



RAPPORT D'ÉTUDE

19/ 08 /2009

N° DRC-09-108407-10226A-

Résultats de mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la fermentation d'algues vertes (ulves)

Mesures réalisées le 13 août 2009 à Saint-Michel en Grève (22)

INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable*

Résultats de mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la fermentation d'algues vertes (ulves)

Mesures réalisées le 13 août 2009 à Saint-Michel en Grève (22)

MEEDM / DEB (Direction de l'Eau et de la Biodiversité)

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Christian Tauziède, Anne Morin, Hugues Biaudet, Hervé Adrien, Nicolas Chatellier, Claudine Villey, Yannick Dupuis et Karine Adam

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

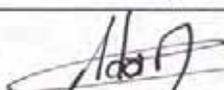
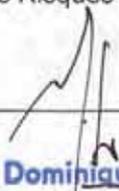
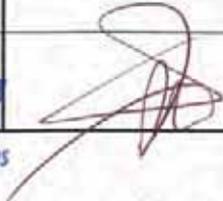
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Karine ADAM	Anne MORIN	Christian TAUZIEDE
Qualité	Responsable d'études et de recherches à l'Unité Traitement et Procédés Propres et Durables de la Direction des Risques Chroniques	Responsable de la Mission Eau à la Direction des Risques Chroniques	Secrétaire général de l'INERIS
Visa		 Dominique GOMBERT Directeur Adjoint Direction des Risques Chroniques	

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	6
2. CONTEXTE DES MESURES	6
3. CAMPAGNE DE MESURE.....	7
3.1 Description de la méthodologie employée.....	7
3.2 Sélection des composés recherchés et méthodes de mesure	9
3.2.1 Hydrogène sulfuré	9
3.2.2 Autres composés soufrés	9
3.2.3 Autres composés détectables sur site	9
3.2.4 Identification des composés organiques volatils	10
3.2.5 Quantification en laboratoire du CH ₄ et des COVt.....	10
3.3 Mise en œuvre et difficultés rencontrées.....	10
4. RESULTATS OBTENUS	10
5. COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS.....	13
6. LISTE DES ANNEXES	15

1. INTRODUCTION

La mort d'un cheval à Saint-Michel en Grève (Côtes d'Armor) le 28 juillet 2009 a relancé les discussions sur l'impact des marées vertes et notamment l'émission potentielle de fortes teneurs d'hydrogène sulfuré lors de la décomposition de ces algues.

L'INERIS a été sollicité le 11 août 2009 par le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie du Développement durable et de la Mer (MEEDM), en vue d'estimer les teneurs en hydrogène sulfuré (ou sulfure d'hydrogène, de formule chimique H₂S) et de déterminer la présence d'autres composés gazeux toxiques susceptibles d'être émis par les algues vertes (ulves) en cours de décomposition (fermentation) sur les plages bretonnes.

L'INERIS est ainsi intervenu le 13 août 2009 dans la baie de Saint-Michel en Grève.

2. CONTEXTE DES MESURES

En vue de déterminer les zones les plus critiques vis-à-vis des émissions liées aux phénomènes de décomposition des algues vertes, l'INERIS s'est appuyé sur les connaissances et compétences du CEVA (Centre d'Etudes et de Valorisation des Algues, situé à Pleubian, Côtes d'Armor).

Il était initialement prévu de comparer les émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés potentiellement toxiques pour différentes situations d'algues vertes en décomposition:

- algues vertes déposées sur le sable depuis plusieurs jours ;
- algues vertes déposées dans les rochers où leur ramassage s'avère difficile.

Le CEVA, en charge de la cartographie des dépôts d'algues, a informé l'INERIS qu'aucun dépôt n'était présent, au moment de son intervention, dans les baies de Saint-Brieuc et de Saint-Michel en Grève. En effet, en cette période estivale, d'importants efforts de ramassage systématique des algues sont consentis par les communes en vue notamment de limiter les nuisances olfactives qu'elles génèrent.

Il a néanmoins été décidé, d'un commun accord avec le CEVA, de réaliser cette campagne de mesures dans la baie de Saint-Michel en Grève, dans la zone même de l'accident du 28 juillet 2009. Ce secteur vaseux se situe à l'embouchure d'un cours d'eau, le Roscoat.

Avec l'appui de l'équipe de ramassage des algues de ce secteur, des mesures exploratoires par détecteurs portatifs ont été réalisées sur la plage de Saint-Michel en Grève et de Plestin les Grèves (dans des criques où les ramassages s'avèrent difficiles). Les algues vertes étaient majoritairement très fraîches (marée du jour) ou très anciennes. Dans ce dernier cas, il s'agissait uniquement de dépôts blancs

correspondant au dessèchement des algues donc non sujets au phénomène de fermentation.

Les détections obtenues au-dessus de la vase présente à l'endroit de l'accident ont montré des teneurs en hydrogène sulfuré beaucoup plus importantes (d'un facteur 10 au moins) qu'en manipulant les algues vertes fraîches rencontrées dans différents secteurs :

- 5 à 10 ppmv¹ d'H₂S et 20 ppmv d'ammoniac (NH₃)² pour les algues vertes déposées par la dernière marée ;
- 200 ppmv d'H₂S et 200 ppmv d'ammoniac sur la vase.

Les engins de ramassage des algues ne peuvent pas s'approcher de la zone de l'accident, zone irriguée en permanence par le cours d'eau.

De ce fait, la mer recouvre ces algues de sable à marée montante. Ce mélange participe à la formation du sédiment de couleur noire observé sur place.

La campagne de mesures s'est déroulée le 13 août 2009 après-midi (à marée basse) dans la zone de l'accident. Elle s'est intéressée aux émissions issues des sédiments et des algues présents dans ce secteur.

3. CAMPAGNE DE MESURE

3.1 DESCRIPTION DE LA METHODOLOGIE EMPLOYEE

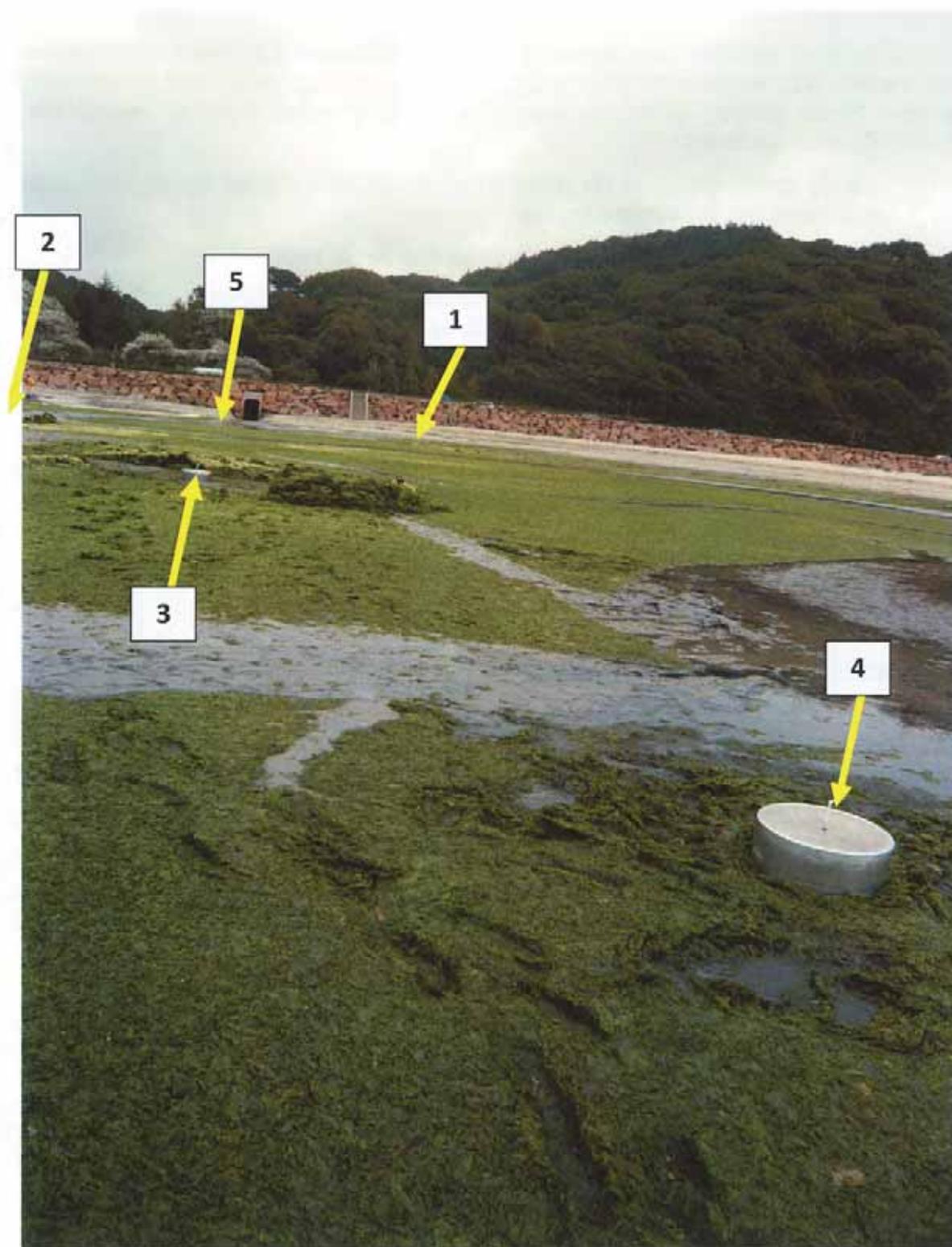
Plusieurs points de mesure ont été échantillonnés en vue d'évaluer la disparité des émissions gazeuses des sédiments (cf. figure n° 1). Pour des questions de sécurité des intervenants, seules les zones les moins sujettes à l'enlèvement ont été considérées. Cinq points ont ainsi été étudiés :

- trois points pour évaluer les émissions des sédiments : points n° 1, 2 et 4 ;
- un point pour évaluer les émissions des algues vertes fraîches : point n° 3 ;
- un point près de l'embouchure du cours d'eau, à l'endroit exact de l'accident : point n° 5.

En vue d'obtenir un gaz homogène et le moins dilué possible en isolant les mesures de l'influence des conditions météorologiques (vitesse et direction du vent), des petites chambres métalliques (diamètre de 50 cm, hauteur de 20 ou 50 cm) ont été placées aux différents points de mesure sélectionnés. La photographie de la figure n° 1 illustre les chambres et situe leurs emplacements approximatifs.

¹ ppmv : parties par million, en volume.

² A 25 °C et 101 kPa, 1 ppmv d'H₂S correspond à 1,4 mg/m³ et 1 ppmv de NH₃ correspond à 0,7 mg/m³.



N° Numéro du point de mesure

Figure n° 1 : Emplacement des points de mesures sur les sédiments à l'arrivée du ruisseau le Roscoat – le 13/08/09

3.2 SELECTION DES COMPOSES RECHERCHES ET METHODES DE MESURE

3.2.1 HYDROGENE SULFURE

Le composé principalement recherché est l'hydrogène sulfuré (H_2S). Plusieurs méthodes distinctes ont été employées afin de déterminer, lors des mesures préliminaires, les zones les plus émissives :

- détection multigaz portable ;
- tubes colorimétriques (0-2 000 ppmv).

Des prélèvements spécifiques en ampoules de verre (0,25 litre), préalablement mises sous vide, ont ensuite été réalisés en vue de déterminer en laboratoire la concentration précise en H_2S selon la méthode décrite ci-après. L' H_2S de l'ampoule a été piégé dans une solution d'hydroxyde de cadmium, entraînant la formation d'un précipité de sulfure de cadmium. Plusieurs réactifs (solution de chlorure ferrique et solution de N-N-diméthyl p. phényl diamine) ont été ajoutés à une fraction de la solution de piégeage, générant la formation de bleu de méthylène. La coloration bleue est d'autant plus intense que la concentration en hydrogène sulfuré est élevée (détermination à l'aide d'un spectrophotomètre réglé à 655 nm). La quantification a ensuite été réalisée à l'aide d'une gamme d'étalonnage.

3.2.2 AUTRES COMPOSES SOUFRES

Afin d'identifier la présence d'autres composés soufrés réduits³ (H_2S , mercaptans, diméthylsulfure), des prélèvements en sacs adaptés⁴ (20 litres) ont été réalisés. Pour des raisons de sécurité pendant le transport de ces échantillons volumineux vers le laboratoire, l'INERIS s'est limité à des prélèvements sur les zones les moins émissives.

De fortes dilutions ont été nécessaires pour permettre l'analyse de ces prélèvements par chromatographie gazeuse et détection par photométrie de flamme (CG/FPD). Ces dilutions ont permis de déterminer, dans le mélange gazeux émis, un ordre de grandeur des concentrations en espèces soufrées listées précédemment.

3.2.3 AUTRES COMPOSES DETECTABLES SUR SITE

Les appareils multigaz portables employés pour l' H_2S permettent également la détection d'autres gaz dans des gammes de concentrations correspondant aux concentrations limites admissibles au poste de travail : monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO_2), méthane (CH_4) et hydrocarbures et ammoniac (NH_3).

³ Hors SOx.

⁴ La nature du matériau constituant le sac limite l'adsorption sur ses parois des composés prélevés.

3.2.4 IDENTIFICATION DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

Afin de mettre en évidence la présence éventuelle de composés organiques, une caractérisation globale a été réalisée selon le protocole suivant :

- prélèvement à faible débit d'un volume connu des gaz à analyser ;
- piégeage des produits à analyser dans une cartouche garnie d'un support adsorbant (carbone graphité) ;
- récupération en laboratoire des produits par chauffage à 150 °C avec transfert direct des produits désorbés en tête de colonne chromatographique, séparation et identification de chaque composé par son spectre de masse et estimation de leur concentration (CG/SM).

Les seuils de détection de cette méthode sont estimés au ppbv (1/1000 ppmv) voire sont plus faibles pour certains composés.

3.2.5 QUANTIFICATION EN LABORATOIRE DU CH₄ ET DES COVT

Sur les prélèvements réalisés en sacs de 20 litres (cf. paragraphe 3.2.2), des analyses ont été réalisées en laboratoire par ionisation de flamme (FID) en vue de déterminer les teneurs en composés organiques volatils non méthaniques. La méthode d'analyse consiste à déterminer la concentration en composés organiques volatils totaux (COV_T, soit méthane et non méthaniques) et, en parallèle, à déterminer la concentration en méthane. On a ainsi accès, par différence, à la concentration en composés organiques volatils non méthaniques.

3.3 MISE EN ŒUVRE ET DIFFICULTES RENCONTREES

L'urgence de l'intervention et le contexte du site (accès difficile pour des engins, absence de source d'électricité...) ont nécessité le déploiement sur le terrain des méthodes et des moyens « légers » décrits précédemment. L'analyse des résultats obtenus à partir des différentes méthodes complémentaires employées permet cependant d'assurer que les ordres de grandeur des concentrations mesurées sont fiables.

4. RESULTATS OBTENUS

Les résultats sont présentés ci-dessous sous forme d'un tableau récapitulant l'ensemble des mesures réalisées sur les 5 points échantillonnés tels que présentés à la figure n°1.

Type de mesure	emplacement	1	2	3	3bis ⁵	4	4 ⁶	5	5
	Heure	17:20	17:00	16:55	18:40	16:50	19:45	18:30	20:20
Détecteur multigaz	H ₂ S (ppmv)	20	Saturé (>100)	-	-	15 à 20	Saturé (>100)	20	70
	NH ₃ (ppmv)	20	Saturé (>300)	4	-	40	Saturé (>300)	-	245
	CH ₄ (% de la LIE ⁷)	-	2,8	-	-	-	-	-	-
	CO ₂ (% vol)	-	0,6	-	-	-	-	-	-
Tubes colorimétriques	H ₂ S (ppmv)		~1000 et ~600				800		
	Méthylmercaptan (ppmv)	Traces (<1 ppm)	6				-		
	Heure		17h05			19h38 19h39	19h50		
Prélèvement en ampoule pour dosage en laboratoire	H ₂ S (ppmv)		1 030			<4 15	370		

⁵ Déplacé, par rapport à l'emplacement 3, de quelques dizaines de cm et posé sur 20 cm algues fraîches.

⁶ Après mise en dépression de la chambre par pompage.

⁷ Limite Inférieure d'Explosivité. Cette valeur, pour le méthane, est de 5 % vol., soit 50 000 ppmv.

Type de mesure	emplacement	1	2	2	3	3bis	4	4	5	5
Prélèvement en sac pour dosage en laboratoire	Heure	19h15						19h40		
	H2S (ppmv)	~1						~400		
	Diméthylsulfure (ppmv)	~200						~2		
	Méthylmercaptan (ppmv)	ND (< 1)						ND (< 1)		
	CH ₄ (ppmv)	120						850		
	COV _T (ppmv)	320						850		
Prélèvement sur charbon actif pour dosage en laboratoire (composés détectés)	Heure	19h37-20h	18h35-19h15			19h28-19h56	18h40-19h15		20h20-20h45	
	DMS (ppmv)	> 50	0,17			0,02	1		1	
	Dithiapentane (ppmv)	0,004	-			-	-		-	
	1,2,4-trithiolane (ppmv)	0,002	-			-	-		-	
	Toluène (ppmv)	0,005	0,01			0,02	0,003		0,02	
	Paraffines	traces	-			traces	-		-	
	DMSO (ppmv)	-	0,01			-	-		0,05	
	Ethyl-2-hexanol (ppmv)	-	0,003			0,002	-		0,01	
	Acide propanoïque	-	-			-	traces		-	
	Chlorobenzène (ppmv)	-	-			-	-		0,003	

5. COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

Les mesures réalisées le 13 août 2009 à Saint-Michel en Grève (22) montrent, d'un point de prélèvement à l'autre, une forte disparité dans la composition et les concentrations des gaz émis par les sédiments étudiés (vase).

Les composés détectés et les gammes de concentrations rencontrées sont :

- H₂S (hydrogène sulfuré) : de quelques ppmv à 1 000 ppmv ;
- NH₃ (ammoniac) : de moins de 1 ppmv à plus de 300 ppmv ;
- DMS (diméthylsulfure) : de moins de 1 ppmv à 200-300 ppmv ;
- Méthylmercaptan : de traces à 6 ppmv ;
- DMSO (diméthylsulfoxyde) : jusqu'à 0,05 ppmv ;
- Toluène : jusqu'à 0,02 ppmv ;
- Chlorobenzène : 1 mesure à 0,003 ppmv ;
- Autres composés soufrés (1,2,4-trithiolane et dithiapentane) : une mesure de l'ordre de 0,005 ppmv.

Cette disparité spatiale et temporelle peut probablement s'expliquer par :

- des quantités variables d'algues vertes dans les sédiments ;
- leur degré de décomposition plus ou moins avancé.

A ce stade, il n'est pas possible d'apprécier l'importance relative de chacune de ces causes. Enfin, le prélèvement lui-même (par mise en dépression plus ou moins importante de la chambre métallique) a pu influencer le résultat.

Deux tendances de composition semblent se dessiner :

- l'une avec de fortes teneurs en diméthylsulfure et de relativement faibles concentrations en hydrogène sulfuré, correspondant, a priori, à une fermentation peu avancée de la matière organique ;
- l'autre avec de fortes concentrations en hydrogène sulfuré, de faibles teneurs en diméthylsulfure et la présence de méthane plus marquée, l'ensemble traduisant une fermentation plus avancée.

Les principaux composés observés sur le site sont ceux qui ressortent d'un rapide survol de la littérature scientifique relative à la décomposition des algues. Par ailleurs, selon son expérience à travers différents prélèvements et observations sur des sites industriels (stations de traitement des eaux usées, par exemple) ou dans des ambiances particulières (égouts, ouvrages souterrains), l'INERIS n'a rencontré des concentrations en H₂S de 1 000 ppmv que rarement et cela, plutôt en milieu confiné.

Les mesures réalisées sur le site de Saint-Michel en Grève ont été limitées dans l'espace et dans le temps et ne peuvent, en l'état actuel des connaissances de l'INERIS, être généralisées. Elles ont néanmoins montré ponctuellement que le gaz émis par les sédiments contenant notamment des algues vertes en

décomposition pouvait être dangereux et qu'il convenait, en conséquence, d'en maîtriser les expositions.

Le principal composé mis en évidence, l'hydrogène sulfuré, est toxique par inhalation. A 1 000 ppmv, valeur observée localement sur le site, il peut être mortel en quelques minutes. A titre d'information, on trouvera en annexe des valeurs de référence correspondant aux seuils de toxicité aigue et aux valeurs limites admissibles au poste de travail.

Les résultats obtenus lors cette campagne de mesure complètent les données synthétisées par la DDASS des Côtes d'Armor en 2007^B, et renforcent ses préconisations en matière de gestion du risque. En particulier, on soulignera la nécessité :

- à titre conservatoire, d'interdire l'accès à la zone investiguée (la délimitation précise reste à faire) et d'identifier d'autres zones similaires dans lesquelles les algues vertes sont sujettes à des phénomènes de fermentation avancée ;
- d'équiper de systèmes de détection portables le personnel chargé du ramassage des algues vertes sur les plages ;
- de réaliser une évaluation des risques sur la filière complète du ramassage au traitement des algues vertes (épandage, compostage...).

Rappelons enfin que les zones rocheuses au sein desquelles les algues vertes sont susceptibles de s'accumuler et de stagner durablement n'ont pas pu faire l'objet d'investigations lors de cette campagne.

^B Synthèse des informations acquises à l'occasion d'études menées de 2004 à 2006 portant sur l'exposition par inhalation aux gaz de décomposition des algues vertes – Département des Côtes d'Armor. DDASS des Côtes d'Armor - Service Santé-Environnement – Mai 2007.

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Sulfure d'hydrogène : fiches INERIS, INRS et ICSC	18
Annexe B	Ammoniac : fiches INERIS, INRS et ICSC	16
Annexe C	Méthylmercaptan : fiches INRS et ICSC	12
Annexe D	Diméthylsulfure : fiche ICSC	6
Annexe E	Diméthylsulfoxyde : fiches INRS et ICSC	14
Annexe F	Toluène : fiches INERIS, INRS et ICSC	16
Annexe G	Chlorobenzène : fiches INRS et ICSC	14
Annexe H	Ethyl-2-hexanol : fiche ICSC	4
Annexe I	Acide propionique : fiche ICSC	6