Toxicologie, immunologie, asthme, allergies, nanomatériaux

Mme Véronique MALARD – Ingénieur chercheur en toxicologie au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Centre de Marcoule. – Toxicologie « in vitro », biologie cellulaire, nanotoxicologie, protéomique.

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue au Service de santé des armées

M. Jean-Paul PAYAN – Chef du laboratoire Pénétration Cutanée, Cinétique et Métabolisme à l'INRS, Nancy – Pharmacien toxicologue, toxicocinétique

M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine - Pharmacien biologiste - Neurotoxicité, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale

M. Alain SIMONNARD – Chef de département à l'INRS, Nancy - Pharmacien toxicologue, toxicologie générale et reprotoxicité, anatomopathologie

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève – Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

Mme Lydie SPARFEL – Professeur à l'Université de Rennes 1 / IRSET 'Institut de Recherche en Santé, Environnement et Travail' UMR INSERM 1085– Pharmacien Toxicologue, immunotoxicologie, toxicogénomique, cancérologie, biologie cellulaire et moléculaire

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS – Docteur es science, physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicitéParticipation Anses

Coordination scientifique

Mme Audrey MALRAT-DOMENGE – Direction de l'évaluation des risques, Anses

Contribution scientifique

Mme Clémence FOURNEAU – Direction de l'évaluation des risques, Anses

Secrétariat administratif

Mme Sophia SADOKKI – Direction de l'évaluation des risques, Anses

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES**Centre d'étude et de valorisation des algues (CEVA) : Pôle Algues et Qualité du Milieu**

Mme Nadège ROSSI – Responsable du Pôle Algues et Qualité du Milieu

CONTRIBUTION EXTÉRIEURE AU(X) COLLECTIF(S)

Revue bibliographique sur l'écologie des algues sargasses, leur chimie, leur biodégradation, la cinétique des émissions, lors de leur décomposition, du sulfure d'hydrogène et d'autres composés chimique et biologique. – Nadège Rossi et Ronan Pierre - Centre d'étude et de valorisation des algues (CEVA) – Octobre 2016 - Convention de recherche et développement ANSES/CEVA n°216-CRD-09/565B.

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Sigles et abréviations	10
Liste des tableaux	11
Liste des figures	12
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise.....	15
1.1 Contexte	15
1.2 Objet de la saisine	16
2 Modalités de traitement et moyens mis en œuvre et organisation.....	17
2.1 Méthologie d'expertise	17
2.2 Prévention des risques de conflits d'intérêts	18
3 Actualisation du profil toxicologique de l'H ₂ S.....	19
3.1 Informations générales	19
3.2 Synthèse des données toxicologiques	20
3.2.1 Toxicocinétique.....	20
3.2.1.1 Absorption.....	20
3.2.1.2 Distribution.....	20
3.2.1.3 Métabolisme.....	21
3.2.1.4 Excrétion.....	21
3.2.2 Toxicité aiguë.....	21
3.2.3 Toxicité chronique – Effets généraux.....	23
3.2.3.1 Toxicité chez l'Homme.....	23
3.2.3.1.1 Exposition par inhalation.....	23
3.2.3.1.2 Exposition par ingestion.....	31
3.2.3.1.3 Exposition par contact cutané.....	31
3.2.3.2 Toxicité chez l'animal.....	31
3.2.3.2.1 Exposition par inhalation.....	31
3.2.3.2.2 Exposition par ingestion.....	32
3.2.3.2.3 Exposition par contact cutané.....	32
3.2.4 Génotoxicité.....	33
3.2.5 Cancérogénicité.....	33
3.2.5.1 Toxicité chez l'Homme.....	33
3.2.5.2 Toxicité chez l'animal.....	34
3.2.6 Toxicité sur la reproduction et le développement.....	34
3.2.7 Mécanismes d'action.....	35
3.3 Recueil des valeurs de références existantes	36
3.3.1 Valeurs toxicologiques de référence (VTR) – effets aigus.....	36
3.3.2 Valeurs toxicologiques de référence (VTR) – effets sub-chroniques à seuil.....	39
3.3.3 Valeurs toxicologiques de référence (VTR) – effets chroniques à seuil.....	40
3.3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).....	42
3.3.5 Valeurs de gestion pour des expositions accidentelles à l'H ₂ S.....	42
3.3.6 Synthèse des VTR existantes par inhalation.....	44
3.4 Synthèse des données de toxicité	47
3.5 En résumé	50

4	Caractéristiques des algues sargasses impliquées dans les échouages de l'Arc Antillais	52
4.1	Introduction	52
4.2	Espèces impliquées (identification taxonomique).....	52
4.3	Distribution géographique.....	56
4.4	Caractéristiques biologiques	57
4.4.1	Mode de développement	57
4.4.2	Ecophysiologie.....	57
4.5	Composition chimique.....	58
4.5.1	Les minéraux	60
4.5.2	Le cas des métaux lourds	60
4.5.3	Glucides totaux : glucides digestibles, polyols et fibres.....	61
4.5.3.1	Les alginates	61
4.5.3.2	Les fucoïdanes.....	62
4.5.3.3	La laminarane.....	62
4.5.3.4	Le mannitol.....	63
4.5.4	Les protéines	63
4.5.5	Les lipides	63
4.5.6	Les polyphénols	64
4.6	En résumé.....	64
5	Description du phénomène d'échouages d'algues sargasses dans l'Arc Antillais.....	65
5.1	Description générale.....	65
5.1.1	Evènements récents	66
5.1.2	Comparaison avec d'autres phénomènes de proliférations de macroalgues.....	67
5.2	Zones touchées	67
5.3	Quantités	72
5.3.1	Quantités dérivantes dans l'Atlantique	72
5.3.2	Quantités arrivées à la côte ou échouées	73
5.4	Hypothèses d'origine, de prolifération et d'échouage des sargasses	74
5.4.1	Rappel du fonctionnement du système historique Golfe du Mexique – Mer des Sargasses	74
5.4.2	Modification courantologique majeure	75
5.4.3	Surproduction algale	75
5.4.4	Nouvelle zone de développement des sargasses	76
5.5	Dégradation des sargasses (substances potentiellement émises, cinétique).....	77
5.5.1	Le phénomène de décomposition des algues	77
5.5.1.1	Décomposition aérobie et anaérobie.....	77
5.5.1.1.1	<i>Les différents modes de décomposition des matières organiques.....</i>	<i>77</i>
5.5.1.1.2	<i>Dégradation aérobie.....</i>	<i>77</i>
5.5.1.1.3	<i>Fermentation anaérobie</i>	<i>78</i>
5.5.1.1.4	<i>Le cas des algues</i>	<i>78</i>
5.5.1.2	Autres dégradations	79
5.5.1.2.1	<i>Fragmentations physiques</i>	<i>79</i>
5.5.1.2.2	<i>Broutage.....</i>	<i>80</i>
5.5.1.3	Métabolisme du soufre : nature et mécanismes de formation des substances indésirables potentielles	80
5.5.1.4	Les sources de soufre dans les sargasses	83
5.5.1.4.1	<i>Les sulfates</i>	<i>83</i>
5.5.1.4.2	<i>Les acides aminés soufrés.....</i>	<i>83</i>

5.5.1.4.3	<i>Le DMSP</i>	84
5.5.1.4.4	<i>Teneur totale en soufre</i>	85
5.5.1.5	Différence de composition et d'émissions entre ulves et sargasses.....	85
5.5.1.5.1	<i>Différence de composition</i>	85
5.5.1.5.2	<i>Différence de comportement</i>	86
5.5.1.5.3	<i>Différence d'émissions</i>	87
5.5.2	Données cinétiques sur la décomposition des algues sargasses et l'émission d'H ₂ S.....	89
5.6	En résumé	91
6	Autres impacts des échouages massifs des sargasses	93
6.1	Impacts environnementaux	93
6.2	Impacts économiques	95
7	Recommandations.....	96
7.1	Mesures de prévention	96
7.2	Amélioration des connaissances	99
8	Bibliographie.....	100
ANNEXES		111
Annexe 1 : Lettre de saisine		112
Annexe 2 : Compte-rendu de l'audition du Centre d'étude et de valorisation des algues (CEVA) dans le cadre de la saisine relative aux expositions aux émanations d'algues sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane (17/11/2015)		115
Annexe 3 : Recherche bibliographique complémentaire sur la toxicité du H ₂ S.....		119
Annexe 4 : Composition des sargasses pélagiques – données issues de la littérature		123
Annexe 5 : Composition des sargasses fixées – données issues de la littérature		124
Annexe 6 : Composition des sargasses fixées – données issues de la littérature		125
Annexe 7 : Procédés de traitement des algues et impact potentiel des substances émises.....		126

Sigles et abréviations

AAQS : Ambient air quality standard

Ademe : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

AEGL : Acute exposure guideline level

ARS : Agence régionale de santé

ATP : Adénosine triphosphate

ATSDR : Agency for toxic substances and disease registry

AVC : Accident vasculaire cérébral

BPCO : Broncho-pneumopathie chronique obstructive

BTEX : Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes

CARB : State of California. Air Resources Board

CES : Comité d'experts spécialisé

CEVA : Centre d'étude et de valorisation des algues

CS₂ : Sulfure de carbone

CVF : Capacité vitale forcée

DGS : Direction générale de la santé

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

DMS : Diméthylsulfure

DMSO : Diméthylsulfonylpropionate

DMSP : Diméthylsulfonylpropionate

GABA : Acide γ-aminobutyrique

GD : Jour(s) de gestation

H₂S : Sulfure d'hydrogène

IC : Indice de confiance

INRS : Institut national de recherche et de sécurité

LCSQA : Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air

LOAEC : Lowest observed adverse effect concentration

MRL : Minimum Risk Level

MS: Masse sèche

MT: Méthanethiol

NERR: North Equatorial Recirculation Region

NFS : Numération de la formule sanguine

NOAEC : No observed adverse effect concentration

OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment

OR : Odds ratio

PND : Jour(s) après la naissance

REL: Risk Exposure Level

RfC: Reference Concentration

SIR : Ratio standardisé d'incidence

SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

SEI : Seuil des Effets Irréversibles
 SELS : Seuil des Effets Létaux Significatifs
 SPEL : Seuil des Premiers Effets Létaux
 SNC : Système nerveux central
 SRT : Soufre réduit total
 STEP : Station d'épuration des eaux usées
 US EPA : United States Environmental protection agency
 VG : Valeur guide
 VLCT : Valeur limite à court-terme
 VSTAF : Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises
 VLEP : Valeur limite d'exposition professionnelle
 VTR : Valeur toxicologique de référence

Liste des tableaux

Tableau 1 : Identité de la substance.....	19
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du sulfure d'hydrogène.....	20
Tableau 3 : Effets sanitaires chez l'Homme pour des expositions aiguës à l'H ₂ S.....	22
Tableau 4 : VTR aiguë de l'OEHHA (1999).....	36
Tableau 5 : VTR aiguë de l'ATSDR (2006)	37
Tableau 6 : Valeur guide de l'OMS pour des expositions aiguës (OMS 2000)	38
Tableau 7 : VTR subchronique de l'ATSDR (2006)	39
Tableau 8 : VTR chronique pour des effets à seuil de l'US EPA (2003).....	40
Tableau 9 : VTR chronique pour des effets à seuil de l'OEHHA (2000)	41
Tableau 10 : Valeurs limites d'exposition professionnelle de l'H ₂ S	42
Tableau 11 : Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises de l'H ₂ S	43
Tableau 12 : AEGL pour l'H ₂ S.....	44
Tableau 13 : Tableau récapitulatif des VTR existantes de l'H ₂ S par inhalation.....	45
Tableau 14 : Résumé des critères morphologiques utilisés dans la littérature pour différencier <i>S. natans</i> de <i>S. fluitans</i> . Modifié de de Széchy <i>et al.</i> (2012). Aculéiforme = fine et pointue, en forme d'aiguillon	55
Tableau 15 : Teneur en acides aminés soufrés de sargasses (pourcentage des acides aminés totaux).	84
Tableau 16 : teneurs en DMSP des macroalgues d'après Van Alstyne et Puglisi (2007).	85
Tableau 17 : Liste de substances émises (ou suspectées de l'être) lors de la putréfaction d'algues vertes (Anses 2011).....	89

Liste des figures

Figure 1 : Voies de métabolisation de l'H ₂ S (ATSDR 2014)	21
Figure 2 : Illustrations des éléments de différenciation de <i>S. natans</i> et <i>S. fluitans</i> , extraites de différentes références bibliographiques. A noter que des réceptacles sont décrits par Oyesiku et Egunyomi (2014) alors que leur absence est considérée comme un critère d'identification morphologique	54
Figure 3: Présence de <i>S. natans</i> et <i>S. fluitans</i> à l'échelle mondiale. Etoile rouge : observation de <i>S. natans</i> / Etoile bleue : observation des deux espèces. Extrait de (Impact Mer 2011)	56
Figure 4 – Composition typique des algues sargasses (<i>Sargassum spp</i>) (CEVA)	59
Figure 5 – Composition typique des ulves (<i>Ulva spp.</i>) (CEVA)	59
Figure 6 : Localisation de la Mer des Sargasses	66
Figure 7: Localisation des échouages ou des radeaux dérivants de sargasses en 2011 (carrés noirs). L'ellipse représente la région de recirculation nord-équatoriale (NERR pour North Equatorial Recirculation Region). Extrait de Johnson <i>et al.</i> (2012).	67
Figure 8 : Images satellite (MODIS) du 20 et du 29 juillet 2011 montrant l'arrivée de lignes de sargasses dérivantes aux alentours de la Martinique. L'échelle de couleur présente les valeurs de l'indice de couverture végétale (MRE en mW.m ⁻² .nm ⁻¹ .ster ⁻¹). L'accroissement du signal à proximité des îles est un artefact dû à la diffusion dans l'atmosphère. Modifié de Gower, Young, et King (2013).	68
Figure 9 : Carte des communes de la Guadeloupe.....	70
Figure 10 : Exemple de cartographie des échouages de sargasses en Guadeloupe. Observations du 28 avril 2015. Extrait de ADEME (2015)	70
Figure 11 : Carte des communes de la Martinique	71
Figure 12 : Exemple de cartographie des échouages de sargasses et des radeaux dérivants en approche de la Martinique. Observations du 20 août 2015. Extrait de DEAL Martinique (2015).....	71
Figure 13 : Quantité totale de sargasses dans le Golfe du Mexique et dans l'Atlantique Ouest sur la période allant de juin 2002 à décembre 2008. Valeurs issues des données satellite MERIS converties en tonnes (poids frais) par comparaison avec les observations en mer. Modifié de Gower et King (2011a)	72
Figure 14 : Série de données mensuelles du signal satellite MERIS MCI intégré sur une zone rectangulaire comprise entre 5-9° N, 35-50° W. Le pourcentage de pixels dégagés (non couverts par des nuages) est indiqué en ordonnée secondaire. Modifié de Gower, Young, et King (2013).....	73
Figure 15 : Représentation schématique de l'évolution moyenne mensuelle de la distribution des sargasses dans le golfe du Mexique et dans l'Océan Atlantique basée sur les observations satellites faites entre 2002 et 2009 (Gower and King, 2011b).....	75
Figure 16 : Evolution mensuelle de l'indice de chlorophylle maximum (MCI - Maximum Chlorophyll Index) entre 2005 et 2011 pour les mois d'avril à septembre. L'emprise d'observation couvre le golfe du Mexique, les Caraïbes et l'Atlantique nord et tropical jusqu'à la côte ouest de l'Afrique. Les continents apparaissent en noir. Dans la partie océanique, plus les pixels apparaissent clairs, plus la biomasse de sargasses est importante. A noter la forte présence de sargasses durant les mois de juillet à septembre 2011 s'étendant des Caraïbes jusqu'à l'Afrique (Gower et al., 2013)	76
Figure 17 : illustration des sargasses selon différents degré de dégradation : les algues fraîches sont en arrière-plan de la photo (zone 1). La compaction de ces algues à la côte engendre la formation d'une croûte (au premier plan de la photo, zone 3) dont l'épaisseur peut être importante et supporter le poids d'un homme. Il est probable que la fragmentation de cette croûte entraîne une libération d'H ₂ S. La zone 2 intermédiaire est constituée d'algues à la fois en cours de dégradation et de compaction. Il est probable que cette zone soit à l'origine de la majeure partie d'H ₂ S détecté dans l'air. (Photo CEVA, Frégate Est, Martinique, 20 août 2015).	79
Figure 18 : Vue synthétique du métabolisme du soufre dans les sédiments centrée sur le DMS (Kiene and Taylor, 1988).....	82

Figure 19 : Vue synthétique montrant les interconnexions des différents métabolismes bactériens produisant des gaz organo-soufrés (Pelmont, 1993)	82
Figure 20 : Formation de croûte en surface d'échouages de sargasses (Martinique) – Photos CEVA.....	87
Figure 21 : Accumulation et tassement des échouages de sargasses en Martinique – Photos CEVA.....	87
Figure 22 : Illustration de dépôts blancs à la surface des eaux dans lesquelles une forte biomasse de sargasses est en cours de décomposition au pied de la mangrove (photo CEVA, 24 août 2015, Pointe Jean Claude, Martinique). Les dépôts blancs sont vraisemblablement dus à la présence de bactéries sulfato-reductrices.....	93
Figure 23 : Illustration des bonnes pratiques de ramassages sur les zones de pontes de tortues (Florenne, Guerber, et Colas-Belcour 2016).....	94

1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

1.1 Contexte

Les départements français d'Amérique, dans les îles des Antilles, et dans une moindre mesure en Guyane, font face depuis l'année 2011 à des vagues successives d'échouages d'algues sargasses sur leur littoral. Après une accalmie en 2013, l'année 2015 a été remarquable avec des échouages particulièrement intenses. Malgré les moyens de nettoyage qui ont été mis en œuvre progressivement dans certains endroits comme les zones de mangrove, l'enlèvement des algues est très difficile et elles se décomposent sur place. Leur décomposition conduit à l'émission d'hydrogène sulfuré (H_2S) dans l'air, et selon les épisodes, à des concentrations potentiellement élevées dans l'air ambiant.

Depuis 2014, un recueil des plaintes et des altérations de la santé ainsi que des mesures des expositions ont été réalisés. La cellule de veille de l'Agence régionale de santé (ARS), grâce aux déclarations de médecins sentinelles, a observé une augmentation notable du nombre de consultations liées aux effets ressentis par la population exposée de façon chronique aux émissions d' H_2S .

Les zones d'exposition au H_2S émis par la décomposition des algues sargasses incluent des habitations ainsi que des établissements recevant du public (établissements scolaires, sanitaires et sociaux).

Les niveaux d'expositions relevés en 2014, montrent que 80 % des résultats de mesure dans l'air sont inférieurs à 1 ppm, mais que 20 % d'entre eux sont supérieurs à cette valeur et 2,5 % dépassent 5 ppm. Deux types d'expositions sont rencontrés : une exposition chronique à des concentrations entre 0,1 et 1 ppm de H_2S et une exposition plus irrégulière à des concentrations entre 0 et 5 ppm.

Fin 2016, les ARS de Guadeloupe, Martinique et Guyane indiquaient qu'une accalmie a été observée en 2016, avec quelques échouages en quantité modérée, notamment mi-août en Martinique. Sur cette île, le réseau de mesures en continu mis en place début 2016, montre qu'entre fin janvier et fin novembre, la moyenne des concentrations moyennes relevées sur 24 h est de 0,03 ppm (0,04 $mg.m^{-3}$), avec un pic maximal à 1,3 ppm (1,5 $mg.m^{-3}$). Seules deux valeurs supérieures à 1 ppm ont été relevées. Les mesures ponctuelles faites en Guadeloupe entre janvier et juillet sont restées inférieures au seuil de détection.

1.2 Objet de la saisine

L'Anses a été saisie le 15 octobre 2015 par la Direction générale de la santé, la Direction générale du travail, la Direction générale de la prévention des risques, la Direction générale de l'énergie et du climat et la Direction de l'eau et de la biodiversité sur la problématique des expositions aux émanations des algues sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane. Les demandes des tutelles étaient les suivantes :

1. Rédiger une note d'appui scientifique et technique visant à actualiser l'état des connaissances sur les effets aigus, sub-chroniques et chroniques du H₂S et comportant des recommandations à court terme sur les mesures de prévention des risques à mettre en œuvre pour protéger les travailleurs chargés des opérations de ramassage, de transport et de traitement des algues ;
2. Réaliser une revue bibliographique sur l'écologie des algues sargasses, leur chimie, leur biodégradation, la cinétique des émissions lors de la décomposition de H₂S et d'autres substances ;
3. Contribuer à la rédaction d'un cahier des charges pour le lancement d'une première campagne de mesurage, sur des sites d'algues sargasses en décomposition, de substances pertinentes dont la liste aura été arrêtée au préalable et suivant un protocole expertisé par l'Anses (nature et cinétique des émissions des algues en décomposition) en vue d'identifier les niveaux de concentration en H₂S et autres co-polluants à proximité des lieux de décomposition ;
4. Sur la base de retour d'expérience de la première campagne, et en coordination avec le laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA), définir la meilleure stratégie d'échantillonnage, de prélèvement et d'analyse d'H₂S et d'éventuels co-polluants, pour le lancement d'une seconde campagne, avec une couverture spatiale plus importante, centrée sur les différents types de groupes de population exposées, en vue de refléter l'exposition spatiale et temporelle des populations,
5. Avec l'appui éventuel d'autres organismes tel que l'INRS, élargir la réflexion à des substances dangereuses, y compris le H₂S, susceptibles d'être émises par les algues ou d'autres matières biologiques en décomposition dont le ramassage doit être assuré, afin de proposer des recommandations pour la prévention des risques professionnels associés.

Concernant les questions 3 et 4, lors de la séance du CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » du 15 octobre 2015, les échanges tenus avec l'ARS Martinique, en présence d'un représentant de la DGS, ont permis de constater que des campagnes de mesures du H₂S étaient déjà en cours réalisation. La participation de l'Anses à la rédaction d'un cahier des charges pour une première campagne de mesurages est donc apparue comme incompatible et cette contribution n'est plus apparue pertinente.

L'Anses a proposé sa participation la mise en œuvre d'une campagne de mesures complémentaire sur les autres polluants potentiellement émis par les algues sargasse en décomposition, en fonction des résultats de la recherche bibliographique de la question 2.

2 Modalités de traitement et moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » l'instruction de cette saisine. L'Agence a également mandaté trois experts rapporteurs *intuitu personae* dans le cadre de cette saisine pour appuyer l'unité d'évaluation des risques liés à l'air dans la réalisation de l'expertise. Les travaux d'expertise ont été soumis régulièrement au CES, tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit par l'Anses et les experts rapporteurs tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

Le CES « Caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence » a été consulté sur le profil toxicologique du H₂S.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

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

2.1 Méthologie d'expertise

L'expertise a été conduite en deux phases. Une première phase dite « d'urgence » relative à la mise à jour du profil toxicologique du H₂S et l'élaboration de recommandations pour les travailleurs, puis une seconde phase concernant une recherche bibliographique sur les algues sargasses.

Concernant la rédaction de l'état des connaissances actualisé sur les effets aigus, sub-chroniques et chroniques du H₂S, les données sont issues des profils toxicologiques produits par l'Anses dans le cadre des expertises sur les algues vertes (Anses 2011), sur les facteurs de risques professionnels éventuellement en lien avec la surmortalité des égoutiers (ANSES 2016b), ainsi que des profils toxicologiques rédigés par l'ATSDR (ATSDR 2014) et par l'US EPA (US EPA 2003). Ces données ont été complétées par une recherche bibliographique ciblée sur la période 2013-2015, non couverte par la revue bibliographique réalisée par l'ATSDR.

Concernant les recommandations à court terme pour les travailleurs au contact des algues sargasses, celle-ci s'appuient sur :

- Les travaux d'expertise antérieurs relatifs aux algues vertes et conduits par le CES « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses 2011),
- Le guide pour la protection des travailleurs exposés - Algues vertes et ses fiches d'interventions, élaborés par la Direccte Bretagne notamment à partir des travaux d'expertise de l'Anses de 2011 (Direccte Bretagne 2016) ;
- Des éléments de contexte local rapportés par des représentants des Agences régionales de santé (ARS),
- Ainsi qu'un retour d'expérience du Centre d'étude et de valorisation des Algues (CEVA), recueilli à l'occasion d'une audition conduite par l'Anses le 17 novembre 2015 (Annexe 2). En effet, dans le cadre d'un déploiement de solutions de gestion de la problématique des échouages d'algues sargasses dans l'arc antillais, l'Ademe a lancé un appel à manifestations d'intérêt visant à tester différents types de machines/engins pour le ramassage des algues. Dans l'objectif d'évaluer les machines et les chantiers de

ramassage, l'Ademe a demandé l'appui du CEVA. Par la même occasion, elle a demandé au CEVA, à l'occasion de son déplacement, de dispenser aux acteurs locaux (élus locaux, personnels en charge de ramassage...) une formation sur la gestion du risque sanitaire lié à l'exposition à l'H₂S émis par les algues sargasses, lors des opérations de ramassage, notamment. L'intervention du CEVA s'est déroulée du 20 au 22 août 2015, à la Martinique.

L'audition du CEVA a permis de disposer d'un avis d'expert complémentaire sur :

- la/les situation(s) d'échouages d'algues sargasses aux Antilles,
- les modalités d'intervention pour le ramassage mises en œuvre et observées localement,
- les recommandations apparaissant comme prioritaires pour les professionnels en charge du ramassage, du transport et du traitement des algues.

Cette première phase a fait l'objet de la publication d'un avis de l'Anses le 17 février 2016, accompagné d'une première version du profil toxicologique du H₂S. Ce profil toxicologique a fait l'objet d'une mise à jour sur la période allant de décembre 2015 à octobre 2016.

La deuxième phase a porté sur une revue bibliographique sur l'écologie des algues sargasses, leur chimie, leur biodégradation, la cinétique des émissions lors de la décomposition de ces dernières. Cette revue de la littérature a été réalisée par le CEVA dans le cadre d'une convention de recherche et développement. Ainsi, les chapitres 4, 5 et 6 qui suivent sont issus du rapport bibliographique réalisé par le CEVA.

Enfin, concernant la contribution de l'Anses à une campagne de mesures des composés autres que le H₂S qui pourraient être émis par les algues en décomposition (point 4 de la saisine), il n'a pas été possible de mettre en œuvre cette campagne dans le calendrier de l'expertise.

2.2 Prévention des risques de conflits d'intérêts

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'agence (www.anses.fr).

3 Actualisation du profil toxicologique de l'H₂S

Cette actualisation du profil toxicologique de l'H₂S s'est appuyée sur plusieurs sources de données institutionnelles :

- les profils toxicologiques produits par l'Anses dans le cadre des expertises sur les « algues vertes » (Anses 2011) et sur les « facteurs de risques professionnels éventuellement en lien avec la surmortalité des égoutiers » (Anses 2016) ;
- les profils toxicologiques rédigés par l'ATSDR (ATSDR 2014) et par l'US EPA (US EPA 2003).

Ces données ont été complétées par des recherches bibliographiques ciblées sur la période 2013-2015, non couverte par la revue bibliographique réalisée par l'ATSDR (cf 1er avis sur cette question publiée en février 2016 (Anses 2016a)) puis lors d'une seconde mise à jour, sur la période 2015-2016. Des informations détaillées concernant ces recherches bibliographiques sont disponibles en Annexe 3.

3.1 Informations générales

Les éléments relatifs aux propriétés physico-chimiques du sulfure d'hydrogène (H₂S) sont issus du profil toxicologique rédigé par l'ATSDR (ATSDR 2014) et du rapport d'expertise collective de l'Anses relatif aux risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs (Anses 2011). Le Tableau 1 présente la substance et ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 1 : Identité de la substance

Nom chimique	Sulfure d'hydrogène
Formule chimique	H ₂ S
Structure chimique	
N° CAS	7783-06-4
N° EINECS	231-977-3

L'H₂S est un gaz incolore, plus lourd que l'air, qui présente une odeur caractéristique d'œuf pourri. Cette odeur se détecte dès 0,28 à 0,42 mg.m⁻³ (0,2 à 0,3 ppm), elle est nette pour 28 à 42 mg.m⁻³ (20 à 30 ppm), mais vers 140 mg.m⁻³ (93,3 ppm), l'odorat est anesthésié. Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est naturellement présent dans le pétrole brut, le gaz naturel et le charbon ; certains minéraux en contiennent. Leurs traitements peuvent être une source d'émission. Il est aussi présent dans certaines sources chaudes soufrées. Les émissions des éruptions volcaniques en sont riches. Il joue aussi un rôle essentiel dans le cycle du soufre, par l'activité de bactéries sulfatoréductrices : fermentation anaérobie de matières organiques notamment dans les eaux stagnantes, sédiments marins, égouts. Des activités humaines industrielles, comme les usines de pâtes à papier, le procédé viscose sont d'autres sources d'émission (Anses 2011).

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du sulfure d'hydrogène

Poids moléculaire (g/mol)	34,08
Etat physique (20°C)	Gaz
Couleur	Incolore
Odeur	Œuf pourri
Densité dans l'air	1,19
Solubilité dans l'eau (g/L)	4,1 à 20°C
Tension de vapeur (mmHg)	15 600 à 25°C
Constante de Henry (atm/mole)	468 à 20°C
Température d'ébullition	- 60,33°C
Température de fusion	- 85,49°C
Limites d'explosivité	Supérieure : 45,5% ; Inférieure : 4,3%
Facteur de conversion	1 ppm = 1,40 mg.m ⁻³

3.2 Synthèse des données toxicologiques

3.2.1 Toxicocinétique

Les éléments relatifs au devenir dans l'organisme de l'H₂S sont issus du profil toxicologique rédigé par l'ATSDR (ATSDR 2014) et du rapport d'expertise collective de l'Anses relatif aux algues vertes (Anses 2011).

3.2.1.1 Absorption

La voie de pénétration du sulfure d'hydrogène dans l'organisme est majoritairement la **voie pulmonaire**. Il peut également être absorbé *via* le tractus gastro-intestinal lors d'exposition accidentelle et par la peau. Cependant, aucune donnée quantitative n'est disponible.

3.2.1.2 Distribution

Après *absorption pulmonaire*, l'H₂S est distribué rapidement et facilement à l'intérieur des tissus (lipophile) ; il existe dans le sang sous plusieurs formes. Des études post-mortem réalisées chez l'Homme après des expositions accidentelles ont révélé la présence d'H₂S dans le sang, la rate, le foie, le cerveau et les poumons. Chez l'animal, l'H₂S se distribue dans les poumons, le cerveau et les muscles.

Aucune donnée relative à la distribution de l'H₂S suite à une exposition orale ou cutanée n'est disponible.

3.2.1.3 Métabolisme

L'H₂S est métabolisé selon 3 voies :

- L'oxydation conduisant à la formation de thiosulfates transformés ensuite en sulfates représente la voie majoritaire (70-80%) ; elle a lieu dans le foie et les reins puis les métabolites sont ensuite éliminés dans les urines ;
- La méthylation, conduisant à la formation de méthanthiol et de diméthylsulfure ; elle se déroule au niveau de la muqueuse intestinale et dans le foie et l'importance de cette voie dans le métabolisme de l'H₂S exogène n'est pas connue ;
- Liaison avec les métalloprotéines ou protéines contenant un groupe disulfure.

Ces 3 voies sont présentées dans la Figure 1, adapté de l'étude de Beauchamp *et al.* (1984) (ATSDR 2014).

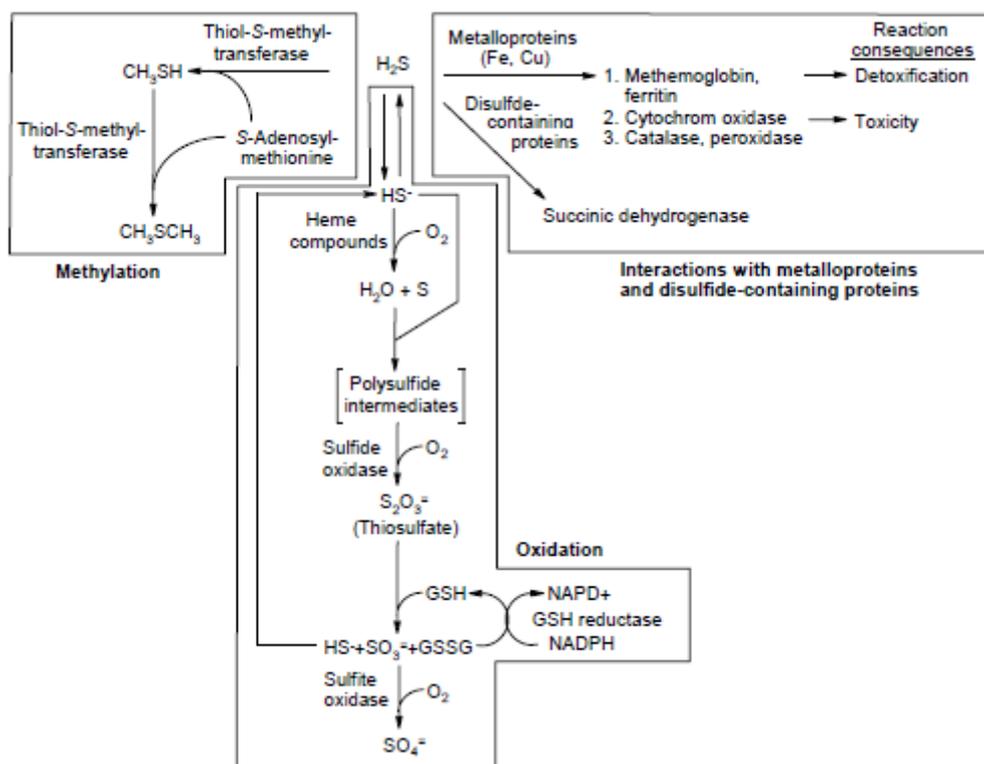


Figure 1 : Voies de métabolisation de l'H₂S (ATSDR 2014)

3.2.1.4 Excrétion

Après métabolisation, l'élimination se fait par voie **urinaire** (90 %) principalement sous forme de sulfates, de thiosulfates, de sulfites et sous forme non oxydée. L'élimination par voie biliaire représente moins de 10% et l'élimination par voie pulmonaire est négligeable.

3.2.2 Toxicité aiguë

Ce chapitre n'a pas fait l'objet d'une revue exhaustive de la littérature. Les éléments présentés sont issus du profil toxicologique rédigé par l'ATSDR (ATSDR 2014) et du rapport d'expertise collective de l'Anses sur les « algues vertes » (Anses 2011). Seules les données chez l'Homme sont rapportées ici.

Chez l'Homme, de nombreux cas de décès suite à une exposition aiguë par inhalation à des doses massives d'H₂S (≥ 500 ppm – 750 mg.m^{-3}) sont rapportés dans la littérature. Il s'agit principalement d'expositions accidentelles qui touchent la population générale ainsi que certains secteurs professionnels particuliers (égoutiers, usines d'élevage d'animaux...); des cas de suicides sont également documentés (ATSDR 2014). Les décès observés suite à une exposition aiguë par inhalation au H₂S sont le résultat d'une déficience ou d'un arrêt respiratoire; la plupart des cas présentent une insuffisance respiratoire, un œdème pulmonaire non cardiogène, un coma et une cyanose.

La toxicité aiguë de l'H₂S dépend avant tout de sa concentration dans l'atmosphère considérée pour des expositions très courtes.

Les effets observés chez l'Homme pour des expositions aiguës à l'H₂S en fonction de la concentration du gaz et de la durée d'exposition (quelques minutes à plusieurs heures) sont recensés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Effets sanitaires chez l'Homme pour des expositions aiguës à l'H₂S

CONCENTRATION D'EXPOSITION	DUREE D'EXPOSITION	EFFETS OBSERVES
0,7 à 14 mg.m^{-3} (0,5 à 10 ppm)	quelques minutes à plusieurs heures	augmentation de la consommation en oxygène, augmentation du taux de lactate dans le sang, variations transitoires d'activités enzymatiques sanguines et musculaires, céphalées
70 à 280 mg.m^{-3} (50 à 200 ppm) (concentrations modérées)	expositions courtes (<1h)	irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : photophobie, conjonctivite, rhinite, enrouement, toux, douleur thoracique
	expositions prolongées (plusieurs heures)	possible lésion cornéenne (kératite) et risque d'altération durable de la vision
dès 280 mg.m^{-3} (200 ppm)	> 10 minutes	symptômes neurologiques : céphalées, vertiges, nystagmus, désorientation, troubles de la coordination, nausées, vomissements, asthénie intense
dès 350 mg.m^{-3} (250 ppm)	-	œdème pulmonaire lésionnel de survenue retardée (dans 4 à 16 % des cas)
dès 700 mg.m^{-3} (500 ppm)	plusieurs minutes d'exposition	- signes neurologiques constants avec possibilité de coma - troubles cardiovasculaires : hypotension, tachycardie, troubles du rythme cardiaque, ischémie du myocarde...
dès $1\,400 \text{ mg.m}^{-3}$ (1000 ppm)	quelques secondes	formes suraiguës avec perte de connaissance immédiate, brutale : « coup de plomb des vidangeurs » ou « knock-down » avec arrêt cardiaque ; des séquelles sont possibles

Des concentrations modérées entre 70 à 280 mg.m^{-3} s'accompagnent d'abord d'une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : photophobie, conjonctivite, rhinite, enrouement, toux, douleur thoracique. Des expositions prolongées (plusieurs heures) à ces concentrations peuvent s'accompagner d'une lésion cornéenne (kératite) et d'un risque d'altération durable de la vision. Cependant, en ce qui concerne les kératites (« gas eye » ou « spinners eye »), le lien avec l'exposition au seul gaz sulfure d'hydrogène (moins de 140 mg.m^{-3}) tend à être abandonné au profit de l'hypothèse d'une co-exposition avec plusieurs gaz irritants (industrie rayon-viscose).

On décrit classiquement, dans 4 à 16 % des cas, un oedème pulmonaire lésionnel de survenue retardée, dès 350 mg.m^{-3} .

Dès 280 mg.m⁻³, l'exposition de plus de 10 minutes environ, s'accompagne de symptômes neurologiques tels que céphalées, vertiges, nystagmus, désorientation, troubles de la coordination, nausées, vomissements, asthénie intense. A partir de 700 mg.m⁻³, pour plusieurs minutes d'exposition, les signes neurologiques sont constants et peuvent comporter notamment un coma ; des troubles cardiovasculaires (hypotension, tachycardie, troubles du rythme cardiaque, ischémie du myocarde) surviennent également.

L'inhibition de la respiration tissulaire entraîne une atteinte des organes les plus rapidement sensibles au manque d'oxygène (système nerveux, cœur). Il existe des formes sur-aiguës avec perte de connaissance immédiate, brutale décrite sous le nom de « coup de plomb des vidangeurs » ou « *knock-down* » avec arrêt cardiaque. Ces formes sont décrites pour des concentrations de l'ordre de 1 400 mg.m⁻³. Il peut en résulter des séquelles.

Aucune donnée n'est disponible pour des expositions aiguës répétées.

3.2.3 Toxicité chronique – Effets généraux

Les éléments relatifs à la toxicité chronique de l'H₂S sont issus des profils toxicologiques rédigés par l'ATSDR (ATSDR 2014) et par l'US-EPA (US EPA 2003). Les études citées dans ces rapports n'ont pas fait l'objet d'une analyse approfondie.

Plusieurs publications identifiées lors des 2 recherches bibliographiques complémentaires ont permis de compléter les données de ce chapitre. Le détail de ces recherches bibliographiques est disponible en Annexe 3.

3.2.3.1 Toxicité chez l'Homme

Si les effets chez l'Homme liés à une exposition aigue sont bien connus, les effets liés à des expositions sub-chronique et chronique à l'H₂S sont en revanche moins documentés. Des données humaines sont disponibles en population générale et en milieu professionnel pour des expositions non spécifiques à l'H₂S. La plupart des études recensées ont évalué la prévalence de symptômes respiratoires et/ou neurologiques au sein de populations résidant à proximité de certains sites industriels émetteurs de H₂S (fabrication de pâtes et papiers, production de gaz naturel, élevages intensifs porcins et manutention du fumier), travaillant dans ces secteurs industriels ou chez les habitants de zones géothermiques (Nouvelle-Zélande, Hawaï, Islande...) ; ces populations étaient donc co-exposées à des polluants autres que l'H₂S.

3.2.3.1.1 *Exposition par inhalation*

3.2.3.1.1.1 **Données en population générale**

Différents symptômes tels que l'ataxie, la dystonie, une incapacité à tenir debout et une choréoathétose ont été observés chez un enfant de 20 mois, exposé pendant presque une année à des concentrations d'H₂S supérieures à 0,8 mg.m⁻³ (0,6 ppm) et à d'autres composés émis depuis une mine de charbon (Gaitonde, Sellar, et O'Hare 1987). L'état de santé de l'enfant s'est amélioré de façon spontanée peu de temps après sa sortie de l'hôpital. La relation entre l'apparition de ces symptômes et l'exposition à l'H₂S n'est pas clairement établie.

Jaakkola *et al.* (1990) ont rapporté une augmentation significative de symptômes respiratoires chez une population résidant à proximité d'une industrie papetière. La population d'étude a été divisée en trois groupes selon leur localisation par rapport à l'usine papetière (zone polluée, modérément polluée, non polluée). Les composés associés aux rejets de cette industrie sont les particules, le dioxyde de soufre et d'autres composés soufrés incluant majoritairement l'H₂S, le méthyl mercaptan et le sulfure de méthyl. L'exposition a été évaluée en modélisant la dispersion atmosphérique des rejets industriels et confirmée par les résultats de stations de mesures. Les niveaux moyens en H₂S mesurés en zone polluée et modérément polluée sont respectivement égaux à 4 et 2 µg.m⁻³ (2,9 et 1,4 ppb), et les niveaux maximum égaux à 56 et 22 µg.m⁻³ (40 et 16 ppb). Les mesures de particules et de dioxyde de soufre indiquent les mêmes tendances entre les

deux zones polluées. La prévalence de symptômes respiratoires a été évaluée par questionnaire. Une augmentation significative de symptômes nasaux et de toux est observée dans les deux zones polluées. D'autres symptômes, tels qu'une respiration sifflante, un essoufflement ou des maux de tête sont également augmentés mais pas de façon significative. Les auteurs indiquent que la coexposition à plusieurs composés ne permet pas de conclure sur l'impact d'une exposition à l'H₂S sur la survenue de symptômes respiratoires.

Kilburn et Warshaw (1995) ont étudié l'occurrence de symptômes neurocomportementaux chez d'anciens travailleurs d'une usine de production de pétrole brut et chez des personnes résidant à proximité de cette usine. Des mesures d'H₂S dans l'air à proximité des logements (mesures sur 1 semaine) et à proximité de l'usine (mesures sur 24h) ont été réalisées. Des niveaux de l'ordre de 0,014 mg.m⁻³ (0,01 ppm), avec des pics à 0,14 mg.m⁻³ (0,1 ppm) ont été mesurés à proximité des logements. Ces niveaux atteignent 12,3 mg.m⁻³ (8,8 ppm) à proximité de l'usine. D'autres composés, tels que le mercaptan, l'éthane, le propane, le diméthylsulfide et le vanadium ont également été détectés. Les fonctions neurocomportementales (humeur, temps de réaction, distinction des couleurs, mémoire immédiate...) chez les personnes exposées ont été évaluées par questionnaire, puis comparées à une population témoin appareillée sur l'âge et le niveau d'éducation. Les résultats de l'étude indiquent un déficit de ces fonctions et une altération de l'humeur chez les personnes exposées. Au vue des co-expositions, du faible nombre de sujets inclus dans l'étude et du peu de données de mesures, les auteurs concluent qu'il est difficile d'attribuer à l'H₂S les déficits observés.

Marttila *et al.* (1996) ont étudié le lien entre l'exposition quotidienne à des composés soufrés (mesurés conjointement ; SRT : soufre réduit total) chez une population résidant à proximité d'une usine de papier et l'apparition de symptômes respiratoires et neurologiques. Les composés soufrés incluent majoritairement l'H₂S, le méthyl mercaptan et le sulfure de méthyl. Les mesures de SRT réalisées pendant l'étude indiquent des concentrations journalières qui varient de 0 à 82 µg.m⁻³ et des concentrations mensuelles variant de 3 à 19 µg.m⁻³. La population d'étude a été divisée en trois classes selon le niveau de SRT mesuré sur la journée (faiblement exposé : SRT < 10 µg.m⁻³ ; modérément exposés : SRT = 10 – 30 µg.m⁻³ ; fortement exposés : SRT > 30 µg.m⁻³). Les résultats de l'étude indiquent une augmentation significative des symptômes d'irritation nasale et pharyngée chez les populations modérément et fortement exposées (population modérément exposée : OR = 3,13 (IC 95% = 1,25 – 7,25 pour l'irritation nasale et OR = 2,0 (IC 95% = 0,92 – 4,14) pour l'irritation pharyngée ; population fortement exposée : OR = 8,50 (CI 95% = 3,19 – 18,64 pour l'irritation nasale et OR = 5,2 (IC 95% = 1,95 – 11,99) pour l'irritation pharyngée). Une augmentation non significative de maux de tête et de migraines est également observée.

Partti-Pellinen *et al.* (1996) ont également étudié l'impact d'une exposition au SRT sur la prévalence de symptômes oculaires, respiratoires et neurologiques. Les niveaux annuels de SRT mesurés en zone polluée sont en moyenne de 2 à 3 µg.m⁻³, avec des niveaux journaliers variant de 0 à 56 µg.m⁻³ et un maximum mesuré à 155 µg.m⁻³ sur 1 heure. Les mesures de SRT en zone non polluée sont inférieures à la limite de détection. Pour le dioxyde de soufre, la même concentration annuelle de 1 µg.m⁻³ est mesurée en zone polluée et non polluée. En zone polluée, des pics atteignant 152 µg.m⁻³ sur une heure ont été mesurés. Une augmentation significative de migraines (OR = 1,7 ; IC 95% = 1,0 – 2,73) et de toux (OR = 1,64 ; IC 95% = 1,01 – 2,64) l'année précédant les mesures a été observée chez les personnes résidant en zone polluée. Les auteurs concluent qu'il est difficile de savoir si une exposition chronique aux faibles niveaux de SRT et de dioxyde de soufre peut être responsable de l'augmentation des symptômes observés. Pour le dioxyde de soufre, les concentrations annuelles mesurées sont identiques entre la zone polluée et non polluée. Les concentrations plus élevées mesurées sur 1 heure ou 1 journée pourraient expliquer les résultats. D'autre part, le niveau d'exposition aux particules n'a pas été évalué.

Pour conclure sur ces deux dernières études, l'ATSDR estime qu'il n'est pas possible d'attribuer à l'H₂S seul la survenue des symptômes observés. La coexposition à des particules et à d'autres composés soufrés complique l'interprétation des résultats. Néanmoins, l'ATSDR conclue qu'une exposition aux faibles niveaux d'H₂S, associée à l'exposition à d'autres composés soufrés, au dioxyde de soufre et aux particules, peut provoquer les symptômes respiratoires observés, bien

que **ces études ne permettent pas de déterminer si le bruit de fond d'exposition ou les pics observés sur la journée sont responsables des effets observés.**

Une étude cas témoin a mis en évidence une diminution des fonctions neurocomportementales chez 16 individus qui ont été exposés à l'H₂S pendant plusieurs minutes, plusieurs heures ou plusieurs années (Kilburn 1997). Le groupe témoin est composé de 353 personnes appariées sur le sexe, l'âge et l'éducation. Les fonctions neurocomportementales ont été évaluées à l'aide d'un questionnaire, d'examen cliniques et de test neurophysiologiques et neuropsychologiques. Les données réelles d'exposition n'étaient pas rapportées. Chez les personnes exposées de façon chronique à de faibles doses d'H₂S, les tests les plus sensibles sont les tests d'équilibre, du rappel verbal, du temps de réaction et du champ visuel gauche.

Les résultats de cette étude et de l'étude de Kilburn et Warshaw (1995) ont été repris dans une troisième étude cas témoin dans laquelle deux groupes d'exposition supplémentaires ont été inclus (Kilburn 1999). Le premier groupe était constitué de 24 individus exposés à des niveaux d'H₂S, émis depuis les vides sanitaires, variant de 0,14 à 1,1 mg.m⁻³ (0,1 à 1 ppm) (pics mesurés à 7 mg.m⁻³ (5 ppm)). Ces mesures ont été réalisées sur 2 mois en 1996, 1 an avant la réalisation des tests neurocomportementaux. Sur les 28 tests réalisés, 4 ont mis en évidence des troubles de l'équilibre, des retards de la mémoire verbale et des déficits dans la distinction des couleurs et la force de préhension. Compte tenu du faible nombre d'individus inclus dans l'étude, l'auteur ne conclut pas sur le lien entre l'exposition aux faibles doses d'H₂S et les déficits observés. Le deuxième groupe était constitué de 48 individus exposés accidentellement à l'H₂S lors de l'explosion d'une raffinerie. Les niveaux d'H₂S mesurés au niveau de la rue variaient de 1 à 20 ppm (1,4 à 28 mg.m⁻³). Sur les 28 tests réalisés, 11 à 12 présentaient des anomalies. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur les effets d'une exposition chronique à l'H₂S.

Plusieurs études se sont intéressées aux habitants de Rotorua en Nouvelle-Zélande, exposés naturellement et quotidiennement au H₂S puisqu'ils vivent dans une zone géothermique et utilisent notamment l'énergie géothermique comme source de chauffage (domestique et industriel).

Bates *et al.* (1998) ont mis en évidence une augmentation de décès par pathologies pulmonaires (SMR = 1,18, p < 0,001) au sein de la population de Rotorua. Les causes de décès analysées se limitent à celles potentiellement attribuables à l'H₂S, c'est-à-dire liées aux effets sur les principaux organes cibles de l'H₂S (système cardio-vasculaire, respiratoire, neurologique et mortalité néonatale). L'H₂S n'a pas été mesuré au cours de cette étude et les auteurs se sont basés sur des niveaux mesurés dans les années 70 pour qualifier l'exposition actuelle des habitants de Rotorua (max = 1 mg.m⁻³ (0,7 ppm); médiane = 20 µg.m⁻³ (28 ppb); P90 = 400 µg.m⁻³ (0,3 ppm)). Les auteurs estiment qu'aucune preuve convaincante ne permet de conclure sur la surmortalité observée dans la population de Rotorua. En effet, toutes les causes de décès n'ont pas été évaluées, il n'y a pas de données actuelles d'exposition à l'H₂S et l'origine ethnique des populations résidant à Rotorua (davantage de Mahoris que dans le reste de la population Néo-zélandaise) peut rendre l'interprétation des causes de décès difficiles.

Une deuxième étude épidémiologique rétrospective a été réalisée sur la population de Rotorua en exploitant les registres d'admissions hospitalières entre les années 1981 et 1990 (Bates *et al.* 1998). Les auteurs ont cherché à évaluer le risque d'atteintes des organes connus pour être cibles de la toxicité de l'H₂S au sein de cette population. Aucune information sur les concentrations d'H₂S n'a été présentée dans ce rapport, mais les auteurs ont indiqué que les expositions à l'H₂S et/ou au mercure liées à l'utilisation d'énergie géothermique à partir de sources géothermiques étaient susceptibles d'avoir des répercussions sur la santé des individus de cette population. Une augmentation significative de l'incidence de pathologies du système nerveux et des organes sensitifs (SIR = 1,11; p < 0,001) et des maladies de l'appareil circulatoire (SIR = 1,05; p = 0,001) a été observée chez les résidents de Rotorua par rapport aux autres résidents de Nouvelle-Zélande. Au niveau individuel, une augmentation significative de l'incidence de cataractes (SIR = 1,26; p < 0,001), d'atteintes de la conjonctive (SIR = 2,09; p < 0,001) et de l'orbite (SIR = 1,69; p = 0,005), de paralysies cérébrales infantiles (SIR = 1,42; p = 0,02), de migraines (SIR = 1,40; p = 0,002), d'autres affections du cerveau (SIR = 2,50; p < 0,001), de mononévrites des membres supérieurs et multinévrites (SIR = 1,47; p < 0,001), de mononévrites des membres inférieurs

(SIR = 2,06; $p < 0,001$) a été observée. L'ATSDR rappelle que les effets oculaires de l' H_2S apparaissent avant les autres symptômes systémiques.

Cette étude a été reconduite entre les années 1993 et 1996 (Bates, Garrett, et Shoemack 2002). Les habitants de Rotorua ont été classés en trois groupes d'exposition (faible, modérée ou élevée) sur la base du lieu de résidence au moment de l'admission hospitalière et d'après les niveaux d' H_2S mesurés en 1978. Une augmentation statistiquement significative ($p < 0,001$), liée à la concentration d' H_2S , de l'incidence des maladies respiratoires, cardiovasculaires et neurologiques a été observée. Une augmentation de l'incidence des atteintes de l'œil et de ses annexes (SIR = 1,38; IC à 95% de 1,16 à 1,64) a été observée dans le groupe d'exposition élevée comparativement au groupe d'exposition faible (Bates *et al.*, 2002). Là encore, le manque de données d'exposition actuelles, l'hypothèse que l'exposition à l' H_2S ne se produisait qu'au domicile associés au manque de contrôle des facteurs de confusion potentiels, tels que le tabagisme et le statut socioéconomique, limitent l'interprétation de ces données.

Legator *et al.* (2001) ont étudié la survenue de différents symptômes dans deux populations exposées à de faibles niveaux d' H_2S . La première population, située à Odessa (USA), est exposée à l' H_2S émis depuis une station d'épuration des eaux usées (STEP) voisine (1,6 km). Les niveaux moyens annuels d' H_2S modélisés s'échelonnent de 3 à 40 $\mu g.m^{-3}$. La deuxième population, située à Puna (Hawaï, USA) est exposée à l' H_2S émis depuis une usine géothermique (il est à noter qu'Hawaï est une île volcanique, source naturelle d' H_2S). Les niveaux d' H_2S mesurés à Puna sont tous inférieurs aux limites de détection. Cependant, dans une autre étude réalisée en 1997 par l'ATSDR (ATSDR 2004), des concentrations en H_2S de l'ordre de 422,4 $\mu g.m^{-3}$ (301,7 ppb) ont été mesurées dans cette ville. La population de référence est constituée de trois communautés, pour lesquelles aucune source d'exposition au H_2S n'est connue. Un questionnaire, couvrant une large gamme de symptômes répartis en 12 catégories a été administré aux 5 populations. Le nombre de symptômes rapportés dans les populations exposées est significativement plus élevé que pour la population non exposée pour toutes les catégories de symptômes, sauf pour ceux en lien avec le système endocrinien. Les catégories de symptômes avec les OR les plus élevés sont : le système nerveux central (fatigue, agitation, dépression, troubles de la mémoire à court et long terme, de l'équilibre, du sommeil, anxiété, engourdissement, léthargie, maux de tête, vertiges, tremblements, modification des sensations), le système respiratoire (hémoptysie, respiration sifflante, essoufflement, toux chronique, bronchite, pneumonie, pathologie pulmonaire) et le sang (troubles de la coagulation, ecchymoses, anomalies de la numération de la formule sanguine (NFS), dysfonctionnements de la rate, anémie). Il existe quelques différences dans les symptômes observés entre les deux populations exposées mais dans l'ensemble, les résultats restent très similaires. Les auteurs soulignent que l' H_2S est un sujet qui a déjà fait l'objet de controverses au sein des deux populations exposées, ce qui peut être un biais pour ce type d'étude basée sur du déclaratif. De plus, les co-expositions à d'autres polluants n'ont pas été prises en compte. Enfin, en ce qui concerne les facteurs de confusion, les auteurs indiquent :

- avoir exclu les fumeurs dans l'étude des symptômes respiratoires ;
- que l'âge moyen est plus élevé dans les populations non exposées ;
- que les différences d'origine ethnique existent également au sein des deux populations pour lesquelles les mêmes types de symptômes sont observés.

Une étude réalisée par l'ATSDR a analysé le lien entre l'exposition à l' H_2S et au SRT et les admissions en services hospitaliers dans 2 hôpitaux du Nebraska (Campagna *et al.* 2004). Des données de surveillance de l'air indiquent que l' H_2S est le principal constituant du SRT. Une association positive entre les admissions pour symptômes respiratoires (incluant l'asthme) des enfants de moins de 18 ans et les forts niveaux en H_2S mesurés les jours précédant l'admission est mise en évidence. Une association positive entre les admissions hospitalières pour asthme de l'adulte et les forts niveaux en H_2S mesurés a également été mise en évidence. Pour les enfants, les admissions pour asthme sont associées positivement aux forts niveaux de SRT mesurés les jours précédents.

Inserra *et al.* (2004) ont observé les effets neurocomportementaux d'une exposition chronique à l'H₂S à des niveaux supérieurs ou égaux à 126 µg.m⁻³ (90 ppb). Des données de mesures plus anciennes indiquent des concentrations plus élevées (des niveaux supérieurs à 1400 µg.m⁻³ (1000 ppb) ont été mesurés 275 fois entre 1995 et 1999). L'exposition à l'H₂S ne semble pas affecter les performances aux tests neurocomportementaux.

Godbout *et al.* (2009) ont indiqué une association positive entre la perception d'odeur issue d'industrie porcine et la prévalence de symptômes tels que les maux de tête, le rhume, la toux et des vomissements. Les concentrations en H₂S mesurées pour cette population exposée ne diffèrent pas de celles mesurées pour une population non exposée (12,5 à 25,6 µg.m⁻³ vs 9,7 à 17,6 µg.m⁻³; soit 8,9 à 18,3 ppb vs 6,9 à 12,6 ppb). Par contre, l'intensité de l'odeur est deux fois plus importante pour la population exposée.

Les mauvaises odeurs, l'H₂S et les PM₁₀ sont associées au stress et à la mauvaise humeur chez une population résidant à proximité d'une industrie porcine aux USA (Horton *et al.* 2009)(Horton, 2009). Une association significative entre le score d'humeur/stress et les niveaux de H₂S a été signalée chez les résidents vivant à moins de 1,5 miles d'au moins une exploitation porcine industrielle en Caroline du Nord. Les concentrations moyennes de H₂S variaient de < 0,01 à 1,5 ppb (< 0,014 à 2,1 µg.m⁻³) et les niveaux les plus élevés mesurés variaient de 2 à 90 ppb (2,8 à 126 µg.m⁻³). Au cours d'une période de 2 semaines, les sujets ont été invités à se rendre à l'extérieur pendant 10 minutes deux fois par jour puis à retourner à l'intérieur et remplir un questionnaire de 5 questions sur l'humeur/le stress en utilisant une échelle de notation de 9 points. Même si la plupart du temps (> 80%), les sujets notaient leur niveau de gêne ou de stress à 0 (pas du tout), des associations significatives ont été trouvées entre le stress, la gêne ou l'anxiété et des niveaux atmosphériques de H₂S. Les OR pour une variation de 1 ppb en H₂S étaient de 1,18 (IC 95% = 1,08 – 1,30) pour le stress ou une gêne et de 1,12 (IC 95% = 1,08 à 1,30) pour le fait de se sentir nerveux ou anxieux. Des associations significatives entre la réponse à ces questions et les niveaux de PM₁₀ semi-volatils ont également été trouvées. Il est difficile de savoir si les effets observés sont les symptômes d'un effet neurologique ou une réponse à l'odeur de H₂S.

Kilburn, Thrasher, et Gray (2010) ont indiqué une augmentation de la fréquence de symptômes respiratoires, digestifs (indigestion) et neurocomportementaux (irritation, humeur, mémoire, équilibre, sommeil, symptômes du système limbique) chez les populations résidants à proximité de gisements gaziers/pétroliers. En plus du risque d'exposition à l'H₂S, les résidents ont probablement été exposés aux BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes); cyclohexane; n-hexane; et naphthalène.

L'étude de Schinasi *et al.* (2011) indique une association positive entre les niveaux atmosphériques moyens d'H₂S sur 12 heures et l'incidence des symptômes respiratoires auto-déclarés (en particulier l'écoulement nasal, la respiration sifflante, les difficultés respiratoires et l'irritation nasale) chez une population résidant à proximité d'une industrie porcine. Heaney *et al.* (2011) ont montré une association entre l'odeur perçue par des résidents proches d'une décharge et le niveau d'H₂S dans l'air. L'odeur est quant à elle associée à l'apparition de symptômes respiratoires et d'irritation des muqueuses d'une part et à une altération des activités quotidiennes et à des états d'humeur négative d'autre part.

Une augmentation des symptômes respiratoires a été observée parmi les résidents de communautés ivoiriennes où des déchets toxiques contenant des niveaux élevés de H₂S ont été illégalement déversés (Dongo *et al.* 2012).

Enfin, une faible association a été mise en évidence entre les niveaux atmosphériques moyens d'H₂S sur 3 jours à Reykjavik en Islande et le nombre de personnes qui ont consommé des médicaments pour le traitement de l'asthme, 3 à 5 jours suivant le pic de pollution ; l'excès de risque était de 2,0% ([IC 95%] de 0,4 à 3,6) (Carlsen *et al.* 2012). L'étude a également permis de constater une faible association avec les niveaux de PM₁₀.

Dans une étude conduite chez des résidents vivant près d'un « lagon » de lisier de porc, la fréquence d'essoufflement pendant la montée des escaliers était augmentée chez ces individus par rapport aux résidents vivant à 3 km des lagons ou dans un autre Etat. Cependant, il n'y avait aucune augmentation de la fréquence d'essoufflement au repos ou pendant la marche (Kilburn

2012). Les débits expiratoires et la capacité vitale étaient également diminués de façon significative chez les résidents exposés ; une incidence plus élevée d'oppression thoracique, de sécheresse buccale et de constriction de la gorge a également été observée. Des altérations dans les tests d'équilibre avec les yeux ouverts ou fermés, la discrimination des couleurs, la performance du champ visuel, la cognition et le temps de réaction ont été observées chez les résidents exposés. Les niveaux d'exposition au H₂S ont été mal quantifiés et les habitants ont probablement été exposés à d'autres contaminants. Les enquêteurs ont noté que les niveaux de H₂S dans les échantillons d'air intérieur de 12 logements allaient de 0 à 2,1 ppm (0 à 3 mg.m⁻³) et que les niveaux de 2 échantillons d'air extérieur étaient > 1 ppm (1,4 mg.m⁻³).

Bates *et al.* (2013) se sont intéressés à la fonction respiratoire des habitants de Rotorua et n'ont indiqué aucune preuve d'une augmentation du risque d'asthme ou de symptômes liés à l'asthme chez les personnes résidant dans les zones les plus exposées au H₂S. Les auteurs rapportent des signes de réduction de l'asthme et des symptômes pulmonaires chez ceux vivant ou travaillant dans les zones les plus exposées.

Reed *et al.* (2014) se sont intéressés à la fonction respiratoire mais également aux fonctions cognitives des habitants de Rotorua. Ils n'ont mis en évidence aucune association entre l'exposition au H₂S et des troubles de l'attention, de la rapidité psychomotrice, de la mémoire, de la motricité fine ou de l'humeur.

Bates *et al.* (2015) ont étudié la fonction pulmonaire et le taux de BPCO (broncho-pneumopathie chronique obstructive) parmi les habitants de la ville de Rotorua (n = 1204, entre 15 et 65 ans, résidents depuis plus de 3 ans), répartis équitablement dans 3 zones de la ville définies en fonction de l'exposition au H₂S (haute, moyenne, faible). Les personnes incluses dans l'étude étaient exposées à des niveaux moyens de H₂S ambiant de 20,8 ppb (29,1 µg.m⁻³) dans les habitations et de 27,0 ppb (37,8 µg.m⁻³) au travail, depuis 3 à 64 ans (médiane à 18 ans). Aucune association entre le niveau ambiant d'H₂S et les paramètres de spirométrie mesurés ou la BPCO n'a été observée. Les résultats des tests de spirométrie sont concordants avec d'autres études sur des populations exposées au H₂S. En revanche, chez les participants fumeurs les plus âgés, l'exposition à long terme au H₂S semblerait réduire l'atteinte pulmonaire. Dans une étude animale, une association entre l'exposition au H₂S et l'amélioration des dommages induits par la fumée de cigarette avait été suggérée ; ces résultats restent toutefois à confirmer *via* des études complémentaires.

Finnbjornsdottir *et al.* (2016) se sont intéressés aux effets à court terme liés à des expositions intermittentes à de faibles doses d'H₂S. Les auteurs ont étudié les associations entre une exposition court-terme à des concentrations ambiantes d'H₂S à faible niveau (modélisées) et les admissions à l'hôpital ou aux urgences pour une pathologie cardiaque, respiratoire ou un accident vasculaire cérébral (AVC) dans la population adulte (≥ 18 ans) de Reykjavik et de sa région. La principale source d'H₂S ambiant est une centrale géothermique (Hellisheidi) située à 26 km à l'est du centre-ville de Reykjavik et entrée en fonctionnement en septembre 2006. La période d'étude s'étend du 1^{er} janvier 2007 au 30 juin 2014. Un modèle simple a été utilisé pour estimer les expositions à l'H₂S de la population dans les différents secteurs géographiques de résidence. La concentration modélisée dépend de 3 paramètres : la vitesse du vent, l'angle entre la direction du vent et l'emplacement géographique modélisé et le rayonnement solaire incident. Les modèles ont été ajustés sur le sexe, l'âge, la saisonnalité, les zones d'exposition au trafic routier, la distance d'exposition par rapport à la centrale Hellisheidi et la température moyenne le même jour, en utilisant différents percentiles d'exposition à l'H₂S. Les jours de décalage (lag) de 0 à 4 ont été considérés pour l'étude des associations entre le nombre quotidien de « visites d'urgence à l'hôpital » pour un diagnostic primaire de pathologies cardiaques, maladies respiratoires et AVC et la concentration d'H₂S moyenne sur 24h en µg.m⁻³. L'étude indique une association significative (RR: 1,067 ; IC95:1,024-1,111) entre les « visites d'urgence à l'hôpital » avec une pathologie cardiaque comme diagnostic primaire et le même jour, des niveaux de concentrations d'H₂S supérieurs à 7 µg.m⁻³ (5 ppb). L'association est statistiquement plus forte chez les hommes et les sujets âgés de 73 ans et plus (comparativement aux femmes et aux sujets plus jeunes).

3.2.3.1.1.2 Données en population professionnelle

La première étude recensée avait pour objectif d'évaluer les effets d'une exposition à l'H₂S sur la fonction respiratoire chez les travailleurs d'une usine de viscosse (Higashi *et al.* 1983). Cette étude a été réalisée en deux temps : dans la première partie de l'étude, les indices de la fonction respiratoire ont été mesurés chez 30 travailleurs de 3 usines de viscosse au Japon (ces 3 usines sont considérées comme représentatives d'un total de 18 usines de viscosse au Japon) exposés à l'H₂S et comparés à une population témoin composée de 30 travailleurs des mêmes usines, non exposés à l'H₂S. Les concentrations d'exposition à l'H₂S sur 6,5h (horaire effectif de travail) ont été déterminées pendant une journée de travail *via* le port de dispositifs individuels de mesure. Chez les travailleurs exposés, la concentration moyenne en H₂S était de 4 mg.m⁻³ (2,9 ppm) contre des niveaux < 0,1 mg.m⁻³ (0,07 ppm) chez les travailleurs non exposés. Les auteurs n'ont pas noté de modifications significatives des indicateurs de la fonction respiratoire entre la population exposée et non exposée. La deuxième partie de l'étude a été une analyse transversale, toujours réalisée sur les travailleurs d'usines de viscosse au Japon, mais cette fois en vue d'étudier à plus grande échelle la survenue de symptômes respiratoires et les indices de la fonction respiratoire en lien avec une exposition à l'H₂S. Trois cent vingt-quatre travailleurs salariés dans les 3 usines de viscosse objet de la première partie de l'étude ont été inclus dans l'étude pour l'évaluation des indices de la fonction respiratoire (115 exposés à l'H₂S et 209 témoins, incluant les participants de la première partie de l'étude) ; 5347 travailleurs de 18 usines de viscosse au Japon (2379 exposés à l'H₂S et 2968 témoins) ont été inclus pour l'étude de la survenue de symptômes respiratoires. Aucune mesure d'H₂S n'a été effectuée pour cette deuxième étape. Les résultats n'ont indiqué aucune association significative entre l'exposition à l'H₂S et l'apparition de symptômes respiratoires ou une altération des indices de la fonction respiratoire.

Des symptômes neurologiques, tels que la fatigue, l'irritabilité, des vertiges ou une perturbation de la mémoire ont été observés dans une population de travailleurs de l'industrie du pétrole exposés de façon chronique à l'H₂S (Beauchamp *et al.* 1984). Cependant, l'étude ne permet pas de savoir si ces effets sont liés à une exposition chronique à de faibles doses d'H₂S ou à une exposition répétée à des pics d'exposition.

Jappinen *et al.* (1990) ont étudié les effets d'une exposition à l'H₂S sur la fonction respiratoire chez 26 travailleurs d'une usine papetière de 1987 à 1989 et 10 volontaires asthmatiques exposés à 2 ppm (2,8 mg.m⁻³) d'H₂S pendant 30 minutes en chambre d'exposition. Chez les 26 travailleurs, la fonction respiratoire a été évaluée en mesurant la capacité vitale forcée (CVF) et la réactivité bronchique en période de vacances et à la fin d'une journée de travail, quand une odeur d'H₂S a été signalée par les participants de l'étude. Les auteurs de l'étude soulignent qu'aucune concentration en H₂S supérieure à la VLEP (10 ppm soit 14 mg.m⁻³) n'a été détectée au cours de l'étude. Chez les sujets asthmatiques, la résistance et la conductance des voies aériennes ont été mesurées par pléthysmographie et les capacités ventilatoires par spirométrie, avant et après l'exposition à l'H₂S. Aucune modification significative des fonctions respiratoires n'a été mise en évidence chez les travailleurs exposés à l'H₂S. Chez les 10 sujets asthmatiques, la résistance des voies aériennes était augmentée et la conductance diminuée après l'exposition à l'H₂S, mais de façon non significative.

Jappinen et Tola (1990) ont conduit une étude de mortalité chez les travailleurs de l'industrie papetière exposés à l'H₂S et à d'autres sulfures. Aucune donnée d'exposition n'est disponible dans l'étude. Les auteurs n'ont pas observé d'augmentation de la mortalité toutes causes confondues. Une augmentation des décès par pathologies cardio-vasculaires est observée, particulièrement chez les employés de plus de 5 ans d'ancienneté.

L'étude de Vanhoorne, de Rouck, et de Bacquer (1995) a évalué le lien entre l'exposition à l'H₂S et au sulfure de carbone (CS₂) chez les travailleurs d'une usine de viscosse et la survenue de symptômes oculaires. Des mesures d'exposition individuelle à l'H₂S ont été réalisées ; les niveaux mesurés varient de 0,1 à 6,4 ppm (0,2 à 8,9 mg.m⁻³). Les résultats des mesures révèlent également que les travailleurs les plus exposés à l'H₂S sont également les plus exposés au CS₂ et

qu'aucun travailleur n'est exposé exclusivement à l'H₂S. Plusieurs symptômes oculaires sont rapportés chez les travailleurs exposés (douleur, tension, irritation, photophobie...). La fréquence de ces symptômes augmente chez les travailleurs exposés conjointement à l'H₂S et au CS₂, par rapport aux travailleurs exposés uniquement au CS₂. Les auteurs concluent que l'H₂S joue certainement un rôle dans l'apparition des symptômes oculaires, bien qu'il soit difficile de les attribuer à l'exposition à un gaz en particulier. Le CS₂ pourrait potentialiser les effets du H₂S.

Hessel *et al.* (1997) ont évalué les effets d'une exposition à l'H₂S sur la fonction respiratoire de travailleurs de l'industrie pétrochimique au Canada. Aucune mesure d'exposition n'a été réalisée dans cette étude. Un questionnaire a été soumis aux participants afin de déterminer 3 groupes d'exposition : non exposés, exposition suffisante pour provoquer des symptômes, exposition suffisante pour provoquer une perte de conscience. Les informations relatives à la consommation de tabac et à la carrière professionnelle ont également été décrites. L'évaluation de la fonction respiratoire a été réalisée par test de spirométrie. Les résultats de l'étude montrent que les indicateurs de la fonction respiratoire ne varient pas entre les trois groupes. Une augmentation significative de symptômes respiratoires (essoufflement, oppression thoracique, respiration sifflante) est cependant observée dans la population la plus exposée.

Les effets pulmonaires d'une exposition à l'H₂S ont également été étudiés dans une population d'égoutiers et de travailleurs de STEP (Richardson 1995). Les égoutiers et les travailleurs de STEP ont été divisés en trois groupes d'exposition, en fonction de leurs activités (fortement exposés, modérément exposés, faiblement exposés). Les travailleurs de STEP non exposés constituent le groupe témoin. Une différence significative des indices de la fonction respiratoire est observée entre les égoutiers et les travailleurs de STEP. La prise en compte de la consommation de tabac atténue ce résultat. De plus, une augmentation de broncho-pneumopathies obstructives est observée chez les égoutiers non-fumeurs fortement exposés.

Hirsch et Zavala (1999) ont étudié la persistance de symptômes chez deux groupes de travailleurs exposés accidentellement à l'H₂S. Le premier groupe (N=4) a été exposé à de fortes concentrations d'H₂S pendant plusieurs minutes (exposition de l'ordre de 2873 ppm soit 4022 mg.m⁻³, suffisante pour provoquer une perte de conscience) ; le deuxième groupe (N=4) a été exposé de façon chronique à l'H₂S (exposition sur plusieurs mois à des concentrations atteignant 243 ppm soit 340 mg.m⁻³) et les travailleurs ont développé des symptômes tels qu'une irritation oculaire, un larmoiement, des nausées, vomissements, maux de tête, la gorge irritée et la peau irritée. Deux à 3 ans plus tard, 6 des 8 travailleurs exposés ont montré un déficit dans la détection et l'identification des odeurs, les travailleurs ayant été exposés à de fortes concentrations d'H₂S étant les plus atteints.

Une étude conduite chez des égoutiers (Farahat et Kishk 2010) rapporte une augmentation significative des défauts de mémoire et des défauts de concentration (symptômes autodéclarés); la concentration moyenne d'H₂S à l'intérieur des bouches d'égout était de 9,4 ppm soit 13,2 mg.m⁻³ (gamme de 8,8 à 10,5 ppm soit 12,3 à 14,7 mg.m⁻³). Dans les tests fonctionnels, des modifications importantes ont été observées dans les résultats de plusieurs tests : les potentiels auditifs liés aux événements; le temps de réaction simple; les tests de mémoire visuelle, verbale, et logique. Cependant, aucune association significative entre la performance aux tests neurophysiologiques ou neuropsychologiques et les niveaux de thiosulfates urinaires (biomarqueur d'exposition au H₂S) n'a été mise en évidence. L'étude ne précise pas à quel moment de leur journée de travail les égoutiers ont été testés; il n'est pas précisé dans l'étude si l'évaluation concerne la neurotoxicité aiguë ou chronique.

Mousa (2015) s'est intéressé aux effets à court terme liés à une exposition à des niveaux faibles de H₂S chez 34 travailleurs (âgés de 22 à 60 ans) intervenant dans des champs pétrolifères et se plaignant de symptômes liés au H₂S (symptômes rapportés auprès de la clinique de leur compagnie). Les niveaux de H₂S mesurés dans les champs pétrolifères étaient de 0 à 50 ppm (0 à 70 mg.m⁻³) ; les travailleurs sont généralement exposés pendant 8 à 12 h, rarement pendant plusieurs jours. Les effets suivants ont été rapportés : saignement de nez (14 cas; 41,2%), saignements pharyngiens (5 cas; 14,7 %), saignement des gencives (3 cas ; 8,8 %) et sang dans la salive (4 cas ; 11,8 %) ; d'autres symptômes ont été rapportés, mais pour un cas uniquement.

L'étude ne permet pas de relier la concentration mesurée à l'exposition réelle des travailleurs et leurs symptômes.

Saeedi, Najibi, et Mohammadi-Bardbori (2015) ont analysé les effets hématologiques (taux de méthémoglobine, sulfhémoglobine, hémoglobine totale et numération des globules rouges) survenus chez 110 travailleurs iraniens (âgés de 18 à 60 ans) exposés sur une période allant jusqu'à 30 ans à des niveaux de H₂S de 0 à 90 ppb (0 à 126 µg.m⁻³). La concentration en méthémoglobine était significativement plus élevée (p<0,001) chez les travailleurs exposés ; la durée de l'exposition n'a pas d'influence significative. La concentration en sulfhémoglobine était significativement plus basse (p<0,001) chez les travailleurs exposés ; les sujets exposés pendant 11 à 15 mois présentaient un taux significativement inférieur aux autres (p<0,001). Aucun effet n'a été observé sur la numération des globules rouges et le taux d'hémoglobine.

Une revue récente de (Lim *et al.* 2016) s'est intéressée aux publications concernant les effets respiratoires et sur le système nerveux central (SNC) de l'H₂S pour des niveaux d'exposition faibles. Trois types d'études ont été analysés dans le cadre de cette revue : des études expérimentales (6 études), des études communautaires (12 études) et des études pour des expositions industrielles (10 études). Les conclusions de cette revue n'apportent pas d'éléments nouveaux par rapport aux études précédentes.

3.2.3.1.2 Exposition par ingestion

Aucune étude de toxicité chronique par ingestion chez l'Homme n'est disponible.

3.2.3.1.3 Exposition par contact cutané

Aucune étude de toxicité chronique par contact cutané chez l'Homme n'est disponible.

3.2.3.2 Toxicité chez l'animal

Les effets d'une exposition sub-chronique (jusqu'à 365 jours) ou chronique (> 365 jours) à l'H₂S ont été étudiés chez le rat, la souris et le cochon. Les études décrites dans les rapports de l'ATSDR et de l'EPA sont reprises ci-après.

3.2.3.2.1 Exposition par inhalation

Curtis *et al.* (1975) se sont intéressés à l'effet d'une exposition par inhalation chez le cochon à des concentrations de 12 mg.m⁻³ (8,5 ppm) d'H₂S jusqu'à 17 jours consécutifs. Cette étude n'a indiqué aucune modification histologique du système respiratoire, rénal et hépatique. Aucune lésion oculaire n'a été observée, ni de modification du poids corporel des animaux testés. L'ATSDR souligne le faible nombre d'animaux testés dans cette étude (N = 3).

En 1983, le Chemical Industry Institute of Toxicology (CIIT) a évalué les effets d'une exposition à l'H₂S par inhalation 6h/j, 5j/sem pendant 90 jours chez le rat (CIIT 1983b, a) et la souris (CIIT 1983a). Les animaux (10 animaux/sexe/groupe) ont été logés individuellement et exposés à 0, 10, 30 ou 80 ppm (soit 0, 14, 42, ou 111 mg.m⁻³) d'H₂S. Les animaux étaient observés 2 fois par jour afin de relever les décès, les signes cliniques, le poids corporel, la consommation alimentaire ; des examens ophtalmologique et neurologique ont également été réalisés avant sacrifice et nécropsie. Des examens macroscopiques et microscopiques ont été réalisés sur le cerveau, les reins, la rate, le foie, le cœur et les ovaires/testicules des animaux afin de détecter les anomalies.

Chez les souris B6C3F1, l'examen histologique a révélé des lésions nasales, considérées par les auteurs comme dépendantes de la concentration d'H₂S ; 8/9 mâles et 7/9 femelles exposés à 80 ppm (111 mg.m⁻³), présentaient une inflammation minime à légère de la muqueuse nasale localisée principalement dans la partie squameuse de la muqueuse et même étendue à

l'épithélium respiratoire chez certains des animaux testés (CIIT 1983a). Ces lésions ont également été observées chez les 2 souris exposées à 80 ppm (111 mg.m⁻³) sacrifiées *in extremis* (aux 5^{ème} et 6^{ème} jours de l'étude). Chez les rats Fisher 344 (CIIT (1983a), une inflammation minime à modérée de la muqueuse nasale a également été observée, mais selon les auteurs, cet effet ne dépendait pas de la dose d'H₂S avec 45, 40, 75, et 55% des animaux atteints respectivement dans les groupes d'exposition à 0, 10 (14 mg.m⁻³), 30 (42 mg.m⁻³) et 80 ppm (111 mg.m⁻³). Chez les rats Sprague Dawley (CIIT 1983b), une inflammation minime à modérée de la muqueuse nasale a également été observée, mais selon les auteurs, l'effet n'était pas dépendant de la dose d'H₂S avec 35, 35, 30, et 50% des animaux affectés respectivement dans les groupes d'exposition à 0, 10 (14 mg.m⁻³), 30 (42 mg.m⁻³) et 80 ppm (111 mg.m⁻³).

Les auteurs ont également observé une diminution de 10% du poids corporel chez la rate et de 7 à 14 % chez la souris à partir de 80 ppm (111 mg.m⁻³). L'étude conclue par ailleurs à l'absence d'altérations histologiques pour les systèmes cardiovasculaire, gastro-intestinal, hématologique, musculosquelettique, hépatique, rénal, dermal, oculaire et immunologique, quelle que soit la dose testée. Les auteurs concluent également à l'absence de signes neurotoxiques et l'absence d'effets sur les organes reproducteurs.

Un réexamen des spécimens histologiques de cette étude par Dorman *et al.* (2004) a révélé une augmentation statistiquement significative de l'incidence des pertes de neurones olfactifs chez les rats Sprague-Dawley, Fisher 344 et chez les souris B6C3F1, exposés à 30 ou 80 ppm d'H₂S ; aucune lésion n'a été observée à 10 ppm. De plus des augmentations de l'incidence d'hyperplasie et d'hypertrophie de l'épithélium bronchique ont été observées chez des rats Sprague-Dawley femelles exposées à 30 ou 80 ppm et chez les rats mâles Sprague-Dawley et F-344, exposés à 80 ppm. Une NOAEC de 10 ppm (14 mg.m⁻³) pour le rat Sprague Dawley et la souris ainsi qu'une NOAEC de 30 ppm (42 mg.m⁻³) pour le rat Fisher 344, ont été déterminées à partir de cette étude.

Brenneman *et al.* (2000) ont rapporté des augmentations statistiquement significatives liées à la concentration, de l'incidence et la gravité des lésions de l'épithélium olfactif nasal chez les rats exposés pour une durée sub-chronique à l'H₂S. Dans cette étude, des groupes de 12 rats mâles Sprague-Dawley ont été exposés à 0, 10, 30, ou 80 ppm d'H₂S 6 heures/jour, 7 jours/semaine pendant 10 semaines ; les paramètres utilisés pour évaluer la toxicité ont été restreints à un examen histopathologique complet de la cavité nasale. Les effets observés étaient une perte de neurones olfactifs et une hyperplasie des cellules basales, chez les rats exposés à 30 ou 80 ppm ; aucun effet indésirable n'a été observé à 10 ppm. Là encore, une NOAEC de 14 mg.m⁻³ (10 ppm) a été dérivée de cette étude.

Partlo, Sainsbury, et Roth (2001) ont réalisé une série d'expériences sur l'effet de l'H₂S sur les capacités d'apprentissage et de mémorisation des rats à l'aide du test du labyrinthe. Les rats ont été exposés à 175 mg.m⁻³ (125 ppm) d'H₂S 4 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 5 ou 11 semaines. Les auteurs concluent que 5 semaines d'exposition à l'H₂S n'affectent pas les résultats aux tests, et par conséquent n'affectent pas la mémoire des rats. Après 11 semaines d'exposition, les auteurs observent néanmoins une difficulté à accomplir le test et une difficulté à réapprendre une tâche complexe.

Gagnaire *et al.* (1986) n'ont observé aucune modification du poids corporel chez les rats exposés à 70 mg.m⁻³ (50 ppm) 5 jours/semaine, pendant 25 semaines. Aucun effet neurotoxique n'a été observé à ces concentrations.

3.2.3.2.2 Exposition par ingestion

Une seule étude chez l'animal est disponible. Une diminution du gain de poids corporel et des désordres digestifs (diarrhées) sont observés chez les cochons exposés à 6,7 mg.kg⁻¹.j⁻¹ pendant 105 jours (Wetterau, Oekert, et Knappe 1964).

3.2.3.2.3 Exposition par contact cutané

Aucune étude de toxicité chronique par voie cutanée n'est disponible chez l'animal.

3.2.4 Génotoxicité

Les éléments relatifs à la génotoxicité de l'H₂S sont issus du profil toxicologique rédigé par l'ATSDR (ATSDR 2014) et du rapport d'expertise collective de l'Anses relatif aux algues vertes (Anses 2011).

Aucune étude chez l'Homme concernant la génotoxicité de l'H₂S n'a été recensée.

Les résultats du test d'Ames sur souches de *Salmonella typhimurium* TA 97, TA 98 et TA 100 avec ou sans activation métabolique par le S9 sont négatifs (US-EPA 1984). Les auteurs de l'étude notent cependant que la concentration en H₂S testée est limitée par sa solubilité dans l'éthanol, solvant utilisé pour l'expérimentation. La dose la plus élevée qui pouvait être obtenue était 1750 µg/plaque.

Attene-Ramos *et al.* (2007) ont indiqué que l'H₂S induit des dommages à l'ADN nucléaire de cellules ovariennes d'Hamster chinois à des concentrations de l'ordre de 1 µM/L. Les auteurs attribuent cette génotoxicité aux radicaux libres d'H₂S. Les mêmes auteurs ont étudié le potentiel génotoxique de l'H₂S sur les cellules intestinales humaines. Une augmentation de l'expression du gène COX-2 en présence d'H₂S est observée. Les auteurs observent également une atteinte de l'homéostasie cellulaire de la muqueuse du colon. L'exposition à l'H₂S provoque une réponse inflammatoire et une réparation de l'ADN.

3.2.5 Cancérogénicité

3.2.5.1 Toxicité chez l'Homme

Les éléments relatifs à la génotoxicité de l'H₂S sont issus du profil toxicologique rédigé par l'ATSDR (ATSDR 2014) et du rapport d'expertise collective de l'Anses relatif aux algues vertes (Anses 2011).

L'étude de Schechter *et al.* (1989) réalisée au Canada entre 1970 et 1984 au sein d'une population résidentielle vivant à proximité d'une raffinerie de gaz naturel n'a pas indiqué d'augmentation de l'incidence de cancers par rapport à la population témoin.

Bates *et al.* (1998) ont réalisé une étude de cohorte rétrospective chez les populations utilisant l'énergie géothermique comme chauffage (usage industriel ou domestique) en Nouvelle Zélande. Cette étude a été réalisée à partir des registres de décès par cancers. Aucune information sur les niveaux de concentrations d'H₂S n'est précisée dans le rapport, mais les auteurs soulignent que l'exposition à l'H₂S et au mercure, liée à l'utilisation d'énergie géothermique, peut avoir des impacts sur la santé. Une étude précédente réalisée par les mêmes auteurs a indiqué que les concentrations en H₂S dans ces environnements pouvaient atteindre 400 µg.m⁻³ (286 ppb) dans 10% des cas (médiane à 20 µg.m⁻³ soit 14 ppb). Les résultats de cette étude de cohorte indiquent une augmentation significative de l'incidence de cancers de la fosse nasale dans la population utilisant l'énergie géothermique, par rapport au reste de la population Néo-Zélandaise (SIR = 3,17 ; p = 0,01). Les auteurs soulignent que le cancer des fosses nasales est une pathologie rare (4 cas de cancers sont observés dans la population d'étude). Par ailleurs, une fois stratifiée sur l'origine ethnique et le sexe, une augmentation significative du risque de cancers de la trachée, des bronches et des poumons est observée parmi les femmes d'origine Maoris de Rotorua, comparée au reste de la population féminine Maoris de Nouvelle Zélande (SIR = 1,48 ; p = 0,03). La consommation de tabac ne permet pas à elle seule d'expliquer ce résultat.

Les auteurs concluent que le manque de données d'exposition ne permet pas de démontrer un lien de causalité entre exposition à l'H₂S et l'incidence de cancers respiratoires. De plus, la coexposition au mercure est également un facteur de confusion.

3.2.5.2 Toxicité chez l'animal

Aucune étude de cancérogénicité n'est disponible chez l'animal.

3.2.6 Toxicité sur la reproduction et le développement

Les éléments relatifs à la génotoxicité de l'H₂S sont issus du profil toxicologique rédigé par l'ATSDR (ATSDR 2014) et du rapport d'expertise collective de l'Anses relatif aux algues vertes (Anses 2011).

Concernant la toxicité potentielle sur le développement et la reproduction, il n'existe pas d'étude chez l'Homme signalant des effets en cas d'exposition à l'H₂S seul ; les données disponibles concernent des multi-expositions. Des données parcellaires sont disponibles chez l'animal.

Deux études chez l'Homme suggèrent qu'une exposition paternelle ou maternelle pourrait augmenter le risque d'avortement spontané parmi certaines catégories de travailleurs (industrie du textile, usines de papier et usines pétrochimiques) et leurs conjoints. Il s'agit néanmoins d'un effet non spécifique car les sujets ainsi que leurs conjoints ont subi des expositions multiples à d'autres substances chimiques dangereuses susceptibles d'avoir contribué à l'augmentation du risque (Hemminki et Niemi 1982, Xu *et al.* 1998).

Hemminki et Niemi (1982) ont examiné le taux d'avortements spontanés associé à la profession des parents et à la pollution de l'environnement résidentiel, dans une communauté industrielle en Finlande. Les femmes ayant été employées dans l'industrie du textile et les usines papetières présentaient une augmentation du taux d'avortements spontanés ($p < 0,10$), de même que les femmes dont les maris travaillaient dans l'industrie du textile ou le traitement chimique. Cette étude a également examiné la relation possible entre l'exposition au dioxyde de soufre, à l'H₂S et au disulfure de carbone et l'apparition d'avortements spontanés. Une augmentation non statistiquement significative de l'incidence des avortements spontanés a été observée chez les femmes vivant dans les zones où les concentrations d'H₂S dépassent 2,85 ppm (4 mg.m⁻³). L'interprétation de ces résultats est limitée par le manque de contrôle des autres facteurs de confusion potentiels, notamment l'exposition professionnelle à d'autres produits chimiques.

Xu *et al.* (1998) ont réalisé une étude épidémiologique rétrospective dans l'objectif d'étudier l'association entre l'exposition de femmes enceintes aux composés pétrochimiques dans le cadre de leur activité professionnelle et la survenue d'avortements spontanés. Au total, 2853 femmes employées ou ayant été employées dans un des 17 sites d'une usine pétrochimique, âgées de 20 à 44 ans, n'ayant jamais fumé et ayant été au moins une fois enceinte ont participé à l'étude. La durée de l'étude s'étend de 1973 à 1993. Un questionnaire permettant d'évaluer les antécédents génésiques (antécédents gynécologiques et obstétricaux), la carrière professionnelle, la consommation de tabac et d'alcool et différentes variables démographiques a été soumis aux participantes. Ce questionnaire a également permis de retracer les expositions passées sur les lieux de travail. Il ressort de ce questionnaire que 57% de participantes ont été exposées à des composés pétrochimiques au cours du 1^{er} trimestre de leur grossesse. En fonction des postes occupés, les auteurs de l'étude ont identifié les 7 composés ou familles de composés auxquels les participantes ont été le plus fréquemment exposées au cours du 1^{er} trimestre de leur grossesse avec par ordre décroissant de fréquence d'exposition : le benzène (17%), le gasoil (8,7%), les acides (4%), le manganèse (3,9%), les poussières de chaux (3,7%), l'H₂S (3,7%) et l'ammoniac (3,4%). Les résultats de cette étude ont indiqué une association statistiquement significative entre l'exposition aux composés pétrochimiques et l'augmentation du nombre d'avortements spontanés, après ajustements sur les facteurs de confusion (âge, poste occupé, position de travail, tabagisme passif, alimentation, niveaux d'éducation) (OR = 2,7 (IC 95% 1,8-3,9)). Sur la population d'étude, 3,7% des femmes (n=106) ont été exposées à l'H₂S (entre autres composés) ; le nombre d'avortements spontanés était également augmenté de façon significative chez ces 106 femmes (OR = 2,3 IC 95% : 1,2-4,4). Les auteurs soulignent que la principale limite de cette étude réside dans l'absence de données de mesures.

Saillenfait, Bonnet, et de Ceaurriz (1989) ont observé une diminution du gain de poids corporel chez la rate gestante exposée de 140 à 201 mg.m⁻³ (100 à 150 ppm) d'H₂S de GD 6 à GD 20. Cet effet n'est pas observé à des doses plus faibles. Aucun effet sur le fœtus en lien avec cette diminution de gain de poids corporel chez la rate gestante n'est observé.

(Hayden, Goeden, et Roth 1990a, b) n'ont indiqué aucune modification de l'activité des protéines sériques, de la LDH, des transaminases et des phosphatases chez la rate gestante exposée à des niveaux variant de 28 à 105 mg.m⁻³ (20 à 75 ppm), 7 heures/jour, de GD 1 à PND 21. Par contre, une augmentation du niveau de cholestérol dans le foie des rates gestantes est observée à ces concentrations. Les auteurs n'observent pas d'augmentation du temps de gestation ou d'effet sur la viabilité ou la taille de la portée. Une augmentation du temps de parturition est cependant observée.

Aucun changement significatif des capacités de reproduction (pas d'altération de la durée de gestation) n'a été observé chez des rats exposés par inhalation à des concentrations d'H₂S de 10, 30 et 80 ppm (soit 14, 42 et 111 mg.m⁻³), 6h/j, 7j/sem du 1^{er} au 19^{ème} jour de la gestation (Dorman *et al.* 2000). Aucune altération de la fertilité n'est observée chez les ratons exposés *in utero*.

Plusieurs études chez l'animal se sont intéressées aux effets sur le développement neurologique d'une exposition *in utero* à l'H₂S.

Une étude de Hannah et Roth (1991) a révélé des altérations sévères des cellules de Purkinje dans la progéniture de rats exposés 7h/jour, du 5^{ème} jour de gestation jusqu'à 21 jours après la mise bas (GD 5 jusqu'à GD 21), à 20 ou 50 ppm (soit 28 ou 70 mg.m⁻³) d'H₂S pendant les périodes de gestation et de lactation; en l'absence de changements dans le développement neurocomportemental, il n'est pas possible de conclure quant à la signification toxicologique de cette observation. Deux autres études des mêmes auteurs ont étudié l'effet d'une exposition prénatale à l'H₂S sur les niveaux d'acides aminés (Hannah, Bennington, et Roth 1990, Hannah, Hayden, et Roth 1989). Dans la première étude, les rats ont été exposés *in utero* à 105 mg.m⁻³ (75 ppm) d'H₂S 7heures/jour de GD 5 à PND 21. Une diminution de l'ordre de 20% des taux d'aspartate, de glutamate et de GABA ont été observés. Dans la deuxième étude, une augmentation du taux de taurine dans le plasma maternel était observée à 70 mg.m⁻³ (50 ppm), dans les mêmes conditions d'exposition.

Skrajny, Hannah, et Roth (1992) ont observé une augmentation des taux d'acides aminés dans le tissu cérébral de rats exposés *in utero* à 28 à 105 mg.m⁻³ (20 ou 75 ppm) d'H₂S 7heures/jour, de GD 5 à PND 21. A 28 mg.m⁻³, une augmentation significative des taux de sérotonine est observée dans le cortex cérébral à PND21. A 105 mg.m⁻³, une augmentation significative des taux de norépinephrine est observée dans le cortex cérébral et le cervelet à PND 21. L'étude de Roth et Reiffenstein (1995), basée sur le même protocole d'exposition (de GD 5 jusqu'au PND 21), a été mise en œuvre afin de suivre les niveaux de monoamines dans différentes régions du cerveau jusqu'à 60 jours après la naissance. Les résultats de cette étude indiquent également une augmentation du taux de monoamines à PND 21 qui revient progressivement à la normale après PND 45.

Dorman *et al.* (2000) n'ont observé aucune anomalie structurelle, aucun retard de développement, aucune anomalie du développement neurocomportemental, ni aucune altération de l'histologie cérébrale chez les ratons suivant une exposition continue du 5^{ème} au 18^{ème} jour après la naissance (PND 5 à PND 18).

Les données disponibles chez l'animal suggèrent que l'H₂S n'est pas toxique pour le développement pour des expositions ≤ 80 ppm.

3.2.7 Mécanismes d'action

Les éléments relatifs au mécanisme d'action de l'H₂S sont issus du profil toxicologique rédigé par l'ATSDR (ATSDR 2014) et du rapport d'expertise collective de l'Anses relatif aux algues vertes (Anses 2011).

Le mécanisme d'action toxique principal de l'H₂S est **l'inhibition directe par liaison au fer de l'enzyme cytochrome oxydase aa3**, enzyme clé du fonctionnement de la mitochondrie et donc de la production d'énergie (Beauchamp *et al.* 1984, Deng 1992). L'inhibition de l'enzyme cytochrome oxydase aa3 affecte le transport d'électrons au niveau de la chaîne respiratoire mitochondriale (blocage de la chaîne de transport), ce qui perturbe le métabolisme oxydatif (diminution de l'utilisation de l'oxygène) et provoque un métabolisme anaérobie avec diminution de la production d'adénosine triphosphate (ATP) et génération d'acide lactique. **Le système nerveux et le système cardiovasculaire** pour lesquels la demande en oxygène est la plus importante, sont les tissus les plus sensibles à cette perturbation du métabolisme oxydatif (inhibition de la respiration tissulaire).

D'autres auteurs suggèrent que les effets de l'H₂S sur le système nerveux ne sont pas liés à une inhibition du métabolisme oxydatif mais pourraient provenir d'une hypotension probablement liée à la **cardiotoxicité de l'H₂S** (Baldelli, Green, et Auer 1993).

Dans une autre étude *in vitro*, le **rôle de l'H₂S sur les neurones du raphé dorsal** qui jouent un rôle important dans le contrôle du rythme respiratoire est suggéré.

Enfin, un autre mécanisme d'action évoqué est **l'inhibition de la monoamine oxydase**, ce qui provoque une perturbation de la neurotransmission pour le contrôle de la respiration (Warenycia *et al.* 1990, Warenycia *et al.* 1989).

En outre, le sulfure d'hydrogène gazeux provoque en premier lieu une **irritation de la muqueuse oculaire**, qui est due à la dissolution du gaz H₂S dans le milieu humide que constitue l'épithélium de surface, suivie de très près par une **irritation des voies respiratoires**. Dans un deuxième temps, l'inhibition de la respiration tissulaire entraîne une atteinte des organes les plus rapidement sensibles au manque d'oxygène : le système nerveux et le cœur.

3.3 Recueil des valeurs de références existantes

3.3.1 Valeurs toxicologiques de référence (VTR) – effets aigus

- **VTR de l'OEHHA (1999)**

L'OEHHA propose un REL de **0,042 mg.m⁻³** (0,03 ppm) pour une exposition aiguë de 1 heure au sulfure d'hydrogène par inhalation, d'après l'analyse de plusieurs études réalisées chez l'Homme. Les effets critiques retenus sont les *maux de tête et les nausées*; *effets physiologiques en réponse à la perception olfactive de l'H₂S* (Tableau 4).

Tableau 4 : **VTR aiguë de l'OEHHA (1999)**

Organisme (année)	Effet critique Etude source	Exposition (voie, dose, durée)	Espèce	Dose critique	UF	VTR
OEHHA (1999)	Maux de tête, nausées (Amoore 1985, California State Department of Public Health 1969, CARB 1984, Reynolds et Kamper 1984)	Inhalation Conc croissantes de H ₂ S Durée d'exposition non indiquée (test en continu jusqu'à ce que l'odeur soit détectée)	Homme N=16	LOAEC : 0,012 à 0,069 ppm (gamme de seuil de perception olfactive) NOAEC ≤ 0,01ppm → pas d'ajustement temporel, concentrations extrapolées sur 1 heure : LOAEC _{HEC} = moyenne géométrique des valeurs de concentrations dans la gamme de 0,012 à 0,069 ppm = 0,03 ppm	-	REL = 0,042 mg.m⁻³ (0,03 ppm)

A l'origine, l'Etat de Californie a proposé une valeur guide sur 1 heure (AAQS) pour l'H₂S basée sur une étude de la perception olfactive réalisée par le Département de santé publique de l'État de

Californie (California State Department of Public Health 1969). Seize personnes ont chacune été exposées à des concentrations croissantes de H₂S jusqu'à atteindre un seuil individuel de perception olfactive. La gamme des seuils de perception olfactive s'étendait de 0,012 à 0,069 ppm, et la moyenne géométrique était de 0,029 ppm (écart type géométrique = 0,005 ppm) ; cette moyenne des seuils de détection olfactive (arrondie à 0,03 ppm) a été choisie comme AAQS pour les expositions aiguës à l'H₂S. Depuis, d'autres études ont rapporté que le seuil de détection olfactive pouvait être aussi bas que 0,0081 ppm (Amoore et Hautala 1983). En 1984, le CARB (State of California. Air Resources Board) a examiné le AAQS pour l'H₂S et a constaté que cette valeur limite était nécessaire non seulement pour réduire les odeurs, mais aussi pour réduire les symptômes physiologiques de maux de tête et nausées associés (CARB 1984).

Les niveaux de concentrations d'H₂S correspondant à l'apparition d'une réponse physiologique aux odeurs, à savoir survenue de céphalées et de nausées, sont compris entre 0,012 et 0,069 ppm (0,017 et 0,097 mg.m⁻³) ; l'OEHHA a retenu comme LOAEC (Lowest observed adverse effect concentration) la moyenne géométrique de l'ensemble de ces niveaux de concentrations soit 0,03 ppm (0,042 mg.m⁻³). Les durées d'exposition correspondant aux seuils de perception ne sont pas indiquées dans l'étude (test en continu jusqu'à ce que l'odeur soit détectée par le sujet), de fait, aucun ajustement temporel n'a été réalisé et les concentrations observées ont été extrapolées pour une exposition d'1 heure. Aucun facteur d'incertitude n'est appliqué à cette valeur.

A partir des résultats expérimentaux issus de l'étude clé, il est possible de définir une NOAEC (No observed adverse effect concentration) pour la perception olfactive, ≤ 0,012 ppm (0,014 mg.m⁻³), qui correspond à la valeur basse de l'intervalle des concentrations associées à la perception de l'odeur du sulfure d'hydrogène. Ce niveau est proche du seuil de détection olfactive du H₂S (0,02 à 0,1 ppm). Toutefois cette NOAEC n'a pas été retenue par l'OEHHA pour définir la VTR, en raison du caractère non sévère de l'effet considéré (perception olfactive). Il est à noter que l'effectif de l'étude clé est faible (n = 16).

- **VTR de l'ATSDR (2006)**

L'ATSDR propose un MRL de **0,07 ppm (0,1 mg.m⁻³)** pour une exposition aiguë par inhalation au sulfure d'hydrogène. L'effet critique retenu correspond à une *obstruction bronchique*, c'est à dire un effet localisé du sulfure d'hydrogène au niveau pulmonaire, pouvant être aggravé par l'asthme préexistant chez les sujets de l'étude (Tableau 5).

Tableau 5 : VTR aiguë de l'ATSDR (2006)

Organisme (année)	Effet critique Etude source	Exposition (voie, dose, durée)	Espèce	Dose critique	UF	VTR
ATSDR (2006)	Obstruction bronchique (Jappinen <i>et al.</i> 1990)	Inhalation 2 ppm (2,8 mg.m ⁻³) 30 min	Homme (sujets souffrant d'asthme bronchique non sévère) N=10	LOAEC : 2 ppm (2,8 mg.m ⁻³)	27 UF _L 3 UF _H 3 UF _D 3	MRL = 0,07 ppm (0,1 mg.m⁻³)

Cette valeur est construite sur des données humaines. L'étude clé retenue correspond à une étude d'exposition contrôlée sur 30 minutes, chez des sujets volontaires, souffrant d'asthme bronchique (Jappinen *et al.* 1990). Au cours de cette étude, 3 hommes et 7 femmes atteints d'asthme bronchique non sévère ont été exposés à 2 ppm (2,8 mg.m⁻³) de H₂S pendant 30 minutes ; la fonction respiratoire des sujets était évaluée avant et après l'exposition. Aucune altération significative de la fonction pulmonaire n'a été observée chez ces individus ; cependant, 2 sujets parmi les 10 présentaient des modifications > 30% de la résistance des voies aériennes et de la

conductance spécifique des voies aériennes, suggérant une obstruction bronchique. Trois sujets se sont également plaints de maux de tête suivant l'exposition.

L'ATSDR a choisi de retenir une LOAEC de 2 ppm correspondant à une altération de la résistance et de la conductance des voies respiratoires observée dans l'étude de Jappinen *et al.* (1990). Un facteur d'incertitude de 27 est appliqué à cette concentration critique :

- ✓ 3 pour l'utilisation d'un LOAEC (UF_L);
- ✓ 3 pour la variabilité au sein de la population humaine (UF_H) ;
- ✓ 3 pour le manque de données chez les enfants (UF_D).

L'intérêt de cette étude réside notamment dans le recrutement de sujets pouvant être considérés comme sensibles et prendre en compte ainsi, une éventuelle susceptibilité à l'exposition au sulfure d'hydrogène pour cette population. L'effectif de cette étude est faible ($n = 10$). L'approche menée par l'ATSDR est protectrice car des facteurs de sécurité supplémentaires sont appliqués, afin de tenir compte de la possible existence de susceptibilités plus grandes que l'asthme bronchique au sulfure d'hydrogène, et du manque de données chez les enfants considérés par précaution comme une population plus sensible aux effets des toxiques pulmonaires (notamment en raison d'une ventilation plus rapide).

• Valeur guide de l'OMS (2000)

L'OMS propose une valeur guide (VG) de **0,15 mg.m⁻³** (1.10⁻⁴ ppm) pour protéger la population générale lors d'une exposition aiguë de 24 heures au sulfure d'hydrogène par inhalation. Cette VG sur 24 heures est fondée sur la survenue des *effets irritants oculaires* chez l'Homme en lien avec une exposition au H₂S (Tableau 6).

Tableau 6 : Valeur guide de l'OMS pour des expositions aiguës (OMS 2000)

Organisme (année)	Effet critique Etude source	Exposition (voie, dose, durée)	Espèce	Dose critique	UF	VTR
OMS (2000)	Irritations oculaires (Savolainen 1982)	Inhalation	Homme N= non précisé	LOAEC : 15 mg.m ⁻³ (10,7 ppm)	100	VG = 0,15 mg.m⁻³ (0,1 ppm)

L'étude source utilisée pour l'élaboration de cette valeur est l'étude de Savolainen (1982) qui correspond à une synthèse de données et qui retient la valeur de 15 mg.m⁻³ comme limite basse d'apparition des effets irritants oculaires (LOAEC) chez l'Homme. Comparativement aux autres effets irritants observés en lien avec une exposition au H₂S par voie aérienne, les effets d'irritation oculaire ont été jugés comme d'apparition la plus précoce. Toutefois, les choix ne sont pas toujours bien justifiés, ne permettant pas de s'assurer de leur pertinence.

La LOAEC pour l'H₂S est de 15 mg.m⁻³ et correspond à l'observation d'une irritation des yeux. Compte tenu du fait que des lésions oculaires graves ont été rapportées pour des expositions à 70 mg.m⁻³ d'H₂S, la courbe dose-effet présente une forte pente ; pour tenir compte de cela, il est recommandé d'utiliser un facteur de sécurité relativement élevé. Pour tenir compte des lésions oculaires graves dès 70 mg.m⁻³, un facteur d'incertitude global de 100 a donc été appliqué à la LOAEC.

Par ailleurs, l'OMS précise qu'il convient de garder à l'esprit qu'un rapport a relevé des modifications de la synthèse de l'hème pour une exposition à une concentration en H₂S de 1,5 mg.m⁻³.

3.3.2 Valeurs toxicologiques de référence (VTR) – effets sub-chroniques à seuil

- **VTR de l'ATSDR (2006)**

L'ATSDR propose un MRL de **0,02 ppm (0,03 mg.m⁻³)** pour une exposition sub-chronique au H₂S par inhalation. Cette VTR, applicable pour une durée d'exposition comprise entre 15 et 365 jours, est fondée sur des données animales (étude de 10 semaines). L'effet critique retenu est la *perte de neurones olfactifs et l'hyperplasie régénérative de cellules basales*; cet effet a été jugé pertinent, en ce sens qu'il permet de **prendre en compte plusieurs aspects de la toxicité du sulfure d'hydrogène (neurotoxicité, irritation et toxicité cellulaire)** (Tableau 7).

Tableau 7 : VTR subchronique de l'ATSDR (2006)

Organisme (année)	Effet critique Etude source	Exposition (voie, dose, durée)	Espèce	Dose critique	UF	VTR
ATSDR (2006)	perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales (<i>Brenneman et al. 2000</i>)	Inhalation 0, 10, 30 ou 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem, pdt 10 sem	Rats N=12	NOAEC : 10 ppm (14 mg.m ⁻³) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} = 0,46 ppm (0,64 mg.m ⁻³)	30 UF _A 10 UF _H 3	MRL = 0,02 ppm (0,03 mg.m⁻³)

Cette valeur a été dérivée à partir d'une étude réalisée chez des rats (12 mâles par groupe) ayant inhalé de l'H₂S (0, 10, 30 ou 80 ppm ; soit 0, 14, 42 ou 111 mg.m⁻³) 6 heures par jour, 7 jours par semaine, pendant 10 semaines (*Brenneman et al. 2000*). Une NOAEC de 10 ppm (soit 14 mg.m⁻³) pour des lésions nasales de la muqueuse olfactive des rats a été déterminée à partir de cette étude. Une NOAEC ajustée (NOAEC_{ADJ}) a été calculée pour tenir compte du passage d'une exposition discontinue à une exposition continue (ajustement temporel). Un ajustement allométrique a ensuite été utilisé pour calculer la concentration équivalente humaine (NOAEC_{HEC}) selon l'équation suivante : NOAEC_{HEC}¹ = NOAEC_{ADJ} × RGDR_{ET} = 2,5 × 0,184 = 0,46 ppm. Un facteur d'incertitude de 30 a ensuite été appliqué à cette valeur :

- ✓ 10 pour la variabilité interhumaine (UF_H) ;
- ✓ 3 pour les variations inter-espèces (UF_A).

Le facteur de 10 habituellement utilisé pour tenir compte de la variation inter-espèces est réduit à 3 du fait de l'utilisation d'un ajustement allométrique qui prend en considération les différences de volumes respiratoires entre le rat et l'homme.

La construction de la VTR repose sur des choix justifiés (détermination d'une NOAEC, ajustement dosimétrique, application de facteurs d'incertitude).

Cette VTR a été rediscutée dans la mise à jour du profil toxicologique de l'ATSDR, notamment sur le fait que l'ajustement dosimétrique réalisé pour la construction de la VTR ne tient pas compte des différences d'écoulement d'air et de surface recouverte d'épithélium olfactif (50 % chez le rat vs

¹ VE(rat) volume par minute inhalé chez le rat = 0,190 L.min⁻¹

VE(humain) volume par minute inhalé chez l'homme = 13,8 L.min⁻¹

SA(rat) : surface de la région extra-thoracique chez le rat = 15 cm²

SA(humain) surface de la région extra-thoracique chez l'homme = 200 cm²

RGDR_{ET} : rapport de dose pour un effet observé d'un gaz dans la région extra-thoracique du tractus respiratoire = (VE / SAET)_{RAT} / (VE / SAET)_{HUMAIN} = (0,19/15) / (13,8/200) = **0,184**

10 % chez l'Homme) dans les cavités nasales entre l'Homme et le rat (ATSDR 2014). Ces incertitudes pourraient conduire à une sous- ou sur-estimation du risque pour l'Homme.

Cependant l'ATSDR conclut qu'au regard des nouvelles études disponibles, il n'apparaît pas pertinent de réviser la valeur de la VTR initialement recommandée.

3.3.3 Valeurs toxicologiques de référence (VTR) – effets chroniques à seuil

- **VTR de l'US EPA (2003)**

L'US EPA propose une valeur limite (RfC) de $2.10^{-3} \text{ mg.m}^{-3}$ ($1,43.10^{-3} \text{ ppm}$) pour une exposition chronique au sulfure d'hydrogène par inhalation ; l'effet critique retenu par l'US EPA concerne les *lésions nasales de la muqueuse olfactive* observées chez les rats d'après l'étude source de Brenneman *et al.* (2000) (Tableau 8).

Tableau 8 : VTR chronique pour des effets à seuil de l'US EPA (2003)

Organisme (année)	Effet critique Etude source	Exposition (voie, dose, durée)	Espèce	Dose critique	UF	VTR
US EPA (2003)	perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales (Brenneman <i>et al.</i> 2000)	Inhalation 0, 10, 30 ou 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem, pdt 10 sem	Rats N=12	NOAEC : 14 mg.m^{-3} (10 ppm) LOAEC : 42 mg.m^{-3} (30 ppm) Ajustements temporel et allométrique : $\text{NOAEC}_{\text{HEC}} = 0,64 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,46 ppm)	300 UF_A 3 UF_H 10 UF_S 10	RfC = $2.10^{-3} \text{ mg.m}^{-3}$ ($1,43.10^{-3} \text{ ppm}$)

Cette valeur est construite à partir de la même étude que celle retenue par l'ATSDR pour la VTR sub-chronique (intermédiaire), soit l'étude toxicologique chez le rat sur 10 semaines (Brenneman *et al.* 2000) ; le même effet critique est considéré. L'US EPA justifie le choix de cette étude sub-chronique **en l'absence d'études chroniques conduites chez l'animal et chez l'Homme**.

Les choix effectués par l'US EPA sont similaires à ceux réalisés par l'ATSDR concernant la détermination de la NOAEC source (14 mg.m^{-3} ou 10 ppm) et l'application d'ajustements temporel et allométrique ($\text{NOAEC}_{\text{HEC}} = 0,64 \text{ mg.m}^{-3}$ ou 0,46 ppm) ; la différence repose sur l'application d'un facteur d'incertitude de 10 supplémentaire afin de tenir compte de la durée d'exposition sub-chronique de l'étude.

La $\text{NOAEC}_{\text{HEC}}$ a ainsi été divisée par un facteur d'incertitude de 300 :

- ✓ 3 pour l'extrapolation inter-espèces avec ajustement dosimétrique du rat à l'Homme (UF_A) ;
- ✓ 10 pour les variations interhumaines (prise en compte des populations sensibles) (UF_H) ;
- ✓ 10 pour l'utilisation de données pour une exposition sub-chronique (UF_S).

- **VTR de l'OEHHA (2000)**

L'OEHHA propose un REL de $10.10^{-3} \text{ mg.m}^{-3}$ ($7,14.10^{-3} \text{ ppm}$) pour une exposition chronique au sulfure d'hydrogène par inhalation ; l'effet critique retenu correspond à une *inflammation de la muqueuse nasale* observée chez la souris dans l'étude source du CIIT (1983a) (Tableau 9).

Tableau 9 : VTR chronique pour des effets à seuil de l'OEHHA (2000)

Organisme (année)	Effet critique Etude source	Exposition (voie, dose, durée)	Espèce	Dose critique	UF	VTR
OEHHA (2000)	inflammation de la muqueuse nasale (CIIT 1983a)	Inhalation 0, 10, 30 et 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem, pdt 90 jours	Souris N = 10 à 12	NOAEC = 30 ppm (43 mg.m ⁻³) LOAEC = 80 ppm (111 mg.m ⁻³) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} = 0,85 ppm (1,19 mg.m ⁻³)	100 UF _H 10 UF _A 3 UF _S 3	REL = 10.10⁻³ mg.m⁻³ (7,14.10⁻³ ppm)

La VTR chronique proposée par l'OEHHA a également été construite à partir de données animales (pas de données épidémiologiques fiables pour des contextes d'exposition chroniques).

L'étude retenue est celle du CIIT (1983a), conduite chez la souris B6C3F1 exposée par inhalation à des concentrations de 0, 10, 30 et 80 ppm (0, 14, 43 et 111 mg.m⁻³) de H₂S, 6 h par jour, 5 jours par semaine pendant 90 jours (correspond à un protocole d'étude standardisé, à la différence de l'étude de Brenneman *et al.* (2000)). Une NOAEC de 30 ppm (43 mg.m⁻³) et une LOAEC de 80 ppm (111 mg.m⁻³) ont été établies pour une inflammation de la muqueuse nasale. Un ajustement temporel a été réalisé sur la NOAEC pour tenir compte du passage d'une exposition discontinue à une exposition continue (NOAEC_{ADJ} = 5,4 ppm). Un ajustement allométrique a ensuite été réalisé après estimation des concentrations de H₂S se trouvant dans la région extra-thoracique chez l'Homme et la souris² permettant d'obtenir une NOAEC_{HEC} = 0,85 ppm (1,19 mg.m⁻³).

Un facteur d'incertitude de 90, arrondi à 100, a finalement été appliqué à cette valeur :

- ✓ 3 pour l'extrapolation de l'animal à l'homme (UF_A) ;
- ✓ 10 pour tenir compte de la variabilité au sein de l'espèce humaine (UF_H);
- ✓ 3 pour l'extrapolation d'une exposition sub-chronique à chronique (UF_S).

La construction de la VTR repose sur des choix méthodologiques justifiés. Le facteur d'incertitude prenant en compte la durée d'exposition sub-chronique n'est ici que de 3 (contre une valeur de 10 pour l'US EPA), sans justification.

Des inflammations de la muqueuse nasale sont observées chez la souris à des niveaux de concentration plus élevés que chez le rat ; les NOAEC étant respectivement de 42,5 mg.m⁻³ (CIIT 1983a) et 14 mg.m⁻³ (Brenneman *et al.* 2000), ce qui pourrait suggérer une sensibilité moindre de la souris.

L'OEHHA précise que les effets indésirables rapportés dans les études animales chroniques pour des expositions par inhalation à l'H₂S se produisent à des concentrations supérieures à celles responsables des effets observés chez l'Homme pour des expositions aiguës. Par exemple, une irritation humaine a été signalée à des concentrations de 2,5 à 5 ppm pendant 15 minutes (Bhambhani et Singh 1985), mais aucun effet sur les animaux de laboratoire n'ont été observés à des concentrations allant jusqu'à 80 ppm pendant 90 jours. Ces données suggèrent que les

² VE(rat) volume par minute inhalé chez la souris = 0,033 L.min⁻¹

VE(humain) volume par minute inhalé chez l'homme = 13,8 L.min⁻¹

SA(rat) : surface de la région extra-thoracique chez la souris = 3 cm²

SA(humain) surface de la région extra-thoracique chez l'homme = 200 cm²

RGDRET : rapport de dose pour un effet observé d'un gaz dans la région extra-thoracique du tractus respiratoire = (VE / SAET)RAT / (VE / SAET)HUMAIN = (0,033/3) / (13,8/200) = 0,16

humains sont peut-être plus sensibles à l'H₂S, ou que les méthodes de mesure mise en œuvre pour évaluer les effets chez les animaux de laboratoire sont trop brutes pour détecter des niveaux d'irritation subtils. Cependant, l'utilisation du facteur d'incertitude et l'ajustement allométrique dans la construction de cette valeur tente de prendre en compte de ces différences inter-espèces.

D'après les éléments rapportés, il semblerait que le rat soit une espèce plus sensible que la souris à la toxicité du H₂S pour des contextes d'exposition similaires (gamme de concentration, durée d'exposition). Par ailleurs, comme le fait remarquer l'OEHHA, l'Homme serait plus sensible à l'H₂S que les rongeurs.

A qualité méthodologique équivalente dans le mode de construction, la VTR de l'EPA, élaborée à partir d'une étude conduite chez le rat semble donc plus protectrice que la VTR de l'OEHHA. De surcroît, la valeur de l'EPA prend en compte les différentes composantes de la toxicité du H₂S chez l'Homme, à savoir les effets neurotoxiques et irritants locaux.

3.3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP)

Tableau 10 : Valeurs limites d'exposition professionnelle de l'H₂S

VLCT 15 min	
14 mg.m ⁻³ (10 ppm)	Valeur réglementaire ; Union européenne, France
VLEP 8h	
7 mg.m ⁻³ (5 ppm)	Valeur réglementaire ; Union européenne, France

La VLEP (8h) est construite sur la même étude que celle ayant servi à dériver la VTR sub-chronique de l'ATSDR et la VTR chronique de l'US EPA, soit l'étude de 10 semaines chez le rat de Brenneman *et al.* (2000). Le SCOEL (Scientific Committee on Occupational Exposure Limits) considère que les *lésions nasales* observées dans cette étude chez le rat constituent l'effet critique lors d'une exposition répétée à l'H₂S (SCOEL 2007).

La NOAEC de 14 mg.m⁻³ (10 ppm), dérivée de cette étude est choisie comme point de départ pour la construction de la VLEP. Cette NOAEC est confortée par les résultats d'autres études chez le rat dans lesquelles les mêmes effets ont été observés et conduisent aux mêmes valeurs de NOAEC. Un facteur de sécurité de 2 est appliqué à cette NOAEC pour tenir compte de la durée d'exposition sub-chronique de l'étude. Aucun facteur de sécurité inter-espèce n'est appliqué, considérant que l'effet retenu est un effet local et que l'espèce étudiée (le rat) respire comme les humains, de façon prédominante par le nez, ce qui concentre l'H₂S au niveau des cavités nasales.

Une VLCT (15 min) de 14 mg.m⁻³ est proposée compte tenu des effets toxiques aigus de l'H₂S, tels que l'*irritation oculaire*, la *perte de conscience* ou l'apparition d'*effets neurologiques*.

3.3.5 Valeurs de gestion pour des expositions accidentelles à l'H₂S

- **Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises (VSTAF)**

Les VSTAF (valeurs seuils de toxicité aiguë françaises) sont des valeurs de référence pour les installations classées ; elles sont élaborées pour des pas de temps de 1 à 480 minutes.

- **SELS (Seuil des Effets Létaux Significatifs) :** concentration, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on peut observer des effets létaux significatifs au sein de la population exposée.

- **SPEL (Seuil des Premiers Effets Létaux)** : concentration, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on peut observer les premiers effets létaux au sein de la population exposée.
- **SEI (Seuils des Effets Irréversibles)** : concentration, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on peut observer des effets irréversibles au sein de la population exposée.

Les valeurs concernant le H₂S ont été proposées en 2000 et sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Valeurs seuils de toxicité aiguë françaises de l'H₂S

Période d'exposition	SELS	SPEL	SEI
1 minute	1720 ppm (2408 mg.m ⁻³)	1515 ppm (2129 mg.m ⁻³)	320 ppm (448 mg.m ⁻³)
10 minutes	769 ppm (1077 mg.m ⁻³)	688 ppm (963 mg.m ⁻³)	150 ppm (210 mg.m ⁻³)
20 minutes	605 ppm (847 mg.m ⁻³)	542 ppm (759 mg.m ⁻³)	115 ppm (161 mg.m ⁻³)
30 minutes	526 ppm (736 mg.m ⁻³)	472 ppm (661 mg.m ⁻³)	100 ppm (140 mg.m ⁻³)
60 minutes	414 ppm (580 mg.m ⁻³)	372 ppm (521 mg.m ⁻³)	80 ppm (112 mg.m ⁻³)

- **AEGL (Acute exposure guideline levels)**

Les « Acute Exposure Guideline Levels » (AEGL) sont développées aux Etats-Unis par un comité international d'experts, le « National Advisory Committee for the Development of Acute Exposure Guideline Levels for Hazardous Substances » (AEGL Committee), géré par l'US EPA.

Ces valeurs guides sont destinées à protéger la population générale (incluant les individus sensibles) des effets néfastes liés à une exposition accidentelle par inhalation à des substances présentes dans l'air. L'élaboration de ces valeurs guides a pour objectif d'aider les autorités nationales et locales, ainsi que des entreprises privées, face aux situations d'urgence impliquant des déversements ou autres expositions catastrophiques.

Des seuils sont ainsi déterminés pour chaque substance afin de prévenir l'apparition de 3 types d'effets dont le niveau de gravité est différent, pour 5 durées d'exposition (10 min, 30 min, 1 h, 4 h et 8 h) : AEGL-1, AEGL-2 et AEGL-3.

- **AEGL-1** : concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m³) au-dessus de laquelle la population générale, incluant des individus sensibles, pourrait présenter des signes d'inconfort notable, d'irritation ou tout autre signe non-sensoriel et asymptotique. Ces effets sont transitoires, non-invalidants et réversibles après cessation de l'exposition.
- **AEGL-2** : concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m³) au-dessus de laquelle des effets irréversibles, des effets nocifs sévères ou des effets adverses à long terme pourraient être observés au sein de la population générale, incluant des individus sensibles.

- **AEGL-3** : concentration d'une substance chimique dans l'air (exprimée en ppm ou mg/m³) au-dessus de laquelle des effets potentiellement mortels ou des décès pourraient survenir au sein de la population générale, incluant des individus sensibles.

Les valeurs d'AEGL pour le H₂S ont été proposées en 2010 et sont rapportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : AEGL pour l'H₂S

Période d'exposition	AEGL-1	AEGL-2	AEGL-3
10 minutes	0.75 ppm (1,05 mg.m ⁻³)	41 ppm (59 mg.m ⁻³)	76 ppm (106 mg.m ⁻³)
30 minutes	0.6 ppm (0,84 mg.m ⁻³)	32 ppm (45 mg.m ⁻³)	59 ppm (85 mg.m ⁻³)
60 minutes	0.51 ppm (0,71 mg.m ⁻³)	27 ppm (39 mg.m ⁻³)	50 ppm (71 mg.m ⁻³)
4 heures	0.36 ppm (0,50 mg.m ⁻³)	20 ppm (28 mg.m ⁻³)	37 ppm (52 mg.m ⁻³)
8 heures	0.33 ppm (0,46 mg.m ⁻³)	17 ppm (24 mg.m ⁻³)	31 ppm (44 mg.m ⁻³)
Effets considérés	Maux de tête chez des sujets asthmatiques	Œdème périvasculaire chez les rats	Concentration la plus élevée n'entraînant pas la mort chez le rat après 1h d'exposition
Etudes sources	<i>Jappinen et al. (1990)</i>	<i>Green et al. (1991)</i> <i>Khan et al. (1991)</i>	<i>MacEwen et Vernot (1972)</i>

3.3.6 Synthèse des VTR existantes par inhalation

Le Tableau 13 ci-après présente les VTR existantes par inhalation de l'H₂S.

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des VTR existantes de l'H₂S par inhalation

	VTR aiguë			VTR intermédiaire	VTR chronique	
Organisme	OMS	ATSDR	OEHHA	ATSDR	OEHHA	US EPA
VTR	VG	MRL	REL	MRL	REL	RfC
Valeur VTR	150 µg.m ⁻³ (100 ppb)	100 µg.m ⁻³ (70 ppb)	42 µg.m ⁻³ (30 ppb)	30 µg.m ⁻³ (20 ppb)	10 µg.m ⁻³ (7,14 ppb)	2 µg.m ⁻³ (1,43 ppb)
Applicabilité	24h	1 à 14j	1h	15 à 365j	Vie entière	Vie entière
Année	2000	2006	1998	2006	2000	2003
Effet critique	Irritations oculaires	Obstruction bronchique	Maux de tête, nausées	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales	Inflammation de la muqueuse nasale	Perte de neurones olfactifs et hyperplasie régénérative de cellules basales
Espèce	Homme (N= ?)	Homme (N=10) <i>sujets souffrant d'asthme bronchique non sévère</i>	Homme (N=16)	Rat (N=12)	Souris (N = 10 à 12)	Rat (N = 12)
Type d'exposition	synthèse des données issues de plusieurs études	2 ppm (2,8 mg.m ⁻³) pendant 30 min	Concentrations croissantes de H ₂ S Test en continu jusqu'à détection de l'odeur	0, 10, 30 ou 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem pdt 10 sem	0, 10, 30 et 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem pdt 90 jours	0, 10, 30 ou 80 ppm 6 h/j, 7 j/sem pdt 10 sem
Voie d'exposition	Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation	Inhalation
Dose critique	LOAEC 15 mg.m ⁻³ (10,7 ppm)	LOAEC 2 ppm (2,8 mg.m ⁻³)	LOAEC 0,012 à 0,069 ppm (gamme de seuil de perception olfactive) NOAEC ≤ 0,01ppm LOAEC _{HEC} = médiane des valeurs de	NOAEC 10 ppm (14 mg.m ⁻³) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} = 0,46 ppm (0,64	NOAEC = 30 ppm (43 mg.m ⁻³) LOAEC = 80 ppm (111 mg.m ⁻³) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} = 0,85	NOAEC : 14 mg.m ⁻³ (10 ppm) LOAEC : 42 mg.m ⁻³ (30 ppm) Ajustements temporel et allométrique : NOAEC _{HEC} =

			conc dans la gamme de 0,012 à 0,069 ppm = 0,03 ppm	mg.m ⁻³)	ppm (1,19 mg.m ⁻³)	0,64 mg.m ⁻³ (0,46 ppm)
UF	100	27	-	30	100	300
Référence	(Savolainen 1982)	(Jappinen et al. 1990)	(Amoore 1985, CARB 1984, Reynolds et Kamper 1984)	(Brenneman et al. 2000)	(CIIT 1983a)	(Brenneman et al. 2000)

REL: Risk Exposure Level, MRL: Minimum Risk Level, RfC: Reference Concentration

3.4 Synthèse des données de toxicité

Les données mobilisées afin de réaliser cette actualisation de l'état des connaissances concernant les effets aigus, sub-chroniques et chroniques de l'H₂S sont issues des profils toxicologiques produits par l'Anses dans le cadre des expertises sur les « algues vertes » (Anses 2011) et sur les « facteurs de risques professionnels éventuellement en lien avec la surmortalité des égoutiers » (ANSES 2016b) ainsi que des profils toxicologiques rédigés par l'ATSDR (ATSDR 2014) et par l'US EPA (US EPA 2003). Ces données ont été complétées par des recherches bibliographiques ciblées, lors d'une 1^{ère} mise à jour, sur la période 2013-2015, non couverte par la revue bibliographique réalisée par l'ATSDR (cf 1^{er} avis sur cette question publié en février 2016 (Anses 2016a)) puis lors d'une seconde mise à jour, sur la période 2015-2016 (cf Annexe 3).

- **Voies d'exposition**

L'exposition des individus à l'H₂S a lieu majoritairement par voie respiratoire ; une absorption par les voies orale et cutanée est possible, mais ne contribue que faiblement à l'exposition globale.

Les données chez l'Homme relatives à la toxicité de l'H₂S proviennent d'études en populations générale et professionnelle. Les données suggèrent que les voies aériennes supérieures et le système nerveux central (SNC) sont les cibles les plus sensibles de la toxicité de l'H₂S à court et long terme pour une exposition par inhalation chez l'Homme. Aucune donnée n'est disponible quant à la toxicité de l'H₂S chez l'Homme pour des expositions par voies orale ou cutanée.

- **Toxicité aiguë**

D'après les données humaines, la toxicité aiguë de l'H₂S dépend avant tout de sa concentration dans l'atmosphère considérée pour des expositions de très courte durée.

- L'exposition aiguë par inhalation à des concentrations d'H₂S $\geq 700 \text{ mg.m}^{-3}$ (500 ppm) peut entraîner une perte de conscience brutale («*knock-down*»), un arrêt cardio-respiratoire, un œdème pulmonaire et des troubles cardiovasculaires (arythmie et tachycardie) pouvant conduire au décès. En cas de survie, des séquelles neurologiques (maux de tête, troubles de la mémoire à court terme, troubles des fonctions motrices...) sont possibles.
- Pour des concentrations d'H₂S $\geq 280 \text{ mg.m}^{-3}$ (200 ppm), des effets neurologiques tels que des troubles de la coordination, des troubles de la mémoire, des hallucinations, ainsi qu'une dyspnée, des symptômes irritatifs des voies aériennes supérieures et une perte de l'odorat peuvent survenir lors d'expositions à court terme.
- L'exposition aiguë à des concentrations d'H₂S $\geq 70 \text{ mg.m}^{-3}$ (50 ppm) peut également entraîner des symptômes d'irritation oculaire et respiratoire chez l'Homme, de gravité variable selon la durée d'exposition.

- **Toxicité sub-chronique et chronique**

Si les effets chez l'Homme liés à une exposition aiguë sont bien connus, les effets liés à des expositions sub-chronique et chronique à l'H₂S sont en revanche moins documentés. Des

données humaines sont disponibles en population générale et en milieu professionnel pour ce qui concerne des expositions non spécifiques à l'H₂S. La plupart des études recensées ont évalué la prévalence de symptômes respiratoires et/ou neurologiques au sein de populations résidant à proximité de certains sites industriels émetteurs d'H₂S (fabrication de pâte à papiers, production de gaz naturel, élevages intensifs porcins et manutention du fumier), travaillant dans ces secteurs industriels ou chez les habitants de zones géothermiques (Nouvelle-Zélande, Hawaï, Islande...). Ces populations étaient donc co-exposées à des polluants autres que l'H₂S.

Effets respiratoires

L'exposition humaine sub-chronique et chronique à des concentrations d'H₂S $\leq 14 \text{ mg.m}^{-3}$ (10 ppm) est responsable de **symptômes d'irritation respiratoire**. Au sein de populations résidant à proximité d'industries émettrices d'H₂S (papeteries, exploitations porcines, abattoirs ou tanneries), des symptômes d'irritation nasale, de toux, ainsi qu'une augmentation du nombre d'admissions aux urgences hospitalières pour cause de symptômes ou pathologies respiratoires (incluant l'asthme) ont été rapportés (Campagna *et al.* 2004, Jaakkola *et al.* 1990, Marttila *et al.* 1996, Schinasi *et al.* 2011). Considérant l'ensemble des données disponibles dans la population générale, l'exposition à l'H₂S ne semble pas entraîner de modifications significatives de la fonction respiratoire *via* la mesure des paramètres de spirométrie. Aucune altération de la fonction respiratoire n'a été observée chez les travailleurs (usines de viscosse au Japon, papeterie) exposés de façon chronique à des concentrations d'H₂S $\leq 14 \text{ mg.m}^{-3}$ (10 ppm) (Higashi *et al.* 1983, Jappinen *et al.* 1990). Si les données humaines permettent de mettre en évidence le fait que les voies aériennes supérieures sont une cible privilégiée de la toxicité de l'H₂S à long terme, la plupart des études recensées ne permettent pas d'établir de relations dose-réponse parce que les niveaux d'exposition ne sont pas documentés et que les sujets ont été soumis à des expositions multiples (autres composés soufrés, mercure, PM₁₀...).

Les données animales apportent des preuves solides que l'appareil respiratoire est une cible sensible à la toxicité de l'H₂S et peuvent être utilisées pour établir des relations dose-réponse. Des dommages à l'épithélium olfactif nasal ont été observés chez des rats exposés à de l'H₂S pour des durées sub-chroniques. Une perte de neurones olfactifs et une hyperplasie régénérative des cellules basales ont été observées chez des rats exposés par inhalation à des concentrations d'H₂S $\geq 42 \text{ mg.m}^{-3}$ (30 ppm), 6h/j, 7j/sem pendant 10 ou 13 semaines (Brenneman *et al.* 2000). La gravité des lésions de l'épithélium olfactif nasal était liée à la concentration. Les auteurs ont observé une hyperplasie croissante des cellules basales en lien avec la concentration d'H₂S, jusqu'à atteindre la capacité de régénération de l'épithélium olfactif. Des effets similaires ont été observés chez des rats exposés à de l'H₂S lors d'une exposition unique ou de manière répétée pendant 5 jours. Cependant, des concentrations plus élevées étaient nécessaires pour provoquer une réponse significative. Une exposition sub-chronique (6h/j, 5j/sem. pendant 13 semaines) a donné lieu à une inflammation de la partie squameuse de la muqueuse nasale chez les souris exposées à 112 mg.m^{-3} (80 ppm) et la perte de neurones olfactifs chez les souris exposées à des concentrations d'H₂S $\geq 30 \text{ ppm}$ (CIIT 1983a). Les VTR (valeurs toxicologiques de référence) construites par l'ATSDR (2006), l'US EPA (2003) et l'OEHHA (2000) pour des expositions sub-chronique et chronique à l'H₂S ont retenu l'atteinte de l'épithélium olfactif observée dans ces études en tant qu'effet critique.

Effets oculaires

L'exposition humaine chronique à l'H₂S est également responsable de **symptômes d'irritations oculaires**. Dans une étude sur l'exposition à des composés soufrés dans l'air ambiant (soufre réduit total : SRT) d'une population résidant à proximité d'une usine de papier (Marttila *et al.* 1996), les auteurs ont observé une augmentation de la prévalence de symptômes oculaires chez les résidents exposés à des niveaux faibles (moyenne quotidienne de SRT $< 10 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ (7 ppb)), moyens (10 à $30 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ (7 à 21 ppb)) ou élevés ($> 30 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ (21 ppb)). Même si l'H₂S était le principal contributeur des niveaux de SRT relevés, d'autres composés soufrés, ainsi que d'autres polluants de l'air, sont susceptibles de provoquer une irritation oculaire. L'exploitation des registres

d'admissions hospitalières entre les années 1981 et 1990, a montré une augmentation de l'incidence de cataractes, d'atteintes de la conjonctive et de l'orbite dans la population de Rotorua, sans que les niveaux d'exposition à l'H₂S ne soient renseignés (Bates *et al.* 1998).

Effets neurologiques

Les résultats de certaines études suggèrent que l'exposition à l'H₂S pourrait entraîner des **effets neurocomportementaux** chez les humains et les animaux. Des modifications de l'équilibre, du temps de réaction, du champ visuel et du rappel verbal ont été observées chez les individus exposés de manière chronique à de faibles niveaux de concentration dans l'air d'H₂S (concentrations non spécifiées) (Kilburn 1997).

Les études conduites au sein de populations vivant à proximité de sources industrielles d'H₂S ont constaté des augmentations de la fréquence d'apparition de certains **symptômes neurologiques** : maux de tête, perte d'équilibre et perte de mémoire (Godbout *et al.* 2009, Kilburn 2012, Marttila *et al.* 1996, Partti-Pellinen *et al.* 1996). Une étude conduite chez le rat pour une exposition sub-chronique à 175 mg.m⁻³ (125 ppm) d'H₂S (4h/j, 5j/s pendant 5 ou 11 semaines) n'a pas indiqué d'altération des capacités de mémorisation des animaux ; cependant, l'apprentissage d'une nouvelle tâche complexe était affectée (Partlo, Sainsbury, et Roth 2001).

Effets cardiaques

Concernant les effets à court terme d'une exposition intermittente à de faibles doses d'H₂S, les résultats d'une étude épidémiologique en série temporelle conduite en Islande et publiée en 2016 (Finnbjornsdottir *et al.* 2016) indiquent une association statistiquement significative (RR: 1,067 ; IC95 : 1,024-1,111) entre les admissions à l'hôpital ou aux urgences pour une pathologie cardiaque et le même jour, des niveaux de concentrations d'H₂S (concentration atmosphérique moyenne modélisée sur 24h) supérieurs à 7 µg.m⁻³ (5 ppb). Des données complémentaires sont nécessaires pour investiguer cette question.

Autres effets

Concernant la toxicité potentielle sur le développement et la reproduction, il n'existe pas d'étude chez l'Homme signalant des effets sur le développement en cas d'exposition à l'H₂S seul. Les données disponibles concernent des multi-expositions et suggèrent qu'une exposition chronique paternelle ou maternelle à l'H₂S pourrait augmenter le taux d'avortements spontanés parmi certaines catégories de travailleurs (industrie du textile, usines de papier et usines pétrochimiques) et leurs conjoints (Hemminki et Niemi 1982, Xu *et al.* 1998). Il s'agit néanmoins d'un effet non spécifique car les sujets ainsi que leurs conjoints ont subi des expositions multiples à d'autres agents susceptibles d'avoir contribué à l'augmentation du risque. Les données disponibles chez l'animal n'indiquent pas de signaux d'alerte, elles suggèrent que l'H₂S n'est pas toxique pour le développement pour des expositions ≤ 80 ppm. Des investigations complémentaires sont nécessaires pour conclure sur ces questions.

Il existe peu de données chez l'Homme concernant le potentiel cancérigène de l'H₂S. Une étude a indiqué une augmentation significative du risque de développer des cancers de la trachée, des bronches et du poumon chez des résidents exposés à des niveaux élevés d'H₂S naturel (utilisant l'énergie géothermique comme chauffage) (Bates *et al.* 1998). Les auteurs précisent cependant que les taux de morbidité élevés observés étaient compatibles avec une exposition à des concentrations élevées d'H₂S et de mercure (liée à l'utilisation d'énergie géothermique). La part attribuable à l'exposition par inhalation au mercure dans la survenue des cancers des voies respiratoires ne peut pas être déterminée dans ce cas de figure. Une autre étude n'a mis en

évidence aucune augmentation de l'incidence de cancers au sein d'une population résidentielle vivant à proximité des raffineries de gaz naturel (Schechter *et al.* 1989). La cancérogénicité de l'H₂S n'a pas été évaluée dans les études animales publiées.

3.5 En résumé

La mise à jour du profil toxicologique de l'H₂S a été réalisée afin d'apporter des éléments d'information sur les effets potentiels liés à l'exposition de la population aux émanations de ce gaz issues de la décomposition des algues sargasses échouées sur les littoraux de plusieurs départements français d'Amérique.

Les effets chez l'Homme liés à une exposition aiguë à l'H₂S à des concentrations supérieures à 50 ppm (70 mg.m⁻³) sont bien connus et de gravité croissante avec la concentration : symptômes d'irritation oculaire et respiratoire dès 50 ppm (70 mg.m⁻³), troubles neurologiques dès 200 ppm (280 mg.m⁻³), et troubles cardio-respiratoires et cardiovasculaires dès 500 ppm (700 mg.m⁻³) pouvant conduire au décès.

Ils sont moins documentés pour des expositions sub-chronique et chronique. Les données disponibles proviennent d'études en population générale (riverains de sites industriels émetteurs de H₂S ou habitants de zones géothermiques) et professionnelle (secteurs industriels émetteurs d'H₂S) pour des expositions non spécifiques à l'H₂S. La plupart des études rapportées présentent des limites communes : des niveaux d'exposition peu documentés et une exposition concomitante à d'autres composés comme les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les mercaptans, le dioxyde de soufre, l'ammoniac, les matières particulaires...sans tentative ou possibilité de séparer les effets respectifs de ces différentes substances.

La majorité des études chez l'Homme mettent en évidence des symptômes irritatifs des voies aériennes supérieures et des yeux. De plus, les données animales apportent des preuves solides que l'appareil respiratoire est une cible sensible à l'H₂S.

Les résultats de certaines études chez l'Homme et l'animal suggèrent que l'exposition sub-chronique et chronique à l'H₂S pourrait entraîner des effets neurocomportementaux et des symptômes neurologiques (maux de tête, perte d'équilibre, perte de mémoire, modification des capacités d'apprentissage...).

Les résultats d'une étude épidémiologique publiée en 2016 suggèrent des effets cardiaques à court terme en lien avec une exposition à des concentrations moyennes journalières d'H₂S entre 5 et 50 ppb (soit entre 7 et 70 µg.m⁻³) (Finnbjornsdottir *et al.* 2016). Des données complémentaires sont nécessaires pour approfondir cette question.

Il n'y a pas d'études chez l'Homme signalant des effets sur le développement et la reproduction en cas d'exposition à l'H₂S seul, et les données disponibles chez l'animal suggèrent que l'H₂S n'est pas toxique pour le développement pour des expositions à des niveaux inférieurs à 80 ppm (112 mg.m⁻³). Des investigations complémentaires sont nécessaires pour conclure définitivement sur l'absence d'effets.

Enfin, concernant le potentiel cancérogène de l'H₂S, deux études chez l'Homme présentant des résultats divergents ont été relevées (Bates *et al.* 1998, Schechter *et al.* 1989) et la cancérogénicité de l'H₂S n'a pas été évaluée dans les études animales publiées. En l'état actuel des connaissances, au vu du peu de données disponibles, aucune conclusion ne peut être tirée quant à une potentielle cancérogénicité de l'H₂S.

Pour ce qui est de l'élaboration de valeurs toxicologiques de référence (VTR), l'ATSDR, dans sa mise à jour récente du profil toxicologique de l'H₂S (ATSDR 2014), a choisi de ne pas construire de MRL (minimal risk level) pour des expositions chroniques par inhalation. Il n'existe pas en effet de données chez l'animal relatives à la toxicité chronique de l'H₂S. Par ailleurs, l'ATSDR a jugé que les limites identifiées dans la plupart des études chez l'Homme relatives aux effets de l'H₂S pour des expositions chroniques par inhalation, rendaient non pertinente leur utilisation pour la construction d'une VTR. L'US-EPA et l'OEHHA ont en revanche choisi de construire des VTR chroniques sur la base d'effets sur le tractus respiratoire (muqueuse nasale), à partir des données issues d'études animales pour des expositions sub-chroniques. Ces 2 organismes ont respectivement dérivé des valeurs de 1,43 ppb (2 µg.m⁻³) (étude chez le rat), et de 7,14 ppb (10 µg.m⁻³) (étude chez la souris).

4 Caractéristiques des algues sargasses impliquées dans les échouages de l'Arc Antillais

4.1 Introduction

La présence des algues sargasses dérivantes n'est pas un phénomène nouveau en Atlantique. Même s'il est mentionné la présence d'algues de couleur verte dans son journal de bord du 16 septembre 1492 (Archive 2016, Columbus 1998), il est régulièrement admis que Christophe Colomb a, au cours de son voyage vers les Indes, fait mention de radeaux de sargasses lors de son entrée dans la zone nommée aujourd'hui Mer des Sargasses (Dickson 1894). Les marins réalisant ces voyages transatlantiques appelaient alors ces algues, selon les versions, « salgazo », en rapport avec une variété de raisin ressemblant aux flotteurs des algues (Dickson 1894), ou bien « sargazzo » mot espagnol désignant le goémon (Laffoley *et al.* 2011). Le nom sargasse dériverait ainsi d'une ou de ces appellations.

Mais ces algues seraient présentes dans cette zone depuis beaucoup plus longtemps, au moins depuis le Silurien (-444 à -419 millions d'années) (Banks 1970, Shirley 2008).

Plus récemment, les échouages les plus anciens relevés dans la littérature datent de 1864 (Webster et Linton 2013), dans le Golfe du Mexique, sur les côtes du Texas. Le travail bibliographique de ces auteurs montre, à l'échelle d'un siècle environ, l'existence de 4 grandes périodes d'échouages importants, chacune d'une durée de 6 à 8 ans, et centrées sur les mois d'avril à juin. Ces cycles apparaissent séparés par des périodes creuses de 30 à 35 années, avec toutefois quelques « anomalies » temporelles, à savoir des échouages massifs ponctuels, notamment en 1954 et 1989.

Avant de prendre connaissance de l'ensemble de ce qui suit, il apparaît important de noter qu'à ce jour, encore très peu de travaux de recherche et d'articles scientifiques ont été publiés concernant ces nouvelles proliférations de sargasses. Il en est de même de la biologie des espèces impliquées, qui reste donc aujourd'hui peu documentée. L'absence de réceptacle et de crampon ne permet pas de relier les espèces pélagiques aux espèces benthiques actuellement présentes dans la région tropicale ouest atlantique (Lüning, Yarish, et Kirkman 1990) pour en déduire leur mécanisme de développement. Par ailleurs, les travaux de Camacho *et al.* (2014) mettent en évidence que *Sargassum natans* et *Sargassum fluitans* sont, sur la base des marqueurs moléculaires ITS, Rubisco et *cox3*, génétiquement proches d'autres espèces du genre *Sargassum* telles que *S. cymosum*, *S. filipendula*, *S. stenophyllum*, *S. giganteum*, *S. scabridum*, *S. hystrix*, *S. polyceratium* et *S. vulgare*. Ainsi, l'identification même de ou des espèces impliquées dans les événements d'échouages algaux massifs de l'arc antillais reste difficile.

4.2 Espèces impliquées (identification taxonomique)

Il apparaît, d'après la littérature, que les algues sargasses impliquées dans les proliférations anciennes ou plus récentes de l'Atlantique ouest appartiennent à deux espèces différentes : *Sargassum natans* et *Sargassum fluitans*. Celles-ci sont souvent associées au sein des radeaux dérivants ou des échouages, mais en des proportions qui peuvent être variables.

Leur morphologie générale est très proche (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ce sont toutes deux des macroalgues brunes à jaunes n'ayant pas de crampons leur permettant de se fixer à un substrat. Elles possèdent des branches latérales ramifiées et enchevêtrées, sur lesquelles sont fixés de nombreux flotteurs, appelés vésicules gazeuses ou aérocystes. Leurs frondes (ou thalles) sont nombreuses, petites, fines et leurs bords dentés. Ces algues ne présentent généralement pas d'axe principal ni de symétrie marquée, mais forment un buisson ou un amas de

« branches ». Elles peuvent atteindre des tailles de 50 cm à 1 m (Dawes et Mathieson 2008, Littler et Littler 2000, Impact Mer 2011, Schneider et Searles 1991, Taylor 1960, de Széchy *et al.* 2012).

Même si des critères précis de différenciation de ces deux espèces sont communément admis par la communauté scientifique, il semble toutefois exister plusieurs morphotypes au sein de chacune d'elle et une instabilité de certains critères, ce qui peut rendre l'identification difficile ou entraîner des confusions (Daley *et al.* 2015, de Széchy *et al.* 2012, Moreira et Suárez 2002a, Olson et Tonkin 2015). Compte-tenu des connaissances actuelles, il serait ainsi utile de réaliser des analyses complémentaires, notamment génétiques, pour confirmer la taxonomie de ces algues.

Toutefois dans la littérature, *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon 1828 est régulièrement différenciée de *S. fluitans* par la présence au bout des aérocystes d'une petite épine, d'un crochet ou d'une extension ressemblant à une feuille. En outre, cette espèce présente en général un stipe plus lisse avec peu ou pas d'épines, et des frondes plus étroites. *Sargassum fluitans* (Børgesen) Børgesen 1914 est quant à elle décrite comme plus robuste. Ses aérocystes n'ont pas de prolongement et ses frondes sont plus fortement dentées. Les branches latérales sont munies d'épines ou de spinules sur leur stipe.

Les principaux critères d'identification et de différenciation décrits dans la littérature sont repris au sein de la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et du Tableau 14. Parmi eux, les critères morphologiques les plus récemment décrits comme discriminants (Camacho *et al.* 2014) sont le caractère flottant de l'algue, sans crampon et ne portant ni réceptacle, ni crypte pilifère³. Ces critères permettent dans un premier temps d'identifier qu'il s'agit soit de *S. natans* soit *S. fluitans*.

La différenciation entre ces deux espèces se fait ensuite selon :

- la forme des rameaux foliacés et leur taille (linéaire pour *S. natans* et d'une largeur comprise entre 1 et 4 mm, lancéolée pour *S. fluitans* et d'une largeur comprise entre 3 et 8 mm),
- la morphologie des aérocystes (surmontés d'une épine pour *S. natans*, lisse pour *S. fluitan*).

³ Structure morphologiquement semblable à un conceptacle mais renfermant des poils et étant stérile

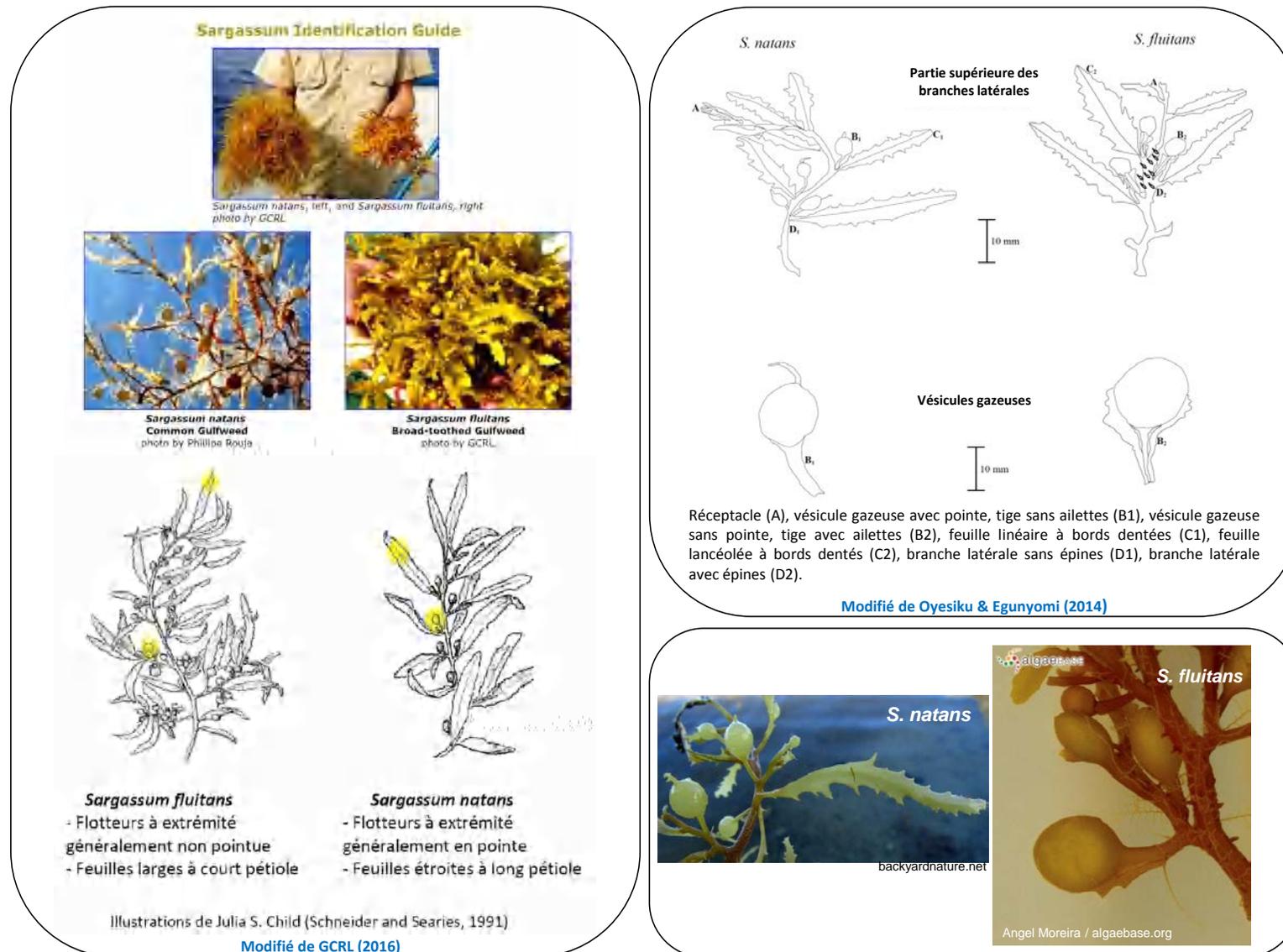


Figure 2 : Illustrations des éléments de différenciation de *S. natans* et *S. fluitans*, extraites de différentes références bibliographiques. A noter que des réceptacles sont décrits par Oyesiku et Egunyomi (2014) alors que leur absence est considérée comme un critère d'identification morphologique

Tableau 14 : Résumé des critères morphologiques utilisés dans la littérature pour différencier *S. natans* de *S. fluitans*. Modifié de de Széchy *et al.* (2012). Aculéiforme = fine et pointue, en forme d'aiguillon

	Ramifications latérales	Rameaux foliacés			Aérocystes :
		Forme	Dimensions	Bords	Appendices apicaux
Taylor (1960)					
<i>S. natans</i>	lisses	linéaire	25-70(-100) x 2,0-3,5 mm	fins, avec de petites dents pointues	parfois lisse, avec une pointe ou avec une longue projection
<i>S. fluitans</i>	lisses ou avec très peu d'épines	lancéolée, avec une base asymétrique et un bout aigu à obtus	20-60 x 3-8 mm	avec de grandes dents	le plus souvent sans pointe à l'apex
Schneider and Searless (1991)					
<i>S. natans</i>	lisses	aculéiforme	20-50(-100) x 2-4 mm	avec de fines dents pointues	avec une pointe ou une terminaison foliaire
<i>S. fluitans</i>	lisses ou avec très peu d'épines	étroite à lancéolée	20-60 x 3-8 mm	avec de grandes dents	sans pointe et sans terminaison foliaire
Littler and Littler (2000)					
<i>S. natans</i>	lisses	allongée, étroite	20-100 x 1-4 mm	avec une indentation prononcée	avec une pointe crochue ou une projection foliaire
<i>S. fluitans</i>	lisses ou avec quelques épines	étroite, asymétrique à la base et pointue à l'apex	20-60 x 3-8 mm	dentés	sans pointe, crochet ou projection foliaire
Dawes and Mahieson (2008)					
<i>S. natans</i>	lisses	linéaire	20-100 x 1-4 mm	finement dentés	avec un crochet ou une petite lame
<i>S. fluitans</i>	lisses à légèrement épineuses	lancéolée avec un bout pointu	20-60 x 3-8 mm	avec de grandes dents	généralement sans pointe
de Széchy <i>et al.</i> (2012)					
<i>S. natans</i>	avec des épines	étroite, lancéolée	19-28 x 2,5-4 mm	avec de fines dents pointues	parfois avec une pointe ou une projection foliaire
Oyesiku and Egunyomi (2014)					
<i>S. natans</i>	lisses (Tige plate d'un côté et mince et effilée de l'autre)	étroite, linéaire et oblongue avec un bout obtus	15-20 x 1-3 mm	petite indentation	long et mince (1-3 mm)
<i>S. fluitans</i>	épineuses (Tige plate d'un côté et mince et effilée de l'autre)	large, lancéolée et en ellipse avec un bout aigu	15-21 x 3-5 mm	grande indentation	long et ailé (1-3 mm)

4.3 Distribution géographique

En 2011, le bureau d'études Impact Mer a réalisé une étude concernant les échouages de sargasses de la Martinique et a conçu une carte des observations des deux espèces de sargasses ciblées à partir des données contenues dans Algaebase.org. Cette carte est présentée ci-dessous en Figure 3.



Figure 3: Présence de *S. natans* et *S. fluitans* à l'échelle mondiale. Etoile rouge : observation de *S. natans* / Etoile bleue : observation des deux espèces. Extrait de (Impact Mer 2011)

S. natans a une large distribution géographique. Sa présence a ainsi été reportée en Amérique Centrale, Amérique du Nord, Australie, Nouvelle-Zélande, Asie du Sud-Est et du Sud-Ouest, Afrique, Europe, et également dans les îles de la Caraïbe et de l'Océan Atlantique (Guiry 2016b). Taylor (1960) indique que *S. natans* peut être transportée jusqu'à Terre-Neuve vers le nord, et jusqu'au Brésil vers le sud. Cette espèce a été également observée occasionnellement échouée sur les côtes françaises de la Manche (Hamel 1931).

S. fluitans connaît quant à elle une distribution plus limitée : Amérique Centrale, Amérique du Nord, Asie du Sud-Ouest et du Sud-Est, et aussi les îles de la Caraïbe et de l'Océan Atlantique (Guiry 2016a). Ifremer (2011) indique que cette espèce est décrite pour la première fois en Guyane en avril 2011 (non indiquée sur la Figure 3).

Historiquement, au sein des lignes ou des radeaux dérivants dans la Mer des Sargasses, *S. natans* apparaît comme l'espèce très largement dominante : elle peut représenter jusqu'à 85 % du poids total en sargasses ou plus de 90% des thalles, le reste appartenant à *S. fluitans* et à d'autres espèces de sargasses benthiques provenant des côtes (Huffard et al. 2014, Niermann 1986, Parr 1939).

Au sein des échouages massifs recensés depuis 2011 dans la Caraïbe, l'espèce *S. fluitans* est citée à plusieurs reprises comme la seule espèce présente ou bien l'espèce majoritaire (Impact Mer 2011, Moreira et Alfonso 2013). En juillet 2011 au large du Brésil, de Széchy *et al.* (2012) ont quant à eux uniquement identifié l'espèce *S. natans* au sein de radeaux dérivants, même si la morphologie des thalles étudiés par ces auteurs présentait un mélange de critères propres aux deux espèces (cf. Tableau 14).

Au cours de visites des zones touchées en Martinique en août 2015, le CEVA, a observé la présence de deux morphotypes distincts rappelant ceux respectivement de *S. natans* et *S. fluitans* (N. Rossi, comm. pers.). Au Nigeria en 2012, Oyesiku et Egunyomi (2014) décrivent la présence en mélange de *S. natans* et *S. fluitans* dans les importants échouages touchant le pays.

Il apparaît donc difficile d'associer les nouveaux phénomènes de prolifération observés depuis 2011 dans la Caraïbe et l'Afrique avec une potentielle dominance d'une des deux espèces. Même si *S. fluitans* est décrite plusieurs fois comme l'espèce dominante, toutes les observations réalisées ne vont pas dans ce sens. De plus, l'existence de différents morphotypes pour chacune des deux espèces laisse subsister un doute quant à l'identification des espèces impliquées (cf. paragraphe 4.2). Une analyse approfondie de la taxonomie des sargasses pélagiques de la zone Atlantique Ouest à travers l'utilisation de la génétique serait nécessaire. Elle permettrait de valider l'utilisation des critères morphologiques d'identification stables et d'améliorer les connaissances concernant la dynamique spatiale de ces espèces, et donc du phénomène de prolifération.

4.4 Caractéristiques biologiques

4.4.1 Mode de développement

Les sargasses pélagiques (*Sargassum fluitans* et *Sargassum natans*) sont considérées comme stériles et par voie de conséquence elles n'ont recours qu'à la reproduction végétative pour se multiplier (de Széchy *et al.* 2012). Sous l'effet de contraintes mécaniques, les algues se fragmentent. Chaque fragment a ensuite la capacité de croître à nouveau de façon à engendrer un nouvel individu. Il est toutefois à noter que (Moreira et Suárez 2002b) ont décrit la présence de structures de reproduction sexuée sur des individus de Cuba.

4.4.2 Ecophysiologie

Peu d'études concernant l'écophysiologie de *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans* ont été menées. Toutefois Lapointe (1986) a pu mettre en évidence à travers une étude *in situ* conduite en 1983 au niveau du détroit de Floride et dans l'ouest de la Mer des Sargasses qu'un enrichissement en phosphore augmentait le taux de croissance de ces deux espèces contrairement à un enrichissement en azote (que ce soit sous la forme de nitrates ou d'ammonium). Cela montre que la croissance des algues présentes dans cette zone était, au moment de l'expérimentation, prioritairement limitée par le phosphore ce qui explique que l'ajout d'azote, déjà présent en quantité suffisante par rapport au phosphore, n'ait pas eu d'effet sur la croissance. Toutefois, dans l'hypothèse d'une augmentation des concentrations en phosphore et du maintien ou de la diminution des concentrations en azote, cet élément pourrait devenir limitant à son tour. Enfin, l'augmentation des deux éléments en parallèle pourrait induire une croissance accrue des sargasses. Les expérimentations menées par Lapointe (1995) de mars 1986 à septembre 1987 dans la même zone montrent d'ailleurs que l'azote et le phosphore jouent un rôle sur la productivité (et donc la croissance) de ces algues dont l'importance dépend de l'état nutritionnel de l'algue. Une algue évoluant dans un milieu enrichi en nutriment réagira à un degré moindre à un ajout de nutriments que celle évoluant dans un milieu appauvri en nutriment. Ainsi, au-delà du ratio N/P dans l'eau qui donne une indication sur l'élément potentiellement limitant pour la croissance des algues, il est également important de mesurer les contenus internes en azote et en phosphore

dans les algues elles-mêmes car elles sont capables de stocker ces nutriments pour les utiliser lorsque le milieu s'appauvrit.

L'étude de Lapointe (1986) a également permis de montrer que la population de sargasses peut doubler en 33 jours en Mer des Sargasses et que ce temps peut être divisé par 2 si les eaux sont enrichies en phosphore.

La croissance de ces deux espèces varie également en fonction des paramètres environnementaux tels que l'éclairement, la température et la salinité.

Les études en milieu contrôlé de Hanisak et Samuel (1987) ont montré que les taux de croissance maximum obtenus étaient de 0.1089 doublements.j⁻¹ (soit environ 10 jours pour doubler la population) pour *Sargassum fluitans* et de 0.0727 doublements.j⁻¹ (soit environ 14 jours pour doubler la population) pour *Sargassum natans*. Ces taux de croissance maximum ont été obtenus avec des températures de l'eau comprises entre 24 et 30 °C pour *Sargassum fluitans* et entre 18 et 30 °C pour *Sargassum natans*. A noter qu'aucune croissance n'a été détectée pour ces deux espèces à 12 °C et que la croissance diminuait rapidement pour des températures supérieures à 30 °C.

Les travaux de Hanisak et Samuel (1987) ont également montré qu'une salinité comprise entre 36 et 42 est optimale pour la croissance de ces deux espèces. La croissance est divisée par 2 pour une salinité de 30 et est totalement stoppée en dessous de 18. Par ailleurs, la croissance est maximum à une densité de flux de photons de 200-300 $\mu\text{E.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et devient nulle autour de 25-50 $\mu\text{E.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Dans cette étude de Hanisak et Samuel (1987), les sargasses pélagiques (*S. fluitans* et *S. natans*) ont été comparées aux sargasses benthiques (*S. cymosum*, *S. filipendula*, *S. polyceratium*, *S. pteropleuron*) et les résultats montrent que les sargasses pélagiques ont une tolérance plus faible aux changements de salinité et supportent des éclaircissements plus importants en comparaison avec les sargasses benthiques. Ces résultats sont en lien direct avec l'environnement dans lequel elles évoluent. La majeure partie de leur cycle s'effectue sous forme flottante (elles sont donc soumises à des intensités lumineuses élevées) et au large dans des zones peu soumises à des changements de salinité.

4.5 Composition chimique

Les données relatives à la composition des sargasses sont souvent partielles. Les auteurs des publications identifiées sur *Sargassum sp.* se sont en effet souvent intéressés à des composants spécifiques de ces algues, suivant le domaine d'application visé, et peu ont réalisé une analyse complète de la composition des algues qu'ils étudiaient.

Par ailleurs, la grande diversité de méthodes utilisées (notamment pour la mesure des taux de fibres et de polysaccharides), ou les calculs par différence, rendent certaines données difficilement comparables.

Une composition typique d'algues sargasses est illustrée sur la Figure 4. Celle-ci est illustrée pour une algue sèche, les sargasses fraîches présentant comme la plupart des macroalgues une teneur en eau de l'ordre de 70-90%. Cette composition-type est caractéristique de l'ensemble des sargasses. Les recherches réalisées n'ont pas permis d'identifier de caractéristiques spécifiques des espèces *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans* observées dans les échouages antillais. En effet, la variabilité observée au sein d'une même espèce (en fonction de l'origine géographique des algues, de la saison, de la partie de l'algue analysée, des méthodes d'analyses, etc...) est trop importante pour pouvoir mettre en évidence une variabilité inter-espèces.

Un descriptif plus détaillé de la composition en fonction des espèces est compilé en Annexe 4, Annexe 5 et Annexe 6.

A titre de comparaison (notamment pour la comparaison des phénomènes de dégradation du chapitre 5.5, une composition type des ulves est aussi illustrée (Figure 5).

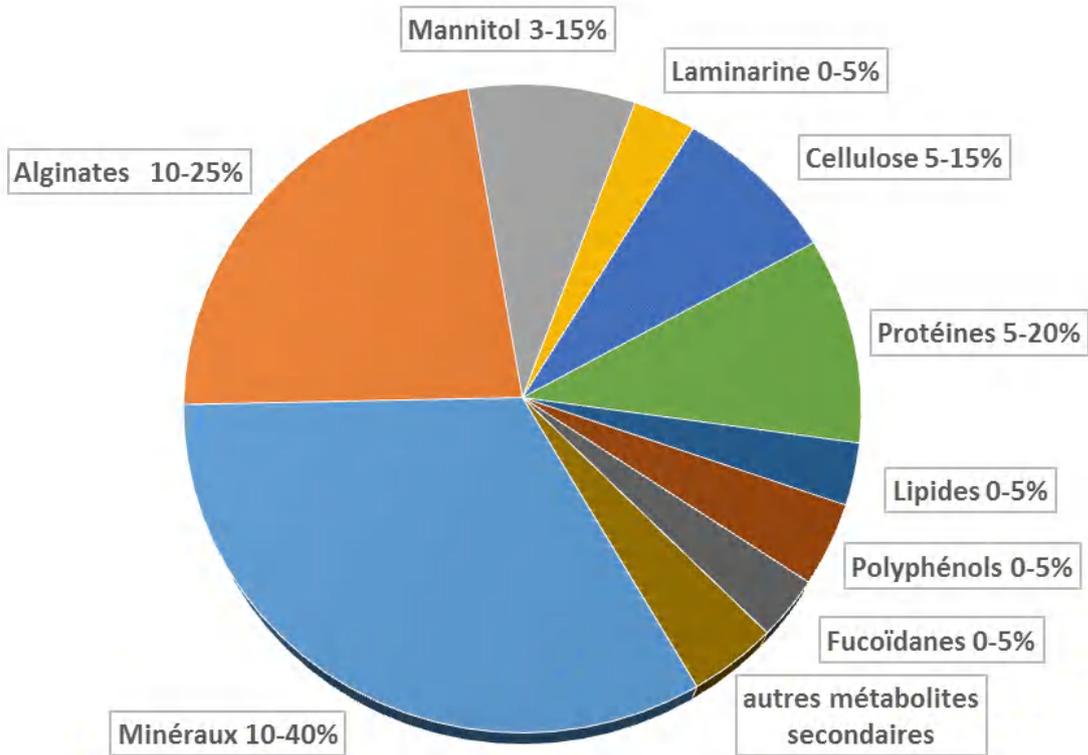


Figure 4 – Composition typique des algues sargasses (*Sargassum spp*) (CEVA)

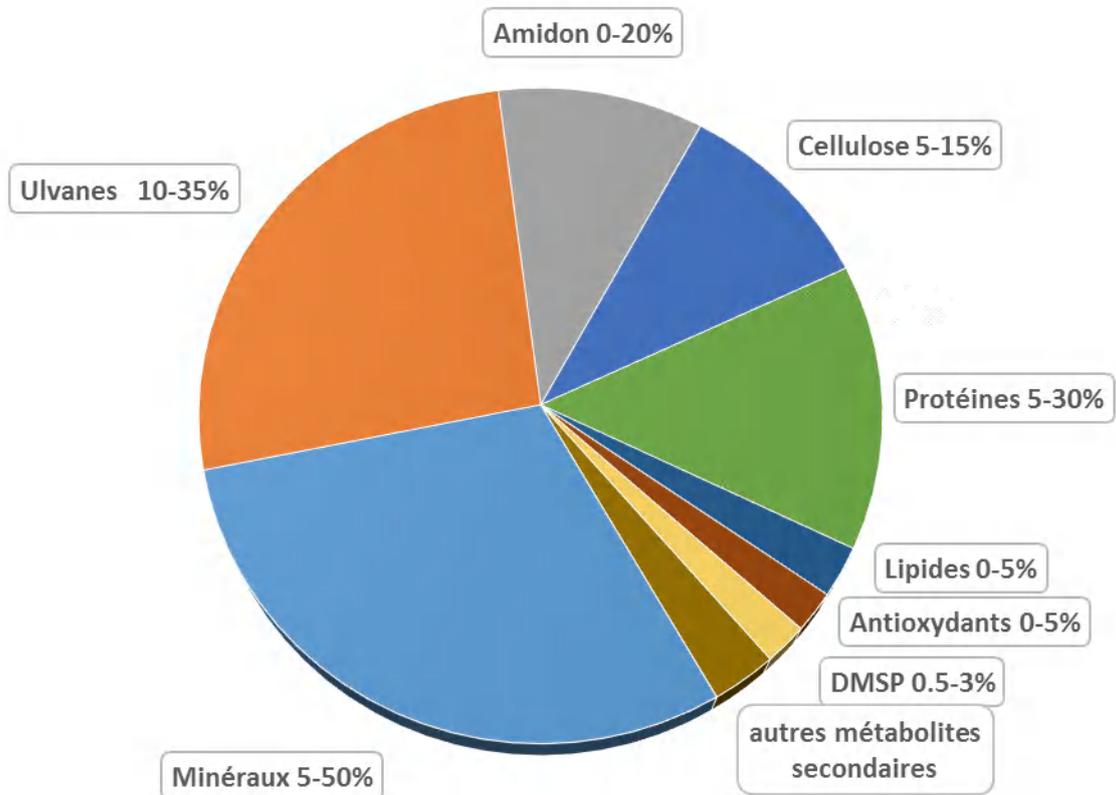


Figure 5 – Composition typique des ulves (*Ulva spp.*) (CEVA)

4.5.1 Les minéraux

Les algues n'ont pas de racine, ce qui leur impose de puiser dans l'eau les nutriments dont elles ont besoin. Leur capacité à absorber et stocker ces éléments (généralement 10 à 40% de leur poids sec) est très supérieure à celle des végétaux terrestres (5-10% poids sec), pour de multiples raisons écophysiologiques (résistance au stress osmotique, présence importante de polysaccharides anioniques fixant une grande quantité de cations...).

Le contenu en minéraux des algues varie selon les genres et les espèces d'algues. Il est le résultat de facteurs environnementaux et physiologiques. Peuvent être cités :

- L'environnement écologique : propriétés physico-chimiques de l'eau de mer, profondeur d'immersion, fréquence et durée d'immersion, exposition aux vagues et à l'éclairement, action des courants,
- La saison et le stade de développement des algues,
- La maturité sexuelle des algues.

La part des chlorures représente souvent 50% de la totalité des sels minéraux contenus dans les algues. Le complément provient essentiellement de sulfates et de carbonates, ainsi que des polysaccharides ioniques.

Cette fraction minérale offre une grande diversité de minéraux et d'oligo-éléments : sodium, potassium, calcium, magnésium, soufre, fer, iode, cuivre, zinc, sélénium.

Parmi ces minéraux, l'iode est aussi présent à des concentrations particulièrement élevées, comme dans un certain nombre d'algues brunes. Mairh *et al.* (1989) relèvent des concentrations allant de 500 à 1500 ppm d'iode chez *Sargassum tenerrimum*, *johnstonii* et *filenpendula*, et Hou et Yan (1998) mesurent des valeurs très variables comprises entre 100 ppm (*Sargassum thunbergi*) et 6000 ppm (*S. vachellianum* et *henslowianum*), ces dernières valeurs étant proches des valeurs les plus hautes observées chez les algues brunes. Cette teneur élevée, exploitée dans la médecine traditionnelle chinoise pour le traitement des goîtres, peut aussi avoir un rôle antibactérien - l'iode, principalement sous forme iodure étant antiseptique - et ralentir ainsi la décomposition des algues.

La part importante de minéraux, et notamment de potassium, dans les sargasses présente un intérêt agronomique. Néanmoins, la teneur en chlorure de sodium peut se révéler un frein aux épandages agricoles directs (fréquence et apports à calculer en fonction de la composition de l'algue et d'un éventuel pré-traitement).

4.5.2 Le cas des métaux lourds

On a vu précédemment que les sargasses étaient riches en matière minérale (cf.paragraphe 4.5.1).

La forte capacité des sargasses à chélater et accumuler des cations, et notamment des métaux lourds, si elle s'avère intéressante dans une perspective de biosorption ou de bioremédiation (Davis *et al.* 2003, Davis *et al.* 2004, Davis, Volesky, et Mucci 2003, Palmieri, Volesky, et Garcia 2002, Volesky, Weber, et Vieira 1999, Yang et Volesky 1999), peut aussi poser des problèmes pour les usages de ces algues.

Elle peut notamment impacter les usages en alimentation humaine et animale avec des teneurs excessives en arsenic (Dawczynski *et al.* 2007, Grinham *et al.* 2014, Hanaoka *et al.* 2001, Ichikawa *et al.* 2006), mais aussi parfois en cadmium.

La limite fixée en France (CSHPF 1990) pour l'utilisation des algues en alimentation humaine est de 3 ppm pour l'arsenic inorganique, forme plus toxique que l'arsenic organique. Pour l'alimentation animale, l'Europe a fixé une limite de 40 ppm pour l'arsenic total, avec une teneur

maximale de 2 ppm en arsenic inorganique, à démontrer en cas de demande des autorités (JORF 2013).

Sargassum fusiforme (anciennement *Hizikia fusiforme*), une espèce de sargasse consommée en Asie et connue pour sa forte concentration en arsenic a été largement étudiée. Ichikawa *et al.* (2006) décrivent des teneurs de 40 à 80 ppm d'arsenic total sur des algues en provenance de Chine, Corée et Japon, mais aussi 30 à 60 ppm d'arsenic inorganique, même si des procédés de trempage/cuisson permettent de réduire significativement cette valeur. Hanaoka *et al.* (2001) citent même des teneurs en arsenic total pouvant dépasser 200 ppm, et majoritairement présent sous forme inorganique.

Les données relatives à d'autres espèces de sargasses sont beaucoup plus rares. Grinham *et al.* (2014) notent une teneur en arsenic pentavalent, la principale forme d'arsenic inorganique, de 4,6 ppm pour *Sargassum sp* aux Iles Salomon.

Néanmoins, des analyses récentes du CEVA sur des sargasses originaires de Martinique et de Guadeloupe (analyses CEVA non publiées) montrent elles aussi des niveaux d'arsenic de l'ordre de 80 à 100 ppm d'arsenic total, dont une part importante sous forme d'arsenic inorganique (40-70 ppm).

La problématique de dépassement des normes en cadmium est moins marquée, avec des teneurs de l'ordre de 1-2 ppm (Dawczynski *et al.* 2007, Holdt et Kraan 2011), pour une limite fixée à 0.5 ppm en alimentation humaine.

La question de ces métaux peut aussi se poser pour l'épandage (arsenic notamment) ou la gestion des effluents d'extraction par exemple. La question de l'accumulation de ces métaux lourds et de leur impact environnemental sur les sites où les sargasses se décomposent peut aussi être posée.

4.5.3 Glucides totaux : glucides digestibles, polyols et fibres

Bien que le contenu en glucides totaux soit très élevé dans les macroalgues, elles contiennent principalement des polysaccharides, dont les rôles sont multiples : structure pariétale, rétention de l'eau pendant les phases d'exondation, activités biologiques...

Leur digestibilité est très faible et elles sont généralement considérées pour la plupart comme des fibres alimentaires. Cependant, leurs structures spécifiques et leurs solubilités variables en fonction des conditions peuvent fausser les résultats mesurés par les méthodes d'analyses traditionnelles utilisées en alimentation animale, et souvent appliquées aux algues.

Par ailleurs, les glucides totaux en alimentation humaine et animale sont calculés par différence (100 – (protéines+lipides+minéraux+fibrés)).

Dans beaucoup de publications, il est aussi difficile de distinguer fibres, glucides digestibles et glucides totaux. Attention donc à manier ces teneurs avec précaution, comme l'illustrent les variations de la teneur en fibres et en glucides totaux relevées dans l'Annexe 4.

Les principales familles de composés glucidiques retrouvées dans les sargasses sont les alginates, les fucoïdanes, la laminarine et le mannitol, ainsi que la cellulose, qui n'est généralement jamais quantifiée dans les études.

4.5.3.1 Les alginates

Les alginates sont les principaux polysaccharides constitutifs de la paroi cellulaire des algues brunes (Bird, Chynoweth, et Jerger 1990, Davis, Volesky, et Mucci 2003). Ils sont généralement présents à des teneurs allant de 10 à 40 % du poids sec de l'algue, variable en fonction de l'espèce, de la saison, mais aussi des conditions climatiques et de la topologie (espaces battus par les marées, etc.

La teneur en alginates des sargasses est généralement de l'ordre de 10 à 25 %, notamment 15 à 25 % chez *Sargassum natans* et *fluitans* (Annexe 4), mais des valeurs allant de 3 à 40 % ont été rapportées (Bird, Chynoweth, et Jerger 1990, Zubia, Payri, et Deslandes 2008). Les valeurs les plus élevées sont peut-être à prendre avec précaution car certains auteurs expriment la teneur en alginates après déminéralisation de l'algue (Davis *et al.* 2004) mais Bird, Chynoweth, et Jerger (1990) observent tout de même une teneur de 28 % chez *S. fluitans*.

Les alginates, le plus souvent extraits des laminaires, sont largement exploités industriellement pour la production d'agents gélifiants et texturants.

Au-delà du simple rendement de l'extraction, leur poids moléculaire, ainsi que leur composition chimique (proportion et répartition des acides guluronique et mannuronique qui les constituent) influencent largement les propriétés des alginates et donc leur potentiel marché. Les alginates des sargasses, considérés comme de moins bonne qualité et plus difficiles à extraire que ceux exploités actuellement à partir d'autres espèces, ne sont pas ou peu exploités. Leur teneur est aussi réputée trop faible par rapport aux teneurs souhaitées pour une exploitation commerciale (de préférence de l'ordre de 30 à 40 %).

Cependant, les alginates de sargasses ont été relativement peu étudiés. Un certain nombre d'éléments disponibles semblent montrer que des variations très importantes de composition peuvent être mesurées selon les espèces, les sites et les périodes de récolte (Bertagnolli *et al.* 2014, Berteau et Mulloy 2003, Davis *et al.* 2003, Torres *et al.* 2007).

Par ailleurs, les sargasses ont fait l'objet d'une attention importante dans le domaine de la biosorption, grâce à la capacité à chélater les métaux lourds de leurs alginates (Davis *et al.* 2004, Palmieri, Volesky, et Garcia 2002, Volesky, Weber, et Vieira 1999, Yang et Volesky 1999).

4.5.3.2 Les fucoïdanes

Les fucoïdanes sont, au côté des alginates, le second constituant de la paroi cellulaire des algues, qui est ensuite renforcée par des fibres de cellulose.

Ce sont des polysaccharides caractéristiques des algues brunes, constitués d'un squelette de fucose sulfaté, orné d'un nombre variable de branchements constitués de différents autres sucres (glucose, galactose, mannose, xylose, acide glucuronique), éventuellement substitués (sulfates, acétates) (Ale et Meyer 2013, Berteau et Mulloy 2003, Liu *et al.* 2012).

Il leur est attribué une large part des bénéfices associés aux sargasses dans la médecine traditionnelle asiatique (Liu *et al.* 2012) et ils font l'objet de très nombreuses études pour leurs propriétés anti-virales, anti-cancéreuses, anti-thrombotiques, anti-inflammatoires ainsi que pour leurs propriétés en cosmétique (Ermakova *et al.* 2011, Guerra Dore *et al.* 2013, Holdt et Kraan 2011, Liu *et al.* 2012).

Malheureusement, beaucoup de publications s'intéressent essentiellement aux effets des extraits de fucoïdanes, mais fournissent très peu d'informations sur leur teneur dans les algues ou leur composition.

Plusieurs analyses récentes réalisées par le CEVA montrent une teneur en fucoïdanes de l'ordre de 2 à 5 % dans des sargasses prélevées en Guadeloupe et Martinique (analyses CEVA non publiées).

4.5.3.3 La laminarine

La laminarine est un polysaccharide de réserve observé chez toutes les algues brunes (Davis, Volesky, et Mucci 2003). On en retrouve donc dans les sargasses.

Il s'agit de polymères de glucose, principalement présents sous la forme de $\beta(1-3)$ -glucanes, mais potentiellement ramifiés. Leur teneur varie fortement au cours de la saison et du cycle de reproduction de l'algue (stockage en fin d'été) et peut atteindre des teneurs assez importantes chez certaines laminaires (de l'ordre de 20 %).

Les teneurs mesurées dans les sargasses semblent plus faibles mais ont très rarement été mesurées. Seule une étude a étudié en détail la composition de *Sargassum pteropleuron* en Floride (Daly et Prince 1981). Cette étude montre une teneur variant de 1 à 5 % au cours de la saison. Étonnamment, cette variation serait liée aux variations morphologiques de l'algue au cours de son cycle de vie. La teneur dans la partie pérenne de l'algue reste élevée tout au long de l'année, mais est beaucoup plus faible dans les frondes qui se développent à partir du printemps et devient quasi-nulle dans les parties reproductives.

Ye *et al.* (2013) ont aussi montré la présence d'un polysaccharide majoritairement constitué de glucose dans *Sargassum pallidum*, mais sans le doser, ni caractériser le type de branchements, ce qui serait nécessaire pour confirmer si ce polysaccharide est de la laminarine.

La laminarine est exploitée industriellement, notamment pour sa capacité de biostimulation des défenses immunitaires des plantes terrestres, et est aussi étudiée pour ses propriétés biologiques (Holdt et Kraan 2011, Jin *et al.* 2014, Kadam, Tiwari, et O'Donnell 2015, Ye *et al.* 2013).

4.5.3.4 Le mannitol

Le mannitol est un autre glucide de réserve. Il s'agit d'un polyol dérivé du mannose, un sucre simple. C'est le premier maillon de stockage de la chaîne photosynthétique et il joue aussi un rôle important dans la régulation osmotique de l'algue.

Des teneurs en mannitol dans les sargasses allant de 3 à 14 % sont rapportées (Annexe 4).

Il est parfois co-extrait commercialement par les producteurs d'alginate, notamment en Chine, même si certains s'orientent aujourd'hui vers sa production à partir d'amidon de plantes terrestres (conversion enzymatique et hydrogénation).

4.5.4 Les protéines

Les teneurs en protéines sont généralement calculées en déterminant la teneur en azote Kjeldahl (ou parfois *via* la méthode Dumas) et en multipliant par le facteur de conversion 6,25. Ce facteur semble surestimé pour les algues à cause d'une forte présence d'acides aminés. Une publication récente introduit un facteur de conversion de l'ordre de 5 (Schiener *et al.* 2015) qui varie selon les espèces d'algues et même selon la saison. Par ailleurs, les algues contiennent également des composés azotés non protéiques : acides nucléiques, amines, glucosamides, pigments et matériaux de paroi. Généralement il est admis que l'azote non protéique représente 10 à 20 % de l'azote total des algues (Lourenco *et al.* 2002). Pour des raisons de commodité, le facteur de conversion 6,25 (sur la teneur totale de l'azote Kjeldahl) est souvent conservé, d'autant plus qu'il a été appliqué dans la plupart des publications antérieures. Il faut néanmoins garder en tête que la teneur en protéines doit être légèrement surestimée par rapport aux valeurs réelles mais permet de comparer les algues entre elles.

Dans le cas des sargasses, cette teneur en protéines semble relativement faible, de l'ordre de 5-12 % (Annexe 4), même si des valeurs au-delà de cette fourchette ont été relevées.

4.5.5 Les lipides

Du point de vue qualitatif, les lipides algaux diffèrent de ceux des végétaux terrestres. En effet, contrairement aux végétaux terrestres, les macroalgues disposent de complexes elongase-desaturase conduisant à la synthèse d'acides gras polyinsaturés à chaînes longues (20-22 carbones). Une autre particularité des macroalgues est la part assez faible de triglycérides (les « huiles » classiques) dans la fraction lipidique, au profit d'autres structures comme des phospholipides ou des glycolipides par exemple (Holdt et Kraan 2011).

La teneur lipidique des macroalgues est généralement très faible : de 1 à 3 % de la matière sèche, même si certaines espèces d'algues brunes comme *Ascophyllum nodosum* peuvent en contenir jusqu'à 5 %. Dans le cas des sargasses, des teneurs de 0,5 à 5 % sont généralement relevées

(Annexe 4). Il faut par ailleurs noter que les méthodes d'analyse diffèrent selon les publications, ce qui peut aussi fausser les résultats (notamment des extractions de lipides au méthanol qui peuvent entraîner d'autres fractions comme les polyphénols).

A côté des acides gras, la fraction insaponifiable des sargasses contient aussi des stérols (Aknin *et al.* 1992, Amils et Ballester 1999), des terpénoïdes (Balboa *et al.* 2013, Oyesiku et Egunyomi 2014), des tocophérols et des caroténoïdes tels que la fucoxanthine (Davis *et al.* 2003, Heo *et al.* 2010, Le Lann 2009).

4.5.6 Les polyphénols

De très nombreuses études concernent des mesures d'activité antioxydante sur des extraits de sargasses : ((Balboa *et al.* 2013, Balboa *et al.* 2014) sur *Sargassum muticum*), mais souvent il est difficile de les lier à des composés précis, ces activités pouvant provenir à la fois de lipides ou de polyphénols. Par ailleurs, la plupart des auteurs décrivent des procédés d'extraction, mais s'intéressent uniquement à l'activité des fractions et pas aux rendements obtenus, ce qui ne permet pas d'estimer les compositions dans l'algue.

Les algues brunes, plus particulièrement les fucales (dont les sargasses font partie) sont connues pour leur teneur élevée en polyphénols, et notamment en phlorotannins, des oligomères et polymères de phloroglucinol. Des teneurs jusqu'à plus de 5 % sont rapportées pour les sargasses (Balboa *et al.* 2013, Connan *et al.* 2006, Tanniou *et al.* 2013). Néanmoins, ces teneurs semblent plus faibles dans le cas des espèces pélagiques comme *S. natans* et *fluitans* avec des teneurs inférieures à 1 % de polyphénols (Annexe 4) ce qui se traduit aussi visuellement par leur couleur « jaune » plutôt que brune.

4.6 En résumé

La recherche bibliographique menée a mis en évidence la connaissance très parcellaire des deux espèces impliquées dans les échouages touchant la zone des Antilles: *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans*. Ces deux espèces ont été identifiées sur une base de critères morphologiques. Une identification génétique serait souhaitable de façon à confirmer ces résultats. L'existence de différents morphes implique aussi de vérifier s'ils possèdent une signature génétique (empreinte ADN) et si certains plutôt que d'autres sont impliqués dans les échouages dans les départements français d'Amérique.

Concernant leur composition, des variations importantes, saisonnières comme géographiques, sont observées dans les rares études identifiées. La recherche a donc été élargie aux autres espèces de sargasses (non dérivantes) sur toutes les zones géographiques du globe afin de compléter les données disponibles sur cette famille d'algues. Aucune différence notable n'a été observée sur les composants présents, mais encore une fois des variations importantes de concentrations de ces composés sont observées.

Dans le cadre de cette recherche bibliographique, aucun composé organique présent en quantité significative dans l'algue et pouvant présenter un risque de nocivité en cas d'exposition à l'algue entière fraîche n'a été identifié.

L'étude du CEVA soulève des questions sur les teneurs en arsenic potentiellement élevées, qui pourraient présenter un risque pour les usages des algues sargasses (alimentation humaine ou animale, épandage,...) ou leur traitement (effluents,...) ainsi qu'un risque d'accumulation sur les zones de décomposition et/ou de stockage des algues.

5 Description du phénomène d'échouages d'algues sargasses dans l'Arc Antillais

5.1 Description générale

Les événements d'échouages d'algues pélagiques⁴ flottantes du genre *Sargassum*, appelés aussi « marées dorées » (« golden tides » en anglais), sont récurrents dans la Mer des Caraïbes et le Golfe du Mexique depuis de nombreuses années (Gavio, Rincon-Diaz, et Santos-Martinez 2015). Elles sont décrites comme étant le fait de deux espèces différentes nommées *Sargassum natans* et *Sargassum fluitans*, qui composent en des proportions variables les arrivages à la côte. Avant 2011, les échouages sur les côtes du Golfe du Mexique ont toujours été sans commune mesure avec les quelques arrivées habituelles observées dans la Caraïbe (Gower, Young, et King 2013, Mazéas 2014, McDiarmid 2012, Ministère de l'Environnement & Agence Nationale des Aires Protégées d'Haïti 2015). La Mer des Sargasses était alors toujours considérée comme la source de cette biomasse dérivante venant s'échouer sur les côtes des continents américains et des îles de l'Atlantique Ouest (Gavio, Rincon-Diaz, et Santos-Martinez 2015). L'orientation des vents dominants de nord-est à sud-ouest durant la seconde moitié de l'année est d'ailleurs depuis longtemps associée dans le Golfe du Mexique à l'arrivée de ces algues provenant de la Mer des Sargasses (Moreira et Alfonso 2013). Les sargasses sont d'ailleurs appelées communément « Gulfweed » en anglais (GCRL 2016).

Même si le phénomène de proliférations et d'échouages massifs de sargasses n'est pas récent à l'échelle du complexe Mer des Sargasses – Golfe du Mexique, d'importantes fluctuations temporelles de ce phénomène ont toutefois été relevées. Ces variations peuvent ainsi suivre de grands cycles temporels, ou apparaître parfois de façon plus ponctuelle. Durant les années 1980 et 1990, l'accroissement des échouages de sargasses dans le Golfe en est un exemple. Cet accroissement fut alors associé par les chercheurs à l'augmentation des concentrations en sels nutritifs apportés par le Mississipi (Lapointe 1995, Smetacek et Zingone 2013).

Pour précision, la Mer des Sargasses est une mer sans rivage, située dans l'océan Atlantique entre 20° et 40° de latitude nord et 35° à 77° de longitude ouest, et représentant une zone de 3000 km de long sur 1 000 km de large environ (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Elle est localisée au sein d'un gyre formé par de grands courants océaniques : au nord-ouest le Gulf Stream, au nord la Dérive Nord-Atlantique, à l'est le courant des Canaries et au sud le courant Nord-Equatorial. Elle représente une zone de calme sans vent ni vague où s'accumulent de nombreux matériaux dérivants (algues, macro-déchets,...).

⁴ Le terme pélagique est attribué aux organismes vivant en suspension dans l'eau de mer par opposition au terme benthique qui désigne les organismes vivant en relation étroite avec le fond.en pleine mer, au large.



Figure 6 : Localisation de la Mer des Sargasses

5.1.1 Evènements récents

Les sargasses sont des algues connues dans la région caraïbienne depuis de nombreuses années, notamment des pêcheurs de l'arc Antillais. Depuis 2011, de nombreux rapports et articles ont fait part d'arrivées anormalement importantes de ces algues dérivantes, tant au niveau de la grande Caraïbe, du Golfe du Mexique, que des côtes de l'Afrique (Lurel 2015). Mais de mémoire d'hommes, aucun échouage aussi massif de sargasses n'avait été observé dans la Caraïbe ou en Afrique avant cette date (Brown 2012, Gower, Young, et King 2013, Lurel 2015, Mazéas 2014, Ministère de l'Environnement & Agence Nationale des Aires Protégées d'Haïti 2015). Ces importantes biomasses se sont alors entassées sur et le long des côtes, générant des difficultés importantes pour les populations mais aussi des impacts néfastes pour les milieux naturels.

Après la première année d'observation de ce phénomène dans la Caraïbe en 2011, de nouveaux échouages massifs ont à nouveau été constatés en 2012 (Mazéas 2014). Et comme en 2011, des épisodes de même nature ont été relevés sur la côte ouest africaine. L'année 2013 s'est présentée par la suite comme une année d'accalmie, pour laquelle aucun phénomène n'a été observé en Caraïbe (Baquey 2015, Mazéas 2014). En 2014, les dépôts importants de sargasses repirent (Mazéas 2014) et furent suivis en 2015 d'épisodes parmi les plus intenses recensés depuis 2011 dans la zone (CRPMEM-IG 2016, DEAL Guadeloupe 2016, Doyle et Franks 2015). Finalement, une accalmie semble avoir eu lieu sur le premier trimestre 2016, au regard des quelques données disponibles, des témoignages directs et du peu d'articles de presse traitant de nouveaux échouages sur cette période (ARS Guadeloupe -St-Martin - St-Barthélemy 2016a, b). Il n'en demeure pas moins que les importantes biomasses échouées durant l'année 2015 sur le littoral ou confinées dans certaines zones peu accessibles pouvaient encore générer, début 2016, des impacts négatifs sur les populations et les écosystèmes (ATV 2016)).

Les échanges avec les ARS de Guadeloupe, Martinique et Guyane, fin 2016, ont confirmé qu'il y avait eu une accalmie en 2016, avec quelques échouages en quantité modérée, notamment mi-août en Martinique.

5.1.2 Comparaison avec d'autres phénomènes de proliférations de macroalgues

En termes d'échouages d'algues, des parallèles sont parfois faits avec d'autres phénomènes d'échouages ou d'invasion comme les marées vertes de Bretagne ou l'invasion de la sargasse japonaise (*Sargassum muticum*) en Europe et en Amérique du Nord.

Or ces phénomènes ne sont pas comparables d'un point de vue biologique. Les sargasses impliquées dans les échouages de l'arc antillais n'ont pas une origine locale et sont apportées par les courants, elles se développent en pleine eau et n'ont pas de phase fixée. *Sargassum muticum* est une algue introduite par l'homme sur les côtes européennes. Elle n'est pas à l'origine d'échouages massifs car elle se développe fixée sur substrat rocheux. Les ulves sont bien à l'origine d'échouages massifs mais leur origine est locale et la cause de leur développement est clairement identifiée (eutrophisation côtière liée aux activités anthropiques). Par ailleurs, elles peuvent se développer fixées à un substrat rocheux ou en pleine eau. Seuls certains impacts liés à la présence de ces algues peuvent être comparables (impacts sanitaires, environnementaux, socio-économiques).

5.2 Zones touchées

En 2011, les premiers radeaux dérivants ont été observés en mai-juin au large de la Guyane et du nord-est du Brésil (Mazéas 2014). Dans la continuité, des arrivées massives affectèrent toute la Caraïbe, des Bahamas jusqu'à Trinidad et Tobago, en passant par les îles des Grandes et des Petites Antilles. Ce premier épisode a duré pendant 3 à 4 mois, jusqu'en octobre 2011 (Lee Lum 2014, Lurel 2015, Mazéas 2014). Durant cette même période, des phénomènes semblables ont été décrits en Afrique, notamment en Sierra Léone, au Bénin et au Nigéria (Gower, Young, et King 2013, Mazéas 2014). La Figure 7 présente la localisation en 2011 des échouages ou des radeaux de sargasses d'après Johnson *et al.* (2012).

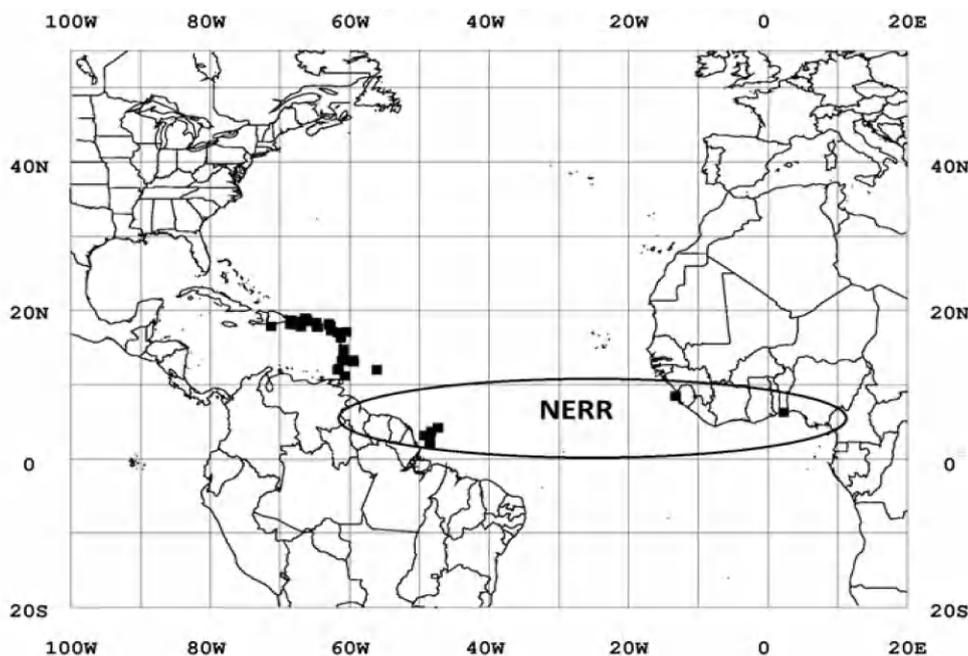


Figure 7: Localisation des échouages ou des radeaux dérivants de sargasses en 2011 (carrés noirs). L'ellipse représente la région de recirculation nord-équatoriale (NERR pour North Equatorial Recirculation Region). Extrait de Johnson *et al.* (2012).

En 2012, de nouveaux échouages sont décrits d'avril à octobre dans toute la région Caraïbe (Mazéas 2014). Comme en 2011, la côte ouest africaine est également à nouveau touchée.

L'année 2013 se singularise au sein de la période 2011-2015 par l'absence d'échouages massifs (Baquey 2015, Mazéas 2014).

En 2014, des échouages sont constatés en mai-juin en Guyane et ont mis en alerte les îles de l'Arc Antillais, où des dépôts massifs furent finalement observés à partir de juillet jusqu'à la fin de l'année (Mazéas 2014). Le Golfe du Mexique est à nouveau également fortement touché (West Fork Armory LLC 2014).

Du Mexique à La Barbade en passant par l'ensemble de l'Arc Antillais, l'ensemble de l'espace Caraïbe-Golfe du Mexique est touché en 2015 par des arrivages très importants de sargasses. Sur la période 2011-2015, cette année est considérée comme l'année ayant connu les échouages plus importants (CRPMEM-IG 2016, DEAL Guadeloupe 2016, Doyle et Franks 2015).

En 2016, quelques échouages ponctuels sont recensés en début d'année sur l'Arc Antillais, mais il s'agit, d'après les données disponibles au moment de la rédaction de ces éléments, d'un premier trimestre très calme d'un point de vue des arrivages de sargasses (ADEME 2015, ARS Guadeloupe -St-Martin - St-Barthélémy 2016a, b).

A l'instar des pays d'Amérique riverains de l'Atlantique, ce sont les côtes est des îles de l'Arc Antillais qui font l'objet des principaux arrivages de sargasses. La Figure 8 montre à partir d'images satellite l'arrivée par l'est d'amas de sargasses dérivantes à proximité de la Martinique et de la Barbade.

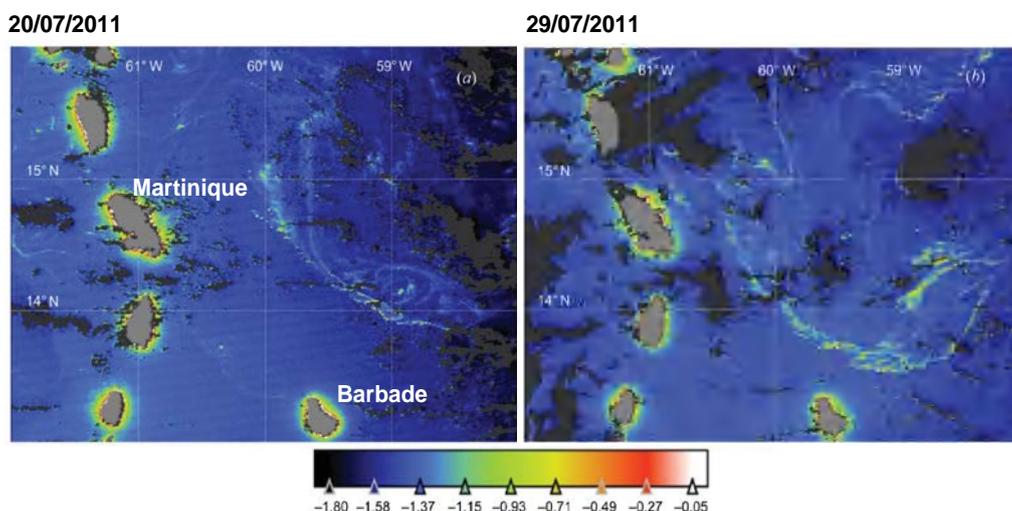


Figure 8 : Images satellite (MODIS) du 20 et du 29 juillet 2011 montrant l'arrivée de lignes de sargasses dérivantes aux alentours de la Martinique. L'échelle de couleur présente les valeurs de l'indice de couverture végétale (MRE en $\text{mW.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}.\text{ster}^{-1}$). L'accroissement du signal à proximité des îles est un artefact dû à la diffusion dans l'atmosphère. Modifié de Gower, Young, et King (2013).

Concernant la Guadeloupe, les communes des Saintes, de Marie-Galante, de la Désirade, ainsi que Petit-Bourg (Viard), Goyave (plage de Sainte-Claire), Petit-Canal (Anse Maurice), Anse-Bertrand (Porte d'Enfer), Le Gosier (Les Salines), Le Moule (plage des Dauphins), Saint-François (Raisins Clairs), Sainte-Anne (plage de la Caravelle) sont décrites comme les principales touchées par les arrivées de sargasses (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.** et Figure 10).

En Martinique, sur les 34 communes de l'île, 6 ont été considérées comme ayant été particulièrement touchées par ces événements : Le Robert, Le François, Le Vauclin, le Marin, Saint-Anne et Le Diamant (ARS Martinique 2011, Région Martinique 2015). A cette liste, il convient

d'ajouter les communes suivantes au nord de l'île, également touchées par des arrivages importants : Le Lorrain, Le Marigot, Sainte-Marie et La Trinité (DEAL Martinique 2015)(Figure 11 et Figure 12).

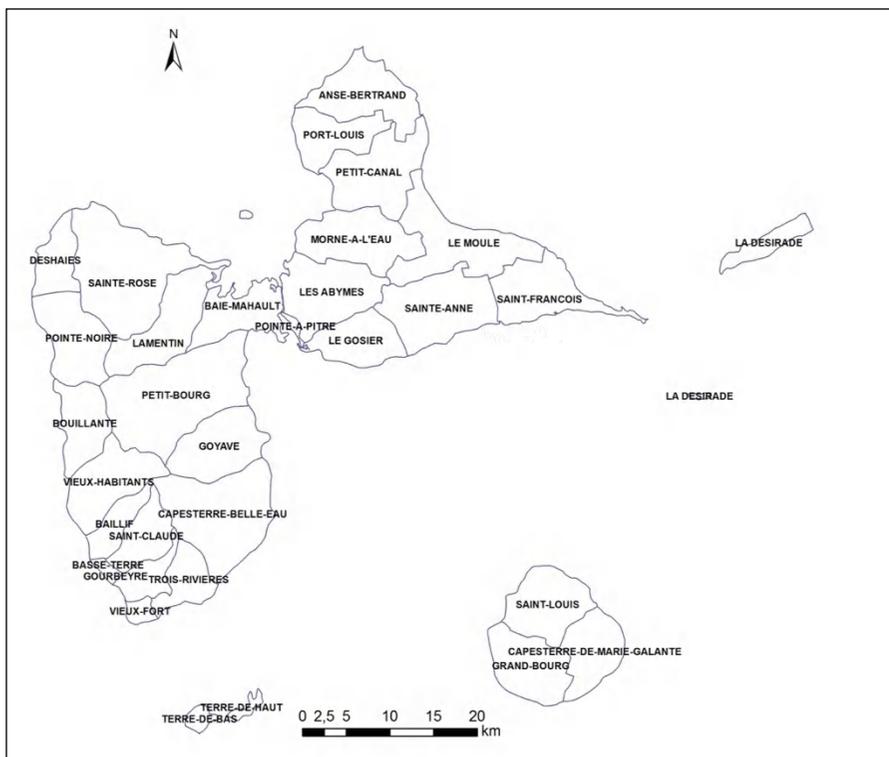


Figure 9 : Carte des communes de la Guadeloupe

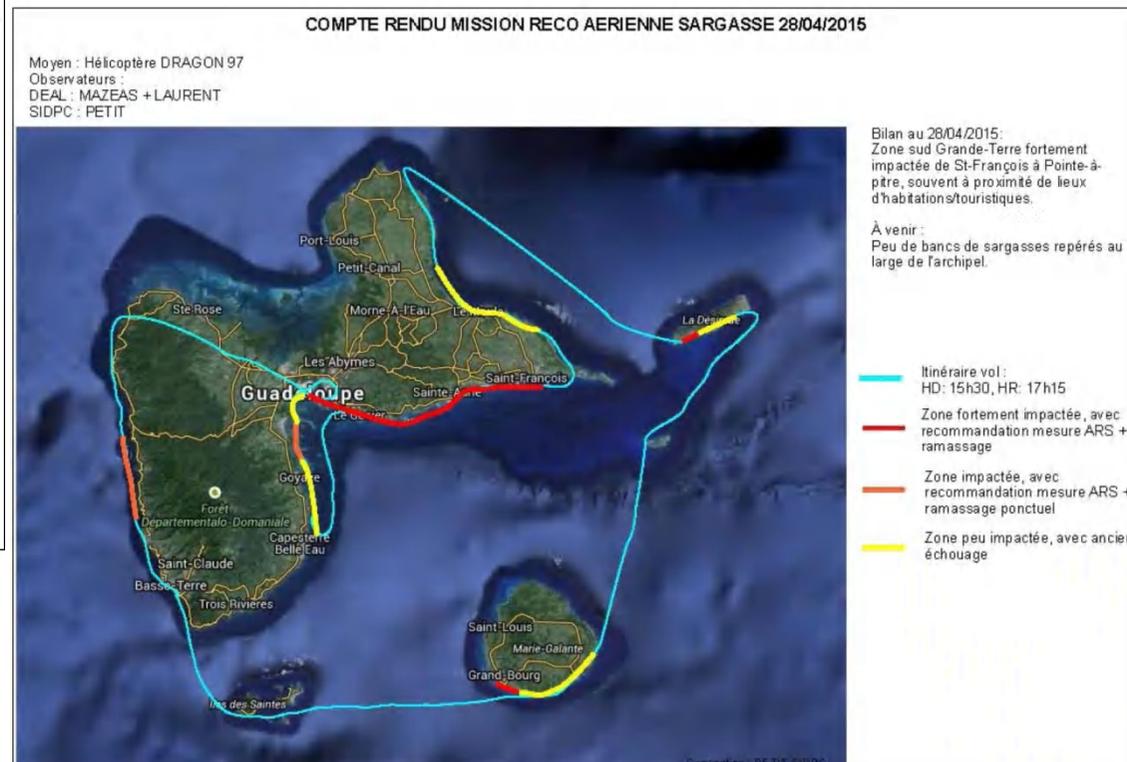


Figure 10 : Exemple de cartographie des échouages de sargasses en Guadeloupe. Observations du 28 avril 2015. Extrait de ADEME (2015)



Figure 11 : Carte des communes de la Martinique

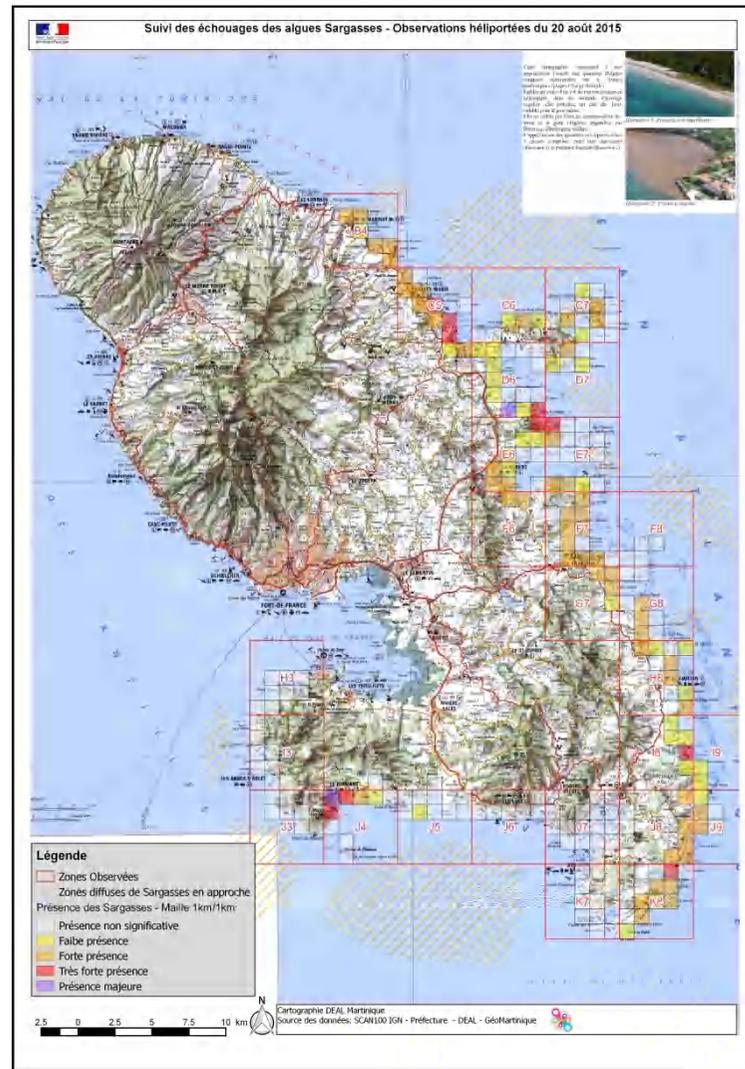


Figure 12 : Exemple de cartographie des échouages de sargasses et des radeaux dérivants en approche de la Martinique. Observations du 20 août 2015. Extrait de DEAL Martinique (2015)

5.3 Quantités

Les données disponibles concernant les quantités de sargasses pélagiques dérivantes dans l'Atlantique ou même échouées sur les côtes sont très peu nombreuses et partielles. L'utilisation des données satellite à partir de la fin des années 2000 a permis toutefois d'évaluer l'ampleur des proliférations pélagiques, qui se présentent au large sous la forme de radeaux et de lignes étendues de 10 à 100 km de long (Zhong, Bracco, et Villareal 2012).

5.3.1 Quantités dérivantes dans l'Atlantique

Au sein du système historique Golfe du Mexique – Mer des Sargasses, Parr (1939) estimait la biomasse annuelle de sargasses pélagiques entre 4 et 11 millions de tonnes (campagnes d'observation en 1933, 1934, et 1935). En 2008, Gower et King (2008) révisaient ces chiffres à la baisse, estimant en moyenne à 2 millions de tonnes (poids frais) la masse de ces algues dérivantes, dont 1 million dans le Golfe du Mexique et 1 million dans l'Atlantique. Dans le Golfe du Mexique sur la période 2002-2008, d'importantes quantités ont été détectées par ces auteurs en mai, juin et juillet 2003, 2004 et 2005, avec un maximum durant l'année 2005 (6 millions de tonnes). Cette dernière année était d'ailleurs nommée dans la littérature scientifique « *Sargassum year* » jusqu'en 2011 (Gower, Young, et King 2013) (Figure 13). Si l'on décrit le cycle observé dans l'Atlantique de 2002 à 2008, l'évolution de la biomasse en sargasses montrait généralement un accroissement à partir de juillet, suivie d'une chute jusqu'en mars atteignant de faibles valeurs; l'année 2008 se distinguant toutefois par des biomasses élevées maintenues sur une plus longue durée. Par ailleurs, il est à noter que de très faibles valeurs ont été relevées en 2002 à la fois dans le Golfe du Mexique et en Atlantique.

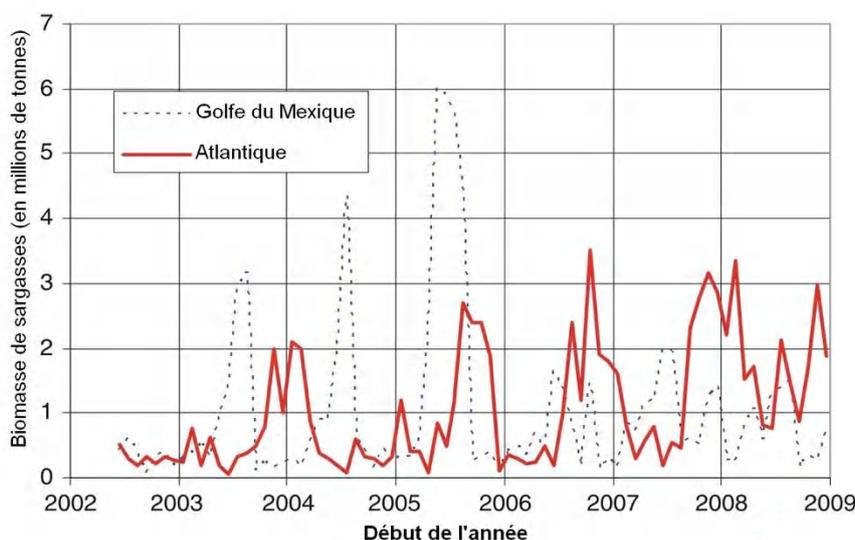


Figure 13 : Quantité totale de sargasses dans le Golfe du Mexique et dans l'Atlantique Ouest sur la période allant de juin 2002 à décembre 2008. Valeurs issues des données satellite MERIS converties en tonnes (poids frais) par comparaison avec les observations en mer. Modifié de Gower et King (2011a)

En 2011, de très importantes biomasses de sargasses s'échouent sur les côtes de la Caraïbe et de l'Afrique de l'Ouest, région pour lesquelles ce phénomène est nouveau. Le traitement d'images satellites MERIS acquises entre 2002 et 2012 (Gower, Young, et King 2013) a par ailleurs permis de mettre en évidence la présence importante d'organismes chlorophylliens à la surface des eaux au large du Brésil en juillet 2011, avec un indice chlorophyllien environ 200 fois plus important que

le pic saisonnier moyen (Figure 14). Aucune donnée satellite publiée n'est actuellement disponible après 2012.

Pour rappel, la combinaison de plusieurs bandes spectrales disponibles avec les images satellites MERIS permet de calculer un indice appelé MCI (Maximum Chlorophyll Index). Même si cet indice peut refléter un bloom phytoplanctonique, l'analyse des images satellites montrent un épisode dont la durée et la répartition géographique ne semblent pas en accord avec un développement phytoplanctonique (Gower, Young, et King 2013). La biomasse algale ne peut pas être directement déduite de ce signal chlorophyllien sans mesure *in situ* associée.

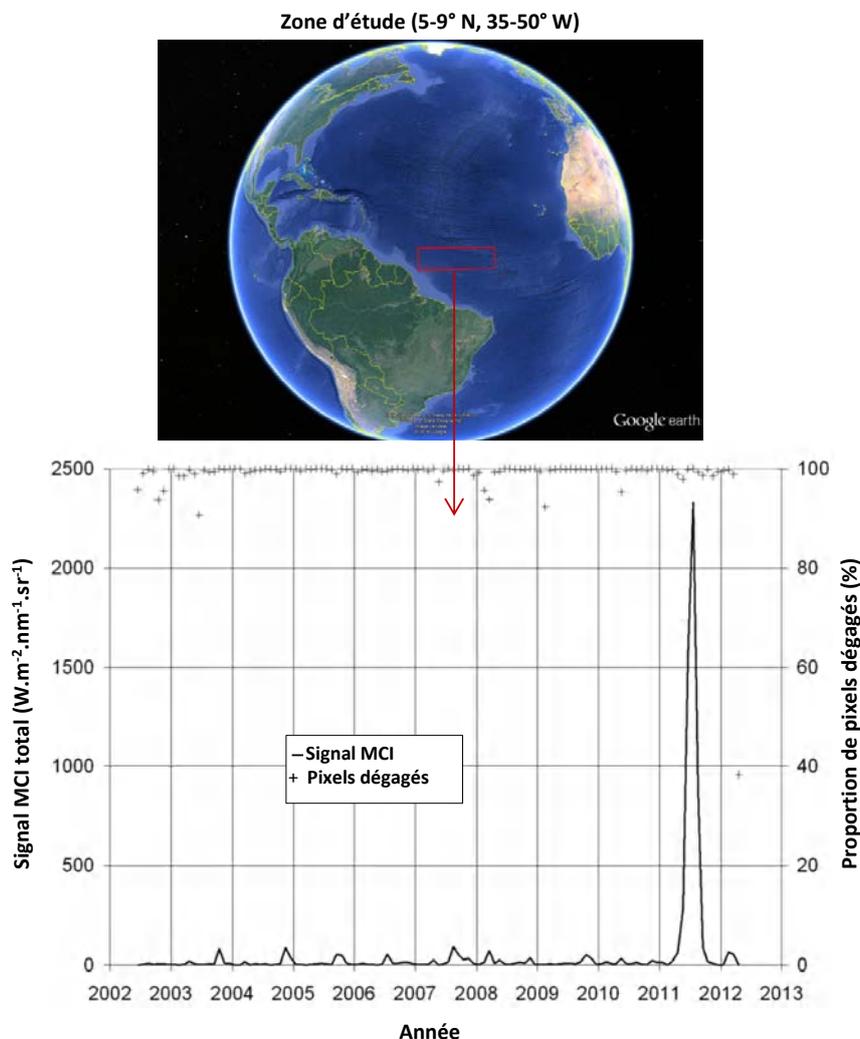


Figure 14 : Série de données mensuelles du signal satellite MERIS MCI intégré sur une zone rectangulaire comprise entre 5-9° N, 35-50° W. Le pourcentage de pixels dégagés (non couverts par des nuages) est indiqué en ordonnée secondaire. Modifié de Gower, Young, et King (2013)

5.3.2 Quantités arrivées à la côte ou échouées

Très peu de mesures et d'estimation ont été réalisées concernant les quantités échouées sur les côtes. De façon générale, les échouages sur les plages peuvent atteindre plusieurs mètres d'épaisseur et les amas flottants couvrir des baies entières.

En 2011, ce sont 500 km de côte qui sont touchés par les échouages de sargasses en Afrique (Franks *et al.* 2011).

La DEAL Guadeloupe estimerait entre 20 000 et 50 000 tonnes (matière sèche) la biomasse de sargasses arrivant sur les côtes de Guadeloupe chaque année (Cazenave 2015, Louis 2016) entre

2011 et 2015, exception faite de l'année 2013 pour laquelle aucun échouage de sargasse n'a été constaté.

En 2015, le chiffre de 60 000 tonnes de sargasses échouées (matière sèche) sur les côtes des Antilles françaises était indiqué à de nombreuses reprises sans autres précisions (Région Martinique 2015, Valo 2016). Ce chiffre provient probablement des services déconcentrés de l'Etat indiquant qu'au 17 septembre 2011 suite à un survol, 205 000 m³ de sargasses étaient présentes aux abords du littoral martiniquais représentant 58 000 tonnes en poids sec (ADEME 2015). Le chiffre de 180 ha de côte touchée dans les Antilles est également avancé en 2015 (Valo 2016).

Ces chiffres semblent donc très approximatifs avec une évaluation annuelle pour la Guadeloupe de l'ordre de 20 000 à 50 000 tonnes contre une évaluation à un instant t pour la Martinique qui estime la biomasse totale échouée à 58 000 t. De façon générale, il convient donc de tenir compte avec prudence des données concernant les arrivages sur les côtes compte tenu de leur caractère approximatif et de leur retranscription parfois sans éléments de contexte (dans les médias d'information par exemple). Ce phénomène étant apparu en 2011 (les côtes antillaises n'ont habituellement pas d'échouage de ce type), aucun protocole de quantification et de suivi du phénomène n'a réellement été mis en place.

5.4 Hypothèses d'origine, de prolifération et d'échouage des sargasses

Plusieurs hypothèses ont été formulées suite aux premiers évènements d'échouages massifs ayant eu lieu en 2011. Le phénomène ayant par la suite perduré, les hypothèses ont évolué en fonction de l'acquisition de nouvelles connaissances.

Trois hypothèses principales ont été évoquées :

- Une modification courantologique majeure ;
- Le rôle fertilisant des dispersants déversés dans le golfe du Mexique suite à l'explosion de la plate-forme pétrolière Deepwater Horizon en 2010 ayant entraîné une surproduction des sargasses ;
- L'existence d'une nouvelle zone de développement des sargasses.

5.4.1 Rappel du fonctionnement du système historique Golfe du Mexique – Mer des Sargasses

Grâce à l'exploitation d'images satellites, Gower et King (2011b) ont pu mettre en évidence que la Mer des Sargasses était annuellement alimentée par des sargasses se développant initialement dans le Golfe du Mexique. Les sargasses sont ensuite expulsées dans l'Océan Atlantique via le détroit de Floride. Contraintes par le gyre Nord Atlantique, elles s'accumulent ensuite pour former la Mer des Sargasses (Figure 15).

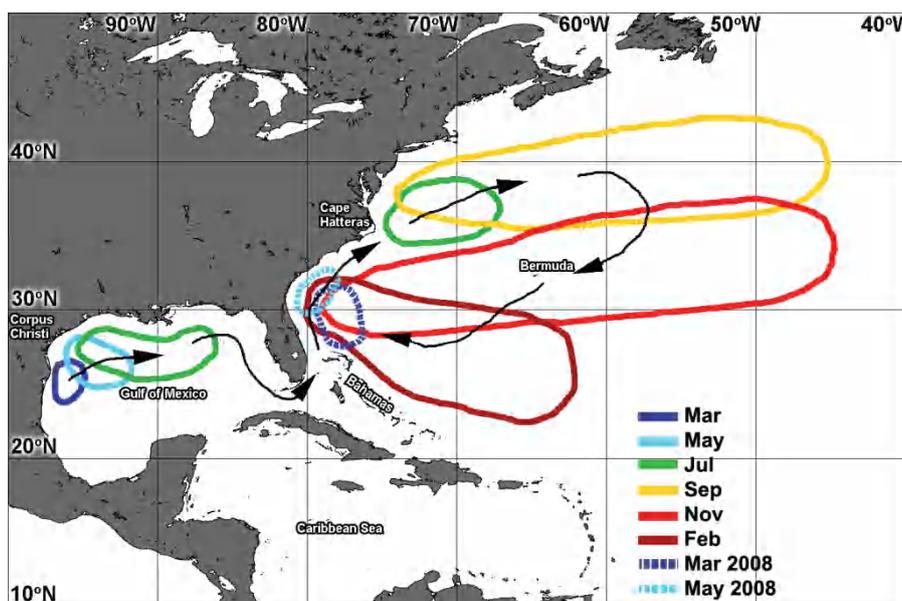


Figure 15 : Représentation schématique de l'évolution moyenne mensuelle de la distribution des sargasses dans le golfe du Mexique et dans l'Océan Atlantique basée sur les observations satellites faites entre 2002 et 2009 (Gower and King, 2011b)

Lors des premiers épisodes d'échouages massifs dans les caraïbes en 2011, les premières hypothèses émises sur la provenance de ces algues se sont donc naturellement orientées vers la Mer des Sargasses géographiquement proche de l'Arc Antillais.

5.4.2 Modification courantologique majeure

Une première hypothèse de modification majeure courantologique induisant un transport inhabituel des sargasses de la Mer des Sargasses vers l'Arc Antillais a été évoquée lors des premiers échouages massifs de 2011. Le Professeur Pascal Saffache évoquait également un dérèglement climatique à l'origine de cette perturbation courantologique (propos relayés par la Presse). Cette hypothèse n'a toutefois jamais été vérifiée (Mazéas, 2014).

5.4.3 Surproduction algale

Le Dr. Brian Lapointe a évoqué dans la Presse l'hypothèse que ces sargasses pouvaient être une des conséquences de l'explosion de la plate-forme pétrolière Deepwater Horizon en 2010. En effet, suite à la fuite de pétrole dans le golfe du Mexique, d'importantes quantités de dispersants ont été déversées dans le milieu marin. Ces dispersants auraient été à l'origine d'un apport important d'azote, élément nutritif favorisant le développement des algues. Les courants auraient ensuite conduit ces algues sur les côtes des Antilles. Cette hypothèse ne repose toutefois sur aucune donnée scientifique et les composés chimiques composant le dispersant utilisé (Corexit 9500A) ne contiennent pas d'azote. Par ailleurs, Powers et al. (2013) ont montré que le pétrole ainsi que le dispersant avaient des effets négatifs sur les sargasses et sur la faune qu'elles abritent. L'hypothèse de l'augmentation de la biomasse des sargasses via le dispersant utilisé pour lutter contre la pollution pétrolière de Deepwater Horizon est donc peu fiable.

Une étude publiée récemment par Schell et al. (2015) met en évidence le fait qu'aucune évolution significative de biomasse n'a été mesurée dans la Mer des Sargasses entre 1995 et 2015 (pas de donnée pour l'année 2014). Cette information a été complétée par une campagne de prélèvement effectuée entre novembre 2014 et mai 2015 qui visait à étudier la composition spécifique des sargasses dérivantes entre le sud de la Mer des Sargasses et l'ouest de l'Atlantique tropical. Les résultats ont montré que la composition en différents morphes des radeaux d'algues dérivants

issus de la Mer des Sargasses était différente, en proportion, de ceux présents au large des Antilles. Cette donnée tend donc à montrer que les sargasses s'échouant aux Antilles pourraient ne pas provenir de la Mer des Sargasses.

5.4.4 Nouvelle zone de développement des sargasses

La cause la plus probable à ce nouveau phénomène d'échouages massifs sur les côtes antillaises semble être l'existence d'une nouvelle zone de croissance et d'accumulation des sargasses au nord du Brésil. Cette zone nommée « petite Mer des Sargasses » a été mise en évidence grâce à l'analyse d'images satellites (Gower et al., 2013). En 2011, une très forte présence de sargasses est observée entre les Caraïbes et l'Afrique notamment de juillet à septembre. L'analyse des images des années précédentes montre que ce phénomène semble nouveau (Figure 16).

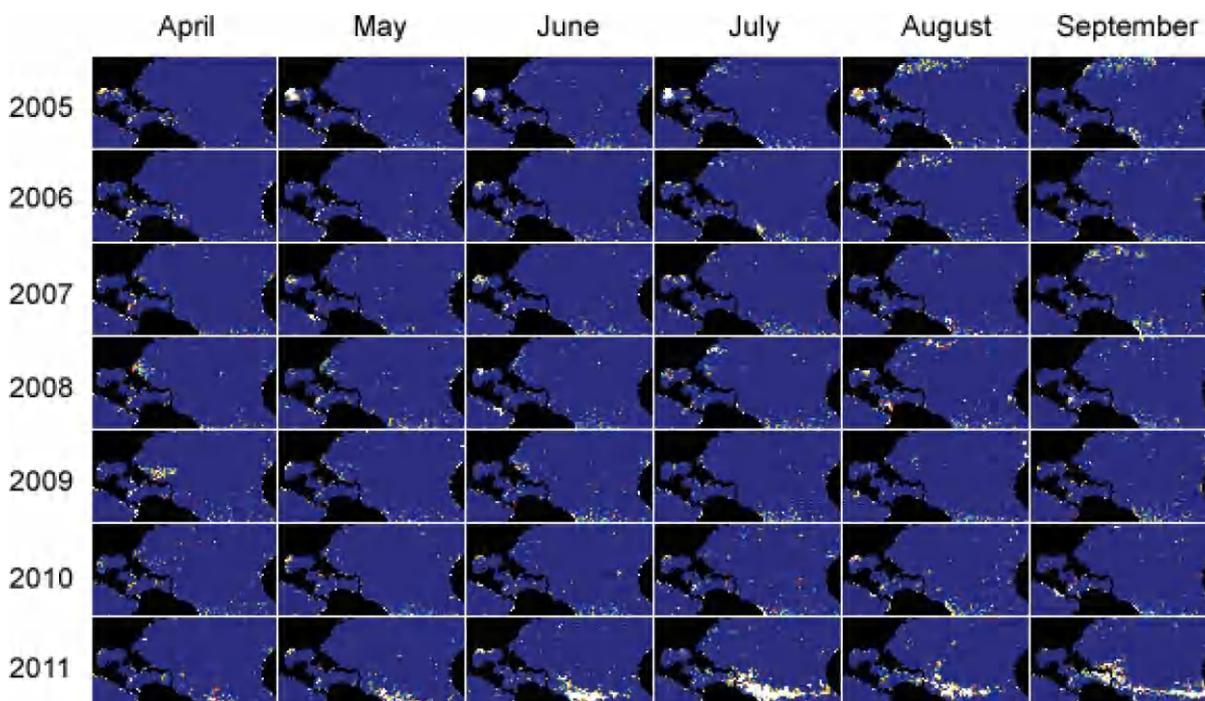


Figure 16 : Evolution mensuelle de l'indice de chlorophylle maximum (MCI - Maximum Chlorophyll Index) entre 2005 et 2011 pour les mois d'avril à septembre. L'emprise d'observation couvre le golfe du Mexique, les Caraïbes et l'Atlantique nord et tropical jusqu'à la côte ouest de l'Afrique. Les continents apparaissent en noir. Dans la partie océanique, plus les pixels apparaissent clairs, plus la biomasse de sargasses est importante. A noter la forte présence de sargasses durant les mois de juillet à septembre 2011 s'étendant des Caraïbes jusqu'à l'Afrique (Gower et al., 2013)

Concernant les causes de formation de cette nouvelle « petite Mer des Sargasses », les travaux de Franks et al. (2014) présentent une conjonction d'éléments qui pourraient expliquer ce nouveau phénomène.

Tout d'abord, la région de recirculation nord équatoriale (NERR – *North Equatorial Recirculation Region*) se situant entre le Brésil et l'Afrique aurait bénéficié d'importants apports en nutriments permettant aux sargasses généralement présentes en faible quantité dans cette zone de croître de façon très importante. Les sources de nutriments décrites sont les apports de nutriments par la rivière Congo, l'Amazone, l'Orénoque, les différentes zones d'*upwelling* (remontées d'eaux profondes riches en nutriments) ainsi que les poussières du Sahara. En effet, si les faibles concentrations en fer et phosphore dans ce secteur océanique sont généralement des facteurs limitant la croissance algale, les poussières du Sahara notamment riches en fer et en phosphore peuvent entraîner un enrichissement de ces nutriments dans cette zone océanique et par

conséquent contribués à cette forte production algale (Bell et al., 2013, 2013; Lapointe, 1986; Lobban and Harrison, 1994).

A noter que l'Amazone pourrait être une source de nutriments toujours plus importante du fait de la destruction massive de la mangrove d'Amérique latine (Parc National de la Guadeloupe, 2016).

Par ailleurs, différents indices climatiques ont montré une conjonction « d'anomalies » climatiques sans précédent en 2010 qui pourraient avoir contribué à ce phénomène de surproduction algale. L'indice NAO (*North Atlantic Oscillation*) a été très bas impliquant une pression de l'air plus basse au niveau des Açores entraînant des vents d'ouest moins fort et des tempêtes moins fréquentes sur la zone Atlantique. A cela s'est ajoutée une phase très positive de l'*Atlantic Meridional Mode* qui a eu pour conséquence une élévation des températures de l'eau au niveau de la NERR. L'ensemble de ces conditions aurait permis à la région de recirculation nord équatoriale d'être plus calme, permettant une concentration des nutriments, et plus chaude induisant des conditions idéales de croissance des sargasses. En dépit du fait que ces anomalies climatiques n'aient eu lieu qu'en 2010, elles peuvent être à l'origine de la genèse du phénomène qui de par son ampleur peut ensuite perdurer plusieurs années.

Même si l'ensemble de ces faits sont avérés, les données environnementales, notamment le suivi de l'évolution des concentrations en nutriments, manquent pour pouvoir établir l'importance et l'implication de chacun des facteurs identifiés dans cette nouvelle zone de développement des sargasses.

5.5 Dégradation des sargasses (substances potentiellement émises, cinétique)

5.5.1 Le phénomène de décomposition des algues

5.5.1.1 Décomposition aérobie et anaérobie

5.5.1.1.1 *Les différents modes de décomposition des matières organiques*

La fermentation est un processus métabolique au cours duquel des microorganismes tels que des levures ou bactéries convertissent des substrats fermentescibles, notamment des substrats glucidiques, en acides (acide lactique, acide acétique, ...), en gaz (CO₂, méthane) ou en alcools (éthanol...).

Par définition, la fermentation est un procédé anaérobie. Toutefois en conditions aérobies, c'est-à-dire en présence d'oxygène, de nombreux microorganismes sont aussi capables de décomposer la matière organique, conduisant à des produits différents.

Les glucides les plus facilement accessibles dans les algues brunes comme les sargasses sont le mannitol et la laminarine (glucides de stockage). Les autres polysaccharides nécessitent une hydrolyse en monomères simples avant de pouvoir être fermentés/dégradés.

5.5.1.1.2 *Dégradation aérobie*

Cette forme de décomposition de la matière organique par des micro-organismes nécessite impérativement la présence d'oxygène. Il s'agit d'une forme de respiration, au cours de laquelle le carbone est utilisé comme source d'énergie, et rejeté sous forme de CO₂. Il s'agit du principal mode de dégradation des végétaux en présence d'oxygène.

C'est par exemple le principal mécanisme impliqué dans le cas du compostage.

5.5.1.1.3 Fermentation anaérobie

En absence d'oxygène, d'autres types de micro-organismes prennent le relais, et on peut alors parler de fermentation. Il s'agit d'un processus complexe, qui implique souvent des consortia bactériens capables de réaliser plusieurs étapes successives : hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse.

C'est le mécanisme mis en jeu dans le cadre de la méthanisation, par exemple.

Dans ce cas de nombreux composés organiques sont réduits au cours du procédé. C'est le cas notamment des composés azotés, réduits en acides organiques et en ammoniac (qui peut se dégager), ou des composés soufrés.

5.5.1.1.4 Le cas des algues

Lors d'échouages d'algues, celles-ci commencent généralement à se décomposer par voie aérobie. Cette décomposition naturelle, tout comme celle des végétaux terrestres, n'entraîne pas de nuisances majeures, au niveau des odeurs comme de composés toxiques potentiels.

Néanmoins, lors de la décomposition de ces algues, on observe souvent la formation d'une croûte séchée en surface, limitant les échanges avec l'atmosphère, et freinant la diffusion de l'oxygène dans la matrice algale. Par ailleurs, l'oxygène qui était présent sous cette croûte est consommé par le processus de dégradation aérobie.

On observe donc rapidement un passage en conditions anaérobies, et un changement dans les mécanismes de dégradation.

Ce phénomène, connu mais peu étudié scientifiquement dans le cadre d'échouages massifs d'algues, semble analogue à celui observé pour les fonds marins alimentés par la sédimentation d'algues et de végétaux. Le métabolisme de décomposition de la matière organique dans ce cadre, et notamment le métabolisme du soufre, sont bien connus.

Selon les sites et l'âge des échouages, plusieurs typologies sont observées allant du dépôt frais au dépôt compacté sous forme de croûte. La Figure 17 illustre les différentes typologies qui peuvent être observées lorsque les algues sont confinées en fond de baie.



Figure 17 : illustration des sargasses selon différents degré de dégradation : les algues fraîches sont en arrière-plan de la photo (zone 1). La compaction de ces algues à la côte engendre la formation d'une croûte (au premier plan de la photo, zone 3) dont l'épaisseur peut être importante et supporter le poids d'un homme. Il est probable que la fragmentation de cette croûte entraîne une libération d' H_2S . La zone 2 intermédiaire est constituée d'algues à la fois en cours de dégradation et de compaction. Il est probable que cette zone soit à l'origine de la majeure partie d' H_2S détecté dans l'air. (Photo CEVA, Frégate Est, Martinique, 20 août 2015).

5.5.1.2 Autres dégradations

5.5.1.2.1 *Fragmentations physiques*

Les algues qui s'échouent sur les grèves vont subir l'impact répété des vagues qui va induire un fractionnement des thalles en morceaux de plus petites tailles. Dans ce processus les vésicules sont souvent libérées et flottent en surface, formant des nappes parfois abondantes, comme l'attestent certaines images prises sur les côtes. Selon la nature du substrat, roches ou sable, la fragmentation sera plus ou moins rapide. Toutefois, le facteur principal est constitué par les vagues dont la force, la fréquence et la durée déterminent l'énergie apportée à la fragmentation. Ce phénomène sera localisé principalement sur les parties de la côte exposées aux vagues. Les fonds de baies sont plus protégés.

L'impact de cette fragmentation sur la cinétique de dégradation des sargasses est important. Avec une plus grande surface de contact et un début de déstructuration des tissus algaux, l'action des bactéries (aérobies comme anaérobies) est facilitée. Il en résultera une accélération de la dégradation des algues et, de façon concomitante, une production potentiellement accélérée de composés indésirables en cas de dégradation anaérobie.

5.5.1.2.2 Broutage

Les algues échouées sont une source de matière organique disponible pour les animaux de la macrofaune et de la méiofaune aptes à brouter les algues. Il en résulte une transformation de cette matière en biomasse animale et en excrétion, le plus souvent sous forme de CO_2 et de NH_4^+ . A notre connaissance, il n'existe aucune étude ayant observé la macrofaune associée aux échouages de sargasses. La quantification de ce phénomène de broutage est donc difficile à évaluer.

Quant à la méiofaune, son activité peut être associée à celle des bactéries en facilitant l'accès à la matière organique tissulaire des algues pour les bactéries. Les interactions de ces niveaux trophiques sont peu détaillées dans les écosystèmes d'une manière générale. Ils sont inconnus dans le cas des échouages de sargasses.

Les travaux de Krumhansl (2012) ont montré comment des échouages d'algues brunes étaient dégradés par divers organismes. Ils décrivent les mécanismes suivants :

- L'attaque microbienne des débris augmente la quantité d'azote minéral présent (donc baisse du C/N) (Duggins and Eckman, 1997; Krumhansl and Scheibling, 2012; Mann, 1988; Norderhaug et al., 2003).
- Les polyphénols ralentissent le broutage et l'attaque microbienne. Ils disparaissent rapidement pendant les premières étapes de la dégradation.
- L'accumulation rapide d'azote est observée dans les espèces où les polyphénols sont réduits rapidement (Duggins and Eckman, 1997).
- La croissance et la survie des polychètes, moules et amphipodes sont améliorées quand ils sont nourris avec des algues brunes (Cranford and Grant, 1990; Duggins and Eckman, 1997; Norderhaug et al., 2003).

Ces travaux soulignent l'importance des phénomènes associés à la macrofaune et leur synergie avec les mécanismes bactériens. Même s'ils ne sont peut-être pas totalement transposables aux algues de type sargasse, on peut attendre un comportement relativement similaire. Une étude complémentaire pourrait néanmoins être menée sur les échouages de sargasses.

5.5.1.3 Métabolisme du soufre : nature et mécanismes de formation des substances indésirables potentielles

Le soufre en tant qu'élément est nécessaire à la vie mais il ne représente qu'une part faible de la composition des êtres vivants, en général entre 1 et 2 pour cent de leur masse. Suivant les organismes, le réservoir principal sera des protéines par l'accumulation d'acides aminés soufrés comme la cystéine et la méthionine. Dans d'autres cas, comme dans les grandes algues, le soufre s'accumule sous forme de sulfates associés aux polysaccharides comme les carraghénanes, fucanes ou ulvanes...

Le soufre, dans les molécules biologiques, est donc essentiellement sous forme réduite qui équivaut à l'ion sulfure, en particulier pour les protéines et les acides aminés. Mais il est aussi présent à l'état oxydé dans les polysaccharides sulfatés et sous forme de sulfates dissouts qui représentent la forme la plus abondante dans les grands réservoirs de soufre de la biosphère que sont les océans et les roches. Le milieu marin est très riche en sulfate, le soufre y est le quatrième élément par ordre d'importance derrière le chlore, le sodium et le magnésium. Pour cette raison il est intégré dans des mécanismes d'oxydoréduction assez complexes qui sont connectés au travers du réseau trophique. C'est ce qu'on appelle communément le cycle du soufre.

Le volcanisme contribue aussi à apporter des composés soufrés sous forme de gaz ou de roches qui intègrent le cycle du soufre. En particulier sur les fonds océaniques les sources hydrothermales sont le siège d'une vie basée sur le métabolisme du soufre grâce à l'association entre des populations bactériennes et des animaux de plus grande taille. Il n'y a pas de lumière donc pas de photosynthèse, la production primaire est basée sur l'utilisation du soufre. Les réactions

d'oxydoréduction apportent l'énergie nécessaire à la production de matière organique et donc à toute la chaîne trophique. Les apports anthropogéniques sont une autre source de soufre d'origine essentiellement fossile qui entre dans le cycle.

Dans la biosphère, la réduction du sulfate et des formes oxydées intermédiaires du soufre est donc d'une grande importance. Deux grands mécanismes sont en présence :

- Premièrement la génération du sulfure nécessaire au métabolisme de synthèse des protéines. C'est ce que l'on appelle la réduction assimilatrice des composés soufrés ;
- Deuxièmement la production d'énergie par le sulfate et autres composés du soufre qui servent d'accepteurs d'électrons dans les oxydations à l'abri de l'air. Cette réduction est appelée dissimilatrice, car le soufre n'est pas intégré dans la matière organique.

Les organismes vivants sont tous des acteurs du cycle du soufre mais on notera en particulier une grande variété d'organismes procaryotes qui permet de transformer les différents intermédiaires :

- les organismes sulfo et sulfato-réducteurs, anaérobies qui tirent leur énergie de la réduction des sulfates et autres espèces chimiques oxydées du soufre par un mécanisme de type respiratoire ;
- les organismes aérobies comme *Thiobacillus* et divers hétérotrophes qui tirent leur énergie de l'oxydation des sulfures par un mécanisme de type respiratoire ;
- les bactéries de la photosynthèse non oxygénique dites vertes ou pourpres sulfureuses (*Rhodobacter*, *Chlorobium*...) ;
- diverses familles d'Archaea par exemple *Pyrodictium*, *Acidianus*.

Dans les conditions anaérobies, deux mécanismes principaux vont permettre la réduction des espèces oxydées du soufre (sulfate, sulfite, thiosulfate, polythionate) en sulfure : la réduction assimilatrice et la réduction dissimilatrice, évoquées plus haut. Ces sulfures peuvent migrer, être fixés sous forme de complexes minéraux, avec les métaux en particulier, ou migrer vers les zones présentant des conditions aérobies. La formation de H_2S , dissout ou gazeux accélère cette migration.

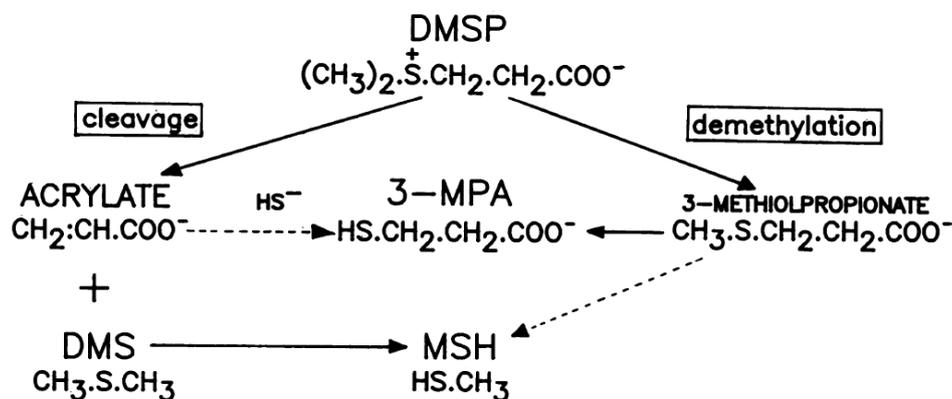
En conditions aérobies, l'oxydation du soufre est observée en majorité par voies chimiques ou biologiques. Il subsiste un mécanisme de réduction assimilatrice, similaire à celui présent en conditions anaérobies. Il est porté par un grand nombre d'organismes : bactéries, algues, champignons, plantes supérieures qui intègrent les sulfates et autres formes oxydées dans les constituants cellulaires, en particulier sous forme d'acides aminés soufrés. Le soufre est alors réduit à un degré d'oxydation correspondant aux sulfures.

Les sulfures s'oxydent spontanément en présence d'oxygène dans l'air. Mais il est connu depuis de nombreuses années que des entités simples composées de carbone et de soufre interviennent aussi dans le cycle du soufre. Ce sont en général des composés volatils de faible masse moléculaire, des gaz plus ou moins solubles composés de soufre et de 1 à 2 atomes de carbone. Le plus abondant est probablement le diméthylsulfure ou DMS. Il est produit en grande partie par la décomposition d'un métabolite fabriqué par le phytoplancton dans les océans. La dégradation de la matière organique dans les marais et dans les zones côtières en produisent aussi des quantités importantes. Il s'agit donc d'une molécule intermédiaire clé dans le cycle du soufre et des échanges gazeux qui y sont associés.

Dans l'atmosphère le DMS est finalement oxydé par action photochimique avec formation de dioxyde de soufre (SO_2) et d'autres composés stables qui retournent à la surface de la terre par les précipitations. Ils contribuent globalement à augmenter l'acidité naturelle de la pluie.

Dans les sédiments marins du littoral, l'eau interstitielle contient de nombreux composés issus de la dégradation des protéines avec donc des groupements thiol et du soufre sous forme de sulfure. Cette matière organique est d'origine locale par sédimentation de la matière organique produite dans la colonne d'eau et dans le sédiment ou terrigène par apports des eaux de ruissellement

terrestres (rivières, nappes phréatiques...) et poussières aérotransportées. Les sulfates présents dans les végétaux marins présentent la particularité d'apporter du soufre oxydé aux sédiments. Ils vont donc stimuler la croissance des bactéries utilisant la respiration des sulfates.



Predominant (—) and minor (---) pathways by which DMSP may be converted to 3-MPA and MSH in sediments.

Figure 18 : Vue synthétique du métabolisme du soufre dans les sédiments centrée sur le DMS (Kiene and Taylor, 1988)

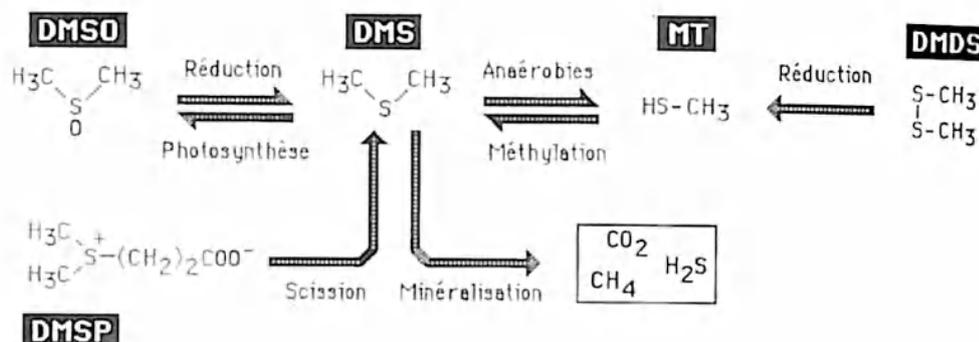


Figure 19 : Vue synthétique montrant les interconnexions des différents métabolismes bactériens produisant des gaz organo-soufrés (Pelmont, 1993)

Dans les algues, la forme diméthylsulfoniopropionate (DMSP) est souvent présente. Elle est transférée dans la chaîne trophique via les herbivores pour finalement aboutir à des métabolismes bactériens très actifs déjà dans la colonne d'eau mais surtout dans les sédiments. Le DMS est utilisable comme accepteur d'électron dans la photosynthèse associée aux bactéries photosynthétiques. Il est alors oxydé en diméthylsulfoniopropionate (DMSO) qui est lui aussi un accepteur d'électron utilisable par de nombreuses bactéries. Il y a donc un cycle court associant ces organismes dans des processus essentiellement anaérobies.

Toutefois, la consommation de DMS dans les sédiments se fait principalement par les bactéries sulfato-réductrices et les méthanogènes (Kiene et Capone 1988). Le methanethiol (MT) est produit par les sulfatoréducteurs, tandis que la méthanogénèse va minéraliser le carbone en méthane et gaz carbonique et le soufre en sulfures.

En milieu aérobie, le DMSO, le DMS et le MT sont des substrats énergétiques pour des bactéries comme celles du genre *Thiobacillus* qui peuvent à la fois oxyder le carbone et le soufre dans un métabolisme essentiellement autotrophe avec production de sulfates. Par exemple, Visscher, Quist, et van Gemerden (1991) ont décrit la mise en place d'une stratification bactérienne dans les sédiments de la mer du Nord soumis aux apports importants de matière organique par les ulves échouées. Les cyanobactéries occupaient la surface et approvisionnaient en azote fixé les lits sous-jacents de bactéries pourpres, de sulfatoréducteurs et de bactéries méthanogènes. La présence de DMS a été observée dans ces écosystèmes localisés, principalement dans les premiers centimètres. Ces auteurs décrivent les répartitions des différents intermédiaires et de l'oxygène.

Le DMS est localisé dans la partie superficielle du sédiment, où l'oxygène est encore présent. Il est issu de la dégradation du DMSP apporté par la matière détritique algale. Le MT et les sulfures apparaissent dans les zones plus profondes où l'oxygène est en faible concentration. Plus en profondeur, les sulfures sont ensuite fixés par complexations métalliques et entrent dans les mécanismes de diagénèse précoce. Cet exemple montre l'intrication des différents métabolismes associés au soufre dans les sédiments.

5.5.1.4 Les sources de soufre dans les sargasses

5.5.1.4.1 *Les sulfates*

Le soufre présent dans les sargasses, susceptible de contribuer au dégagement de dérivés soufrés lors de fermentations aérobie ou anaérobie, est présent sous plusieurs formes. Les sulfates, notamment, conduisent à la formation fortement indésirable de H₂S, notamment *via* le développement de bactéries sulfato-réductrices (Haghighatafshar 2012, Haghighatafshar *et al.* 2012).

Les sargasses, comme la plupart des macroalgues contiennent des teneurs assez élevées en sulfates (1,3-5,9 % matière sèche sur des algues brunes (Rupérez 2002)). Ces sulfates peuvent être libres (sulfates minéraux), ou liés aux polysaccharides. La présence des sulfates est caractéristique des polysaccharides algaux et est aussi reliée à la concentration en sel de l'eau de mer et aux aspects spécifiques de régulation ionique comme dans les fucoïdanes des algues brunes, ou les ulvanes des algues vertes. Ce type de polysaccharide sulfaté n'existe généralement pas dans les plantes terrestres, même si il est toutefois observé chez certaines plantes marines.

Dans le cas des sargasses, les seuls polysaccharides sulfatés présents sont les fucoïdanes. Ils présentent typiquement des teneurs en sulfate de l'ordre de 10-25 %.

Silva Costa *et al.* (2011) rapportent des teneurs variant de 10 à 17 % pour des fucoïdanes purifiés extraits de *Sargassum filipendula*. Dietrich *et al.* (1995) obtiennent des teneurs de 15 à 30 % sur différentes fractions d'extraits de *Sargassum vulgare*, contre 10 à 23 % pour la même algue chez Guerra Dore *et al.* (2013). Josephine *et al.* (2007) ont quant à eux mesuré 12 % de sulfates dans un fucoïdane extrait de *Sargassum wightii*.

Malheureusement, comme évoqué au paragraphe 4.5.3.2, trop peu de données sont disponibles pour pouvoir convertir cette teneur en sulfate dans les fucoïdanes en une teneur en sulfates dans l'algue.

Une analyse récente du CEVA sur des sargasses prélevées en Guadeloupe (*Sargassum fuitans/natans*) a permis de mesurer une teneur en sulfates totale de 3 % (sulfates minéraux + sulfates des fucoïdanes), dans une algue qui présentait environ 3 % de fucoïdanes. Cette teneur en sulfates de 3 % correspond à 1 % de soufre, ce qui est assez proche des teneurs totales en soufre mesurées sur certaines sargasses (Annexe 4).

5.5.1.4.2 *Les acides aminés soufrés*

L'une des sources de soufre dans les algues est liée à la présence d'acides aminés soufrés (Brosnan et Brosnan 2006). Certains sont présents au sein des protéines comme la cystéine, la

cystine (un dimère de cystéine) et la méthionine. D'autres acides aminés soufrés ou dérivés de structure similaire mais n'entrant pas dans la composition des protéines peuvent aussi être présents : la taurine (présente notamment dans certaines algues rouges) et l'homocystéine (beaucoup plus rare).

Des acides aminés protéinogènes libres peuvent aussi être présents, mais ils le sont généralement en quantité limitée, à l'exception de l'acide glutamique dans certaines algues, mais il ne contient pas de soufre.

Comme discuté au paragraphe 4.5.4 et en Annexe 4, la teneur en protéines dans les sargasses est très variable (elle dépend notamment des conditions environnementales et de la teneur en azote de l'eau). Elle est cependant souvent située autour de 5-12 % du poids sec, malgré des cas relevés à plus de 20 %.

En termes de composition spécifique en acides aminés soufrés, la teneur globale mesurée dans les sargasses est souvent de l'ordre de 2-3 % de l'ensemble des acides aminés, ces derniers provenant essentiellement des protéines. Sachant que le soufre représente 20 à 26 % du poids de ces acides aminés soufrés, le soufre représente donc environ 0,5% du poids des protéines.

Si on combine ce résultat à la teneur en protéines, le soufre issu des acides aminés soufrés représente au maximum 0,1 % de poids sec de l'algue. Ceci paraît donc proportionnellement plus faible que la teneur en soufre apportée par les polysaccharides, même si leur métabolisme peut être différent.

Tableau 15 : Teneur en acides aminés soufrés de sargasses (pourcentage des acides aminés totaux).

Espèce	Origine	Cystéine/Cystine	Méthionine	Taurine	Référence
<i>Hizikia fusiforme</i>	Japon	0.9-1.2%	1.6-3.2%		Bocanegra 2009
<i>Hizikia fusiforme</i>	Japon	0.9%	1.6%	0.6%	Dawczynski 2007
<i>Sargassum</i> sp	Europe	0-3.7%	0-0.9%		Holdt 2011
<i>Sargassum wightii</i>	Inde	2.3%	3.5%		Vinoj Kumar 2007
<i>Sargassum hemiphyllum</i>	Hong-Kong	1.9%	1.3%		Wong 2001
<i>Sargassum henslowianum</i>		1.4%	1.7%		
<i>Sargassum patens</i>		1.6%	1.8%		

Références : (Bocanegra *et al.* 2009, Dawczynski, Schubert, et Jahreis 2007, Holdt et Kraan 2011, Vinoj Kumar et Kaladharan 2007, Wong et Cheung 2001)

5.5.1.4.3 Le DMSP

Les composés organiques contenant du soufre sont très répandus dans le milieu marin et représentent une caractéristique unique des algues parmi la biomasse végétale. Le diméthylsulfoniopropionate (DMSP) en est l'un des représentants majeurs.

Chez les algues, le DMSP est synthétisé à partir de la méthionine. Il est clivé *in vivo* par la DMSP Lyase qui permet de libérer de l'acide acrylique et du diméthylsulfure (DMS), composé volatil largement impliqué dans le cycle global du soufre. Cette réaction peut aussi se produire par hydrolyse chimique (en particulier en milieu basique), lors de procédés appliqués aux algues.

Néanmoins, la distribution du composé au sein des genres, familles et ordres n'est pas uniforme (Tableau 16).

Chez les algues rouges et brunes, à l'exception des genres *Polysiphonia* et *Halopytis*, le DMSP est retrouvé en quantités relativement faibles, voire non détectables. Van Alstyne cite une valeur de 0,18 $\mu\text{mole/g}$ (frais) chez *Sargassum polycistum* (Van Alstyne et Puglisi 2007) soit < 0.04 % du poids sec.

Chez les algues vertes, la teneur en DMSP chez les Caulerpales ne dépasse généralement pas 1 $\mu\text{mole/g}$ MS (Tableau 16). Les plus fortes concentrations en DMSP sont mesurées chez les macroalgues appartenant aux ordres des Ulvales, et chez *Codium spp.* Par exemple, une teneur

moyenne de 145 $\mu\text{mol/g MS}$ (soit environ 2% de la matière sèche) a été mesurée chez les Ulvales de l'hémisphère Nord, avec un échelonnement de 50 à 200 $\mu\text{mol/g MS}$ environ depuis les zones tropicales jusqu'au pôle pour *Ulva lactuca*. Chez *Ulva lactuca*, dans le Pacifique Nord, la concentration en DMSP varie de 37 à 224 $\mu\text{mol/g}$ (Van Alstyne et Puglisi 2007).

Ce composé soufré, présent en large quantité dans les ulves (2%) et quasiment absent des algues brunes (et donc des sargasses), pourra donc être à l'origine de différences notables lors de la dégradation des algues.

Tableau 16 : teneurs en DMSP des macroalgues d'après Van Alstyne et Puglisi (2007).

	DMSP ($\mu\text{mole. g}^{-1} \text{MS}$)
Algues rouges	
<i>Polysiphonia sp. et Halopytis sp.</i>	23 ± 122
Autres algues rouges	< 2
Algues brunes	
	< 3
Algues vertes	
Ulvales	145 ± 150
Caulerpales	< l.d.
<i>Codium fragile</i>	126 ± 80
Siphonocladales	< l.d.

5.5.1.4.4 Teneur totale en soufre

Peu de données chiffrées sont disponibles en ce qui concerne la teneur totale en soufre des sargasses. On peut néanmoins citer quelques cas pour lesquels des teneurs de 1,0 % à 1,4 % ont été mesurées pour *S. muticum* (Jard *et al.* 2013), *S. patens* (Li *et al.* 2012) ou *S. natans* (Wang *et al.* 2013). Ghadiryanfar *et al.* (2016) ont aussi compilé des données sur les laminaires, d'autres algues brunes proches de la composition des sargasses, qui présentent une teneur en soufre de l'ordre de 0,5 à 1 %.

Il semble par ailleurs que la majorité du soufre provienne des sulfates libres (minéraux) et liés (polysaccharides sulfatés), même si des acides aminés soufrés sont aussi présents.

5.5.1.5 Différence de composition et d'émissions entre ulves et sargasses

5.5.1.5.1 Différence de composition

Les ulves et les sargasses sont deux types d'algues différents. Elles présentent un certain nombre d'analogies, notamment en termes de matières minérales présentes (à l'exception de l'iode généralement plus marquée chez les algues brunes) et de protéines. Elles présentent par contre des différences marquées dans leur composition en glucides et dans certains métabolites secondaires.

Au niveau de la composition glucidique, chaque algue comporte une fraction de glucides facilement fermentables (amidon pour les ulves, mannitol et laminarine pour les sargasses), ainsi que des polysaccharides spécifiques qui seront beaucoup plus résistants (ulvanes pour les ulves, alginates et fucoïdanes pour les sargasses).

La proportion des glucides résistants et des glucides de réserve fermentescibles pouvant varier en fonction de la géographie et de la saison, il est difficile de comparer les deux espèces.

On note aussi une présence plus marquée de polyphénols dans les sargasses. Ces molécules sont susceptibles de jouer un rôle anti-microbien (limitant potentiellement certaines dégradations), ou d'inhiber des enzymes qui pourraient contribuer à hydrolyser les polysaccharides complexes.

Par contre, compte-tenu du rôle joué par le métabolisme du soufre dans les émissions des algues, il est intéressant d'étudier plus précisément les différents compartiments de celui-ci pour les sargasses et les ulves.

- Teneur en sulfate totaux : les données sont limitées, mais on peut par exemple citer des valeurs de 1,4 % pour *S. muticum* et 4,4 % pour *Ulva* (Jard *et al.* 2013). Cette teneur plus élevée dans les ulves pourrait notamment s'expliquer par une teneur plus marquée en polysaccharides sulfatés. Néanmoins, des données d'analyses récentes réalisées au CEVA sur des sargasses antillaises (analyses CEVA non publiées) montrent des teneurs en sulfates totaux de 3 à 5 %.
- Teneur en sulfates libres (minéraux) : aucune donnée n'a pu être identifiée
- Teneur en sulfates liés (polysaccharides sulfatés) : la teneur en fucoïdanes dans les sargasses paraît nettement plus faible que celle des ulvanes, les polysaccharides sulfatés des ulves, même si elle reste potentiellement une source importante de soufre.
- Profil en acides aminés : comme cela a été vu au paragraphe 5.5.1.4.2, l'apport en soufre *via* les protéines et acides aminés reste négligeable, et ne devrait donc pas être discriminant.
- DMSP : contrairement à certaines algues vertes, et notamment aux ulves, les sargasses ne contiennent pas ou peu de DMSP, ce qui élimine une des contributions potentielles au dégagement de composés soufrés.

Globalement, la teneur en soufre dans les sargasses semble donc être plus faible que dans les ulves où elle est souvent située autour de 3 % ou plus (Ghadiryfar *et al.* 2016). Ceci s'explique notamment par la part importante d'alginate, un polysaccharide non sulfaté, dans la fraction polysaccharidique des sargasses. Néanmoins, la présence de sulfate minéraux et de polysaccharides sulfatés reste une source de soufre importante dans les sargasses, qui peuvent servir de substrat aux bactéries sulfato-réductrices dans le cadre d'une fermentation anaérobie.

5.5.1.5.2 Différence de comportement

Il existe malheureusement très peu de littérature sur les échouages et/ou de tests en laboratoire, sur les ulves comme sur les sargasses. Il est donc difficile de les comparer quantitativement et de caractériser précisément leurs comportements.

Pour les algues vertes, la nature physique des algues (sous forme de lames très plates) conduit celles-ci à former une croûte étanche qui va emprisonner de la matière organique et créer une barrière à la diffusion de l'air et donc de l'oxygène dans la biomasse.

Le mécanisme prédominant dans ce cas est donc de type anaérobie. La rupture de cette croûte (passage d'animaux ou de piétons, nettoyage mécanique des plages) libérera le biogaz, rejetant ainsi, outre le méthane, de l'ammoniac ainsi que de multiples dérivés soufrés volatils et nocifs.

A première vue, le réseau tridimensionnel beaucoup plus aéré formé par les amas de sargasses permettrait d'envisager un maintien des conditions aérobies, et une limitation de ces phénomènes de décomposition anaérobie.

Ce n'est malgré tout pas le cas: des phénomènes similaires de « croûtage » en surface sont observés, lié au séchage et aussi à la décomposition partielle des algues (Figure 20). Par ailleurs, même en l'absence de croûte, les volumes des échouages peuvent être tels qu'ils entraînent des accumulations de forte épaisseur, conduisant à des effets de tassement et à une diffusion réduite

de l'oxygène, et à observer aussi des dégradations anaérobies et un dégagement de H₂S (Figure 21).



Figure 20 : Formation de croûte en surface d'échouages de sargasses (Martinique) – Photos CEVA



Figure 21 : Accumulation et tassement des échouages de sargasses en Martinique – Photos CEVA

Par ailleurs, il faut aussi noter un impact potentiel des conditions environnementales.

Dans le cas des ulves, on observe une décomposition d'échouages sur les plages, souvent au-dessus du niveau des marées.

Pour les sargasses, outre les échouages sur l'estran, on observe aussi des épaisseurs conséquentes dans le fond des anses, souvent encore « alimentées » en eau de mer par le dessous, ce qui a probablement un impact sur les cinétiques de décomposition et la viabilité des micro-organismes marins. De plus, la température et l'humidité de l'air supérieures à celles observées en France métropolitaine sont aussi des sources potentielles de variations de ces phénomènes.

5.5.1.5.3 Différence d'émissions

Comme cela a été constaté lors de l'expertise collective publiée par l'ANSES en 2011 (Anses 2011), la littérature sur la nature et les quantités des substances émises par les algues vertes s'est révélée extrêmement pauvre. Aussi, la caractérisation du spectre des substances émises par les algues vertes s'est essentiellement basée sur les résultats d'une campagne de mesures ex situ

(reproduction d'un tas d'algues) menée par l'INERIS (INERIS 2011). En complément, sur la base d'hypothèses formulées par les experts, des substances supplémentaires avaient été identifiées.

Une liste non exhaustive de ces substances mesurées ou suspectées avait été compilée et elle est ici reprise à titre de référence (Tableau 17).

A l'occasion des recherches effectuées dans le cadre de la présente expertise, il a été constaté que ces éléments scientifiques sont toujours aussi rares, cinq ans plus tard. Par ailleurs les données relatives à la décomposition des sargasses sont elles aussi inexistantes.

Néanmoins, compte-tenu de la nature des molécules présentes dans les 2 espèces d'algues, et de l'exposition au milieu marin et aux bactéries sulfato-réductrices dans les 2 cas, on peut s'attendre à rencontrer les mêmes composés de dégradation. Les principales différences attendues concerneraient la concentration de ces composés, ainsi que leur cinétique d'apparition, plutôt que leur nature.

En particulier, la teneur plus faible en soufre dans les sargasses permet d'envisager des dégagements de composés soufrés plus faibles par rapport aux ulves, à volume équivalent, mais les volumes d'algues sargasses échoués sont bien plus importants.

Il est par contre possible que l'absence de DMSP (ou sa présence en très faible quantité) dans les sargasses, supprime une voie d'accès au DMS, et réduise considérablement les émissions de celui-ci. Ce point sera évoqué plus en détail au paragraphe 5.5.2 relatif à la cinétique de décomposition.

Tableau 17 : Liste de substances émises (ou suspectées de l'être) lors de la putréfaction d'algues vertes (Anses 2011).

Nom de la substance	N° CAS	Statut	Concentration maximale observée au-dessus des tas d'algues en mg/m ³
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	7783-06-4	mesuré	1 400
Diméthylsulfure (DMS)	75-18-3	mesuré	4 870
Méthylmercaptan	74-93-1	mesuré	168
Diméthyldisulfure (DMDS)	624-92-0	mesuré	80
Ammoniac (NH ₃)	1336-21-6	mesuré	>200
Méthane (CH ₄)	98615-67-9	mesuré	456
Acétaldéhyde	75-07-0	mesuré	0,227
Formaldéhyde	50-00-0	mesuré	0,062
Propionaldéhyde	123-38-8	mesuré	0,047
Disulfure de carbone (CS ₂)	75-15-0	mesuré	>200 ⁽¹⁾
Acétylmercaptan	69-11-1	mesuré	>23 ⁽¹⁾
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	3008-97-3	mesuré	>14 ⁽¹⁾
Chlorométhylsulfone	124-63-0	mesuré	>14 ⁽¹⁾
Diméthyltrisulfide (DMTS)	3658-80-8	mesuré	>12 ⁽¹⁾
Urée	57-13-6	mesuré	>11 ⁽¹⁾
Diméthylpentasulfide (DMPG)	7330-31-6	mesuré	>11 ⁽¹⁾
Dithiapentane	1618-26-4	mesuré	>0,82 ⁽¹⁾
1,2,4-Trithiolane	299-16-17	mesuré	0,11 ⁽¹⁾
Diméthylsulfone	67-71-0	mesuré	=0,079 ⁽¹⁾
Dioxyde de soufre (SO ₂)	7446-09-5	suspecté	-
3-Diméthylsulfoniopropionate (DMSP)	99277-89-3	suspecté	-
Acide acrylique	79-10-7	suspecté	-
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	10004-97-2	suspecté	-
Acide acétique	64-19-7	suspecté	-
Acide lactique	50-21-3	suspecté	-
Acide sulfurique	7664-93-3	suspecté	-
Acide sulfureux	7782-99-2	suspecté	-
Ethanol	64-17-5	suspecté	-
Acétamides	-	suspecté	-
Endotoxines	-	suspecté	-

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

5.5.2 Données cinétiques sur la décomposition des algues sargasses et l'émission d'H₂S

Les recherches de littérature scientifique, sur des suivis cinétiques de décomposition d'ulves ou de sargasses (échouages et/ou tests en laboratoire) ont de nouveau été infructueuses.

Les éléments les plus complets disponibles correspondent aux simulations de décomposition d'ulves réalisées par l'INERIS et déjà évoquées précédemment (INERIS 2011).

Les principales conclusions de ces essais sont ici reprises, la description détaillée des conditions de réalisation et des analyses pouvant être consultées dans le rapport de l'INERIS (INERIS 2011).

La cinétique de décomposition des ulves peut être fractionnée en plusieurs phases distinctes, décrites ici schématiquement :

- Au cours des premières heures, les émissions de composés gazeux sont très faibles. Il s'agit essentiellement d'une faible quantité de DMS, naturellement émise par les algues, et de NH_3 qui semble être le seul composé résultant de la dégradation des algues.
- A partir du deuxième jour, le processus de décomposition s'intensifie. Les émissions sont alors principalement constituées de DMS, et accompagnées d'odeurs marquées. Puis d'autres composés commencent à apparaître (DMSO, DMDS, CS_2), mais à des teneurs beaucoup plus faibles.
- A partir du troisième jour, les émissions de DMS commencent à diminuer, au profit des autres composés soufrés cités précédemment et de H_2S . On voit aussi apparaître les mercaptans et des aldéhydes. Les émissions d'ammoniac restent elles aussi élevées.
- Au cours des jours qui suivent, les émissions gazeuses restent relativement stables, mais à des niveaux élevés (H_2S (120 mg/m^3), CH_3SH (170 mg/m^3), CS_2 (> 200 mg/m^3) et DMDS (80 mg/m^3). Seul le DMS n'est presque plus présent.

Il faut toutefois prendre en compte le fait que ces cinétiques vont dépendre de l'épaisseur des tas, du perçage ou non de la croûte formée, mais aussi fortement des conditions météorologiques. Des précipitations semblent en effet pouvoir impacter significativement (à la baisse) les émissions gazeuses.

Dans le cas des sargasses, aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature scientifique, et il serait intéressant de pouvoir reproduire ces essais.

La cinétique de dégradation est potentiellement différente de celle des ulves compte-tenu des différences de composition des deux espèces, qui iraient plutôt dans le sens d'un milieu moins propice à la dégradation anaérobie et aux dégagements de composés soufrés.

Cependant, on a vu que les conditions météorologiques et la nature des tas peuvent modifier la décomposition des ulves. Il est donc probable que la nature des échouages et les conditions environnementales (température, humidité, régimes d'averses, ...) pourraient significativement impacter les développements bactériens et le dégagement des gaz formés.

Un point important à relever. Dans le cas des décompositions d'ulves, un pic important de DMS est observé dès le début de la dégradation, suivi dans un deuxième temps d'une intensification de la dégradation et de l'émission des autres composés soufrés. Ceci pourrait être l'illustration de 2 mécanismes successifs.

Il est possible que le premier pic corresponde à une dégradation rapide du DMSP présent dans les ulves, et que le second mécanisme corresponde à la dégradation d'autres composés, et notamment des sulfates.

Dans ce cas, l'absence de DMSP dans les sargasses, et par conséquent la suppression de ce premier mécanisme, pourrait retarder l'apparition des dégagements gazeux, laissant ainsi un peu plus de temps pour le ramassage.

Enfin, si on se penche plus spécifiquement sur le dégagement de H_2S , des données citées par Fox (2008), sur des essais de méthanisation réalisés au Japon, montrent un potentiel de production de biogaz de 400 à 500 litres par kg de sargasse sèche, avec un biogaz contenant

0,6% de H₂S. Même si cette méthanisation n'est pas directement représentative de la dégradation dans le milieu naturel ni de sa cinétique, on peut l'extrapoler à titre d'exemple.

Une tonne d'algues fraîches (150 kg sec) pourrait alors conduire à la formation de 60 à 75 m³ de gaz, contenant 360 à 450 litres de H₂S. Cette quantité de H₂S, en diffusant dans l'air, pourrait par exemple contaminer une zone de 1 hectare sur une hauteur de plus de 3 mètres, avec des teneurs en H₂S supérieures à 10 ppm.

Il faut par ailleurs noter que ce dégagement ne correspond qu'à 0,35 % de soufre « converti » en H₂S dans la matière première, alors que des teneurs de 1 à 3 % de soufre dans l'algue peuvent être mesurées (Annexe 4).

5.6 En résumé

Les échouages massifs de sargasses sur l'arc Antillais depuis 2011 induisent des impacts importants d'ordre environnemental, économique et sanitaire.

Bien que plusieurs hypothèses aient été avancées concernant l'origine de ces échouages massifs d'algues sargasses, il semble que la plus probable soit la formation d'une « petite Mer des Sargasses » au large du Brésil sous l'influence d'une conjonction de facteurs climatiques et nutritionnels favorables à la croissance de ces algues. Les conditions de développement de ces algues restent néanmoins peu connues ce qui ne permet pas de savoir si ce phénomène perdurera.

Le risque d'émissions de substances toxiques semble essentiellement provenir des mécanismes de décomposition anaérobie, générateurs de dérivés soufrés, de méthane et d'ammoniac, comme pour les échouages d'ulves en Bretagne.

Les sargasses antillaises (comme les autres sargasses) contiennent notamment des quantités non négligeables de polysaccharides sulfatés (de type « fucoïdanes »), ainsi que des sulfates minéraux. Ceux-ci semblent présents en quantité plus faibles que dans les ulves (ils représentent 1 à 2 % de soufre dans l'algue contre 3 % dans les ulves), mais peuvent conduire en conditions anaérobies à la production des mêmes composés soufrés que les ulves : DMS, DMDS, mercaptans et surtout H₂S.

Du fait de la présence de DMSP dans les ulves, un pic d'émission de DMS est observé au cours des premiers jours de décomposition de celles-ci. L'absence de DMSP dans les sargasses pourrait conduire à une forte réduction d'un tel pic de DMS, mais cette hypothèse reste à vérifier sur le terrain. Quant à la production de composés soufrés tel que le H₂S, intervenant dans un second temps, à partir des autres espèces du soufre contenues dans les algues, celle-ci devrait être similaire pour les sargasses.

La réalisation d'une campagne de mesures de la teneur totale en soufre dans les sargasses échouées permettrait de compléter ces données quasiment inexistantes.

En termes de conditions et de cinétique d'apparition, il existe malheureusement très peu de littérature sur les échouages et/ou de tests (laboratoire ou terrain), sur les ulves comme sur les sargasses. Il est donc difficile de les comparer quantitativement et de caractériser précisément les phénomènes.

A première vue, le réseau tridimensionnel beaucoup plus aéré formé par les amas de sargasses permettrait d'envisager un maintien des conditions aérobies, et une limitation des émissions toxiques. Ce n'est malgré tout pas le cas : des phénomènes de « croûtage » en surface, et des accumulations de forte épaisseur conduisent à une diffusion réduite de l'oxygène, et à la mise en place de dégradations anaérobies et de dégagements importants de H₂S. Par ailleurs les conditions climatiques différentes entre les Antilles et la Bretagne peuvent aussi impacter ces cinétiques.

Une étude des cinétiques d'émission et une caractérisation plus poussée des substances émises, sur le modèle des travaux réalisés en 2011 par l'INERIS, par exemple, permettrait de compléter ces données.

6 Autres impacts des échouages massifs des sargasses

Les questions posées dans le courrier de saisine ne portaient pas sur les impacts environnementaux ou économiques des échouages des algues sargasses. Néanmoins, dans le cadre des travaux bibliographiques conduits par le CEVA, certains éléments ont été soulignés. Ceux-ci apparaissent pertinents à mentionner et sont présentés ci-dessous.

Enfin, la convention de de recherche et développement conclue avec le CEVA incluait également une revue des procédés de traitement et de valorisation présentant un risque potentiel pour l'environnement ou les opérateurs. Ces données sont présentées en Annexe 7.

6.1 Impacts environnementaux

Les impacts environnementaux sont multiples. La seule présence des sargasses sous forme de vastes radeaux flottants très proches des côtes peut induire une pénétration réduite de la lumière et avoir une conséquence directe sur les coraux et les herbiers (DEAL Guadeloupe 2016).

Lorsqu'elles sont échouées, les sargasses constituent un obstacle pour la ponte des tortues (Maurer, Neef, et Stapleton 2015). Lorsque la ponte a pu avoir lieu et que des échouages recouvrent ensuite les lieux de ponte, les tortues juvéniles peuvent ne pas parvenir à s'extraire du nid pour regagner la mer.

L'environnement peut par ailleurs être impacté suite à la dégradation des sargasses que ce soit dans l'eau (formation de zones anoxiques, risques bactériologiques) (Figure 22) ou sur la plage. Peu d'études ont été effectuées jusqu'à présent. Impact Mer (2011) a toutefois conduit des mesures pour évaluer l'impact de la présence massive des sargasses sur les paramètres physico-chimiques de l'eau ainsi que les habitats d'intérêt que sont les herbiers et les mangroves. Selon les sites, les mesures ont été effectuées durant ou à la suite de la présence massive de sargasses. Cette étude montre que la présence massive de sargasses entraîne une anoxie des eaux et la mortalité des invertébrés benthiques. Toutefois, dans les zones où les sargasses ont été évacuées, la qualité physico-chimique des eaux est bonne. Les effets négatifs de la présence massive des sargasses ne semblent donc pas perdurer lorsque celles-ci disparaissent.



Figure 22 : Illustration de dépôts blancs à la surface des eaux dans lesquelles une forte biomasse de sargasses est en cours de décomposition au pied de la mangrove (photo CEVA, 24 août 2015, Pointe Jean Claude, Martinique). Les dépôts blancs sont vraisemblablement dus à la présence de bactéries sulfato-réductrices

Les algues renferment différents composés susceptibles d'avoir un impact environnemental (nutriments, métaux lourds...) et qui sont relargués lorsque celles-ci se décomposent. La question de l'impact de la dégradation d'importantes quantités de sargasses sur la composition chimique du sable peut donc se poser. A l'heure actuelle, cette problématique n'a pas été étudiée. Il est toutefois probable qu'un enrichissement du sable en différents composés chimiques s'effectue au cours de la dégradation des algues. Les effets sur l'environnement et leur durée restent toutefois à déterminer.

La lutte contre l'accumulation des sargasses sur les plages par le ramassage mécanique induit également des impacts environnementaux. La circulation des engins de ramassages induit la destruction des nids de tortues. Afin de limiter cet impact, la DEAL Martinique a élaboré un document guide afin de déployer les engins de ramassage sur les plages avec un minimum d'impact (Figure 23).

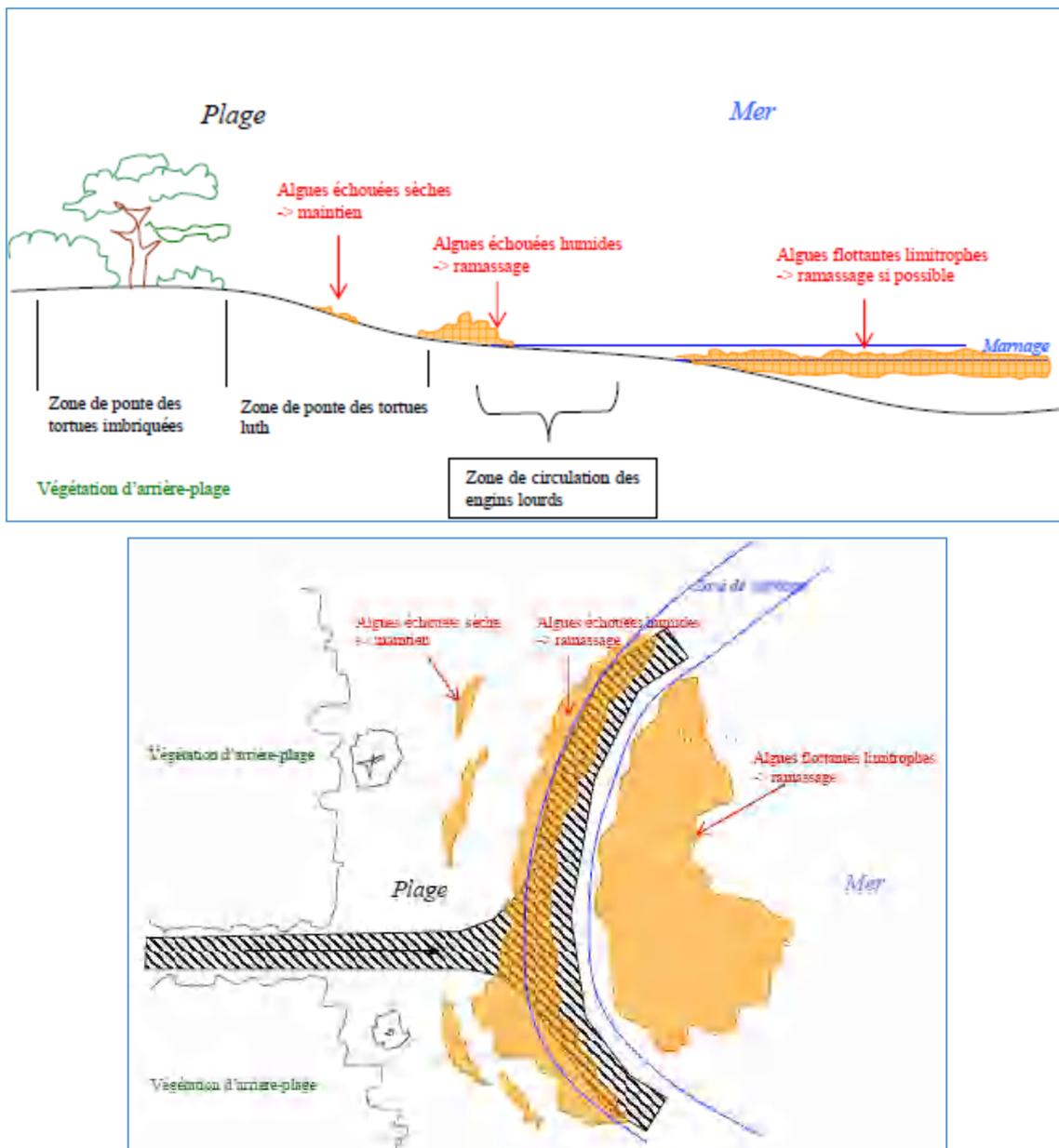


Figure 23 : Illustration des bonnes pratiques de ramassages sur les zones de pontes de tortues (Florenne, Guerber, et Colas-Belcour 2016)

Par ailleurs, le ramassage mécanique peut induire l'enlèvement d'une importante quantité de sable, les engins disponibles n'étant pas toujours les plus adaptés. Conscients de ces impacts

environnementaux liés au ramassage, des brigades vertes ont été créées en Martinique et en Guadeloupe de façon à assurer un ramassage manuel sur les plages à fort enjeu écologique.

6.2 Impacts économiques

Les deux secteurs prioritairement touchés par les sargasses sont la pêche et les activités liées au tourisme (hôtellerie, restauration...). En 2015, l'accumulation des sargasses en zone côtière était telle que les pêcheurs ne pouvaient plus sortir en mer, les sargasses interdisant la navigation. En Guadeloupe, les pêcheurs ont en moyenne perdu 22 jours de sorties en mer sur le premier semestre 2015 (The Guardian, 2016c).

Les évaluations chiffrées sont difficiles à obtenir. Quelques estimations ponctuelles sont données dans différents articles de presse. Pour la Guadeloupe, des déclarations de M. Camille Pelage, président du Syndicat intercommunal de mise en valeur des sites et plages, précisent que des restaurants ont fermé et que des hôtels ont perdu près de 40 à 50 % de leur chiffre d'affaires en 2015. Pour les marins pêcheurs de Guadeloupe, une perte de 10 800 euros minimum a été estimée (The Guardian 2016). Au cours du premier semestre 2015, une étude commandée par le Syndicat intercommunal de mise en valeur des sites et des plages de Guadeloupe a estimé le préjudice économique à près de 5 millions d'euros (The Guardian 2016).

Les actions de ramassages des algues ont aussi un coût conséquent. En Guadeloupe, le coût journalier de l'utilisation du matériel de ramassage a été estimé entre 10 000 et 20 000 euros (Louis 2016).

Pour rappel, l'Etat a investi un peu plus de 11 millions d'euros en Guadeloupe et en Martinique outre les Appels à Manifestations d'Intérêts permettant entre autre de financer les brigades vertes pour collecter les algues, l'acquisition de matériel de ramassage pour les communes et la mise en place de la surveillance sanitaire et notamment du suivi de la concentration en hydrogène sulfuré dans l'air.

7 Recommandations

Les observations et les connaissances actuelles sur les émissions / risques sanitaires liés à la dégradation des algues sargasses après échouage sont suffisantes pour la mise en place dès à présent de mesures de prévention. La réalisation, préalable à la mise en place de ces mesures de prévention, d'une évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition des habitants des départements français d'Amérique à l'H₂S présent dans l'air et issu de la décomposition des algues n'est pas pertinente.

Ainsi, considérant :

- les mesures de concentration de H₂S déjà réalisées dans l'air ambiant aux abords des zones d'échouage,
- les données de toxicité chronique de l'H₂S notamment pour les voies aériennes supérieures,

il s'avère qu'en présence d'échouages, une partie de la population est d'ores et déjà exposée à des concentrations d'H₂S supérieures⁵ aux VTR chroniques existantes proposées par l'US EPA (1,43 ppb – 2 µg.m⁻³, 2003) et l'OEHHA (7,14 ppb – 10 µg.m⁻³, 2000).

De plus, une augmentation du nombre de consultations médicales liées aux effets ressentis par la population de Martinique exposée à l'H₂S de manière chronique est rapportée par le réseau des médecins sentinelles².

Ces éléments justifient donc la mise en place immédiate de mesures de prévention.

7.1 Mesures de prévention

Les mesures de prévention présentées ci-dessous concernent la population générale et les travailleurs en particulier impliqués dans les opérations de ramassage des algues.

1) limiter l'exposition du public :

- ◆ En mettant en œuvre un ramassage régulier et systématique des algues échouées sur le littoral,
- ◆ En balisant les chantiers de ramassage des algues, et en limitant l'accès aux opérateurs,
- ◆ En informant la population des risques pour la santé liés à l'exposition à l'H₂S, notamment à proximité des plages où des algues sont en décomposition. Par ailleurs, la population doit être informée que les algues ne doivent pas être manipulées.

Les recommandations du Haut Conseil de la santé publique (HCSP) formulées dans son avis du 3 septembre 2015⁶ sont :

⁵ D'après le texte de la saisine de l'Anses du 15 octobre 2015.

⁶ HCSP. 2015. Avis relatif à la gestion du risque sanitaire lié aux émissions toxiques d'algues brunes échouées sur les côtes de la Martinique en provenance de la Mer des Sargasses.

- pour des valeurs entre 0,2 et 1 ppm (0,3 et 1,4 mg.m⁻³) sur les plages à proximité des échouages d'algues : information du public,
- pour des valeurs entre 1 et 5 ppm (1,4 et 7 mg.m⁻³) sur les plages : information du public (notamment accès déconseillé aux personnes sensibles et fragiles⁷),
- pour des valeurs supérieures à 5 ppm (7 mg.m⁻³) sur les plages : accès réservé aux professionnels équipés de moyens de mesure de l'H₂S individuels avec alarmes.

2) limiter l'exposition des travailleurs :

Les recommandations prioritaires pour la protection des travailleurs portent sur le port de détecteurs d'H₂S, les moyens mécaniques, les équipements de protection individuelle (EPI), la formation et l'information des travailleurs ainsi que la mise en place d'une traçabilité des travaux exposants.

a) **Détecteurs d'H₂S**

Chaque travailleur au contact des algues, y compris dans les cabines des engins mécaniques, doit être muni d'un détecteur portatif d'hydrogène sulfuré, situé près des voies respiratoires.

Ces détecteurs doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- ◆ Affichage permanent du niveau d'H₂S présent dans l'atmosphère.
- ◆ Présence de deux seuils d'alarme avec des indications sonore et visuelle :
 - Alarme 1 : 5 ppm ou 7 mg/m³
 - Alarme 2 : 10 ppm ou 14 mg/m³
- ◆ Mémoire à capacité suffisante pour enregistrer :
 - Le journal des anomalies/événements avec la date et l'heure correspondante.
 - Les données d'expositions des opérateurs, réglées sur une fréquence de l'ordre de 30 secondes.
 - Sur une période de 15 jours d'exposition au minimum.
- ◆ Possibilité de connecter l'appareil à un ordinateur pour récupérer et traiter les données enregistrées.

Pour être efficaces, les détecteurs doivent être vérifiés très régulièrement, au moins une fois par semaine, et systématiquement après chaque détection d'une concentration d'H₂S supérieure à trois fois la valeur moyenne d'exposition (VME), soit 21 mg/m³. Les conditions de réalisation de ces vérifications doivent prendre en compte les risques d'interférence avec d'autres agents chimiques, tels que l'ammoniac et le diméthylsulfure.

Le port de détecteur concerne également les chantiers à proximité de dépôts en cours de fermentation même si ceux-ci ne sont pas manipulés.

b) **Moyens mécaniques**

Afin de réduire le nombre d'individus exposés et d'augmenter la distance vis-à-vis des sources, le ramassage des algues sargasses par des moyens mécaniques est à privilégier autant que possible, considérant les contraintes environnementales.

⁷ Dans son avis du 15 novembre 2013 relatif aux messages sanitaires à diffuser lors d'épisodes de pollution de l'air ambiant par les particules, l'ozone, le dioxyde d'azote et/ou le dioxyde de soufre, le HCSP donne la définition suivante des populations vulnérables aux polluants atmosphériques : femmes enceintes, nourrissons et enfants de moins de 5 ans, personnes de plus de 65 ans, sujets asthmatiques, souffrant de pathologies cardiovasculaires, insuffisants cardiaques ou respiratoires.

Les cabines de conduite des équipements mécaniques utilisés dans les phases de ramassage et de traitement des algues sargasses, doivent isoler suffisamment le conducteur des polluants atmosphériques extérieurs (en termes de ventilation, climatisation, d'étanchéité et de filtration – cf. fiche n°15 « Cahier des charges des cabines pressurisées à air épuré pour engins » (Direccte Bretagne 2016). Considérant la corrosivité de l'air salin, la durée de vie des dispositifs en place est limitée, leur entretien et leur vérification doivent être réalisés régulièrement.

Les conducteurs doivent également disposer de moyens d'évaluation de la concentration en H₂S à l'intérieur et à l'extérieur de la cabine, et de moyens de sauvegarde individuelle adaptés et immédiatement accessibles dans la cabine.

Il est rappelé que dans la pratique, sur un même chantier, les dépôts d'algues peuvent présenter simultanément plusieurs stades de décomposition et que les risques d'effets graves sont liés à des expositions à courte distance de la source.

Par ailleurs, une fois ramassées, avant le stockage, les algues doivent être épandues en couches minces ; les algues sèches ne présentent plus de risques de fermentation, et donc d'émissions d'H₂S.

c) Equipement de protection individuelle

Les travailleurs doivent porter des bottes et des gants. Ils doivent également être équipés d'un demi-masque filtrant anti-gaz : conforme à la norme NF EN 140, muni de filtres antigaz A2B2E2K1 conçus selon la norme NF EN 14387 (les coefficients 1 ou 2 correspondent à la capacité de la cartouche vis-à-vis d'un polluant donné ; plus l'indice est important plus cette capacité est importante).

Ces masques doivent être portés dès que le détecteur signale une concentration supérieure à 5 ppm – 7 mg.m⁻³ (mais inférieure à 10 ppm – 14 mg.m⁻³). Le masque ne peut être porté que 15 minutes, au-delà de cette durée, si la concentration est toujours supérieure à 5 ppm – 7mg.m⁻³ la zone doit être évacuée. Lorsque la concentration dépasse 10 ppm – 14 mg.m⁻³, le masque doit être porté et la zone évacuée. La cartouche doit être changée à chaque utilisation.

Lorsque la concentration dépasse 10 ppm – 14 mg.m⁻³, pour pouvoir continuer les opérations, les travailleurs doivent porter une cagoule à ventilation assistée de catégorie minimale TH2 conçue selon la norme NF EN 12941 équipée de filtres de type TH2 A2B2E2K1.

d) Formation et information

Les règles d'hygiène et de sécurité du travail incluent des dispositions générales sur la formation des agents dont notamment celles liées à l'usage des équipements de protection individuelle. Dans le cas des algues, la variabilité des conditions de dégradation des algues et la multiplicité des risques associés, qui varient au cours du temps, nécessitent de dispenser régulièrement une information et une formation spécifique sur l'appréciation des risques liés à la manipulation des algues, l'intérêt et les particularités de l'usage des détecteurs.

e) Traçabilité des travaux exposants

L'exposition à l'H₂S des travailleurs, en fonction des tâches effectuées, doit être tracée. Les fonctions d'enregistrement des données des détecteurs d'H₂S permettront de réaliser le suivi des expositions individuelles. Par ailleurs, un journal des incidents doit être tenu pour chaque travailleur.

Des exemples de modèles de journal de bord des incidents, de document de traçabilité et de fiche de suivi individuel des expositions à l'H₂S figurent dans les fiches d'intervention de la Direccte Bretagne (Direccte Bretagne 2016).

Cette traçabilité pourrait être assurée dans le dossier médical des travailleurs concernés, quel que soit leur statut.

Outre ces recommandations, la présente expertise a permis de mettre évidence la présence de métaux lourds, comme l'arsenic, dans les algues sargasses, ce qui peut représenter un risque pour la santé et l'environnement. L'usage de ces algues n'est donc pas recommandé pour l'alimentation humaine ou animale.

7.2 Amélioration des connaissances

1) Mieux documenter l'exposition liée aux situations d'échouage d'algues sargasses et ses effets sur la santé humaine

La mise en place d'une étude épidémiologique, si possible prospective, permettrait de caractériser les expositions liées aux situations d'échouage d'algues sargasses et de documenter les effets sanitaires associés à ces expositions. Le dimensionnement et les modalités de mise en œuvre de cette étude devront faire l'objet d'une réflexion spécifique.

La décomposition des sargasses échouées émet du H₂S, mais probablement d'autres substances, pour lesquelles il n'existe pas de données. La conduite de mesures d'émission sur les algues en décomposition n'a pas été possible dans le calendrier de l'expertise. Il est recommandé que le spectre des substances émises par les algues sargasses en décomposition ainsi que les cinétiques d'émissions soient caractérisés.

2) Améliorer les connaissances relatives à la toxicité du H2S

Les effets d'une exposition chronique à de faibles doses (<10 ppm ou 14 mg.m⁻³) de H₂S sont encore mal connus. La conduite de recherches sur ces effets est recommandée.

3) Investiguer les impacts environnementaux et sanitaires indirects liés aux échouages de sargasses

Il est recommandé d'améliorer les connaissances sur la composition des algues sargasses et de considérer le danger potentiel lié à la présence de métaux lourds pour la valorisation et le traitement des algues. Par exemple, l'épandage, le stockage et le traitement des algues pourraient conduire à une contamination environnementale.

La question de l'accumulation de ces métaux lourds dans les sédiments et donc de leur impact environnemental sur les sites où les sargasses se décomposent doit également être investiguée.

4) Améliorer les connaissances sur la prolifération et le phénomène d'échouage de sargasses dans les départements français d'Amérique

Les deux espèces impliquées dans ce phénomène ont été identifiées comme *Sargassum natans* et *Sargassum fluitans* sur la base de critères morphologiques. Ces résultats doivent être confirmés par une identification génétique. Cette amélioration des connaissances sur la taxonomie permettrait de valider l'utilisation de critères morphologiques d'identification stables, et d'améliorer les connaissances concernant la dynamique spatiale de ces espèces, et donc du phénomène de prolifération.

Les phénomènes à l'origine de la prolifération des algues dans la « petite Mer des Sargasses » au large du Brésil sont encore mal connus ; les recherches doivent être poursuivies pour mieux cerner ces phénomènes et en déterminer les causes, afin d'identifier les actions possibles sur les sources ou à défaut d'anticiper les échouages.

16 décembre 2016

8 Bibliographie

- ADEME. 2015. Appel à manifestation d'intérêt: Collecte et valorisation des algues sargasses en Martinique.
- Aknin, M., K. Dogbevi, A. Samb, J-M. Kornprobst, E.M. Gaydou, et J. Miralles. 1992. "Fatty acid and sterol composition of eight brown algae from the Senegalese coast." *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry* 102 (4):841–843. doi: 10.1016/0305-0491(92)90089-a.
- Ale, M. T., et A. S. Meyer. 2013. "Fucoidans from brown seaweeds: An update on structures, extraction techniques and use of enzymes as tools for structural elucidation." *RSC Adv* 3 (22):8131–8141. doi: 10.1039/c3ra23373a.
- Amils, R., et A. Ballester, eds. 1999. *Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century: Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99, held in San Lorenzo de El Escorial, Madrid, Madrid, Spain, June 20-23, 1999. Pt. A. bioleaching, microbiology.* Edité par, *Process Metallurgy*. Amsterdam: Elsevier.
- Amoore, J. E., et E. Hautala. 1983. "Odor as an air to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution." *Journal of Applied Toxicology* 3 (6):272-290.
- Amoore, JE. 1985. The perception of hydrogen sulfide odor in relation to setting an ambient standard. édité par California Air Resources Board.
- Anses. 2011. Avis et rapport de l'Anses relatifs aux risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs. Maisons-Alfort: Anses.
- Anses. 2016a. Avis de l'Anses relatif à la problématique des émanations issues d'algues Sargasses en décompositions aux Antilles et en Guyane. Maisons-Alfort: Anses.
- ANSES. 2016b.
- Archive, Early Americas Digital. 2016. "Christopher Columbus 1451-1506 Bartolome de Las Casasc.1490-1558." Consulté le 13/04/2016. http://mith.umd.edu/eada/html/display.php?docs=columbus_journal.xml.
- ARS Guadeloupe -St-Martin - St-Barthélémy. 2016a.
- ARS Guadeloupe -St-Martin - St-Barthélémy. 2016b.
- ARS Martinique. 2011.
- ATSDR. 2004. Exposure investigation for Dakota City/South Sioux City: Hydrogen sulfide in ambient air. édité par Public Health Service Department of Health and Human Services. Atlanta, GA: U.S.: U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR. 2006. Toxicological profile for hydrogen sulfide. édité par Public Health Service U.S. Department of Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Atlanta, Georgia.
- ATSDR. 2014. Toxicological profile for Hydrogen Sulfide / Carbonyl Sulfide (Draft for Public Comment). édité par Public Health Service Department of Health and Human Services. Atlanta, GA: U.S.: U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Attene-Ramos, M. S., E. D. Wagner, H. R. Gaskins, et M. J. Plewa. 2007. "Hydrogen sulfide induces direct radical-associated DNA damage." *Molecular Cancer Research* 5 (5):455-459. doi: 10.1158/1541-7786.MCR-06-0439.
- ATV. 2016. "Sargasses : l'enfer continue pour certains riverains." Consulté le 13/04/2016. <http://atv.mq/infos-2782-sargasses-lenfer-continue-pour-certains-riverains.html>.
- Balboa, E. M., E. Conde, A. Moure, E. Falqué, et H. Domínguez. 2013. "In vitro antioxidant properties of crude extracts and compounds from brown algae." *Food chemistry* 138 (2-3):1764–1785. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.11.026.
- Balboa, E. M., M. L. Soto, D. R. Nogueira, N. González-López, E. Conde, A. Moure, M. P. Vinardell, M. Mitjans, et H. Domínguez. 2014. "Potential of antioxidant extracts produced by aqueous processing

- of renewable resources for the formulation of cosmetics." *Industrial Crops and Products* 58 (0):104–110. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.03.041.
- Baldelli, R. J., F. H. Y. Green, et R. N. Auer. 1993. "Sulfide toxicity: Mechanical ventilation and hypotension determine survival rate and brain necrosis." *Journal of Applied Physiology* 75 (3):1348-1353.
- Banks, Harlan Parker. 1970. *Evolution and plants of the past*. Traduit par. Edité, *Fundamentals of botany series*. London: Macmillan.
- Baquay, Cécile. 2015. "Glob'iles #4 : les sargasses, une peste pour les Antilles." *Outre-mer 1ère*, 13/10/2015. Consulté le 01/03/2016. <http://la1ere.francetvinfo.fr/2015/10/13/glob-iles-4-les-sargasses-une-peste-pour-les-antilles-295551.html>.
- Bates, M. N., J. Crane, J. R. Balmes, et N. Garrett. 2015. "Investigation of hydrogen sulfide exposure and lung function, asthma and chronic obstructive pulmonary disease in a geothermal area of New Zealand." *PLoS ONE* 10 (3). doi: 10.1371/journal.pone.0122062.
- Bates, M. N., N. Garrett, J. Crane, et J. R. Balmes. 2013. "Associations of ambient hydrogen sulfide exposure with self-reported asthma and asthma symptoms." *Environmental Research* 122:81-87. doi: 10.1016/j.envres.2013.02.002.
- Bates, M. N., N. Garrett, B. Graham, et D. Read. 1998. "Cancer incidence, morbidity and geothermal air pollution in Rotorua, New Zealand." *International Journal of Epidemiology* 27 (1):10-14. doi: 10.1093/ije/27.1.10.
- Bates, M. N., N. Garrett, et P. Shoemack. 2002. "Investigation of health effects of hydrogen sulfide from a geothermal source." *Archives of Environmental Health* 57 (5):405-411.
- Beauchamp, R. O., J. S. Bus, J. A. Popp, C. J. Boreiko, D. A. Andjelkovich, et P. Leber. 1984. "A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity." *Critical Reviews in Toxicology* 13 (1):25-97. doi: 10.3109/10408448409029321.
- Bertagnolli, C., A. P. D. M. Espindola, S. J. Kleinübing, L. Tasic, et M. G. C. Da Silva. 2014. "Sargassum filipendula alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics." *Carbohydrate Polymers* 111:619–623. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.05.024.
- Berteau, O., et B. Mulloy. 2003. "Sulfated fucans, fresh perspectives: structures, functions, and biological properties of sulfated fucans and an overview of enzymes active toward this class of polysaccharide." *Glycobiology* 13:29R-40R. doi: 10.1093/glycob/cwg058.
- Bhambhani, Y, et M Singh. 1985. Effects of hydrogen sulphide on selected metabolic and cardio-respiratory variables during rest and exercise. Alberta Worker's Health and Safety and Compensation.
- Bird, K. T., D. P. Chynoweth, et D. E. Jerger. 1990. "Effects of marine algal proximate composition on methane yields." *Journal of Applied Phycology* 2 (3):207–213. doi: 10.1007/bf02179777.
- Bocanegra, A., S. Bastida, J. Benedi, S. Rodenas, et F. J. Sanchez-Muniz. 2009. "Characteristics and Nutritional and Cardiovascular-Health Properties of Seaweeds." *journal of medicinal food* 12:236–258.
- Brenneman, K. A., R. Arden James, E. A. Gross, et D. C. Dorman. 2000. "Olfactory neuron loss in adult male CD rats following subchronic inhalation exposure to hydrogen sulfide." *Toxicologic Pathology* 28 (2):326-333.
- Brosnan, J. T., et M. E. Brosnan. 2006. "The Sulfur-Containing Amino Acids: An Overview." *The Journal of Nutrition* 136 (6):1636S–1640S.
- Brown, Desmond. 2012. "Caribbean Hit Hard by Sargassum Seaweed Invasion." *Inter Press Service*, 29/02/2012. Consulté le 21/04/2016. <http://www.ipsnews.net/2012/02/caribbean-hit-hard-by-sargassum-seaweed-invasion/>.
- California State Department of Public Health. 1969. Recommended Ambient Air Quality Standards. (Statewide standards applicable to all California Air Basins).
- Camacho, Olga, Lydiane Mattio, Stefano Draisma, Suzanne Fredericq, et Guillermo Diaz-Pulido. 2014. "Morphological and molecular assessment of Sargassum (Fucales, Phaeophyceae) from Caribbean Colombia, including the proposal of Sargassum giganteum sp. nov., Sargassum schnetteri comb. nov. and Sargassum section Cladophyllum sect. nov." *Systematics and Biodiversity* 13 (2):105–130. doi: 10.1080/14772000.2014.972478.
- Campagna, D., S. J. Kathman, R. Pierson, S. G. Inserra, B. L. Phifer, D. C. Middleton, G. M. Zarus, et M. C. White. 2004. "Ambient hydrogen sulfide, total reduced sulfur, and hospital visits for respiratory

- diseases in northeast Nebraska, 1998-2000." *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14 (2):180-187. doi: 10.1038/sj.jea.7500313.
- CARB. 1984. Report of the committee regarding the review of the AAQS for hydrogen sulfide. édité par Memorandum from California Air Resources Board to G. Duffy.
- Carlsen, H. K., H. Zoëga, U. Valdimarsdóttir, T. Gíslason, et B. Hrafnkelsson. 2012. "Hydrogen sulfide and particle matter levels associated with increased dispensing of anti-asthma drugs in Iceland's capital." *Environmental Research* 113:33-39. doi: 10.1016/j.envres.2011.10.010.
- Cazenave, Cécile. 2015. "La saga des sargasses agace les Antilles." 25/06/2015. Consulté le 25/04/2016. <http://www.terraeco.net/Qui-ces-sargasses-qui-sifflent-sur,60325.html>.
- CIIT. 1983a. 90-Day vapor inhalation toxicity study of hydrogen sulfide in B6C3F1 mice. Research Triangle Park, NC: Chemical Industry Institute of Toxicology.
- CIIT. 1983b. 90-Day vapor inhalation toxicity study of hydrogen sulfide in Sprague-Dawley rats. Research Triangle Park, NC: Chemical Industry Institute of Toxicology.
- Columbus, Christopher. 1998. Diários da descoberta da América: As quatro viagens e o testamento. In *L & PM pocket*. Porto Alegre, Rio Grande do Sul: L & PM Editores.
- Connan, S., F. Delisle, E. Deslandes, et E. A. Gall. 2006. "Intra-thallus phlorotannin content and antioxidant activity in Phaeophyceae of temperate waters." *Botanica marina* 49:39-46. doi: 10.1515/bot2006.005.
- CRPMEM-IG. 2016. "Sargasses." Consulté le 23/03/2016. <http://guadeloupe-peches.org/sargasses/>.
- CSHPF. 1990. Avis du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (section de l'alimentation) - demande d'autorisation d'algues en alimentation humaine (non paru au journal Officiel).
- Curtis, S. E., C. R. Anderson, J. Simon, A. H. Jensen, D. L. Day, et K. W. Kelley. 1975. "Effects of aerial ammonia, hydrogen sulfide and swine-house dust on rate of gain and respiratory-tract structure in swine." *Journal of animal science* 41 (3):735-739.
- Daley, Anthony, Grayson Huston, Margaret Keefe, et Callie Schultz. 2015.
- Daly, E. L., et J. S. Prince. 1981. "The ecology of *Sargassum pteropleuron* Grunow (Phaeophyceae, Fucales) in the waters off South Florida." *Phycologia* 20 (4):352-357. doi: 10.2216/i0031-8884-20-4-352.1.
- Davis, R., F. Llanes, B. Volesky, G. Diaz-Pulido, L. McCook, et A. Mucci. 2003. "1H-NMR study of Na alginates extracted from *Sargassum* spp. in relation to metal biosorption." *Applied biochemistry and biotechnology* 110 (2):75-90.
- Davis, T. A., M. Ramirez, A. Mucci, et B. Larsen. 2004. "Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp." *Journal of Applied Phycology* 16 (4):275-284. doi: 10.1023/B:JAPH.0000047779.31105.ec.
- Davis, T. A., B. Volesky, et A. Mucci. 2003. "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae." *Water Research* 37 (18):4311-4330. doi: 10.1016/s0043-1354(03)00293-8.
- Dawczynski, C., U. Schäfer, Leiterer M, et Jahreis G. 2007. "Nutritional and toxicological importance of macro, trace, and ultra-trace elements in algae food products." *Journal of agricultural and food chemistry* 55 (6.31.22):10470-10475.
- Dawczynski, C., R. Schubert, et G. Jahreis. 2007. "Amino acids, fatty acids, and dietary fibre in edible seaweed products." *Food chemistry* 103:891-899. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.09.041.
- Dawes, Clinton J., et Arthur C. Mathieson. 2008. *The seaweeds of Florida*. Traduit par. Edité. Gainesville: University Press of Florida.
- de Széchy, M. T. M., Patrícia M. Guedes, Maria Helena Baeta-Neves, et Eduardo N. Oliveira. 2012. "Verification of *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon (Heterokontophyta: Phaeophyceae) from the Sargasso Sea off the coast of Brazil, western Atlantic Ocean." *Check List* 8 (4).
- DEAL Guadeloupe. 2016.
- DEAL Martinique. 2015. "Suivi des algues Sargasses." Dernière modification 20/04/2016 Consulté le 20/04/2016. <http://www.martinique.developpement-durable.gouv.fr/suivi-des-algues-sargasses-a670.html>.
- Deng, JF. 1992. Hydrogen sulfide. In *Hazardous materials toxicology, clinical principles of environmental health*. Baltimore, MD: Williams and Wilkins.

- Dickson, H. N. 1894. "Recent Contributions to Oceanography." *The Geographical Journal* 3 (4):302. doi: 10.2307/1773694.
- Dietrich, C. P., G. G. M. Farias, L. R. D. Deabreu, E. L. Leite, L. F. Dasilva, et H. B. Nader. 1995. "A new approach for the characterization of polysaccharides from algae: presence of four main acidic polysaccharides in three species of the class Phaeophyceae." *Plant science* 108:143–153. doi: 10.1016/0168-9452(95)04142-h.
- Directe Bretagne. 2016. Guide pour la protection des travailleurs exposés - Algues vertes.
- Dongo, K., I. Tiembré, B. A. Koné, C. Zurbrügg, P. Odermatt, M. Tanner, J. Zinsstag, et G. Cissé. 2012. "Exposure to toxic waste containing high concentrations of hydrogen sulphide illegally dumped in Abidjan, Côte d'Ivoire." *Environmental Science and Pollution Research* 19 (8):3192-3199. doi: 10.1007/s11356-012-0823-2.
- Dorman, D. C., K. A. Brenneman, M. F. Struve, K. L. Miller, R. A. James, M. W. Marshall, et P. M. D. Foster. 2000. "Fertility and developmental neurotoxicity effects of inhaled hydrogen sulfide in Sprague-Dawley rats." *Neurotoxicology and Teratology* 22 (1):71-84. doi: 10.1016/S0892-0362(99)00055-0.
- Dorman, D. C., M. F. Struve, E. A. Gross, et K. A. Brenneman. 2004. "Respiratory tract toxicity of inhaled hydrogen sulfide in Fischer-344 rats, Sprague-Dawley rats, and B6C3F1 mice following subchronic (90-day) exposure." *Toxicology and Applied Pharmacology* 198 (1):29-39. doi: 10.1016/j.taap.2004.03.010.
- Doyle, E., et J. Franks. 2015.
- Ermakova, S., R. Sokolova, S-M. Kim, B-H. Um, V. Isakov, et T. Zvyagintseva. 2011. "Fucoidans from brown seaweeds *Sargassum hornery*, *Eclonia cava*, *Costaria costata*: structural characteristics and anticancer activity." *Applied biochemistry and biotechnology* 164 (6):841–850. doi: 10.1007/s12010-011-9178-2.
- Farahat, S. A., et N. A. Kishk. 2010. "Cognitive functions changes among Egyptian sewage network workers." *Toxicology and Industrial Health* 26 (4):229-238. doi: 10.1177/0748233710364966.
- Finnbjornsdottir, R. G., H. K. Carlsen, T. Thorsteinsson, A. Oudin, S. H. Lund, T. Gislason, et V. Rafnsson. 2016. "Association between daily hydrogen sulfide exposure and incidence of emergency hospital visits: A population-based study." *PLoS ONE* 11 (5). doi: 10.1371/journal.pone.0154946.
- Florenne, Tristan, François Guerber, et François Colas-Belcour. 2016. Le phénomène d'échouage des sargasses dans les Antilles et en Guyane. Ministère des outre-mer, Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer, Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt.
- Fox, J. 2008. *Alternative uses of Sargassum: Sargassum Symposium 2008, Corpus Christi, Texas*.
- Franks, James, Donald Johnson, Dong-Shan Ko, Guillermo Sanchez, Read Hendon, et Mitchell Lay. 2011. "Unprecedented Influx Of Pelagic Sargassum Along Caribbean Island Coastlines During 2011." In *64th GCFI, Puerto Morelos, Mexico*.
- Gagnaire, F., P. Simon, P. Bonnet, et J. de Ceaurriz. 1986. "The influence of simultaneous exposure to carbon disulfide and hydrogen sulfide on the peripheral nerve toxicity and metabolism of carbon disulfide in rats." *Toxicology Letters* 34 (2-3):175-183. doi: 10.1016/0378-4274(86)90208-0.
- Gaitonde, U. B., R. J. Sellar, et A. E. O'Hare. 1987. "Long term exposure to hydrogen sulphide producing subacute encephalopathy in a child." *British Medical Journal* 294 (6572):614.
- Gavio, Brigitte, Natalia Rincon-Diaz, et Adriana Santos-Martinez. 2015. "Massive quantities of pelagic Sargassum on the shores of San Andres island, southwestern Caribbean." *Acta Biológica Colombiana* 20 (1):239–241.
- GCRL. 2016. "Sargassum Identification Guide." Consulté le 05/04/2016. <http://gcrl.usm.edu/sargassum/sargassum.identification.guide.php>.
- Ghadiryfar, M., K. A. Rosentrater, A. Keyhani, et M. Omid. 2016. "A review of macroalgae production, with potential applications in biofuels and bioenergy." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54:473–481. doi: 10.1016/j.rser.2015.10.022.
- Godbout, S., S. P. Lemay, C. Duchaine, F. Pelletier, J. P. Larouche, M. Belzile, et J. J. R. Feddes. 2009. "Swine production impact on residential ambient air quality." *Journal of Agromedicine* 14 (3):291-298. doi: 10.1080/10599240903041943.
- Gower, Jim, et Stephanie King. 2008. "Satellite images show the movement of floating Sargassum in the Gulf of Mexico and Atlantic Ocean." *Nature Precedings*:1–13.

- Gower, Jim, et Stephanie King. 2011a. "Chapter 6: A Global Survey of Intense Surface Plankton Blooms and Floating Vegetation Using MERIS MCI." In *Remote sensing of the changing oceans*, édité par Danling Tang. Berlin; Heidelberg; New York: Springer.
- Gower, Jim, et Stephanie King. 2011b. "Distribution of floating Sargassum in the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean mapped using MERIS." *International Journal of Remote Sensing* 32 (7):1917–1929.
- Gower, Jim, Erika Young, et Stephanie King. 2013. "Satellite images suggest a new Sargassum source region in 2011." *Remote Sensing Letters* 4 (8):764–773. doi: 10.1080/2150704x.2013.796433.
- Green, F. H. Y., S. Schurch, G. T. De Sanctis, J. A. Wallace, S. Cheng, et M. Prior. 1991. "Effects of hydrogen sulfide exposure on surface properties of lung surfactant." *Journal of Applied Physiology* 70 (5):1943-1949.
- Grinham, A., C. Kvennefors, P. L. Fisher, B. Gibbes, et S. Albert. 2014. "Baseline arsenic levels in marine and terrestrial resources from a pristine environment: Isabel Island, Solomon Islands." *Marine Pollution Bulletin* 88 (1-2):354–360. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.08.018.
- Guerra Dore, C. M. P., M.G. das C Faustino Alves, L. S. E. Pofirio Will, T. G. Costa, D. A. Sabry, L. A. R. de Souza Rêgo, C. M. Accardo, H. G. O. Rocha, L. G. A. Filgueira, et E. L. Leite. 2013. "A sulfated polysaccharide, fucans, isolated from brown algae *Sargassum vulgare* with anticoagulant, antithrombotic, antioxidant and anti-inflammatory effects." *Carbohydrate Polymers* 91 (1):467–475. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.07.075.
- Guiry, M. D. 2016a. "Sargassum fluitans (Børgesen) Børgesen." In *AlgaeBase*, édité par M. D. Guiry et G. M. Guiry.
- Guiry, M. D. 2016b. "Sargassum natans (Linnaeus) Gaillon." In *AlgaeBase*, édité par M. D. Guiry et G. M. Guiry.
- Haghighatafshar, S. 2012. "Management of hydrogen sulfide in anaerobic digestion of enzyme pretreated marine macro-algae." Lund University.
- Haghighatafshar, S., H. Kjerstadius, J. La Cour Jansen, et Å. Davidsson. 2012. "Management of hydrogen sulfide in anaerobic digestion of enzyme pretreated marine macro-algae." *VATTEN – Journal of Water Management and Research* 68 (4):265–273.
- Hamel, G. 1931. *Phéophycées de France*. Traduit par. Edité. Paris: [s. n.].
- Hanaoka, Ken'ichi, Kenta Yosida, Mie Tamano, Takayoshi Kuroiwa, Toshikazu Kaise, et S. Maeda. 2001. "Arsenic in the prepared edible brown alga hijiki, *Hizikia fusiforme*." *Applied Organometallic Chemistry* 15 (6):561–565. doi: 10.1002/aoc.195.
- Hanisak, M. Dennis, et Mary A. Samuel. 1987. "Growth rates in culture of several species of Sargassum from Florida, USA." In *Twelfth International Seaweed Symposium*, édité par Mark A. Ragan et Carolyn J. Bird, 399–404. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Hannah, R. S., R. Bennington, et S. H. Roth. 1990. "A relationship between hydrogen sulfide exposure and taurine levels in maternal rats." *Proceedings of the Western Pharmacology Society* 33:177-179.
- Hannah, R. S., L. J. Hayden, et S. H. Roth. 1989. "Hydrogen sulfide exposure alters the amino acid content in developing rat CNS." *Neuroscience Letters* 99 (3):323-327. doi: 10.1016/0304-3940(89)90467-9.
- Hannah, R. S., et S. H. Roth. 1991. "Chronic exposure to low concentrations of hydrogen sulfide produces abnormal growth in developing cerebellar Purkinje cells." *Neuroscience Letters* 122 (2):225-228. doi: 10.1016/0304-3940(91)90864-P.
- Hayden, L. J., H. Goeden, et S. H. Roth. 1990a. "Exposure to low levels of hydrogen sulfide elevates circulating glucose in maternal rats." *Journal of Toxicology and Environmental Health* 31 (1):45-52.
- Hayden, L. J., H. Goeden, et S. H. Roth. 1990b. "Growth and development in the rat during sub-chronic exposure to low levels of hydrogen sulfide." *Toxicology and Industrial Health* 6 (3-4):389-401.
- Heaney, C. D., S. Wing, R. L. Campbell, D. Caldwell, B. Hopkins, D. Richardson, et K. Yeatts. 2011. "Relation between malodor, ambient hydrogen sulfide, and health in a community bordering a landfill." *Environmental Research* 111 (6):847-852. doi: 10.1016/j.envres.2011.05.021.
- Hemminki, K., et M. L. Niemi. 1982. "Community study of spontaneous abortions: Relation to occupation and air pollution by sulfur dioxide, hydrogen sulfide, and carbon disulfide." *International Archives of Occupational and Environmental Health* 51 (1):55-63. doi: 10.1007/BF00378410.
- Heo, S. J., W. J. Yoon, Kim KN, Ahn GN, Kang SM, Kang DH, Affan A, Oh C, Jung WK, et Jeon YJ. 2010. "Evaluation of anti-inflammatory effect of fucoxanthin isolated from brown algae in

- lipopolysaccharide-stimulated RAW 264.7 macrophages." *Food and Chemical Toxicology* 48 (8-9):2045–2051.
- Hessel, P. A., F. A. Herbert, L. S. Melenka, K. Yoshida, et M. Nakaza. 1997. "Lung health in relation to hydrogen sulfide exposure in oil and gas workers in Alberta, Canada." *American Journal of Industrial Medicine* 31 (5):554-557. doi: 10.1002/(SICI)1097-0274(199705)31:5<554::AID-AJIM9>3.0.CO;2-T.
- Higashi, T., T. Toyama, H. Sakurai, M. Nakaza, K. Omae, T. Nakadate, et N. Yamaguchi. 1983. "Cross-sectional study of respiratory symptoms and pulmonary functions in rayon textile workers with special reference to H₂S exposure." *Industrial Health* 21 (4):281-292.
- Hirsch, A. R., et G. Zavala. 1999. "Long term effects on the olfactory system of exposure to hydrogen sulphide." *Occupational and Environmental Medicine* 56 (4):284-287.
- Holdt, S. L., et S. Kraan. 2011. "Bioactive compounds in seaweed: functional food applications and legislation." 23 (3):543–597. doi: 10.1007/s10811-010-9632-5.
- Horton, R. A., S. Wing, S. W. Marshall, et K. A. Brownley. 2009. "Malodor as a trigger of stress and negative mood in neighbors of industrial hog operations." *American journal of public health* 99 Suppl 3:S610-615.
- Hou, Xiaolin, et Xiaojun Yan. 1998. "Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae." *Science of the Total Environment* 222 (3):141–156. doi: 10.1016/s0048-9697(98)00299-x.
- Huffard, C. L., S. von Thun, A. D. Sherman, K. Sealey, et K. L. Smith. 2014. "Pelagic Sargassum community change over a 40-year period: temporal and spatial variability." *Marine Biology* 161 (12):2735–2751. doi: 10.1007/s00227-014-2539-y.
- Ichikawa, Satoshi, Michiko Kamoshida, Ken'ichi Hanaoka, Megumi Hamano, Tamio Maitani, et Toshikazu Kaise. 2006. "Decrease of arsenic in edible brown algae *Hijikia fusiforme* by the cooking process." *Applied Organometallic Chemistry* 20:585–590. doi: 10.1002/aoc.1102.
- Ifremer. 2011. "Sargassum fluitans (Børgesen) Børgesen, 1914." Consulté le 22/03/2016. <http://www.ifremer.fr/guyane/content/download/41806/569470/file/Sargasses%20Guyane.pdf>.
- Impact Mer. 2011.
- INERIS. 2011.
- Inserra, S. G., B. L. Phifer, W. K. Anger, M. Lewin, R. Hilsdon, et M. C. White. 2004. "Neurobehavioral evaluation for a community with chronic exposure to hydrogen sulfide gas." *Environmental Research* 95 (1):53-61. doi: 10.1016/j.envres.2003.08.005.
- Jaakkola, J. J. K., V. Vilkkka, O. Marttila, P. Jappinen, et T. Haahtela. 1990. "The South Karelia air pollution study: The effects of malodorous sulfur compounds from pulp mills on respiratory and other symptoms." *American Review of Respiratory Disease* 142 (6):1344-1350.
- Jappinen, P., et S. Tola. 1990. "Cardiovascular mortality among pulp mill workers." *British Journal of Industrial Medicine* 47 (4):259-262.
- Jappinen, P., V. Vilkkka, O. Marttila, et T. Haahtela. 1990. "Exposure to hydrogen sulphide and respiratory function." *British Journal of Industrial Medicine* 47 (12):824-828.
- Jard, G., H. Marfaing, H. Carrère, J. P. Delgenes, J. P. Steyer, et C. Dumas. 2013. "French Brittany macroalgae screening: Composition and methane potential for potential alternative sources of energy and products." *Bioresource Technology* 144:492–498. doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.114.
- Jin, Weihua, Wenjing Zhang, Jing Wang, Sumei Ren, Ni Song, Delin Duan, et Quanbin Zhang. 2014. "Characterization of laminaran and a highly sulfated polysaccharide from *Sargassum fusiforme*." *Carbohydrate Research* 385:58–64. doi: 10.1016/j.carres.2013.12.009.
- Johnson, D. R., D. S. Ko, J. S. Franks, P. Moreno, et G. Sanchez-Rubio. 2012. "The Sargassum Invasion of the Eastern Caribbean and Dynamics of the Equatorial North Atlantic." In *65th Gulf and Caribbean Fisheries*. Santa Marta, Colombia.
- JORF. 2013. Arrêté du 30 octobre 2013 modifiant l'arrêté du 12 janvier 2001 fixant les teneurs maximales pour les substances et produits indésirables dans l'alimentation des animaux.

- Josephine, A., C. K. Veena, Preetha S. P, Varalakshmi P, et Amuhda G. 2007. "Beneficial effects of sulfated polysaccharides from *Sargassum wightii* against mitochondrial alterations induced by Cyclosporine A in rat kidney." *Mol. Nutr. Food Res.* 51 (3.54):1413–1422.
- Kadam, S. U., B. K. Tiwari, et C. P. O'Donnell. 2015. "Extraction, structure and biofunctional activities of laminarin from brown algae." *International Journal of Food Science & Technology* 50 (1):24–31. doi: 10.1111/ijfs.12692.
- Khan, A. A., S. Yong, M. G. Prior, et L. E. Lillie. 1991. "Cytotoxic effects of hydrogen sulfide on pulmonary alveolar macrophages in rats." *Journal of Toxicology and Environmental Health* 33 (1):57-64. doi: 10.1080/15287399109531505.
- Kiene, R. P., et D. G. Capone. 1988. "Microbial transformations of methylated sulfur compounds in anoxic salt marsh sediments." *Microbial ecology* 15 (3):275–291. doi: 10.1007/bf02012642.
- Kilburn, K. H. 1997. "Exposure to reduced sulfur gases impairs neurobehavioral function." *Southern Medical Journal* 90 (10):997-1006. doi: 10.1097/00007611-199710000-00006.
- Kilburn, K. H. 1999. "Evaluating health effects from exposure to hydrogen sulfide: Central nervous system dysfunction." *Environmental Epidemiology and Toxicology* 1 (3-4):207-216.
- Kilburn, K. H. 2012. "Human impairment from living near confined animal (Hog) feeding operations." *Journal of Environmental and Public Health* 2012. doi: 10.1155/2012/565690.
- Kilburn, K. H., J. D. Thrasher, et M. R. Gray. 2010. "Low-level hydrogen sulfide and central nervous system dysfunction." *Toxicology and Industrial Health* 26 (7):387-405. doi: 10.1177/0748233710369126.
- Kilburn, K. H., et R. H. Warshaw. 1995. "Hydrogen sulfide and reduced-sulfur gases adversely affect neurophysiological functions." *Toxicology and Industrial Health* 11 (2):185-197.
- Laffoley, D.d'A., H.S.J. Roe, M. V. Angel, J. Ardron, N.R Bates, I. L. Boyd, S. Brooke, K. N. Buck, C. A. Carlson, B. Causey, M. H. Conte, S. Christiansen, J. Cleary, J. Donnelly, S. A. Earle, R. Edwards, K. M. Gjerde, S. J. Giovannoni, S. Gulick, M. Gollock, J. Hallett, P. Halpin, R. Hanel, A. Hemphill, R. J. Johnson, A. H. Knap, M. W. Lomas, S. A. McKenna, M. J. Miller, P. I. Miller, F. W. Ming, R. Moffitt, N. B. Nelson, L. Parson, A. J. Peters, J. Pitt, P. Rouja, J. Roberts, D. A. Seigel, A.N.S. Siuda, D. K. Steinberg, A. Stevenson, V. R. Sumaila, W. Swartz, S. Thorrold, T. M. Trott, et V. Vats. 2011.
- Lapointe, Brian E. 1986. "Phosphorus-limited photosynthesis and growth of *Sargassum natans* and *Sargassum fluitans* (Phaeophyceae) in the western North Atlantic." *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 33 (3):391–399. doi: 10.1016/0198-0149(86)90099-3.
- Lapointe, Brian E. 1995. "A comparison of nutrient-limited productivity in *Sargassum natans* from neritic vs. oceanic waters of the western North Atlantic Ocean." *Limnology and Oceanography* 40 (3):625–633. doi: 10.4319/lo.1995.40.3.0625.
- Le Lann, K. 2009. "Etude de la biodiversité des Sargassaceae (Fucales, Phaeophyceae) en milieux tempéré et tropical : écologie, chimiotaxonomie et source de composés bioactifs." Université de Bretagne Occidentale.
- Lee Lum, Lori. 2014. "Changing the status quo on *Sargassum* seaweed." *IMA News* 4 (4):1–3.
- Legator, M. S., C. R. Singleton, D. L. Morris, et D. L. Philips. 2001. "Health effects from chronic low-level exposure to hydrogen sulfide." *Archives of Environmental Health* 56 (2):123-131.
- Li, Demao, Limei Chen, Dong Xu, Xiaowen Zhang, Naihao Ye, Fangjian Chen, et Shulin Chen. 2012. "Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga *Sargassum patens* C. Agardh." *Bioresource Technology* 104:737–742. doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.011.
- Lim, E., O. Mbowe, A. S. W. Lee, et J. Davis. 2016. "Effect of environmental exposure to hydrogen sulfide on central nervous system and respiratory function: a systematic review of human studies." *International Journal of Occupational and Environmental Health* 22 (1):80-90. doi: 10.1080/10773525.2016.1145881.
- Littler, Diane Scullion, et Mark M. Littler. 2000. *Caribbean reef plants*. Traduit par. Edité. Washington, D.C.: OffShore Graphics.
- Liu, L., M. Heinrich, S. Myers, et S. A. Dworjanyn. 2012. "Towards a better understanding of medicinal uses of the brown seaweed *Sargassum* in Traditional Chinese Medicine: A phytochemical and pharmacological review." *Journal of ethnopharmacology* 142:591–619. doi: 10.1016/j.jep.2012.05.046.

- Louis, Jean-Philippe. 2016. "En Guadeloupe, sous les algues sargasses, la plage." 11/02/2016. Consulté le 25/04/2016. <http://www.lesechos.fr/industrie-services/energie-environnement/021683470908-sous-les-algues-la-plage-1199444.php>.
- Lourenco, S. O., E. Barbarino, J. C. De-Paula, L. O. da S. Pereira, et U. M. Lanfer Marquez. 2002. "Amino acid composition, protein content and calculation of nitrogen-to-protein conversion factors for 19 tropical seaweeds." *Phycological Research* 50 (3):233–241. doi: 10.1046/j.1440-1835.2002.00278.x.
- Lüning, K., C. Yarish, et H. Kirkman. 1990. *Seaweeds: Their Environment, Biogeography, and Ecophysiology*. Traduit par. Edité: Wiley.
- Lurel, Victorin. 2015.
- MacEwen, J.D., et E.H. Vernot. 1972. Acute toxicity of hydrogen sulfide. In *Toxic Hazards Research Unit Annual Technical Report*. Wright-Patterson Air Force Base, OH, USA: Aerospace Medical Research Laboratory, Air Force Systems Command.
- Mairh, O. P., B. K. Ramavat, A. Tewari, R. M. Oza, et H. V. Joshi. 1989. "Seasonal variation, bioaccumulation and prevention of loss of iodine in seaweeds." *Phytochemistry* 28 (12):3307–3310. doi: 10.1016/0031-9422(89)80336-x.
- Marttila, O., J. J. K. Jaakkola, K. Partti-Pellinen, V. Vilkkka, et T. Haahtela. 1996. "South Karelia air pollution study: Daily symptom intensity in relation to exposure levels of malodorous sulfur compounds from pulp mills." *Environmental Research* 71 (2):122-127. doi: 10.1006/enrs.1995.1073.
- Maurer, Andrew S., Emma de Neef, et Seth Stapleton. 2015. "Sargassum accumulation may spell trouble for nesting sea turtles." *Frontiers in Ecology and the Environment* 13 (7):394–395. doi: 10.1890/1540-9295-13.7.394.
- Mazéas, F. 2014.
- McDiarmid, Jessica. 2012. "Western Ghana's Fisherfolk Starve Amid Algae Infestation." *Inter Press Service News Agency*, 18/04/2012. <http://www.ipsnews.net/2012/04/western-ghanarsquos-fisherfolk-starve-amid-algae-infestation/>.
- Ministère de l'Environnement & Agence Nationale des Aires Protégées d'Haïti. 2015. "La Sargasse: Des algues brunes sur les côtes haïtiennes : Des algues brunes sur les côtes haïtiennes : De quoi s'agit-il et comment pouvons-nous la valoriser ?". http://ciat.gouv.ht/sites/default/files/articles/files/8_La%20Sargasse%20-%20Des%20algues%20brunes%20sur%20les%20cotes%20ha%C3%AFtiennes%C2%A0-%20Judex%20Edouarzin%20-%20PNUE.pdf.
- Moreira, A., et A. Alfonso. 2013. "Inusual arribazón de Sargassum fluitans (Børgesen) Børgesen en la costa centro-sur de Cuba." *Rev. Invest. Mar.*
- Moreira, Lourdes, et Ana M. Suárez. 2002a. "Estudio del género Sargassum C. Agardh, 1820 (Phaeophyta, Fucales, Sargassaceae) en aguas cubanas.: 2. VARIACIONES MORFOLOGICAS EN Sargassum natans (Linnaeus) Meyer EN DOS LOCALIDADES." *Revista de investigaciones marinas* 23 (1):55–58.
- Moreira, Lourdes, et Ana M. Suárez. 2002b. "Estudio del género Sargassum C. Agardh, 1820 (Phaeophyta, Fucales, Sargassaceae) en aguas cubanas.: 3. VARIACIONES MORFOLOGICAS EN Sargassum filipendula C. AGARDH." *Revista de investigaciones marinas* 23 (1):59–62.
- Mousa, H. A. 2015. "Short-term effects of subchronic low-level hydrogen sulfide exposure on oil field workers." *Environ Health Prev Med* 20 (1):12-7. doi: 10.1007/s12199-014-0415-5.
- Niermann, U. 1986. "Distribution of Sargassum natans and some of its epibionts in the Sargasso Sea." *Helgoländer Meeresuntersuchungen* 40 (4):343–353. doi: 10.1007/bf01983817.
- OEHHA. 1999. Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne Toxicants. Acute Toxicity Summary: Hydrogen Sulfide, CAS Registry Number: 7783-06-4. . édité par Office of Environmental Health Hazard Assessment. State of California, USA. .
- OEHHA. 2000. Chronic toxicity summary of hydrogen sulfide. édité par Office of Environmental Health Hazard Assessment.
- Olson, Elizabeth F., et Elizabeth M. B. Tonkin. 2015. "A genetic and morphological analysis of Atlantic Sargassum." Consulté le 22/03/2016. http://www.sea.edu/images/uploads/mbc/SEA_MBC15_01_AtlanticSargassum.pdf.

- OMS. 2000. Qualité de l'air : recommandations pour l'Europe OMS, Publications régionales, Série européenne, n° 91
2000.
- Oyesiku, O. O., et A. Egunyomi. 2014. "Identification and chemical studies of pelagic masses of *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon and *S. fluitans* (Borgessen) Borgesen (brown algae), found offshore in Ondo State, Nigeria." *African Journal of Biotechnology* 13 (10):1188–1193. doi: 10.5897/ajb2013.12335.
- Palmieri, M. C., B. Volesky, et O. Garcia. 2002. "Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system." *Hydrometallurgy* 67 (1-3):31–36. doi: 10.1016/s0304-386x(02)00133-0.
- Parr, Albert Eide. 1939. *Quantitative Observations on the Pelagic Sargassum Vegetation of the Western North Atlantic : With Preliminary Discussion of Morphology and Relationships*. Traduit par. Edité. New Haven Conn.
- Partlo, L. A., R. S. Sainsbury, et S. H. Roth. 2001. "Effects of repeated hydrogen sulphide (H₂S) exposure on learning and memory in the adult rat." *NeuroToxicology* 22 (2):177-189. doi: 10.1016/S0161-813X(01)00016-X.
- Partti-Pellinen, K., O. Marttila, V. Vilkkä, J. J. K. Jaakkola, P. Jäppinen, et T. Haahtela. 1996. "The South Karelia Air Pollution Study: Effects of low-level exposure to malodorous sulfur compounds on symptoms." *Archives of Environmental Health* 51 (4):315-320.
- Reed, B. R., J. Crane, N. Garrett, D. L. Woods, et M. N. Bates. 2014. "Chronic ambient hydrogen sulfide exposure and cognitive function." *Neurotoxicology and Teratology* 42:68-76. doi: 10.1016/j.ntt.2014.02.002.
- Région Martinique. 2015.
- Reynolds, R L, et RL Kamper. 1984. Review of the State of California Ambient Air Quality Standard for Hydrogen Sulfide (H₂S). édité par Lake County Air Quality Management District. Lakeport (CA).
- Richardson, D. B. 1995. "Respiratory effects of chronic hydrogen sulfide exposure." *American Journal of Industrial Medicine* 28 (1):99-108. doi: 10.1002/ajim.4700280109.
- Roth, S. H., et R. J. Reiffenstein. 1995. "Alteration of the morphology and neurochemistry of the developing mammalian nervous system by hydrogen sulphide." *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology* 22 (5):379-380.
- Rupérez, P. 2002. "Mineral content of edible marine seaweeds." *Food chemistry* 79:23–26. doi: 10.1016/s0308-8146(02)00171-1.
- Saeedi, A., A. Najibi, et A. Mohammadi-Bardbori. 2015. "Effects of long-term exposure to hydrogen sulfide on human red blood cells." *International Journal of Occupational and Environmental Medicine* 6 (1):20-25.
- Saillenfait, A. M., P. Bonnet, et J. de Ceaurriz. 1989. "Effects of inhalation exposure to carbon disulfide and its combination with hydrogen sulfide on embryonal and fetal development in rats." *Toxicology Letters* 48 (1):57-66. doi: 10.1016/0378-4274(89)90186-0.
- Savolainen, H. 1982. "ordiska expertgruppen för gransvaredokumentation. 40. Dihydrogensulfid [Nordic expert group for TLV evaluation. 40. Hydrogen sulfide." *Arbeta och halsa* 31:1-27.
- Schechter, M. T., W. O. Spitzer, M. E. Hutcheon, R. E. Dales, L. M. Eastridge, N. Steinmetz, P. Tousignant, et C. Hobbs. 1989. "Cancer downwind from sour gas refineries: The perception and the reality of an epidemic." *Environmental Health Perspectives* 79:283-290.
- Schiener, P., K. D. Black, M. S. Stanley, et D. H. Green. 2015. "The seasonal variation in the chemical composition of the kelp species *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea*, *Saccharina latissima* and *Alaria esculenta*." *Journal of Applied Phycology* 27 (1):363–373. doi: 10.1007/s10811-014-0327-1.
- Schinasi, L., R. A. Horton, V. T. Guidry, S. Wing, S. W. Marshall, et K. B. Morland. 2011. "Air pollution, lung function, and physical symptoms in communities near concentrated swine feeding operations." *Epidemiology* 22 (2):208-215. doi: 10.1097/EDE.0b013e3182093c8b.
- Schneider, Craig W., et Richard B. Searles. 1991. *Seaweeds of the southeastern United States: Cape Hatteras to Cape Canaveral*. Traduit par. Edité. Durham: Duke University Press.
- SCOEL. 2007. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Hydrogen Sulphide
- Shirley, Tom. 2008. The Sargassum Community. N. Padre Island, Texas.

- Silva Costa, L., G. Pereira Fidelis, C. B. Silva Telles, N. Dantas-Santos, R. Barros Gomes Camara, S. Lima Cordeiro, M. S. Santos Pereira Costa, J. Almeida-Lima, R. F. Melo-Silveira, R. Medeiros Oliveira, I. Rui Lopes Albuquerque, G. P. Viana Andrade, et H. G. Oliveira Rocha. 2011. "Antioxidant and antiproliferative activities of heterofucans from the seaweed *Sargassum filipendula*." *Marine drugs* 9 (6):952–966. doi: 10.3390/md9060952.
- Skrajny, B., R. S. Hannah, et S. H. Roth. 1992. "Low concentrations of hydrogen sulphide alter monoamine levels in the developing rat central nervous system." *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology* 70 (11):1515-1518.
- Smetacek, Victor, et Adriana Zingone. 2013. "Green and golden seaweed tides on the rise." *Nature* 504 (7478):84–88. doi: 10.1038/nature12860.
- Tanniou, A., L. Vandanjon, M. Incera, E. Serrano Leon, V. Husa, J. Le Grand, J.-L. Nicolas, N. Poupart, N. Kervarec, A. Engelen, R. Walsh, F. Guerard, N. Bourgougnon, et V. Stiger-Pouvreau. 2013. "Assessment of the spatial variability of phenolic contents and associated bioactivities in the invasive alga *Sargassum muticum* sampled along its European range from Norway to Portugal." *Journal of Applied Phycology*. doi: 10.1007/s10811-013-0198-x.
- Taylor, William Randolph. 1960. *Marine algae of the eastern tropical and subtropical coasts of the Americas*. Traduit par. Edité. Ann Arbor: University of Michigan Press.
- The Guardian. 2016. "Caribbean-bound tourists cancel holidays due to foul-smelling seaweed." *The Guardian*, 10/08/2015. Consulté le 29/02/2016. <http://www.theguardian.com/environment/2015/aug/10/caribbean-bound-tourists-cancel-holidays-due-to-foul-smelling-seaweed>.
- Torres, M. R., A. P. A. Sousa, E. A. T. Silva Filho, D. F. Melo, J. P. A. Feitosa, R. C. M. de Paula, et M. G. S. Lima. 2007. "Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil." *Carbohydrate Research* 342 (14):2067–2074. doi: 10.1016/j.carres.2007.05.022.
- US-EPA. 1984. Validation of chemical and biological techniques for evaluation of vapors in ambient air/mutagenicity testing of twelve (12) vapor-phase compounds. Research Triangle Park, NC: U.S.: Environmental Protection Agency, Health Effects Research Laboratory.
- US EPA. 2003. Toxicological review of Hydrogen sulfide (CAS No. 7783-06-4). Washington, DC.
- Valo, Martine. 2016. "Les algues sargasses, nouveau fléau des Antilles." *Le Monde*, 19/02/2016. Consulté le 22/03/2016. http://www.lemonde.fr/planete/article/2016/02/19/les-algues-sargasses-nouveau-fleau-des-antilles_4868116_3244.html.
- Van Alstyne, K. L., et M. P. Puglisi. 2007. "DMSP in marine macroalgae and macroinvertebrates: Distribution, function, and ecological impacts." *Aquatic Sciences* 69 (3):394–402. doi: 10.1007/s00027-007-0888-z.
- Vanhoorne, M., A. de Rouck, et D. de Bacquer. 1995. "Epidemiological study of eye irritation by hydrogen sulphide and/or carbon disulphide exposure in viscose rayon workers." *Annals of Occupational Hygiene* 39 (3):307-315. doi: 10.1016/0003-4878(94)00128-N.
- Vinoj Kumar, V., et P. Kaladharan. 2007. "Amino acids in the seaweeds as an alternate source of protein for animal feed." *Journal of the Marine Biological Association of India* 49 (1):35–40.
- Visscher, P. T., P. Quist, et H. van Gernerden. 1991. "Methylated sulfur compounds in microbial mats: in situ concentrations and metabolism by a colorless sulfur bacterium." *Appl. Environ. Microbiol.* 57:1758–1763.
- Volesky, B., J. Weber, et R. Vieira. 1999. "Biosorption of Cd and Cu by different types of *Sargassum* biomass." In *Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century*, édité par R. Amils et A. Ballester, 473–482. Amsterdam: Elsevier.
- Wang, S., Q. Wang, X. Jiang, X. Han, et H. Ji. 2013. "Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed." *Energy Conversion and Management* 68:273-280. doi: 10.1016/j.enconman.2013.01.014.
- Warencya, M. W., L. R. Goodwin, D. M. Francom, F. P. Dieken, S. B. Kombian, et R. J. Reiffenstein. 1990. "Dithiothreitol liberates non-acid labile sulfide from brain tissue of H₂S-poisoned animals." *Archives of Toxicology* 64 (8):650-655. doi: 10.1007/BF01974693.
- Warencya, M. W., K. A. Smith, C. S. Blashko, S. B. Kombian, et R. J. Reiffenstein. 1989. "Monoamine oxidase inhibition as a sequel of hydrogen sulfide intoxication: increases in brain catecholamine and 5-hydroxytryptamine levels." *Archives of Toxicology* 63 (2):131-136. doi: 10.1007/BF00316435.

- Webster, Robert K., et Tom Linton. 2013. "Development and implementation of Sargassum Early Advisory System (SEAS)." *Shore & Beach* 81 (3).
- West Fork Armory LLC. 2014. "Flyover of Surfside Beach and the extreme Sargassum Seaweed Buildup." Consulté le 21/04/2016. <https://www.youtube.com/watch?v=HyrJS8RL3BA>.
- Wetterau, H, W Oekert, et UG Knape. 1964. "Tests for the application of dried green fodder with higher hydrogen sulfide content (experiments with poultry and fattened pigs)." *Fütterung* 5:383-393.
- Wong, K., et P. C. Cheung. 2001. "Influence of drying treatment on three Sargassum species." *Journal of Applied Phycology* 13:43–50. doi: 10.1023/a:1008149215156.
- Xu, X., S. I. Cho, M. Sammel, L. You, S. Cui, Y. Huang, G. Ma, C. Padungtod, L. Pothier, T. Niu, D. Christiani, T. Smith, L. Ryan, et L. Wang. 1998. "Association of petrochemical exposure with spontaneous abortion." *Occupational and Environmental Medicine* 55 (1):31-36.
- Yang, Jinbai, et Bohumil Volesky. 1999. "Biosorption of uranium on Sargassum biomass." *Water Research* 33 (15):3357–3363. doi: 10.1016/s0043-1354(99)00043-3.
- Ye, Hong, Chunhong Zhou, Wei Li, Bing Hu, Xiaoqing Wang, et Xiaoxiong Zeng. 2013. "Structural elucidation of polysaccharide fractions from brown seaweed Sargassum pallidum." *Carbohydrate Polymers* 97 (2):659–664. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.059.
- Zhong, Y., A. Bracco, et T. A. Villareal. 2012. "Pattern formation at the ocean surface: Sargassum distribution and the role of the eddy field." *Limnology & Oceanography: Fluids & Environments* 2 (0):12–27. doi: 10.1215/21573689-1573372.
- Zubia, M., C. Payri, et E. Deslandes. 2008. "Alginate, mannitol, phenolic compounds and biological activities of two range-extending brown algae, Sargassum mangarevense and Turbinaria ornata (Phaeophyta: Fucales), from Tahiti (French Polynesia)." *Journal of Applied Phycology* 20:1033–1043. doi: 10.1007/s10811-007-9303-3.

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine



Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie
Ministère des affaires sociales, de la santé et des droits des femmes
Ministère du travail, de l'emploi, de la formation professionnelle et du dialogue social

Paris le,

3 5 OCT. 2015

La Directrice générale de la prévention des risques

Le Directeur général de la santé

Le Directeur général de l'énergie et du climat

Le Directeur général du travail

Le Directeur de l'eau et de la biodiversité

à

Monsieur le Directeur général
de l'Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14, rue Pierre et Marie Curie
94701 MAISONS-ALFORT Cedex

Objet : Saisine relative aux expositions aux émanations d'algues Sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane.

PJ : - avis du Haut Conseil de santé publique d'août 2015
- lettre de mission du CGEDD et du CGAEER

Les départements français des Antilles, et dans une moindre mesure la Guyane, font face depuis le mois d'août 2014 à des vagues successives d'échouages d'algues Sargasses sur leur littoral. Malgré les moyens de nettoyage qui ont été mis en œuvre progressivement, dans bien des endroits dont ceux des mangroves, ces algues se décomposent sur place. Leur décomposition conduit à la production d'hydrogène sulfuré (H₂S) qui est parfois détecté et selon les épisodes à des concentrations potentiellement élevées.

Un suivi des plaintes et des affections sanitaires ainsi que la mesure des expositions des populations touchées ont été mis en place en 2014. Des actions de prévention et d'information ont été établies sur la base des informations recueillies afin de limiter l'exposition des populations. Grâce aux déclarations des médecins du réseau sentinelle, la cellule de veille de l'ARS observe une augmentation notable du nombre de consultations liée aux effets ressentis par la population exposée de façon chronique à l'H₂S. Par ailleurs, elle enregistre également des signalements de médecins ainsi que des plaintes de riverains, de particuliers ou d'établissements recevant du public situés sous le vent des échouages.

La préoccupation majeure pour les ARS concerne actuellement la protection des personnes :

- des établissements recevant du public situés dans la zone impactée tels que les établissements scolaires, les établissements sanitaires et sociaux, où des populations se trouvent exposées malgré elles à des émanations d'H₂S;
- résidant sur le littoral, à proximité immédiate des zones de décomposition des algues. Dans les zones les plus denses, qui sont aussi les plus modestes, il est très difficile, voire impossible, d'accéder au littoral avec des engins adaptés pour retirer les algues qui arrivent régulièrement et qui se décomposent sur place, à quelques mètres des maisons occupées.

Depuis les arrivées massives de 2014, 80% des résultats restent inférieurs à 1 ppm mais 20% sont supérieurs à cette valeur et 2,5% dépassent 5 ppm, ces valeurs correspondant aux pics observés pendant les périodes de mesures. Ainsi, essentiellement deux types de situations d'expositions sont rencontrés :

- une population exposée de façon quasi permanente (chronique) à des niveaux d'hydrogène sulfuré (H₂S) modérés de l'ordre de la ppm (0,1 ppm à 1 ppm en moyenne) depuis un an (valeurs cependant nettement plus importantes que celles relevées à ce jour lors d'épisodes passés d'échouages d'algues qui ont fondés les avis antérieurs des agences d'expertise);
- une population exposée de façon irrégulière au H₂S, dont les niveaux d'exposition varient entre 0 et 5 ppm, voire plus (en moyenne inférieurs à 5 ppm, quelques pics ont été relevés en 2014 à 10- 15 ppm).

Par ailleurs, les conditions de travail des professionnels affectés aux opérations de ramassage des algues doivent assurer la maîtrise de leur risque d'exposition aux émanations d'H₂S.

Dans ce cadre particulier, l'arrivée des algues semblant durable, malgré la mise en œuvre locale d'un plan d'actions, la question des effets sanitaires, de la réversibilité des symptômes notamment, en fonction des différents niveaux d'exposition et des différentes catégories de population exposées s'avère donc à préciser plus finement et à actualiser afin de préciser, confirmer, adapter ou renforcer les mesures de gestion, y compris lors des opérations de retrait, stockage et destruction des algues.

Une ré-interrogation des données scientifiques disponibles sur la base de divers scénarii d'expositions pertinents (expositions chronique, aiguë, subaiguë) semble opportune dans ce nouveau contexte également caractérisé par des volumes d'algues échoués plus importants que ceux estimés lors des précédents épisodes.

Il s'agit, compte tenu notamment de la durée des expositions qui perdurent et des valeurs relevées, que cette analyse permette de préciser les paramètres déterminants de l'exposition et fonder des recommandations de gestion adaptées afin de limiter les impacts sanitaires pour les populations concernées, y compris pour les professionnels.

Par ailleurs, les effets sanitaires liés à l'exposition de la population aux co-polluants éventuels de l'H₂S (ammoniac, divers mercaptans, etc), ainsi que celle des méthodes d'échantillonnages et de mesurage des polluants émis par les algues (données à recueillir pour asseoir les scénarii d'expositions) eu égard à l'interprétation des résultats de mesures doivent être abordés concomitamment.

Nous souhaitons donc que vous puissiez :

- rédiger pour la fin du mois d'octobre 2015, une note d'appui scientifique et technique visant à actualiser l'état des connaissances sur les effets aigus, sub-chroniques et chroniques du H₂S et comportant des recommandations à court terme sur les mesures de prévention des risques à mettre en œuvre pour protéger les travailleurs chargés des opérations de ramassage, de transport et de traitement des algues ;
- procéder pour le 1er trimestre 2016, à un travail de revue bibliographique sur l'écologie des algues sargasses, leur chimie, leur biodégradation, la cinétique des émissions lors de la décomposition de H₂S et d'autres substances ;

- contribuer pour le 1^{er} trimestre 2016, à la rédaction d'un cahier des charges pour le lancement d'une première campagne de mesurage, sur des sites d'algues sargasses en décomposition, de substances pertinentes dont la liste aura été arrêtée au préalable et suivant un protocole expertisé par l'Anses (nature et cinétique des émissions des algues en décomposition) en vue d'identifier les niveaux de concentration en H₂S et autres de co-polluants à proximité des lieux de décomposition ;
- sur la base du retour d'expérience de la première campagne, et en coordination avec le Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA), vous définirez pour le 2nd trimestre 2016, la meilleure stratégie d'échantillonnage, de prélèvement et d'analyse d'H₂S et d'éventuels co-polluants, pour le lancement d'une seconde campagne, avec une couverture spatiale plus importante, centrée sur les différents types de groupes de population exposées, en vue de refléter l'exposition spatiale et temporelle des populations.

Ces deux campagnes financées dans le cadre du plan d'action contribueront à évaluer l'exposition des populations (travailleurs, riverains, etc.) ;

- et d'ici la fin 2016, avec l'appui éventuel d'autres organismes tel que l'INRS, élargir la réflexion à des substances dangereuses, y compris le H₂S, susceptibles d'être émises par les algues ou d'autres matières biologiques en décomposition dont le ramassage doit être assuré, afin de proposer des recommandations pour la prévention des risques professionnels associés.

Vous trouverez à titre informatif, ci-joint l'avis du Haut Conseil de santé publique d'août 2015, qui s'est fondé sur les connaissances scientifiques disponibles dans les rapports d'expertise antérieurs. Vous voudrez bien articuler vos travaux avec ceux de la mission du CGEDD et du CGAEER dont vous trouverez ci-joint la lettre de mission.

Le Directeur général
de la santé

Benoît VALLET

Le Directeur général
du travail

Yves STRUILLOU

Le directeur général de l'énergie
et du climat

Laurent MICHEL

La Directrice générale
de la prévention des risques

Patricia BLANC

Le Directeur
de l'eau et de la biodiversité

François MITTEAULT

Annexe 2 : Compte-rendu de l'audition du Centre d'étude et de valorisation des algues (CEVA) dans le cadre de la saisine relative aux expositions aux émanations d'algues sargasses en décomposition aux Antilles et en Guyane (17/11/2015)

Contexte et objectif de l'audition

L'audition de madame Nadège Rossi, Docteur en océanologie biologique, responsable du pôle « Algues et qualité du milieu » au CEVA, s'est déroulée le 17 novembre 2015 en présence de mesdames Audrey Malrat-Domenge et Valérie Pernelet-Joly.

Dans le cadre d'un déploiement de solutions de gestion de la problématique des échouages d'algues sargasses dans l'arc antillais, l'Ademe a lancé un appel à manifestation d'intérêt visant à tester différents types de machines/engins pour le ramassage des algues. Dans l'objectif d'évaluer les machines et les chantiers de ramassage, l'Ademe a demandé l'appui du CEVA. Par la même occasion, elle a demandé au CEVA, à l'occasion de son déplacement, de dispenser aux acteurs locaux (élus locaux, personnels en charge de ramassage...) une formation sur la gestion du risque associé aux échouages d'algues. Cette formation fait partie des prestations proposées par le CEVA. L'intervention du CEVA s'est déroulée du 20 au 22 août 2015, à la Martinique. Trois personnes de la Guadeloupe ont également assisté à la formation dispensée.

Compte tenu de ces éléments, l'audition du CEVA est apparue pertinente afin de pouvoir disposer d'un avis d'expert sur :

- la/les situation(s) d'échouages d'algues sargasses aux Antilles,
- les modalités d'intervention pour le ramassage, mises en œuvres et observées localement,
- les recommandations prioritaires pour les professionnels en charge du ramassage, du transport et du traitement des algues.

Constats sur l'ampleur des échouages

Les échouages d'algues ne sont pas un phénomène nouveau. Toutefois, les échouages massifs observés depuis 2011 sont un phénomène nouveau. Ils semblent s'amplifier depuis quelques années. Par ailleurs, s'ils étaient auparavant saisonniers, depuis 2014, les habitants n'observent plus de saisonnalité.

Les différents lieux visités ont permis d'observer les quantités d'algues qui s'échouent sur les plages, dans les ports et dans les mangroves, avec différentes configurations de sites.

Les observations faites font état de :

- plages avec des échouages récents et de plages avec des échouages anciens sur lesquels viennent s'échouer de nouvelles quantités d'algues. L'accumulation d'épaisseurs d'algues (parfois supérieures à un mètre) entraîne une dégradation anaérobie dans les couches inférieures et des émanations de H₂S.
- zones de mangroves où le ramassage est très compliqué compte tenu de la problématique d'accessibilité ; dans certaines zones de mangroves, des algues seraient en putréfaction depuis 2011 selon des habitants.
- zones côtières, sans plage, où les algues s'accumulent dans l'eau pour finir par former une croûte, sous laquelle des algues sont en décomposition. Ces croûtes sont suffisamment solides pour marcher dessus.
- zones de baignades où les algues s'accumulent dans de faibles épaisseurs d'eau. La marche dans ces zones entraîne des dégagements d'H₂S.

Compte tenu de la morphologie des algues sargasses, de type « branchu », on ne s'attend pas *a priori* à des conditions de dégradation anoxiques à l'origine de formation d'H₂S. Cependant, les quantités d'algues échouées sont telles qu'il s'opère une accumulation, un colmatage et des conditions d'anaérobie propices à la formation d'H₂S depuis notamment les couches d'algues inférieures.

Considérant ces observations, Nadège Rossi estime que des situations d'exposition dangereuse sont très probables.

Mesures d'H₂S réalisées

Lors de son déplacement à la Martinique, Nadège Rossi était munie d'un détecteur de H₂S neuf et calibré, qui lui a permis de faire des mesures à proximité des algues en décomposition ainsi que lors d'opérations de ramassage.

Certaines de ces mesures sont résumées dans le tableau ci-dessous. Le diaporama en annexe, illustre par des photos et des cartographies les lieux cités dans le tableau ci-dessous, où des mesures ont été faites.

Lieu	Typologie	Concentration mesurée
Le Marigot	Echouages d'algues avec accessibilité par la terre restreinte	Régulièrement >10 ppm, y compris sur le parking à proximité. (les derniers échouages dataient d'une vingtaine d'heures mais recouvraient des échouages plus anciens coincés dans des enrochements ou envasés)
Plage de la Pointe Faula	Accumulation d'algues dans de faibles épaisseurs d'eau	La marche dans cet amas d'algues provoque des dégagements supérieurs à 5 ppm
Anse Cafard	Opération de ramassage mécanisé en cours	Dans la cabine d'engin : 2 à 5 ppm A proximité, lors des opérations : pic à plus de 17 ppm
Frégate Est 2	L'accumulation des algues dans l'eau a formé une croûte	Concentrations relevées dans l'air ambiant supérieures à 10 ppm
Baie du petit Galion – Pointe Jean-Claude	Zone de mangrove avec des accumulations depuis 2011, d'après les habitants	Le jour de la visite la concentration, à proximité des habitations, était toujours supérieure à 2 ppm avec des pics à 7,5 ppm.

Devenir des algues après enlèvement

Les îles ne disposent pas de structures de traitement/valorisation, et l'exportation de la matière est complexe. Actuellement des déchargent émergent à l'intérieur des terres. Ces déchargent n'entraînent pas d'augmentation des concentrations de H₂S à proximité lorsque les algues sont étalées. En effet, les conditions climatiques font que les algues étalées en couches peu épaisses sèchent rapidement, ce qui permet vraisemblablement d'endiguer l'émission d'H₂S.

D'anciennes carrières sont également utilisées, ainsi que des plateformes de compostage.

Recommandation pour les travailleurs

Pour rappel, les VLEP du H₂S sont :

- 5 ppm sur 8 heures
- 10 ppm sur 15 minutes

Le port d'un masque à cartouche est nécessaire entre 5 et 10 ppm, les travailleurs devant quitter la zone au-delà de cette limite.

Les constats sur place ont montré qu'il y avait peu de moyens mécaniques et que ces derniers ne disposaient pas de système de filtration. Le ramassage se fait beaucoup manuellement, ce qui est efficace, mais doit être renouvelé tous les jours. Ces modalités de ramassage sont efficaces sur certaines plages touristiques. Les travailleurs ne disposent généralement pas de masque à cartouche, ni de détecteur individuel de H₂S. Des masques à poussières sont utilisés, ce qui est de toute façon inadapté. S'ils sont équipés de détecteur, il s'agit d'un détecteur pour un groupe de ramasseurs. Certains travailleurs (ramassage mécanisé) disposent toutefois de masque à cartouche (mais sans détecteur H₂S). Ils ont la consigne de les porter durant toute la durée de leur travail. La chaleur ambiante fait que cette consigne n'est pas respectée. De plus, les cartouches ne sont pas changées régulièrement.

Les recommandations pour les travailleurs dans le cadre des travaux « Algues vertes » sont en théorie toutes applicables aux Antilles. Néanmoins certaines d'entre elles restent difficiles à mettre en œuvre compte tenu des conditions locales (chaleur par exemple).

Par exemple les cabines des engins motorisés sont supposées être climatisées et équipées de systèmes de filtration. Dans la pratique, l'air marin salin étant corrosif (le H₂S ambiant y contribuant éventuellement), les systèmes de climatisation tombent fréquemment en panne. Le port de masque à cartouche est également plus difficile considérant le climat tropical.

La première des recommandations serait que chaque travailleur (à pied et dans les cabines) soit équipé d'un détecteur individuel de H₂S et de masque à cartouche à utiliser si nécessaire. Il est rappelé que la cartouche d'un masque doit être changée à chaque utilisation. Il est important que chaque travailleur soit équipé, car les concentrations en H₂S varient en quelques mètres. De plus, le fait de remuer les algues en décomposition peut libérer des « bouffées » de H₂S (des concentrations au-delà de 17 ppm ont été relevées sur des chantiers de ramassage).

Les engins mécaniques doivent être équipés de cabines climatisées avec filtration d'air, et les systèmes doivent être entretenus régulièrement.

Il y a un réel besoin de recommandations officielles sérieuses pour les travailleurs travaillant au ramassage de ces algues.

Recommandations pour la population

Dans les lieux où des échouages massifs de sargasses sont présents, une information devrait être mise en place à l'attention de la population, avec des restrictions d'accès pour les plages si nécessaire (plage qui ne pourrait pas bénéficier d'un ramassage et qui pourrait donc présenter un risque d'exposition à des teneurs significatives en H₂S). Au-delà de la concentration ambiante qui peut être dangereuse, le fait de remuer des algues peut entraîner la libération locale de concentrations plus importante de H₂S. Par ailleurs, Nadège Rossi a également noté des zones où des algues flottantes en décomposition ont formé une croûte, qui permet à des hommes de marcher dessus. Cette pratique est dangereuse, la population devrait être avertie.

Des mesures en continue seraient à mettre en place afin d'évaluer l'évolution des concentrations de H₂S dans la journée. Les vents marins font que le H₂S est poussé vers les terres.

« Risques pour l'écosystème »

Dans des zones de mangrove où les algues en décomposition ont formé une croûte flottante sur l'eau, la végétation semble « brûlée/morte ». Les couleurs qui sont observées sur la croûte, font penser à des composés soufrés, une investigation microbiologique pourrait être intéressante.

Les corps de tortues et de dauphins ont été retrouvés sur des plages, au dire de certains habitants. A la connaissance de Nadège Rossi, il n'y a pas eu d'investigation sur les causes de la mort et les populations ne signalent pas nécessairement ces cas.

Perspectives pour la gestion future

Des travaux sont en cours pour identifier par satellite les algues au large, et les intercepter avant qu'elles ne s'échouent. Les modèles utilisent des modèles de dérivation des nappes de pétrole. Si l'identification par satellite semble être sur la bonne voie, il reste à déterminer la distance des côtes à partir de laquelle un ramassage des algues au large doit être prévu, et surtout quel type de matériel utiliser.

Il y a eu des essais de barrages flottants, ce système ne fonctionne pas, car compte tenu des quantités d'algues, ces derniers ne résistent pas à la pression. Par ailleurs, ils empêchent le retour au large des algues.

Annexe 3 : Recherche bibliographique complémentaire sur la toxicité du H₂S

La revue la plus récente des données toxicologiques relatives à l'H₂S a été réalisée par l'ATSDR en 2014. La recherche bibliographique réalisée par l'ATSDR dans ce cadre couvre la période allant jusqu'à l'année 2013 incluse. Afin d'identifier les nouvelles données pertinentes publiées depuis la finalisation des travaux de l'ATSDR, deux recherches bibliographiques complémentaires ont été réalisées, une première en août 2015, puis une seconde en août 2016.

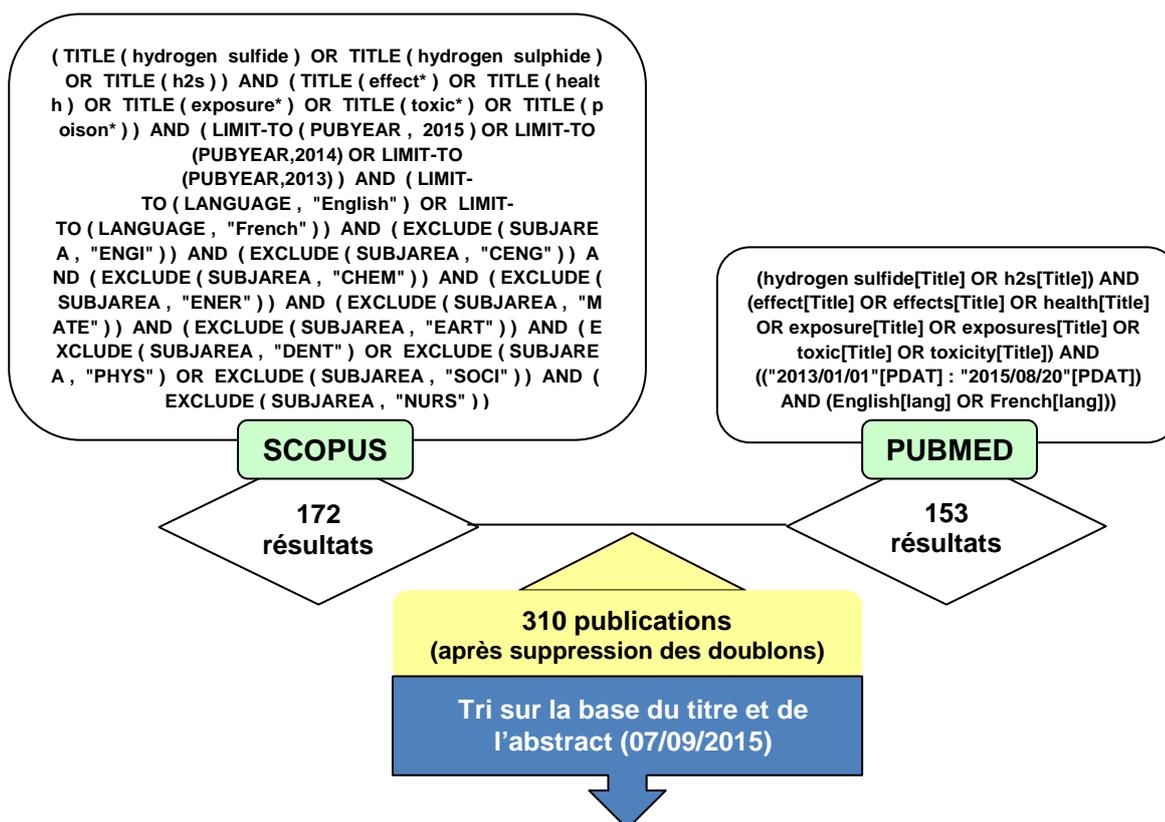
1) Définition des mots clés :

Substance : hydrogen sulfide / hydrogen sulphide / H₂S

Santé : effect* / health / exposure* / toxic* / poison*

2) Lancement des requêtes sur les moteurs de recherche SCOPUS et PUBMED

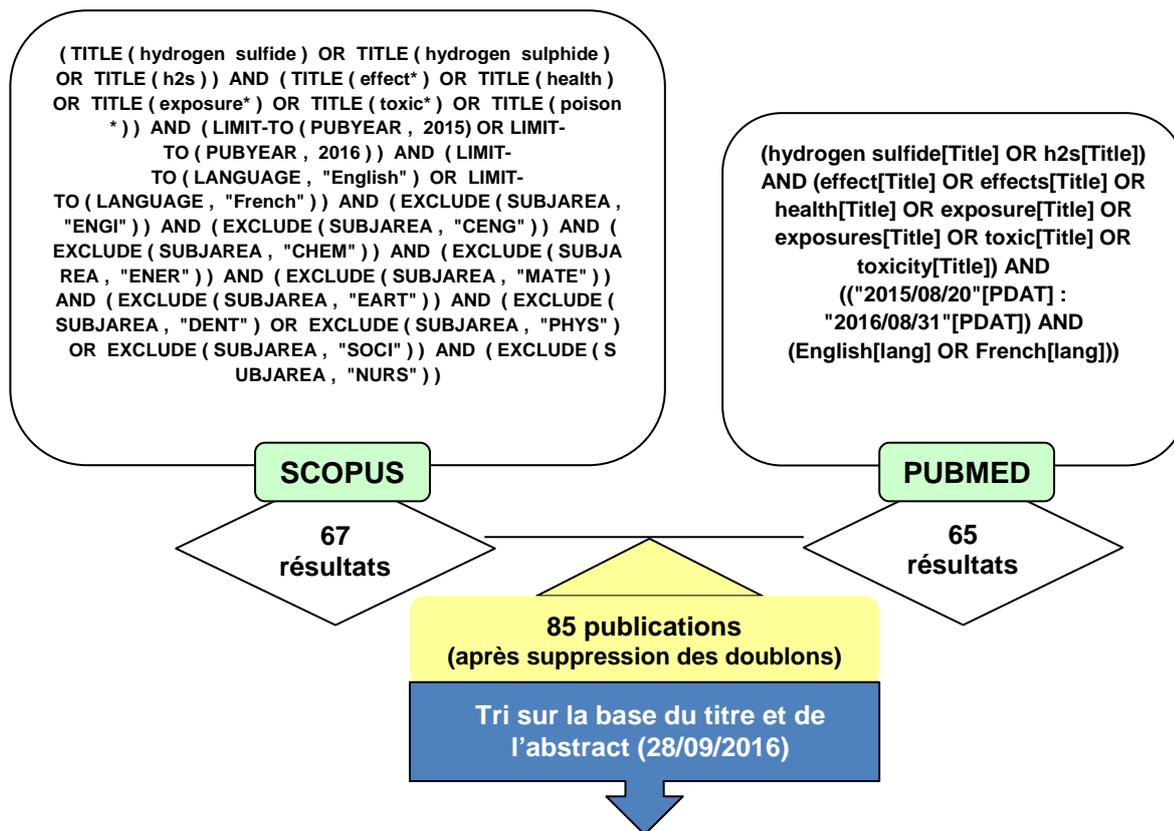
20/08/2015 : 1^{ère} Recherche bibliographique complémentaire → couverture de la période allant du 1^{er} janvier 2013 au 20 août 2015



A l'issue de ce tri, 14 publications se rapportant à la toxicité de l'H₂S ont été identifiées (la liste des publications est disponible dans le tableau ci-après). Ces publications ont fait l'objet d'une analyse et ont été utilisées, le cas échéant pour compléter les données toxicologiques présentées dans ce profil.

Auteur(s)	Date	Titre	Revue/ journal/ acte de congrès
Almuhammad, W. E.	2014	"Studying the relationship between the hydrogen sulfide gas impact and some health effects in workers of oil and gas facilities in Syria and the people residing in their neighborhood."	International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research 28(2): 48-51.
Bates, M. N., <i>et al.</i> ,	2015	"Investigation of hydrogen sulfide exposure and lung function, asthma and chronic obstructive pulmonary disease in a geothermal area of New Zealand."	PLoS ONE 10(3).
Bates, M. N., <i>et al.</i> ,	2013	"Associations of ambient hydrogen sulfide exposure with self-reported asthma and asthma symptoms."	Environmental Research 122: 81-87.
di Masi, A. and P. Ascenzi	2013	"H ₂ S : a "double face" molecule in health and disease."	BioFactors 39(2): 186-196.
Lancia, M., <i>et al.</i> ,	2013	"A fatal work-related poisoning by hydrogen sulfide: Report on a case."	American Journal of Forensic Medicine and Pathology 34(4): 315-317.
Lewis, R. J. and G. B. Copley	2015	"Chronic low-level hydrogen sulfide exposure and potential effects on human health: A review of the epidemiological evidence."	Critical Reviews in Toxicology 45(2): 93-123.
Miyazato, T., <i>et al.</i> ,	2013	"Pathological and toxicological findings in four cases of fatal hydrogen sulfide inhalation."	Forensic Toxicology 31(1): 172-179.
Mousa, H. A.	2015	"Short-term effects of subchronic low-level hydrogen sulfide exposure on oil field workers."	Environ Health Prev Med 20(1): 12-17.
Reed, B. R., <i>et al.</i> ,	2014	"Chronic ambient hydrogen sulfide exposure and cognitive function."	Neurotoxicology and Teratology 42: 68-76.
Saeedi, A., <i>et al.</i> ,	2015	"Effects of long-term exposure to hydrogen sulfide on human red blood cells."	International Journal of Occupational and Environmental Medicine 6(1): 20-25.
Sastre, C., <i>et al.</i> ,	2013	"Fatal Accidental Hydrogen Sulfide Poisoning: A Domestic Case."	Journal of Forensic Sciences 58(SUPPL. 1): S280-S284.
Sikora, M., <i>et al.</i> ,	2014	"Exogenous hydrogen sulfide causes different hemodynamic effects in normotensive and hypertensive rats via neurogenic mechanisms."	Pharmacological Reports 66(5): 751-758.
Silva, M.	2013	"A Review of Developmental and Reproductive Toxicity of CS ₂ and H ₂ S Generated by the Pesticide Sodium Tetrathiocarbonate."	Birth Defects Research Part B - Developmental and Reproductive Toxicology 98(2): 119-138.
Simonton, D. S.	2014	Hydrogen Sulfide Exposure and Human-Health Risk in Mining-Impacted Regions.	World Environmental and Water Resources Congress 2014: Water Without Borders - Proceedings of the 2014 World Environmental and Water Resources Congress.

31/08/2016 : 2nde Recherche bibliographique complémentaire → couverture de la période allant du 20 août 2015 au 31 août 2016.



A l'issue de ce tri, 4 publications concernant les effets sanitaires suivant une exposition à l'H₂S par voie respiratoire ont été identifiées.

Deux publications concernent les effets aigus de l'H₂S suivant une intoxication massive :

- **Barbera, N., et al. (2016).** "Domino effect: An unusual case of six fatal hydrogen sulfide poisonings in quick succession." *Forensic Science International* 260: e7-e10 → Il s'agit de la description d'un cas clinique groupé : intoxication professionnelle accidentelle à l'H₂S d'un groupe de 6 travailleurs dans une STEP
- **Chen, J., et al. (2016).** "A case of survival: Myocardial infarction and ventricular arrhythmia induced by severe hydrogen sulfide poisoning." *Cardiology (Switzerland)* 135(1): 43-47 → Il s'agit également de la description d'un cas clinique de survie avec récupération totale après intoxication professionnelle accidentelle massive et effets cardiorespiratoires sévères.

Les deux autres publications se rapportent aux effets de l'H₂S pour des expositions à de faibles doses :

- **Finnbjornsdottir, R. G., et al. (2016).** "Association between daily hydrogen sulfide exposure and incidence of emergency hospital visits: A population-based study." *PLoS ONE* 11(5) → Etude des associations à court terme entre des faibles concentrations ambiantes d'H₂S (concentrations modélisées) et les visites d'urgence à l'hôpital avec des maladies cardiaques, des maladies respiratoires, ou l'AVC comme diagnostic primaire.

- **Lim, E., et al. (2016). "Effect of environmental exposure to hydrogen sulfide on central nervous system and respiratory function: a systematic review of human studies." *International Journal of Occupational and Environmental Health* 22(1): 80-90** → *Analyse critique des études disponibles relatives aux effets d'une exposition à des niveaux faibles de concentrations d'H₂S sur le système nerveux central (SNC) et sur la fonction respiratoire.*

Les 2 publications décrivant des cas cliniques d'intoxication à l'H₂S n'ont pas fait l'objet d'une analyse. Les effets chez l'Homme suivant une intoxication massive à l'H₂S sont déjà bien documentés et l'analyse de ces 2 cas cliniques ne constitue pas une valeur ajoutée dans le cadre de ce rapport.

Les 2 publications se rapportant aux effets de l'H₂S pour des expositions à de faibles doses ont fait l'objet d'une analyse et ont été utilisées, le cas échéant, pour compléter les données toxicologiques présentées dans ce profil.

Annexe 4 : Composition des sargasses pélagiques – données issues de la littérature

Espèce	Région	Minéraux	Soufre	Alginate ^s	Laminarane ^s	Fucoïdane ^s	Mannitol	Carbohydrates totaux	Fibres	Lipide ^s	Polyphéno ^l e	Protéine ^s	Référence
Sargassum fluitans	Cuba			25%									Davis 2004
Sargassum fluitans Sargassum natans	Porto Rico			18.8% 19.9%									Aponte de Otaola 1983
Sargassum spp (fluitans + natans + filipendula)	Porto Rico	27.5%						10% (solubles)		0.3%		11.3%	Diaz-Vazquez 2015
Sargassum natans/fluitans								76.4%		0.5%		6.6%	Kamel 1980
Sargassum natans								64.0%		1.4%		9.6%	Wang 2008
Sargassum natans/fluitans	Nigeria	8.7%						57.3%	7.1% (crude fibre)	2.5%	0.1%	15.4%	Oyesiku 2014
Sargassum spp (natans / fluitans probable)	Guadeloupe	34.7%	(3% sulfates)	13.4%	<0.5%	~3%	5.5%				0.3%	5.5%	client CEVA (non publié)
Sargassum fluitans	Floride	32.9% (flotteurs) 34.5% (lames) 36.8% (stipe) 39.6% (algue entière)		13.4% 22.7% 45.2% 28.3%			3.4% 3.7% 3.2% 4.5%	7.9% 7.0% 7.8% 8.3% (solubles)	34.6% 31.7% 32.4% 36.5%			8.9% 7.6% 6.4% 8.6%	Bird, 1990
Sargassum natans	Chine	29%	1.2%									22.2% (recalculé)	Wang 2013

Références : Amils and Ballester, 1999; Aponte de Otaola et al., 1983; Bird et al., 1990; Davis et al., 2004; Diaz-Vazquez et al., 2015; Oyesiku and Egunyomi, 2014; Wang et al., 2008; Wang et al., 2013 ; Kamel, 1980 dans Lenstra et al., 2011

Annexe 5 : Composition des sargasses fixées – données issues de la littérature

Espèce	Région	Minéraux	Soufre	Alginate ^s	Laminarane ^s	Fucoïdane ^s	Mannitol	Carbohydrates totaux	Fibres	Lipide ^s	Polypheno ^{le}	Protéine ^s	Référence
Sargassum vulgare	Brésil	13.0-30.3%						52.6-68.5%	4.8-10.5%	1.5-7.9%		9.2-19.9%	Marinho-Soriano 2006
Sargassum vulgare	Brésil			17.0%									Torres 2007
Sargassum spp	Mexique	33.3%							6.4% (crude fibre) 47.1% (NDF)	0.5%		6.3%	Marin 2009
Sargassum filipendula	Mexique	44.3%							6.6% (crude)			8.7%	Robledo 1997
Sargassum spp	Mexique	38.4%							6.5% (crude)	1.9%		6.6%	Carillo 2012
Sargassum pteropleuron (automne – morphologie)	Floride	25-30%			3-5% (perennial) 3-4% (stem) 2-3% (leaves) 1-2% (bladders)		7% (perennial) 9% (stem) 15% (leaves) 26% (bladders)					11-12%	Daly, 1981
Sargassum pteropleuron (algue entière - variation saisonnière)	Floride	28-33%			1-5%		6-9%	55-65%				10-12%	Daly, 1981
Sargassum pteropleudon	Floride	27% (flotteurs) 28.9% (lames) 21.8% (stipe) 23.5% (algue entière)		27.4% 32.8% 21.0% 24.5%			3.7% 3.4% 3.1% 3.5%	8.6% 6.5% 8.3% 9.2% (solubles)	18.7% 33.0% 34.7% 40.6%			6% 6.2% 8.1% 5.1%	Bird, 1990
Sargassum mangarevense	Tahiti			7.7-11.3%			13-14%				2.1-4.5%		Zubia 2008
Hizikia fusiforme	Japon								49-70% (33-44% sol. 16-26% insol.)				Lahaye 1991 Lahaye 1997
Sargassum siliquosum	Australie			20%									Davis 2004
Hizikia fusiforme	Japon								62.3%	1.4%		10.9%	Dawczynski 2007
Sargassum spp	Europe			17-35%									Chapman 1980
Sargassum muticum	Europe									3.9%			Herbreteau 1997
Sargassum muticum	Europe	36.6%	1.3% (2.8% sulfates)	13.6%	<0.5%	~5%	4.9%	16.6%	51.2%	1.9%		8.4%	Jard 2013 + données CEVA non publiées

Références : Bird et al., 1990; Carillo, 2012; Chapman and Chapman, 1980; Daly and Prince, 1981; Davis et al., 2004; Dawczynski et al., 2007a; Herbreteau et al., 1997; Jard et al., 2013; Lahaye, 1991; Lahaye and Kaeffer, 1997; Marin et al., 2009; Marinho-Soriano et al., 2006; Robledo and Freile Pelegrín, 1997; Torres et al., 2007; Zubia et al., 2008

Annexe 6 : Composition des sargasses fixées – données issues de la littérature

Espèce	Région	Minéraux	Soufre	Alginates	Laminaranes	Fucoïdanes	Mannitol	Carbohydates totaux	Fibres	Lipides	Polyphénols	Protéines	Référence
<i>Sargassum vulgare</i>	Brésil	13.0-30.3%						52.6-68.5%	4.8-10.5%	1.5-7.9%		9.2-19.9%	Marinho-Soriano 2006
<i>Sargassum wightii</i> (variation saisonnière)	Inde			12-26%				6-16% (hors alginates)		0.2-1.6%		3.1-7.2%	Jayasankar 1993
<i>Sargassum wightii</i> (variation saisonnière)	Inde	15-22%					1-2%	49-57%		2-3%	4.5-5.7%	8.0-12.2%	Kumar 2015
<i>Sargassum hemiphyllum</i> <i>Sargassum henslowianum</i> <i>Sargassum patens</i>	Hong-Kong	21.3% 20.7% 26.3%						17.9% 2.3% 4.3% (hors fibres)	49.5% 60.7% 55.5%	4.7% 4.3% 5.7%		5% 11.9% 8.2%	Wong 2001
<i>Sargassum kushimonte</i> <i>Sargassum cristaeifolium</i>	Philippines	26.7% 24.9%						42.9% 46.8% (hors fibres)	11.5% 16.1% (crude fiber)	0.1% 0.2%		6.4% 5.1%	Borines 2011
<i>Sargassum</i> spp	Philippines	26.2%						41.8% (hors fibres)	9.8% (crude fiber)	0.8%		10.3%	Borines 2013
<i>Sargassum patens</i>	Chine	17.8%	1.0%									12.5% (recalculé)	Li 2012

Références : Borines et al., 2011; Borines et al., 2013; Jayasankar, 1993; Kumar et al., 2015; Li et al., 2012b; Marinho-Soriano et al., 2006; Wong and Cheung, 2001

Annexe 7 : Procédés de traitement des algues et impact potentiel des substances émises

Il est important de rappeler avant tout traitement de stabilisation que les sargasses sont des matières végétales brutes, qui peuvent être considérées comme des déchets dès lors que leur ramassage, dans le cadre de la salubrité publique, est rendu obligatoire. Comme ce qui est fait pour les algues vertes, le ramassage des algues doit être organisé en concertation avec les sites de stabilisation (épandage, séchage, méthanisation, compostage) afin de limiter le temps entre échouage, ramassage et stabilisation. Par ailleurs, sous l'égide de la DIRECCTE en Bretagne, un guide exhaustif et des fiches pour la protection des travailleurs exposés aux risques de dégradation des algues vertes ont été publiés en 2012 et réactualisés en 2016 (DIRECCTE 2016). Ceci pourrait sans doute être un modèle pour la gestion des sargasses et sensibiliser les travailleurs exposés.

Différents modes de traitements visant à produire des matières stabilisées, réduites en volume, ne produisant plus d'H₂S, ou présentant un intérêt économique sont possibles. Nous nous concentrons ici tout particulièrement sur ces voies de traitement ou de valorisation au cours desquelles un risque direct de dégradation et/ou de production de H₂S est identifié : l'épandage, le séchage, la stabilisation, le compostage ou les valorisations énergétiques.

En ce qui concerne les autres procédés de valorisation (extraction de composés d'intérêt, agromatériaux, etc...), ceux-ci devraient être réalisés à partir d'algues fraîches, ou d'algues séchées/stabilisées et ne doivent pas présenter de problèmes d'émissions, même si des risques liés à la gestion des déchets et effluents devront être considérés.

1. Epandage

Historiquement, l'épandage de goémon d'épave (algues de toutes natures ramassées sur les plages, notamment après les premières grandes marées d'automne) servait à amender les champs proches des rivages. Ce mode de gestion est le plus direct et le moins coûteux. Il est encore utilisé, par exemple dans la région de Lannion (Côtes d'Armor).

Cette procédure nécessite la mise en place d'un plan d'épandage (document règlementaire qui décrit l'exploitation, les parcelles destinées à l'épandage ainsi que les modalités d'épandage). Les plans sont généralement assortis d'un suivi agronomique. Dans le plan d'épandage, il convient de tenir compte de l'apport des matières azotées présentes dans les algues fraîches. Il faudrait évaluer l'intérêt agronomique des sargasses dans ce sens.

Pour les algues vertes cet intérêt a été étudié et un rapport du CEVA précisait, en 2000, que pour l'épandage d'algues vertes fraîches il faut respecter une proportion de 30 tonnes (en matières brutes) à l'hectare pour les cultures, renouvelable tous les 4 à 5 ans, et 15 t/ha pour les pâtures, renouvelable tous les 2 à 4 ans. L'apport azoté de 30 tonnes d'algues brutes correspond à celui de 15 tonnes de fumiers de bovins ou de 20 tonnes de lisier de porcs.

Sur les cultures, les algues fraîches doivent être épandues sur le sol dans les 24 heures suivant leur ramassage, et enfouies dans les 24 heures suivantes (en pratique elles sont enfouies immédiatement après l'épandage).

En ce qui concerne les sargasses, les données relatives à l'épandage sont très parcellaires, même si des études sont actuellement en cours, notamment dans le cadre de l'Appel à Projets ADEME « Algues sargasses : collecte innovante et valorisation ».

Sur le plan des émissions de substances gazeuses toxiques, les bonnes pratiques mises en place pour l'épandage des ulves doivent pouvoir s'appliquer. Un épandage et un enfouissement rapides après la collecte, ou l'épandage d'algues pré-séchées, devraient permettre d'éviter des problèmes de dégagement gazeux. Et comme pour les ulves, il semble impératif d'éviter un stockage prolongé des sargasses en bout de champ.

Des questions peuvent aussi se poser en ce qui concerne les apports minéraux et organiques. Une étude réalisée en 2011 par Carib'Agro pour la DAAF Guadeloupe (communications personnelles) montrait que les apports en azote et phosphore n'étaient pas un problème, et que le principal facteur limitant serait le sodium, et le risque de salinisation des sols. Sur la base des différents éléments, le rapport recommandait un apport de 20T/ha (en culture de canne), avec épandage lors de la saison des pluies et 2 mois avant la culture, afin de lessiver le sodium, ainsi qu'un enfouissement partiel.

Cette même étude montrait que les teneurs en métaux lourds (plomb, cadmium, mercure) mesurées sur les échantillons d'algues échouées restaient largement inférieures aux valeurs limites fixées pour les épandages de boues et d'effluents en agriculture (JORF 1998).

Nous soulignons néanmoins que l'arsenic n'est pas couvert par cette réglementation, mais que la question des apports en arsenic peut se poser. Par exemple, le Guide pour la constitution des dossiers de demande d'homologation matières fertilisantes - supports de culture (Commission des Matières Fertilisantes et des Supports de Culture) fixe comme seuil d'innocuité un flux annuel moyen sur 10 ans de 90g/ha, avec une limite annuelle à 3 fois cette valeur. Pour une sargasse présentant 135 mg/kg d'arsenic comme celles analysées dans le cadre de l'étude de la DAAF Guadeloupe, cela représente un épandage limité à 666 kg/ha/an en moyenne, et 2 tonnes/ha en maximum annuel.

2. Séchage

Le séchage constitue la voie de stabilisation la plus simple à mettre en œuvre mais c'est un procédé très énergivore, du fait de la proportion de 90% d'eau environ dans les algues. Le séchage est généralement l'étape préalable à toute autre valorisation : alimentation animale, cosmétique, biomatériaux, etc. Le séchage peut également constituer une étape de préparation des algues en vue du co-compostage avec des déchets verts.

Séchage naturel

Le séchage à l'air au soleil ou sous abri est très courant dans les pays chauds car il ne nécessite pas d'investissement matériel très coûteux. Il était pratiqué traditionnellement en France par le préfanage des algues avant utilisation (brûlage ou extraction). Le problème majeur de cette approche est la grande variabilité dans la qualité des algues, liée aux conditions non contrôlées de séchage.

Par ailleurs, il faut tenir compte du stockage potentiellement dangereux d'algues pouvant se dégrader rapidement dans le cas des algues vertes et sargasses.

Néanmoins, si les algues sont rapidement dispersées en couche mince après leur collecte, cette technique peut permettre de les stabiliser à moindre coût.

Un système de plateforme de séchage avec collecte et traitement des eaux (eau de mer résiduelle, libération de « jus » des algues si le séchage est trop lent, lessivage par les eaux de pluie en cas de site non couvert) sera toutefois à privilégier pour éviter une salinisation des eaux de surface et des sols, ainsi qu'un enrichissement en éléments indésirables (métaux lourds, arsenic).

Par ailleurs, ces jus sont eux-mêmes susceptibles de fermenter. Il faudra donc veiller à éviter les zones de stagnation, et éventuellement prévoir des lagunes couvertes pour la collecte de ces effluents.

Séchoir à tabac

C'est la technique la plus simple employée pour sécher artificiellement des algues. Le séchoir à tabac est une simple caisse de 30 à 100 m³ en matériau isolant, munie d'une ventilation et d'un générateur d'air chaud. Après lavage et essorage, les algues sont séchées verticalement (pour les algues brunes) et sur claies pour les algues rouges et vertes.

Le lavage a pour objectif d'éliminer le sable et les invertébrés ainsi que les bigorneaux. La capacité de chargement d'un séchoir varie selon l'espèce : un séchoir de 100 m³ peut recevoir 1 tonne d'Ulves et jusqu'à 5 tonnes de Laminaires. Les températures de séchage sont fixées entre 40 et 80°C et la durée d'un cycle varie de 12 heures pour les algues vertes jusqu'à 36-48 heures pour des laminaires.

Les principaux avantages du séchoir à tabac sont un faible coût d'investissement et sa simplicité de fonctionnement. En contrepartie les opérations de chargement et déchargement sont coûteuses en main d'œuvre.

Séchoir à tambour

Ce séchoir traite essentiellement des algues brunes (*Ascophyllum*, *Fucus*, Laminaires). L'algue peut être préfanée jusqu'à 65-70 % de matière sèche avant d'entrer dans le séchoir. La température d'air est de 200 à 300°C en entrée de séchoir et de 80°C en sortie : le séchage s'effectue en quelques minutes.

Remarque

En Bretagne les algues vertes d'échouage sont séchées sur une seule plate-forme en conditions confinées (à Launay-Lantic, 22). Le confinement des installations avec traitement de l'air par biofiltre permet d'éviter les émissions d'H₂S à l'atmosphère (et donc de contrôler les risques et les nuisances pour les riverains).

Les algues sont mélangées dès leur arrivée sur la plateforme avec des déchets verts (granulométrie assez grosse permettant le passage de l'air chaud). L'aération des boxes recevant le mélange algues/déchets verts et le séchage sont réalisés par soufflage d'air extérieur chauffé à 60°C par une chaudière à biomasse. L'air humide est aspiré en partie haute des boxes et envoyé sur un biofiltre dédié. Enfin, les jus issus des algues (d'un volume peu important puisque l'humidité est principalement évacuée avec l'air chaud) sont envoyés vers une lagune couverte.

3. Stabilisation

La stabilisation vise, soit à conserver les algues, en vue du traitement ultérieur ou dans l'attente de l'épandage en substitution à un épandage direct, soit à traiter des algues ayant plus de 48 heures et partiellement décomposées.

La mise en œuvre de ce procédé est la suivante :

- mélange avec du structurant dans un ratio volumique de 1:1,
- disposition en andains de hauteur maximum 3 mètres, retournement 1 à 2 fois par semaine pendant un mois.
- après un mois le mélange est stabilisé, le risque de fermentation et de production massive d'H₂S est écarté.

Attention ce procédé sur des algues vertes d'échouage génère des jus (et source éventuelle d'émission d'H₂S). Il convient de les gérer comme sur une plate-forme de compostage.

Pour contrebalancer ces inconvénients, le site de Launay-Lantic (Côtes d'Armor, 22) a expérimenté en 2013 l'utilisation d'un adjuvant (sulfate de fer) qui permet d'éviter l'émission d'hydrogène sulfuré (Tanguy 2010). L'essai a consisté à mélanger 30 tonnes d'algues vertes, avec 100 m³ de déchets verts et 1 tonne de ferroganules (sulfate de fer). Le mélange a été effectué au retourneur automatique puis les algues vertes ont ensuite été laissées se stabiliser pendant 5 mois sans les toucher. Malgré un coût supplémentaire par rapport au procédé d'épandage (notamment coût du sulfate de fer), cette procédure a permis d'éviter les émissions d'H₂S tout au long des 5 mois de stabilisation.

4. Compostage

Le compostage dégrade en présence d'air, les matières organiques de déchets fermentescibles, éliminant les agents pathogènes, diminuant la masse par évaporation et émission de CO₂, et transformant les matières organiques en humus. Le compost ainsi obtenu peut alors être utilisé en amendement organique des sols. Le compostage est réalisé sur des sites dédiés (installations classées) avec une gestion des jus de compostage

Le compostage est généralement réalisé en deux phases :

- la phase active, dite de « fermentation aérobie », où les processus de biodégradation sont les plus importants, conduisant à une élévation importante de la température (jusqu'à plus de 60°C), un écoulement de jus chargés (à récupérer et à traiter, par exemple en lagune aérée), des émissions atmosphériques importantes (vapeur d'eau, CO₂, ammoniac, bioaérosols...) ; lors de cette phase, l'aération est importante pour maintenir l'activité biologique. Cette phase dure de 4 à 6 semaines, avec un à deux retournements d'andains par semaine en aération passive. Cette phase conduit à une perte de l'ordre de 50 % en masse et 40 % en volume.
- la phase de maturation, où les phénomènes de dégradation sont très ralentis et qui peut durer plusieurs mois (4 à 6 en moyenne). C'est à l'issue de cette phase que les matières organiques atteignent le stade d'humification et que le compost est stabilisé. Lors de cette phase, en aération passive, les andains ne sont plus retournés qu'une fois par mois.

A la fin de ces processus, le compost peut être stocké sans précautions particulières en attendant sa valorisation agronomique.

Le compostage seul des algues n'est pas possible et nécessite le mélange d'autres déchets (structurants et apporteurs de matières organiques). Ainsi en fonction des algues, la proportion et la granulométrie des déchets verts doit être adaptées :

- structurant assez poreux pour une aération efficace
- taux de matière organique suffisant pour avoir un compost final contenant au moins 20% de matière organique/matière sèche d'après la norme compost NF-U-44 051 « Amendements organiques - Dénominations, spécifications et marquage » (AFNOR 2006). Ainsi l'utilisation de la paille comme déchet vert n'apporte pas assez de matière organique et conduit à un compost ne répondant pas à la norme.

Une étude menée par le CEVA en 1984 (Brault, Briand, et Golven 1984), conclut à la faisabilité technique de l'utilisation de *Sargassum muticum* en tant qu'agent de co-compostage. Les auteurs soulignent les frais élevés à l'époque de ramassage de cette algue brune (une espèce fixée et toujours immergée contrairement aux sargasses dérivantes de la Caraïbe) en comparaison d'algues vertes.

Une fois l'algue broyée, lavée, puis pressée, les essais ont porté sur la réalisation d'un compost avec un mélange soit de compost urbain, soit de déchets de bois. Pour un compostage optimal, le rapport C/N entre le carbone et l'azote présents dans la matière à composter doit idéalement être compris entre 25 et 35. Une valeur trop élevée entraîne une biodégradation trop lente, alors qu'une valeur trop faible entraîne des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniaque. L'examen du tableau d'analyses des mélanges de sargasses et de substrat carboné fait apparaître un rapport C/N inférieur à 25 pour l'andain à base de compost urbain, alors que pour les autres déchets de bois (sciure de résineux et copeaux de feuillus), à la mise en andain, le rapport C/N est supérieur à 30, voire proche de 40. Cette différence reste vraie à 4 mois de maturation, puisque l'andain à base de compost urbain est mature avec un rapport C/N de 18, alors que pour les trois autres substrats, le rapport C/N est supérieur à 25. La richesse en matière organique est importante pour les andains élaborés à partir de déchets de bois (taux supérieur à 60 %) alors qu'elle représente 45 % pour ceux à base de compost urbain. Un compost «sargasse-compost urbain» semble donc être préférable à un compost «sargasse-déchets de bois». Les teneurs en azote et en potassium ne présentent pas de différences significatives entre les différents substrats. Les taux d'azote vont de 0,8 à 1,2 % ; ceux de potassium de 4,5 à 5 %. Ces valeurs dépendent de la richesse de la sargasse.

Quelques points clés sont soulignés à travers cette étude :

- le pressage augmente la matière sèche des algues brutes de 7 à 10 points, permettant d'obtenir un produit de 20-25 % de matière sèche. Le taux de matière sèche du mélange est déterminant pour obtenir un échauffement suffisant.
- Le moyen d'aération le plus efficace, au cours de la phase de fermentation, est le retournement
- La valeur de 30-35 % en matière sèche des déchets de bois est le maximum à ne pas dépasser pour obtenir un produit à C/N correct en fin de fermentation. Le C/N du compost urbain étant plus faible que les autres substrats, des mélanges à 50-60 % peuvent être effectués.
- La nature du substrat carboné influe sur le déroulement du compostage, mais aussi sur la qualité du produit obtenu. Le compost sargasse-compost urbain nécessite un mois de fermentation et 14 mois de maturation. Pour les autres substrats testés (sciure et copeaux de feuillus, sciure de résineux), la maturation doit être plus longue pour obtenir un C/N inférieur à 20. Si les teneurs en azote et potassium sont comparables pour les différents substrats testés (1 % et 5 %, respectivement), le taux de matière organique est plus fort dans le cas d'utilisation de déchets de bois (65 %), que dans le cas du compost urbain (45 %).

Le suivi de ces différents paramètres montre bien la faisabilité technique de l'utilisation de la sargasse en tant qu'agent principal lors de l'opération de compostage. Le compost obtenu répond à la norme NFU44-051 des amendements organiques.

Les données relatives au compostage des espèces caribéennes sont rares, même si des essais ont été réalisés au cours des dernières années, notamment au centre de valorisation organique du Robert en Martinique à partir de 2011. Les nombreux projets retenus dans le cadre de l'Appel à Projets ADEME « Algues sargasses : collecte innovante et valorisation » devraient permettre d'en apprendre beaucoup plus sur le compostage de ces algues en milieu ouvert et confiné.

5. Méthanisation

Le procédé de digestion anaérobie a l'avantage d'être capable de fermenter des molécules organiques complexes et peut être appliqué à une variété importante de végétaux et produits animaux. Il est considéré d'un point de vue environnemental comme un moyen bénéfique de fourniture d'énergie renouvelable. Ainsi le biogaz (méthane + CO₂) produit peut remplacer le gaz fossile et être utilisé pour la génération de chaleur et d'énergie ou comme du carburant pour le transport.

La digestion anaérobie pour la production du méthane est un procédé microbiologique où les molécules organiques complexes sont converties en sucres simples par hydrolyse qui sont ensuite dégradés par acidogénèse en acides gras volatiles (principalement acétate, propionate et butyrate) plus hydrogène et CO_2 . Les acides gras volatiles autres que l'acétate sont alors convertis en acétate, hydrogène et CO_2 par un procédé appelé acétogénèse avant d'être transformés en méthane et CO_2 lors d'un procédé nommé « méthanogénèse » (Figure 1).

Dans les algues brunes, ce sont principalement les polysaccharides tels que alginates, fucoïdanes, laminarine et mannitol qui vont servir de matières premières organiques pour ce procédé de fermentation. Cependant comme le procédé de digestion anaérobie est un procédé relativement rudimentaire et non sélectif, d'autres constituants des algues tels que les protéines et lipides peuvent être également dégradés.

La digestion anaérobie des algues conduira à la production de méthane, les boues contenant les bactéries méthanogènes plus l'ammoniaque et les autres produits de dégradation des protéines.

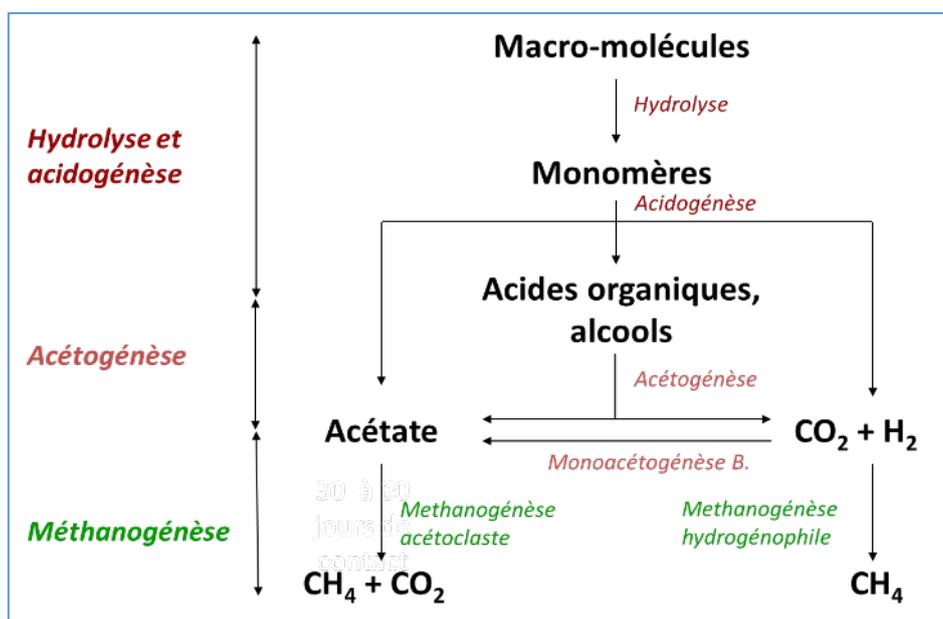


Figure 1 : Principe du procédé de fermentation anaérobie pour la production de méthane

Il a été montré que les algues peuvent être facilement méthanisées (Chynoweth 2002). Des résultats prometteurs ont été relatés pour différentes espèces et genres de macroalgues: *Sargassum muticum* (Gellenbeck et Chapman 1986), *Laminaria hyperborea* (Horn et Ostgaard 2001), *Ulva* sp. (Morand et Briand 1999, Morand, Briand, et Charlier 2006), *Macrocystis pyrifera* (Vergara Fernandez et al. 2008). Le rendement moyen de conversion relevé dans les différentes études fait état de 200 à 300 Nm^3 de biogaz par tonne de matière volatile (Briand et Morand 1997, Chynoweth 2002, Vergara Fernandez et al. 2008). En comparaison avec les biomasses classiquement méthanisées, cette valeur est proche de celle du fumier, lisier de porc et résidus lignocellulosiques. Parmi les algues étudiées, l'algue brune *Sargassum muticum* ne figure pas comme la meilleure candidate dans la production de méthane. Ainsi Jard et al. (2013) ont montré que son potentiel méthane était le plus bas observé parmi 10 algues récoltées sur les côtes bretonnes : 0.130 $\text{L CH}_4/\text{g}$ matière sèche organique. Ceci peut s'expliquer par une présence importante de fibres insolubles, de polyphénols et d'une très faible teneur en glucides digestibles.

Des études décrivent spécifiquement la méthanisation de sargasses, notamment *Sargassum muticum* en Europe (Jard et al. 2013, Oliveira, Alves, et Costa 2015, Soto et al. 2015), mais aussi *Sargassum fluitans* et *pteropleuron* en Floride (Bird, Chynoweth, et Jerger 1990, Habig et Ryther 1983). Néanmoins, au-delà d'un faible rendement lié à des difficultés techniques comme une forte teneur en minéraux, une faible teneur en polysaccharides fermentables et en mannitol (par rapport à certaines autres algues brunes) et en protéines ainsi qu'à la présence de composés fortement récalcitrants, ces études ne mentionnent pas de problèmes particuliers liés aux produits formés. Ces rendements limités représentent néanmoins un problème puisqu'ils conduisent à un remplissage progressif du digesteur (Jard et al. 2013, Soto et al. 2015).

Il est admis que la méthanisation de substrats solides est limitée par leur accessibilité (Pavlostathis et Giraldo-Gomez 1991). Divers prétraitements de la biomasse permettent d'augmenter la productivité en méthane tout comme l'introduction de co-substrats (glycérol, huiles de friture usagées) pour améliorer la conversion (Oliveira, Alves, et Costa 2015). Si leur efficacité a été largement démontrée sur les boues et sur des résidus agricoles (Carrère, 2008), il n'existe pas, à notre connaissance, d'applications sur la méthanisation de macroalgues.

La formation de H₂S lors de la méthanisation peut poser des problèmes (Montingelli, Tedesco, et Olabi 2015) tels que des phénomènes d'inhibition connus, même s'ils ne sont pas nécessairement observés avec les macroalgues et pertes de rendement par la compétition avec les bactéries sulfato-réductrices (Cecchi, Pavan, et Mata-Alvarez 1996). Des problèmes se posent aussi au niveau de la teneur maximale acceptable dans le gaz produit, un excès de H₂S étant susceptible d'entraîner des problèmes de corrosion dans les co-générateurs, les équipementiers recommandant une teneur inférieure à 150 mg/m³. Il s'avère alors nécessaire de prévoir la mise en œuvre de traitements à la fois sur le méthane produit et lors de la fermentation, par exemple par l'ajout de chlorure ferrique ou de molybdate de potassium (McKennedy et Sherlock 2015, Peu et al. 2011).

Par exemple, Fox (2008) cite des essais réalisés sur un prototype de méthaniseur du groupe Tokyo Gas, au Japon, avec un biogaz composé de 52% de CH₄, 43% de CO₂ et 0.6% H₂S, soit une teneur en H₂S de 6300 mg/m³ (plus de 40 fois le plafond recommandé).

Par ailleurs, plusieurs auteurs mentionnent aussi des phénomènes d'inhibition liés aux polyphénols lors de l'utilisation d'algues brunes (Jard et al. 2013, McKennedy et Sherlock 2015, Soto et al. 2015), y compris des sargasses, même si *S. fluitans* et *natans* pourraient être moins concernées, car moins riches en polyphénols.

Des inhibitions liées à la présence d'un excès de sodium sont aussi possibles mais n'interviennent qu'à des concentrations élevées selon Soto et al. (2015). Les inhibitions se manifestent pour des concentrations en sodium de 3 à 20 g.L⁻¹ et de 0.25 à 12 g.L⁻¹ pour le potassium (Chen, Cheng, et Creamer 2008, Feijoo et al. 1995, Lefebvre et al. 2007). Ces inhibitions pourraient s'expliquer par la déshydratation cellulaire des bactéries via la pression osmotique.

En conclusion la méthanisation des algues a été étudiée pour démontrer sa faisabilité mais à notre connaissance il n'existe pas de site industriel recevant actuellement des algues d'échouages.

Certains points restent bloquants pour envisager à ce jour une exploitation à grande échelle :

- Le flux d'algue est très variable et la méthanisation fonctionne sur des flux réguliers pour un régime de méthanisation stabilisé.
- La teneur en sables/galets et autres corps étrangers peut endommager les prébroyeurs et réacteurs.
- La proportion d'algues acceptable dans un méthaniseur est limitée par les teneurs en soufre, en chlorures et en cations (sodium et potassium), voire en certains autres composés comme les polyphénols.

Des résultats complémentaires sont toutefois attendus dans le cadre de l'Appel à Projets ADEME « Algues sargasses : collecte innovante et valorisation » avec des essais pilote réalisés sur des algues de Guadeloupe (projet porté par Innovation Développement).

6. Production d'hydrogène

La production d'hydrogène est aussi une voie de valorisation possible des biomasses végétales et notamment des algues. Les mécanismes de ce procédé sont bien décrits dans une revue récente de Xia et al. (2015), même si celle-ci cible plutôt les microalgues.

Dans le cadre de ce procédé, les principaux freins potentiels semblent être :

- Une inhibition par l'ammonium, liée à la présence de protéines dans la matrice algale, mais qui ne devrait pas être trop marquée avec les sargasses qui présentent une teneur protéique relativement faible.
- Des problèmes de pureté du gaz produit (notamment avec la présence de H₂S, de composés soufrés, d'ammoniac, ...) qui doivent être purifiés avant d'être exploités.

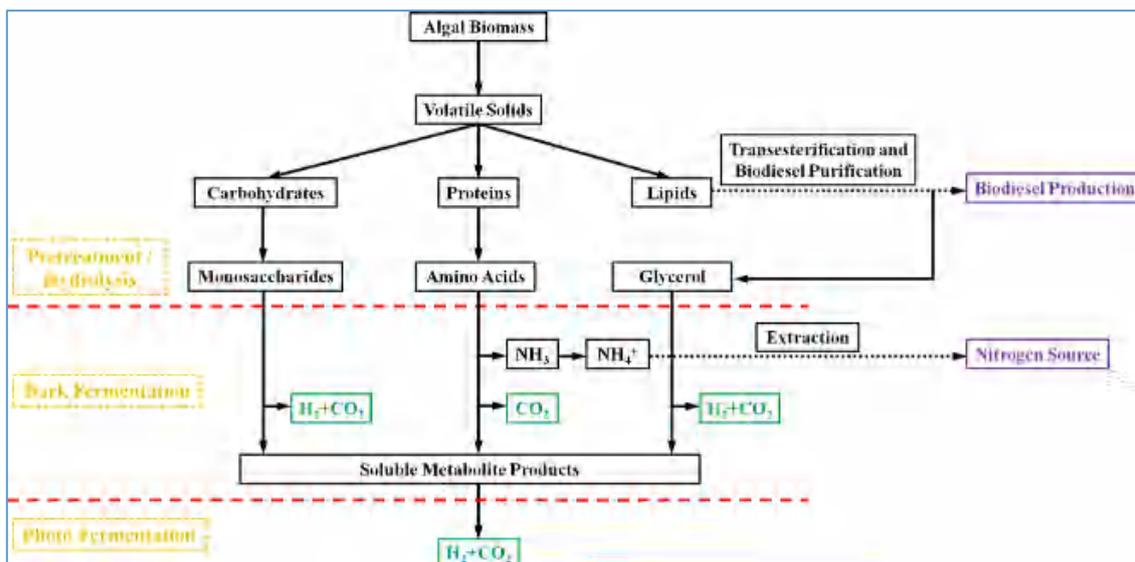


Figure 2 : diagramme de production d'hydrogène à partir de biomasse algale (Xia et al. 2015).

7. Production de bio-huiles (liquéfaction hydrothermale, pyrolyse)

La liquéfaction hydrothermale et la pyrolyse sont 2 voies d'accès à la production de « bio-huiles », des substrats énergétiques analogues à du pétrole non raffiné, à partir de biomasse végétale. Ces deux techniques sont explorées depuis quelques années sur des biomasses algales et notamment sur des sargasses (Diaz-Vazquez et al. 2015, Ghadiryfar et al. 2016, Kim et al. 2013, Li et al. 2012, Li et al. 2010).

Leurs principes sont différents, mais les 2 procédés conduisent à des bio-huiles de nature relativement analogue (Saber, Nakhshiniev, et Yoshikawa 2016). La pyrolyse consiste en un traitement thermique à haute température et pression atmosphérique, en absence d'oxygène. La liquéfaction hydrothermale quant à elle consiste en un traitement thermique en milieu aqueux et sous pression (qui présente l'avantage de ne pas nécessiter de séchage préalable des algues).

Nous ne discuterons pas ici les avantages et inconvénients des 2 techniques en termes de rendement et de qualité des bio-huiles. Néanmoins, dans les 2 cas, ces bio-huiles nécessitent ensuite un raffinage important, lié à la présence de composés oxygénés et azotés notamment (Saber, Nakhshiniev, et Yoshikawa 2016, Wang et al. 2013). Au cours de cette étape de raffinage, généralement par hydrotraitement catalytique, les dérivés soufrés présents sont convertis en H_2S (Bidy, Davis, et Jones 2013).

Néanmoins, puisqu'il s'agit de procédés purement thermo-chimiques, et non biologiques (contrairement au compostage ou à la méthanisation), les phénomènes d'inhibition par l'ammoniac ou la toxicité de certains dérivés soufrés comme H_2S ne se posent plus. Et le travail dans des systèmes clos limite les risques d'exposition à H_2S .

Il n'en reste pas moins que celui-ci doit être éliminé du produit fini, et peut poser le même type de problèmes techniques (corrosion, etc...) que dans le cadre de la production de biogaz.

Bibliographie

- AFNOR. 2006. NF-U-44 051 - Amendements organiques - Dénominations, spécifications et marquage.
- Biddy, M., R. Davis, et S. Jones. 2013.
- Bird, K. T., D. P. Chynoweth, et D. E. Jerger. 1990. "Effects of marine algal proximate composition on methane yields." *Journal of Applied Phycology* 2 (3):207–213. doi: 10.1007/bf02179777.
- Brault, D., X. Briand, et P. Golven. 1984.
- Briand, X., et P. Morand. 1997. "Anaerobic digestion of *Ulva* sp. 1. Relationship between *Ulva* composition and methanisation." *Journal of Applied Phycology* 9 (6):511–524. doi: 10.1023/a:1007972026328.
- Carrère, H. 2008. "Co-traitements physico-chimiques." In *La méthanisation*, édité par R. Moletta, 251–300. Paris, France: Lavoisier Editions.

- Cecchi, F., P. Pavan, et J. Mata-Alvarez. 1996. "Anaerobic co-digestion of sewage sludge: Application to the macroalgae from the Venice lagoon." *Resources, Conservation and Recycling* 17 (1):57–66. doi: 10.1016/0921-3449(96)88182-1.
- Chen, Y., J. J. Cheng, et K. S. Creamer. 2008. "Inhibition of anaerobic digestion process: a review." *Bioresource Technology* 99 (10):4044–4064. doi: 10.1016/j.biortech.2007.01.057.
- Chynoweth, D. P. 2002.
- Diaz-Vazquez, L. M., A. Rojas-Perez, M. Fuentes-Caraballo, I. V. Robles, U. Jena, et K. C. Das. 2015. "Demineralization of *Sargassum* spp. Macroalgae Biomass: Selective Hydrothermal Liquefaction Process for Bio-Oil Production." *Frontiers in Energy Research* 3 (Pt B):2007. doi: 10.3389/fenrg.2015.00006.
- DIRECCTE. 2016. "Guide pour la protection des travailleurs exposés - Algues vertes." <http://bretagne.direccte.gouv.fr/Guide-pour-la-protection-des-travailleurs-exposes-edition-2016>.
- Feijoo, G., M. Soto, R. Méndez, et J. M. Lema. 1995. "Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: Antagonism and adaptation phenomena." *Enzyme and Microbial Technology* 17 (2):180–188. doi: 10.1016/0141-0229(94)00011-f.
- Fox, J. 2008. Alternative uses of *Sargassum*: *Sargassum Symposium 2008*, Corpus Christi, Texas.
- Gellenbeck, K. W., et D. J. Chapman. 1986. "Feasibility of mariculture of the brown seaweed, *Sargassum muticum* (Phaeophyta): Growth and culture conditions, alginic acid content and conversion to methane." in : *Algal Biomasse Technologies - an interdisciplinary perspective*:107–115.
- Ghadiryfar, M., K. A. Rosentrater, A. Keyhani, et M. Omid. 2016. "A review of macroalgae production, with potential applications in biofuels and bioenergy." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54:473–481. doi: 10.1016/j.rser.2015.10.022.
- Habig, C., et J. H. Ryther. 1983. "Methane production from the anaerobic digestion of some marine macrophytes." *Resources and Conservation* 8 (3):271–279. doi: 10.1016/0166-3097(83)90029-9.
- Horn, S. J., et K. Ostgaard. 2001. "Alginate lyase activity and acidogenesis during fermentation of *Laminaria hyperborea*." *Journal of Applied Phycology* 13 (3.43.6/3.42.34/0.2laminaria hyperborea):10 p. 143–152-152.
- Jard, G., H. Marfaing, H. Carrère, J. P. Delgenes, J. P. Steyer, et C. Dumas. 2013. "French Brittany macroalgae screening: Composition and methane potential for potential alternative sources of energy and products." *Bioresource Technology* 144:492–498. doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.114.
- JORF. 1998. Arrêté du 17 août 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.
- Kim, Seung-Soo, Hoang Vu Ly, Jinsoo Kim, Jae Hyung Choi, et Hee Chul Woo. 2013. "Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of *Alga Sagarssum* sp. biomass." *Bioresource Technology* 139:242–248. doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.192.
- Lefebvre, O., S. Quentin, M. Torrijos, J. J. Godon, J. P. Delgenes, et R. Moletta. 2007. "Impact of increasing NaCl concentrations on the performance and community composition of two anaerobic reactors." *Applied microbiology and biotechnology* 75 (1):61–69. doi: 10.1007/s00253-006-0799-2.
- Li, Demao, Limei Chen, Shulin Chen, Xiaowen Zhang, Fangjian Chen, et Naihao Ye. 2012. "Comparative evaluation of the pyrolytic and kinetic characteristics of a macroalga (*Sargassum thunbergii*) and a freshwater plant (*Potamogeton crispus*)." *Fuel* 96:185–191. doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.005.
- Li, Demao, Limei Chen, Xiujie Yi, Xiaowen Zhang, et Naihao Ye. 2010. "Pyrolytic characteristics and kinetics of two brown algae and sodium alginate." *Bioresource Technology* 101 (18):7131–7136. doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.145.
- McKennedy, J., et O. Sherlock. 2015. "Anaerobic digestion of marine macroalgae: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52:1781–1790. doi: 10.1016/j.rser.2015.07.101.
- Montingelli, M. E., S. Tedesco, et A. G. Olabi. 2015. "Biogas production from algal biomass: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43:961–972. doi: 10.1016/j.rser.2014.11.052.
- Morand, P., et X. Briand. 1999. "Anaerobic digestion of *Ulva* sp. 2. Study of *Ulva* degradation and methanisation of liquefaction juices." *Journal of Applied Phycology* 11 (6.34.3):165–177.
- Morand, P., X. Briand, et R. H. Charlier. 2006. "Anaerobic digestion of *Ulva* sp. 3. Liquefaction juices extraction by pressing and a technico-economic budget." *Journal of Applied Phycology* 18 (6.34.3):741–755.

- Oliveira, J. V., M. M. Alves, et J. C. Costa. 2015. "Optimization of biogas production from *Sargassum* sp. using a design of experiments to assess the co-digestion with glycerol and waste frying oil." *Bioresource Technology* 175:480–485. doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.121.
- Pavlostathis, S. G., et E. Giraldo-Gomez. 1991. "Kinetics of anaerobic treatment." *Proceedings of the IAWPRC International Specialised Workshop* 24 (8):35-59.
- Peu, P., Sassi JF, Girault R, Picard S, Saint-Cast P, Béline F, et Dabert P. 2011. "Sulphur fate and anaerobic biodegradation potential during co-digestion of seaweed biomass (*Ulva* sp.) with pig slurry." *Bioresour Technol* 102 (23):10794–10802.
- Saber, M., B. Nakhshiniev, et K. Yoshikawa. 2016. "A review of production and upgrading of algal bio-oil." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58:918–930. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.342.
- Soto, M., M. A. Vázquez, A. de Vega, J. M. Vilariño, G. Fernández, et M.E.S. de Vicente. 2015. "Methane potential and anaerobic treatment feasibility of *Sargassum muticum*." *Bioresource Technology* 189:53–61. doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.074.
- Tanguy, J. 2010.
- Vergara Fernandez, A., G. Vargas, N. Alarcon, et A. Velasco. 2008. "Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system." *Biomass and Bioenergy* 32 (4):338–344. doi: 10.1016/j.biombioe.2007.10.005.
- Wang, Shuang, Qian Wang, Xiumin Jiang, Xiangxin Han, et Hengsong Ji. 2013. "Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed." *Energy Conversion and Management* 68:273–280. doi: 10.1016/j.enconman.2013.01.014.
- Xia, Ao, Jun Cheng, Wenlu Song, Huibo Su, Lingkan Ding, Richen Lin, Hongxiang Lu, Jianzhong Liu, Junhu Zhou, et Kefa Cen. 2015. "Fermentative hydrogen production using algal biomass as feedstock." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51:209–230. doi: 10.1016/j.rser.2015.05.076.

Notes



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

14 rue Pierre et Marie Curie
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr

www.anses.fr / [@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)