



HAL
open science

Mise au point sur les algues vertes : risques environnementaux et valorisations en 2016

Simon Pillard

► **To cite this version:**

Simon Pillard. Mise au point sur les algues vertes : risques environnementaux et valorisations en 2016. Sciences pharmaceutiques. 2016. dumas-01393938

HAL Id: dumas-01393938

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01393938v1>

Submitted on 8 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

DE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Soutenue publiquement le 19 septembre 2016

Par Simon PILLARD

Mise au point sur les algues vertes

Risques environnementaux et valorisations en 2016

Président du Jury

Pr Laurent Metzinger

Professeur de Biochimie à l'Université Picardie Jules Verne

Directeur de Thèse

Dr Jean-Pierre Arnould

Maître de Conférences des Universités-HDR, Biologiste des Hôpitaux

Membres du Jury

Pr Jean-Roger Wattez

Professeur Honoraire de Botanique

Doyen Honoraire de la Faculté de Pharmacie d'Amiens

Dr Hélène Poret

Pharmacien à Boran sur Oise

Remerciements :

A tous mes professeurs de l'UFR de Pharmacie. depuis la première, jusqu'à la dernière année.

Merci de m'avoir montré comment devenir « un bon Pharmacien » et surtout à le rester.

***Au Professeur Jean-Pierre Arnould**, Maître de conférences des Universités-HDR, Biologiste des Hôpitaux.*

Je vous remercie d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse, d'avoir encadré mon travail et de m'avoir apporté de précieux conseils lors de sa rédaction.

***Au Pr Laurent Metzinger**, Professeur de Biochimie à l'Université Picardie Jules Verne, **au Professeur Jean-Roger WATTEZ**, Professeur Honoraire de Botanique, Doyen Honoraire de la Faculté de Pharmacie d'Amiens **et au Docteur Hélène PORET**, Pharmacien à Boran sur Oise.*

Merci d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

***A ma maman**, sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Mille fois merci pour tous tes conseils, tes relectures qui n'en finissaient plus, pour ton soutien inébranlable depuis ma première année de prépa jusqu'à maintenant.*

***A mon papa**, merci d'avoir toujours été là quand cela n'allait pas, de m'avoir montré le chemin.*

***A mes grands frères Julien et Paul**, merci pour toutes ces belles années de notre jeunesse passées ensemble, pour tous les délires qu'on a eus.*

***A ma belle famille**, merci à vous de m'avoir si chaleureusement accueilli parmi vous.*

***A tous mes ami(e)s**, Thomas, Nicolas, Stéphanie, Florent, Laury, Remi, Johann, Cédric, merci pour tous ces moments inoubliables passés ensemble.*

***A ma Cindy**, pour ton aide, ton écoute, toutes tes relectures, tes conseils, et surtout pour avoir réussi à me supporter et pour avoir accepté mon bureau «en désordre» pendant ces longs mois. Merci de m'avoir soutenu et guidé dans les moments difficiles.*

Dans ta main, j'ai trouvé confiance et réconfort.

Dans tes bras, j'ai trouvé bonheur et joie.

Dans ton cœur, j'ai trouvé un amour sans fin.

Tu es maintenant et à jamais la seule femme au monde pour moi.

Table des matières

Liste des abréviations :	1
Liste des tableaux :	2
Liste des figures :	2
Introduction.....	4
Partie I : Algues et marées vertes.....	5
A. Présentation des algues responsables	6
1. L'appareil végétatif des algues vertes	7
2. Habitats	7
3. Méthodes de reproduction	7
4. Besoin en nutriments	8
5. Composition moyenne	9
6. Microbiologie des algues vertes.....	9
B. Les marées vertes.....	10
1. Définition.....	10
2. Importance de l'eutrophisation	11
3. « Le bloom algal », un phénomène multifactoriel :	14
a) Facteurs physiques, hydrodynamiques.....	14
b) Facteurs environnementaux : les bassins versants.....	16
c) Facteurs écologiques.....	16
d) Effets des changements climatiques.....	17
4. Historique : un phénomène ancien ?	17
5. Bilan géographique Européen	18
a) Cas de la France.....	18
b) Reste de l'Europe.....	20
C. Moyens de lutte contre les marées vertes.....	22
1. Axe curatif	22
2. Axe préventif	23
3. Axe prédictif	23
4. Réussites des plans de luttés.....	24
Partie II : Impact toxicologique des algues vertes et conséquences.....	26
A. Biodégradation des algues vertes	27
1. Considérations générales	27
2. Spécificités des algues vertes	28
3. Schéma conceptuel d'exposition.....	29
B. Toxicité des rejets gazeux.....	31

1.	Cinétique d'émissions des polluants gazeux	31
a)	Étude sur le terrain	31
b)	Étude sur une plateforme expérimentale	32
c)	Conclusion des deux études	33
2.	Substances toxiques émises	34
a)	Synthèse sur la toxicité aérienne des Ulves	34
b)	Évaluation des substances à risques sanitaires réels	36
c)	Caractérisation des risques	36
C.	Toxicité par contact et ingestion	38
1.	Substances produites par les algues vivantes dans leur milieu	38
2.	Risques microbiologiques.....	39
a)	Bactéries	39
b)	Virus et parasites	40
3.	Métaux et métaux lourds	40
4.	Les pesticides.....	42
D.	Conclusions sur la toxicité	42
Partie III : valorisations possibles		44
A.	Processus de valorisation	46
1.	Le ramassage, premier acte dans la valorisation	46
a)	Volumes d'algues échouées ramassés par an en France	46
b)	Volumes d'algues échouées ramassés par an dans le monde	47
2.	L'algoculture un choix d'avenir	47
3.	Devenir des algues après ramassage	48
B.	Agriculture	48
1.	Épandage direct sur les terre cultivables	48
2.	Compostage et stabilisation	49
C.	Nutrition	50
1.	Humaine	50
a)	Qualités nutritionnelles	52
(1)	Apports protéinés.....	52
(2)	Source de fibres alimentaires	52
(3)	Apports vitaminés	52
(4)	Apports en minéraux et en iode.....	53
(5)	Apports en acides gras	53
b)	Intérêt des algues face à d'autres aliments de consommation courante.....	54
2.	Animale.....	55

D. Utilisations médicales.....	55
1. Les ulvanes, des polysaccharides aux applications médicales multiples	56
a) Présentation des ulvanes	56
(1) Composition	56
(2) Innocuité des ulvanes.....	57
b) Applications médicales possibles	57
(1) Santé humaine et santé animale.....	57
(a) Action antivirale et antibactérienne.....	57
(b) Effet antioxydant	60
(c) Action anticoagulante.....	61
(d) Action hypolipémiante	62
(e) Action anticancéreuse et antiproliférative.....	63
(f) Protecteur gastrique.....	65
(g) Effet anti-neurodégénératif	66
(h) Formation d'un biofilm antiadhésif et antibactérien	66
(i) Formation de matrice de régénération tissulaire et osseuse	67
(j) Productions de nanomatériaux	69
(2) Santé végétale	69
E. Industrie et technologie	70
1. Cosmétique, le boom des soins aux algues.....	70
2. Production de cartons et biomatériaux	71
3. Méthanisation	72
Conclusion	74
BIBLIOGRAPHIE.....	76
Annexes	88

Liste des abréviations :

- ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
- APV : Alcool polyvinylique
- CAS : Chemical Abstract Services
- CEVA : Centre d'Études et de Valorisation des Algues
- CIRC : Centre international de recherche sur le Cancer
- EMAA : Énergie Méthanisation Autonomie Azote
- INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
- IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer
- INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
- MS : masse sèche
- OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment
- ppm(v) : Partie par million (en volume)
- QD : Quotient de danger
- STEP : Station d'épuration
- US EPA : United States Environmental Protection Agency
- VTR : Valeur toxicologique de référence

Sigles des substances chimiques :

- AUTMS : 11-aminoundecyltriméthoxysilane
- CH₃SH ou MeSH ou MT : Méthylmercaptan ou Méthanethiol
- CH₄ : Méthane
- CO : Monoxyde de carbone
- O₂ : Dioxygène
- CO₂ : Dioxyde de carbone
- CS₂ : Disulfure de carbone
- DMDS : Diméthyldisulfure
- DMPS : Diméthylpentasulfure
- DMS : Diméthylsulfure
- DMSO : Diméthylsulfoxyde
- DMSO₂ : Diméthylsulfone
- DMSP : Diméthylsulfoniopropionate
- DMTS : Diméthyltrisulfure

- H₂ : Dihydrogène
- H₂O : Eau
- H₂S : Sulfure d'hydrogène
- H₂SO₄: Acide sulfurique
- Ino : Inositol niacinate
- L-NMMA : N(G)-Monométhyl-L-arginine
- NH₃ : Ammoniac
- NH₄ : Ammonium
- NO₃⁻ : Ion nitrate
- NO₂⁻ : Ion nitrite
- NO : Oxyde nitrique
- PO₄ : Phosphate
- SO₂ : Dioxyde de soufre

Liste des tableaux :

- Tableau I : Situations d'expositions et importance des risques selon l'état des algues
- Tableau II : Valeurs des concentrations maximales en composés soufrés, ammoniac et odeurs rencontrées au-dessus des algues vertes en perçant la croûte
- Tableau III : synthèse des effets des substances répertoriées
- Tableau IV : Coefficient de danger des principaux composés émis par fermentation des algues vertes
- Tableau V : Facteur de concentration d'ulves prélevées dans la mer Égée
- Tableau VI : Espèces d'algues reconnues comme comestibles
- Tableau VII : Composition comparative d'algues vertes et de produits courants
- Tableau VIII : Action inhibitrice d'algues vertes sur l'acétylcholinestérase
- Tableau IX : Application possible dans la régénération tissulaire

Liste des figures :

- Figure 1 : Comparaison de la morphologie entre une algue et une plante terrestre
- Figure 2 : Marée verte sur la plage de Cap-Coz, le 15 novembre 2011
- Figure 3 : Équilibre entre autotrophie et hétérotrophie
- Figure 4 : Niveau de marée verte annuelle et flux d'azote moyen en Bretagne
- Figure 5 : Principales sources et voies de transferts des nutriments

- Figure 6 : Processus entrant en jeu dans l'eutrophisation
- Figure 7 : Inventaire des échouages d'ulves observés de 2008 à 2014
- Figure 8 : Évaluation surfacique provisoire sur les principales baies bretonnes
- Figure 9 : Principaux sites de marées vertes en Europe en 2011
- Figure 10 : Ramassage mécanique dans le filet d'eau de bas de plage
- Figure 11: Évolution de la concentration moyenne annuelle en nitrates dans les bassins versants.
- Figure 12 : Croûte blanche en surface d'un dépôt d'algues en putréfaction
- Figure 13 : Schéma conceptuel d'exposition aux algues vertes en France
- Figure 14 : Emplacement des prélèvements *in situ* pour les mesures
- Figure 15 : Volume d'algues ramassées en France de 1997 à 2014
- Figure 16 : stockage d'algues vertes en bout de champs
- Figure 17 : Évolution de la production mondiale de macroalgues
- Figure 18 : Structure chimique des principaux disaccharides composés d'une répétition d'acide ulvano-biuronique A_{3s} et B_{3s}
- Figure 19 : Stimulation de l'expression de IL8, IL1 α , CCL20, et de TNF α , des cellules épithéliales porcines après exposition à différentes concentrations de polysaccharides sulfatés, issus d'algues vertes
- Figure 20 : Inhibition de la croissance de *Staphylococcus aureus* par addition croissante de d'extraits purifiés d'ulvanes
- Figure 21 : Production de NO par des macrophages RAW264.7 en présence d'extraits purifiés d'*Ulva rigida* et d'un inhibiteur de la synthèse de NO, le N(G)-Monométhyl-L-arginine (L-NMMA)
- Figure 22 : Pouvoir réducteur d'ulvanes et de ses dérivés
- Figure 23 : Activité anticoagulante d'ulvanes issus de *Capsosiphon fulvescens* : **(a)** le temps de thrombine et **(b)** temps de céphaline activée
- Figure 24 : Effets d'ulvanes et de fractions d'ulvanes sur la dégradation du foie de rats sous régime hypocholestérolémiant. (niveau de dégradation : doux = 1, modérée = 2, sévère = 3)
- Figure 25 : Activité antiproliférative de polysaccharides issus d'*Ulva lactuca* sur des adénocarcinomes mammaires MCF7 et des carcinomes hépatiques HepG2
- Figure 26 : Niveau de sécrétion de mucines du colon de rats après administrations orale d'ulvanes à divers concentrations
- Figure 27 : Nombre de *Pseudomonas aeruginosa* **(a)** et de *Staphylococcus epidermidis* **(b)** adhérent après 1 h 30 de contact

Introduction

Dans le monde végétal les algues forment un ensemble d'organismes très variés, avec trois grands types de macroalgues : les algues vertes, les algues brunes et les algues rouges. Si les algues vertes sont responsables de marées bien connues dans nos pays occidentaux, les algues brunes et les algues rouges peuvent également être responsables de marées dans d'autres régions du globe, notamment aux Antilles.

Aujourd'hui les marées vertes sont les signes révélateurs, parmi bien d'autres, d'une accélération de l'activité humaine. Cette frénésie du « *toujours plus* », essentiellement en matière de productivité, n'est pas synonyme que de progrès, elle a pour conséquence notoire un déséquilibre des milieux marins côtiers à l'origine même de ces marées.

De nombreux plans de luttes ont été élaborés depuis une trentaine d'année, mais les résultats n'en sont encore qu'à peine visibles. Chaque site impacté fait l'objet d'importantes nuisances entraînant une image dégradée du littoral et ses conséquences immédiates sur le tourisme et le développement de la vie locale. La qualité de vie et la santé des riverains sont même souvent très sérieusement remises en cause dès lors que certaines situations d'exposition aux émanations toxiques peuvent aller jusqu'à présenter des risques mortels pour ceux qui en sont victimes.

La gestion de la biomasse échouée est également devenue un enjeu majeur en elle-même. Chaque année, le ramassage des algues s'avère très coûteux pour nombre de collectivités locales. Diverses possibilités de recyclage ont de ce fait été envisagées, afin de réduire les coûts, voire même de valoriser, ces milliers de tonnes d'algues échouées. Alors que celles-ci ne sont encore que très peu exploitées à l'heure actuelle, de nombreuses études ont démontré les multiples possibilités de valorisation des algues vertes dans l'industrie alimentaire, agricole, énergétique, mais aussi dans le domaine de la santé.

Dans la première partie de cette thèse nous nous intéresserons aux algues responsables des marées vertes. Dans la seconde partie nous étudierons les possibles impacts et risques toxicologiques qu'elles présentent pour l'homme et l'environnement. Enfin, dans la troisième partie, nous analyserons les différentes possibilités de valorisations des algues vertes en nous attachant à en démontrer les intérêts et les faisabilités.

Partie I : Algues et marées vertes

A. Présentation des algues responsables

Selon le rapport l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER) pour la Commission Européenne, daté de janvier 2001, sur l'eutrophisation en Europe, et en France, les algues les plus fréquemment responsables des marées vertes, sont regroupées en cinq genres bien distincts, retrouvés seuls ou en associations. Les différents genres sont *Ulva*, *Enteromorpha*, *Cladophora*, *Monostrama*, et *Chaetomorpha*. Mais seuls les deux premiers sont réellement dominants lors des marées vertes, notamment en Europe, en Chine ou aux États-Unis, avec les espèces *Ulva armoricana*, *lactuca*, *rigida*, *prolifera*, *pertusa*, *fasciata*, *rotundata*, et *Enteromorpha intestinalis*, *linza*, *radiata*, *clathrata* (1).

Déterminer les espèces d'ulves présentes en cas d'échouages massifs est complexe. Elles sont distinguées traditionnellement à partir de leurs caractéristiques morphologiques, anatomiques et cytologiques telles que la forme, la taille, la présence ou l'absence de dentelure, ou encore l'épaisseur. Cependant plusieurs études, réalisées notamment en Chine en 2010 et 2015 ont démontré que ces différents caractères peuvent être très variables au sein d'une même espèce (2, 3, 4), puisqu'ils changent avec l'âge, le cycle de reproduction, l'importance et la récurrence des marées, la température, la salinité, la lumière et les organismes brouteurs environnants. Cela explique que la détermination taxonomique des algues responsables des marées fut sujette à de nombreuses révisions au cours des vingt dernières années.

L'avènement des techniques par typage génétique a permis, entre autres, de révolutionner la systématique des algues vertes en déterminant précisément lesquelles entrent en jeu dans les cas de proliférations massives (5).

Nous allons ici centrer notre analyse sur les genres *Ulva* et *Enteromorpha* qui appartiennent tous deux en réalité à la lignée des Ulvacées (5), une lignée qui comporte à ce jour 594 espèces différentes et a comme position systématique :

Empire : Eucaryote
Règne : Plantae
Sous-règne : Viridiplantae
Infra-règne: Sous-règne Chlorophyta
Phylum: Chlorophyta
Sous-phylum: Chlorophytina
Classe : Ulvophyceae
Ordre : Ulvales
Famille : Ulvaceae

1. L'appareil végétatif des algues vertes

Le thalle ou appareil végétatif de l'algue marine ne possède ni tige, ni racine, ni véritable feuille. Il se compose d'une ou plusieurs frondes ressemblant à des feuilles, d'un stipe semblable à une tige et de crampons assimilables aux racines des plantes terrestres.

(Fig. 1)

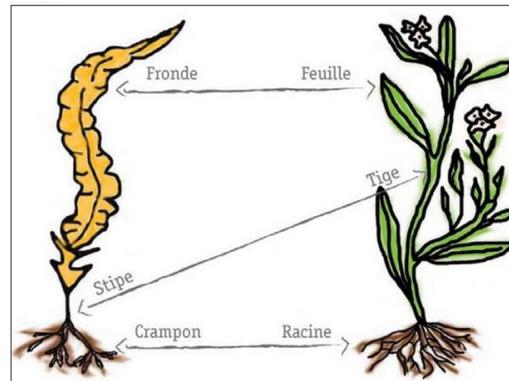


Figure 1 : Comparaison de la morphologie entre une algue et une plante terrestre (6).

2. Habitats

Par définition les ulves vivent dans l'eau qui peut être douce, salée ou même saumâtre car elles sont très peu exigeantes. Leur milieu de vie privilégié se situe sur les côtes rocheuses, depuis la zone balayée par les marées jusqu'à une profondeur d'une dizaine de mètres. Selon les espèces, (Fig. 1) (7) elles peuvent se fixer sur n'importe quel substrat solide : rocher, digue, jetée... ou vivre à l'état libre, en flottant dans l'eau.

Les populations algales existantes présentent davantage une répartition locorégionale, ainsi on retrouve l'*Ulva armoricana* quasi exclusivement sur la côte atlantique européenne, notamment en France. Mais pour d'autres, dont l'*Ulva Prolifera*, la répartition est mondiale puisqu'on les retrouve dans tous les océans voire plus largement avec des ulvacées qui colonisent également les continents via les lacs, les rivières, les étangs et les mares (6).

3. Méthodes de reproduction

L'importante capacité de prolifération des ulves provient de leur faculté à se reproduire rapidement, et selon deux méthodes différentes. La première est la reproduction sexuée qui est biannuelle et court du printemps à l'automne (8). La deuxième méthode, peu courante chez les autres types d'algues, s'effectue par division ou fragmentation du thalle pouvant se faire sous la forme fixe ou dérivante, et se produisant toute l'année (9,10).

4. Besoin en nutriments

En excluant le dioxyde de carbone nécessaire à la photosynthèse, les éléments indispensables à la bonne croissance des ulves sont principalement l'azote (N), le phosphore (P), puis en moindre quantité la silice et le fer.

Les travaux de Redfield *et al.* (1963), ont permis de définir, l'indice de Redfield, celui-ci caractérise l'importance des apports de chacun de ces nutriments dans le cadre d'un développement optimal de la plante. En effet, le rapport de consommation azote/ phosphore, soit N/P, est en moyenne de 40/1 en rapport molaire (11). La consommation d'azote apparaît donc comme majoritaire et constitue l'élément limitant principal lors de la croissance des algues vertes. Il définit le caractère nitrophile de ces plantes.

Cependant malgré un besoin plus important en azote, il faut prendre en considération l'importante variabilité des apports du milieu, qui peuvent être très changeants pour ces différents éléments. L'azote provient naturellement de la dégradation de matière organique, de l'activité urbaine humaine directe et surtout en très grande quantité des excédents de fertilisations des terrains agricoles : il peut être issu d'une fertilisation précoce des cultures d'hiver et du printemps (12), mais aussi du relargage après infiltration dans les sols et nappes phréatiques. Il est l'élément le plus facilement absorbé, sous forme d'ammonium (NH_4^+) de nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-), par comparaison au phosphore, peu abondant naturellement, issu de la dégradation des roches, et rapidement absorbé par les sédiments du milieu (13).

Ainsi dans un milieu riche en azote tel qu'on en trouve dans les eaux douces des lacs et rivières, ce sera le phosphore qui sera limitant. Cependant depuis une cinquantaine d'années, il n'est plus limitant en milieu marin, et cela du fait des apports très importants en phosphates de l'activité humaine et agricole (6).

Les boues riches en phosphores se déposent dans les baies et estuaires, il y est donc présent en grande quantité dans les sols côtiers, son relargage progressif permet un apport local continu qui en fait le nutriment excédentaire dans ce milieu. Ces déséquilibres dans les apports constituent la base des phénomènes des marées vertes, qui seront étudiées ci-après (Partie I. B.).

5. Composition moyenne

La composition de base des ulves peut varier d'une espèce à l'autre, mais en moyenne elles présentent à l'état frais un taux d'humidité très élevé de l'ordre 90% d'eau. A l'état desséché on met en évidence (6) (14) :

- une large part de polysaccharides (entre 40 et 70% selon les espèces, de la masse sèche (MS))
- des matières minérales (entre 14 et 30 % MS) comprenant :
 - une teneur importante en sel (dont chlorure de sodium) allant de 0,9 à 5,9 %
 - une richesse en calcium (entre 0,9 et 5,6 %), en magnésium (de 2 à 3,7 %), ainsi qu'en potassium (5 %),
 - une teneur en soufre non négligeable (2,8 à 10,3 %)
 - et surtout une quantité importante d'iode, dont la concentration peut être 60.000 fois plus importante que dans l'eau de mer.
- une faible part de lipides (entre 2 et 4 % MS)
- des protéines et des vitamines (entre 20 et 35% MS) avec notamment l'ensemble des acides aminés essentiels.

6. Microbiologie des algues vertes

De manière générale, les algues vertes sont colonisées par une communauté très variée de bactéries. Il a ainsi été observé chez l'*Ulva sp.* des populations d'*Alphaproteobacteria*, de *Gammaproteobacteria* ainsi que des *Bactéroïdes* (15) (16).

Tous ces micro-organismes forment un biofilm autour du thalle et agissent pour la plupart de manière avantageuse pour leur hôte. Elles renforcent son architecture globale tout en libérant dans leur environnement immédiat des molécules agissant contre les agressions d'agents pathogènes et herbivores aquatiques, mais aussi en stimulant la reproduction, la germination, ou encore en accélérant leur croissance par un soutien au niveau de l'absorption et du stockage d'éléments nutritifs (17).

Cependant, dans certaines circonstances, un accroissement trop important de ces bactéries peut diminuer les échanges de la plante avec son milieu, causant parfois son asphyxie.

B. Les marées vertes

De par leur situation sur la bordure côtière, les algues et notamment les ulves se trouvent en première ligne face aux diverses pollutions d'origines maritimes, et continentales. De plus, le fait qu'elles soient particulièrement sensibles aux variations de la composition de ces eaux, font d'elles les premières à réagir en cas de déséquilibre ou de pollution du milieu. Ces caractéristiques sont à l'origine des épisodes d'efflorescences algales massives que l'on observe aujourd'hui sur tous les continents.

1. Définition

Une marée verte, telle qu'on en connaît depuis une quarantaine d'années en France, est par définition une accumulation d'algues vertes ou « *bloom algale* ». Elle est issue du développement anormal d'une population végétale côtière, répondant à un déséquilibre de son milieu par une croissance accélérée et sans contrôle apparent. Elle vient par la suite, au gré des vents et marées, s'échouer en partie sur les côtes (Fig. 2). Cependant, une partie de la biomasse reste en bordure immédiate de la côte, constituant le réservoir biologique des marées suivantes, et cela tant qu'un déséquilibre des apports excédentaires en nutriments azotés et phosphatés subsiste.



Figure 2 : Marée verte sur la plage de Cap-Coz, le 15 novembre 2011 (18).

2. Importance de l'eutrophisation

Si les marées vertes correspondent à un développement démesuré de masses algales, leur origine provient principalement d'un enrichissement excessif du milieu, appelé eutrophisation.

Selon l'article 2 de la Directive Européenne n° 91/271 du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, l'eutrophisation est définie comme *l'enrichissement de l'eau en éléments nutritifs, notamment des composés de l'azote et/ou du phosphore, provoquant un développement accéléré des algues et des végétaux d'espèces supérieures qui entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre des organismes présents dans l'eau et une dégradation de la qualité de l'eau en question* (19).

Ainsi, pour bien appréhender l'eutrophisation il convient d'abord d'en voir les principaux mécanismes. En effet l'écosystème de la flore des milieux marins est régi par un équilibre entre autotrophie et hétérotrophie (Fig. 3). Cet équilibre est influencé par des facteurs primaires de l'environnement : soleil, vent, marées, température, et par les éléments déjà présents et/ou apportés dans le milieu. Ainsi, suivant les périodes de l'année, l'un ou l'autre de ces facteurs pourrait être limitant à la croissance des algues. Par exemple : en hiver la lumière et la température feront défaut, alors qu'en été ce sera plutôt la concentration en azote qui sera réduite (1) (4).

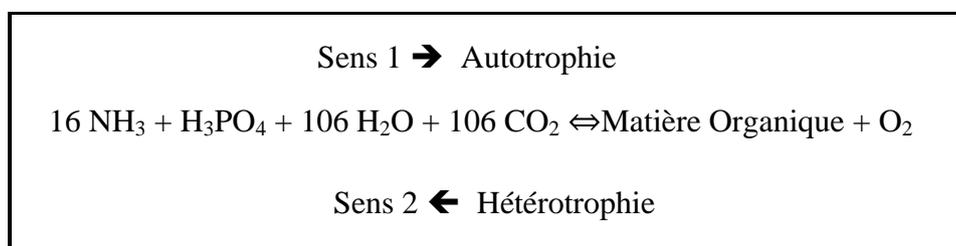


Figure 3 : Équilibre entre autotrophie et hétérotrophie (NH₃ : ammoniac, H₃PO₄ : acide phosphorique, H₂O : eau, CO₂ : dioxyde de carbone, O₂ : dioxygène) (1).

Dans le sens 1, l'autotrophie correspond aux mécanismes de la photosynthèse avec production de matière organique et d'oxygène. Elle est réalisée en premier lieu par les microalgues, comme le phytoplancton, puis par les macroalgues comme les ulves.

En milieu marin ce processus est souvent conditionné par les apports azotés et phosphorés. Une abondance de ces sels nutritifs conduit alors l'équilibre dans le sens 1. En effet, s'il n'a jamais été recensé de cas de marées vertes, massives et répétées dans la littérature scientifique sans apport excessif préalable en azote et phosphate, c'est bien que ces deux éléments en constituent les facteurs indispensables et nécessaires (20) (21).

Une étude Franco-Américaine, de Roger *et al.* (2007), reprenant les moyens utilisés par la Bretagne et la Floride pour faire face aux marées vertes, a permis de démontrer et confirmer que l'augmentation de la concentration en azote et en phosphore constitue le premier élément d'un déséquilibre du milieu, conduisant aux proliférations qui en sont les réponses les plus visibles (22).

Un autre aspect à prendre en compte, est le caractère limitant que peuvent avoir ces nutriments vis-à-vis de la prolifération algale. En hiver, la concentration des nitrates et des phosphates augmente car les algues sont en dormance. Mais au printemps et en été, l'azote devient le facteur limitant pour l'ensemble de la flore aquatique, car les algues sont toutes en pleine phase de croissance, induisant une consommation massive de cet élément. Pour les algues vertes, de par leur fort caractère nitrophile, l'azote représente donc toujours l'élément limitant, responsable du contrôle de leur croissance en milieu marin (11) (fig. 4).

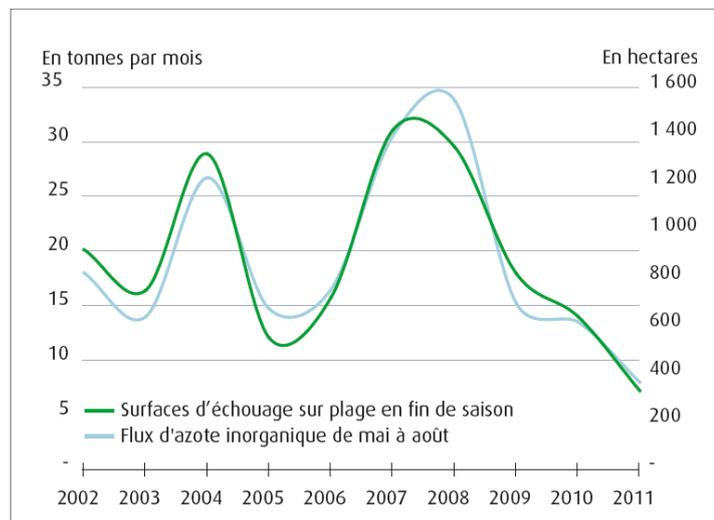


Figure 4 : Niveau de marée verte annuelle et flux d'azote moyen en Bretagne (23).

Sachant que la teneur de ces deux éléments reste faible tout au long de l'année au large des côtes, l'augmentation de leurs concentrations dépend donc principalement des apports d'origine continentale.

La provenance des nutriments responsables de l'eutrophisation des milieux côtiers est multiple (Fig. 5). Pour l'azote, la part la plus importante provient de l'agriculture, via les épandages de lisier. Tandis que le phosphate est issu principalement des activités industrielles et urbaines, via les stations d'épurations (STEP), avec un apport très important dû aux lessives phosphatées utilisées jusqu'à leur interdiction en 1990.

Le phosphore ainsi apporté va être piégé dans les sédiments des cours d'eau, et va donc plus tardivement se retrouver dans les baies et les estuaires. Le relargage progressif de

cet élément tout au long de l'année, explique son rôle secondaire et non limitant dans la survenue des marées vertes.

Selon Anderson *et al.* (2002), parmi les autres sources à l'origine de l'eutrophisation, l'aquaculture peut également constituer un apport en nutriment non négligeable, via les fertilisants utilisés (21). Les autres sources éventuelles viennent des retombées atmosphériques et surtout d'apports endogènes par reminéralisation des nutriments consommés et stockés par les algues puis relargués après leur mort.

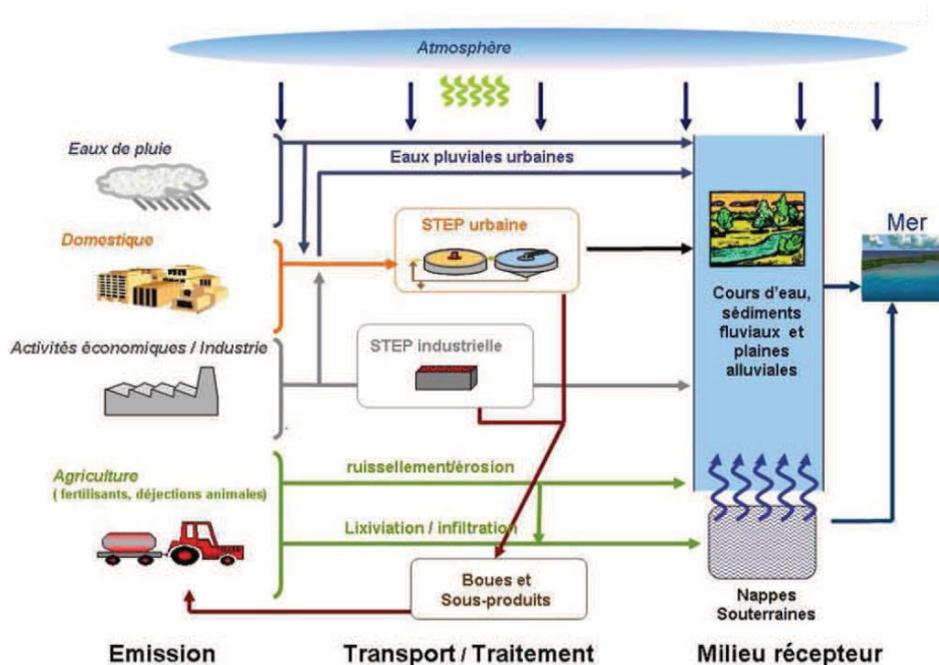


Figure 5 : Principales sources et voies de transferts des nutriments (24).

L'hétérotrophie (sens 2) représente la décomposition naturelle des matières organiques. Elle se produit généralement après la fin du cycle de croissance des algues vertes. La consommation de toute cette biomasse peut alors selon les situations (marées, conditions climatiques, géomorphologies) amener à un appauvrissement du milieu en oxygène dissous, et conduire à des processus anaérobies avec production de composés sulfurés, toxiques, voire mortels pour la faune et la flore environnantes (1).

Ainsi au vu de l'ensemble des mécanismes impliqués dans l'eutrophisation on peut dire que celle-ci correspond à un enrichissement d'un milieu en nutriment. Mais elle caractérise également, de fait, l'augmentation de la biomasse présente qui a pu profiter de cet enrichissement.

L'eutrophisation d'un milieu caractérise donc son évolution vers un état qui peut être défini, dans des conditions naturelles, de « *favorable* » pour l'environnement, et de ce fait d'*eutrophe*.

Il faut donc considérer l'eutrophisation comme correspondant à un niveau d'enrichissement du milieu marin tel qu'il engendre des dégradations et nuisances importantes avec un impact fort sur l'environnement et l'activité humaine.

3. « Le bloom algal », un phénomène multifactoriel :

Présentes partout dans le monde, les efflorescences massives d'algues vertes peuvent parfois présenter des conditions de formation propres au site lui-même, comme ce fut le cas à Venise, en Bretagne ou encore en Mer de Chine. Cependant, toutes présentent les mêmes critères de base nécessaires à leur apparition et à leur maintien d'une année à l'autre.

La présence seule de nitrates et phosphates ne suffit pas toujours pour qu'il y ait une marée verte. En fait ce phénomène est multifactoriel. (Fig. 6)

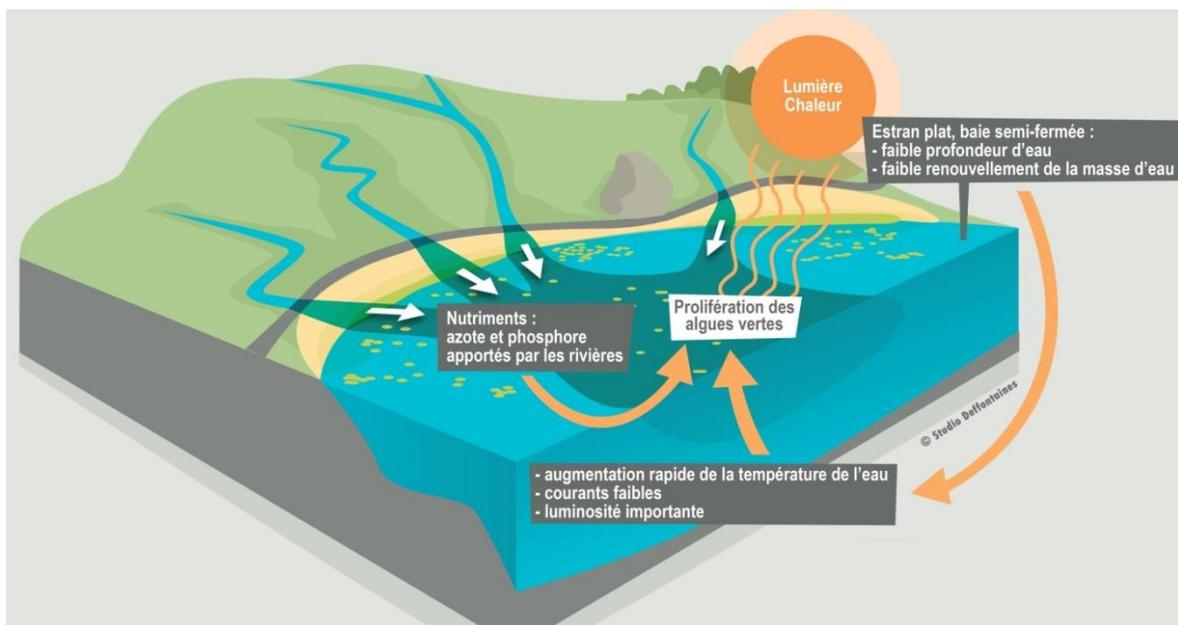


Figure 6 : Processus entrant en jeu dans l'eutrophisation (25).

a) Facteurs physiques, hydrodynamiques

Bien qu'ils ne soient pas, en apparence, d'une importance capitale, les facteurs physiques, peuvent néanmoins conditionner les marées vertes, voire en stopper la formation. C'est le cas dans la rade de Brest, qui resta épargnée pendant de nombreuses années par les blooms grâce à une géomorphologie qui permettait aux eaux de se renouveler rapidement, et

ainsi de réduire les concentrations en nitrates et en phosphates. La baie de Saint-Brieuc, par contre, est touchée depuis bien plus longtemps alors qu'elle est plus ouverte et plus propice théoriquement aux courants marins. Ces cas ont été référencés dans le *Bilan des connaissances scientifiques sur les causes de prolifération de macroalgues vertes*, réalisé en mars 2012, par les Ministères de l'agriculture et de l'environnement (20).

Les différents facteurs physiques entrant en jeu dans les proliférations de biomasse sont donc tout d'abord la lumière, indispensable à la photosynthèse, puis la profondeur d'eau, et la température (26). Ils sont tous trois conditionnés par la présence d'un terrain côtier en pente douce sur une large et longue zone. Ils permettent aux algues de se développer dans une eau peu profonde et à une température idéalement comprise entre 10 et 20°C, sachant que la croissance est nulle en dessous de 5°C. La surface du lieu permet également la formation d'une biomasse suffisante pour survivre d'une année à l'autre. L'éclairement reste favorable aux algues vertes jusqu'à une profondeur de 10 mètres mais nécessite une durée d'ensoleillement quotidienne minimale qui ne peut avoir lieu que pendant les périodes de printemps et d'été (4) (Fig. 6).

La turbidité des eaux du milieu de croissance des algues joue également un rôle majeur. Conditionnée par les marées, la houle et les vents, celle-ci permet de réduire la teneur en nutriments dans la baie par simple action de dilution, ou de disperser les bancs d'algues en formation vers le large. La forte turbidité liée aux marées dans la baie du Mont Saint-Michel, expliquerait ainsi l'absence de marées vertes, alors que les concentrations en nutriments y sont particulièrement élevées.

Enfin la géomorphologie, ainsi que les conditions météorologiques des espaces côtiers permettent des cas de prolifération algale, là où elle ne pourrait être suspectée de prime abord, comme c'est le cas dans la baie de Saint-Brieuc.

La construction de structures visant à limiter les phénomènes d'érosion côtière, ou encore de jetées, sont également responsables de la création de zones de confinement à faible courant hydrodynamique, au sein desquels les algues vont pouvoir proliférer (27).

Ces différents éléments déterminent donc la croissance des algues, mais surtout la localisation des phénomènes de marées vertes, ainsi que leur fluctuation d'une année sur l'autre (14).

b) Facteurs environnementaux : les bassins versants

L'importance des apports en azote dans les eaux du littoral, est principalement conditionnée par leur bassin versant et la capacité de ce dernier à acheminer les nutriments jusqu'à la mer. Les efflorescences algales se produisent généralement en période estivale, moment où les débits sont en principe au plus bas. Malgré leur capacité de stockage, les algues vont donc être au moins partiellement dépendantes de la capacité des rivières à maintenir un débit suffisant, ou non, pendant toute cette durée.

La composition des sols du bassin versant, joue un rôle non négligeable dans la survenue de marées vertes dans une région donnée. En conséquence, un sol imperméable de type schisteux, qui n'accumule que peu de réserve en eau, fournira un débit élevé en période hivernale ainsi qu'en automne, mais un débit faible à nul en été. Il en résultera de très faibles apports azotés aux eaux côtières.

A l'inverse un sol granitique, capable de contenir d'importantes réserves d'eau, délivrera tout au long de l'année un débit suffisant et donc un flux d'azote presque constant été comme hiver (1).

c) Facteurs écologiques

L'importante sensibilité de l'écosystème algal aux flux d'azotes et de phosphores, pourrait être également dû à l'appauvrissement du milieu en biodiversité de la faune : ormeaux, oursins, bigorneaux, crustacés, mais aussi de la flore, via les autres espèces d'algues.

L'évolution de l'écosystème local, n'est donc pas non plus à négliger, avec une réduction des espèces d'herbivores aquatiques pouvant s'expliquer par une surexploitation de ces espèces ou par des apports chroniques en divers micropolluants d'origine industrielle, d'origine agricole (produits phytosanitaires) ou encore d'origine urbaine (médicaments non dégradés lors de leur passage en station d'épuration) induisant, comme ce fut le cas avec les peintures antifouling utilisées sur les coques de bateaux et composées de dérivés d'étain (ces dérivés interagissent sur les cycles de reproductions des patelles) (28), une diminution de la population et donc une réduction du broutage des algues, favorisant de manière indirecte leur développement (20).

Il en va de même pour les autres espèces végétales aquatiques. Ainsi lors de la survenue de pollutions aiguës telles que les marées noires (Torrey Canyon en 1967, Amoco Cadiz en 1978, Erika en 1999) l'utilisation de détergents plus ou moins agressifs pour leur

nettoyage a eu pour effet de réduire de façon drastique les populations de certaines espèces d'algues rouges et brunes. Les algues vertes furent également impactées mais leur caractère pionnier dans la colonisation des rochers dénudés par les détergents leur ont permis un redéveloppement plus rapide (29). Ce phénomène reste de toutes manières transitoire au niveau des zones concernées car elles finissent par retrouver après une période plus ou moins longue leur population originelle de macroalgues (30).

d) Effets des changements climatiques

Les changements climatiques, avec notamment une élévation de 0.8 °C de 1900 à 2007, ne constituent pas, à l'heure actuelle, un élément à prendre en compte, vu que les ulves profitent déjà d'une température optimale pendant leur période de prolifération (20).

Selon l'étude de Best *et al.* (2015), réalisée sur les conséquences prévisionnelles de l'évolution des écosystèmes, l'augmentation de la température accompagnée d'une élévation du niveau des mers ainsi qu'une hygrométrie plus importante, entraineraient un changement des facteurs physiques.

Cela aurait pour effet de redistribuer les paramètres locaux responsables des marées vertes, voire de réduire leur importance dans certaines baies, ou au contraire de les favoriser là où elles étaient absentes (31).

4. Historique : un phénomène ancien ?

Les premières marées vertes furent décrites à la fin du XIX^{ème} siècle en Irlande du Nord dans la région côtière de Belfast, alors en pleine industrialisation. Le développement de grandes masses algales fut identifié comme étant *Ulva latissima*, ces masses recouvraient une surface de 1200 hectares en période estivale.

De nombreux problèmes de santé apparurent au sein de la population à cette même époque dans la région, avec notamment des atteintes respiratoires dues aux émissions de gaz soufrés (32). Les scientifiques purent démontrer, dès cette époque, que le développement anormal des ulves était conditionné par la disponibilité dans le milieu d'azote sous forme de nitrate et d'ammoniaque.

Puis c'est en Italie, avant la seconde guerre mondiale, dans la lagune de Venise, que les prémices des marées vertes furent décelées avec la présence d'*Ulva rigida* (6).

5. Bilan géographique Européen

a) *Cas de la France*

En France c'est sur les côtes de la Manche que les premiers phénomènes sont décrits dès 1924 (33), puis dans les lagunes de la Côte Languedocienne, du Bassin d'Arcachon, du Cotentin, de la baie de Somme et enfin sur les côtes méditerranéennes.

Le phénomène que l'on connaît aujourd'hui prend sa source dans les années 1950. En effet pour tenter d'endiguer l'exode rural post seconde guerre mondiale et soutenir l'agriculture en vue d'éviter les pénuries provoquées par la guerre, le gouvernement français a alors mis en place un programme de modernisation de l'agriculture.

Ce programme a encouragé, par l'intermédiaire d'aides financières, les élevages de type hors sol, notamment de volailles et porcins. Fruit de ces aides, l'élevage intensif apparaît dans les années 60 et s'amplifie progressivement jusqu'en 1990 (6), augmentant de façon concomitante l'importance des rejets riches en nutriments dans les cours d'eaux et les nappes phréatiques de la France, particulièrement en Bretagne.

Ainsi, en l'espace de trente ans, les concentrations de nitrates dans les cours d'eau bretons ont été multipliés presque par 3, passant en moyenne de 15 à 20 mg/L en 1970 à une concentration supérieure à 55 mg/L. Cette concentration dépasse le taux maximal fixé depuis 1991 par la Communauté Européenne à 50 mg/L pour la consommation humaine (19).

Pourtant, ce n'est qu'à partir de l'année 1968 que les médias ont commencé à s'intéresser à la problématique des marées vertes du fait de l'apparition d'un premier seuil de pollution environnementale dans la baie de Lannion. La survenue d'un second pic de prolifération en 1973 donnera lieu au démarrage des opérations de récupération des algues échouées (33).

Au départ irrégulières et n'impactant les côtes que sur une courte période, les marées vertes se sont amplifiées depuis les années 80 pour toucher un nombre croissant de régions Françaises. Augmentant en volumes et en durée, elles impactent à partir des années 90 toutes les régions de Bretagne, et principalement la partie nord. Les Côtes-d'Armor et le Finistère subissent alors les épisodes les plus importants de toute l'Europe (20).

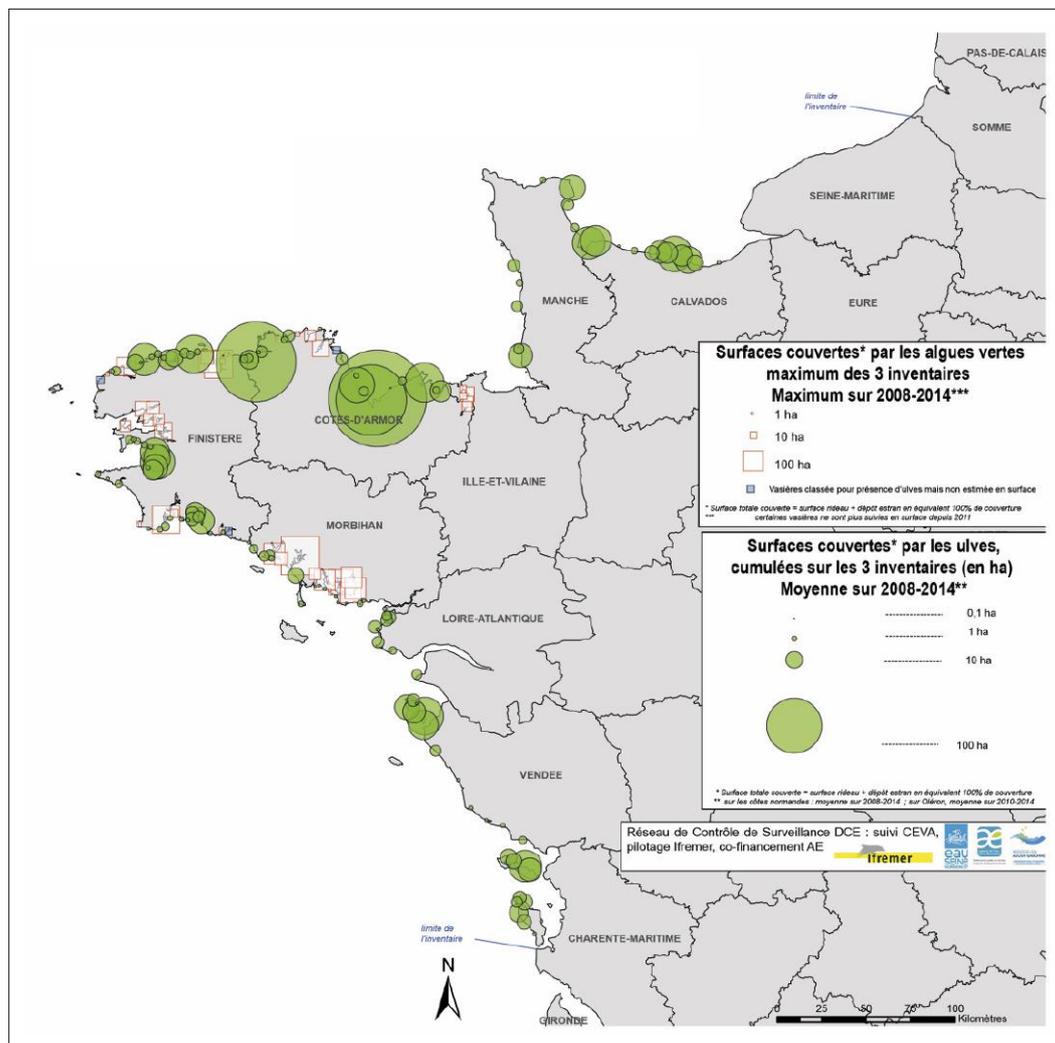


Figure 7 : Inventaire des échouages d’ulves observés de 2008 à 2014 (34).

De 1997 à 2001 le nombre de sites bretons touchés est passé de 34 à 63 et le nombre de villes de 60 à 103. De surcroît, en associant toutes les zones françaises touchées en termes de superficie, on constate que 90 % de la surface impactée est centrée sur 5 baies de Bretagne avec, par ordre d’importance, les baies de Saint-Brieuc, de Douarnenez, de Saint-Michel en Grève, de Lannion, et de Guisseny. (14) A titre d’exemple, en 1986, environ 25.000 m³ d’ulves se sont accumulées dans la baie de Lannion en une seule saison. En 2014, le volume total était environ de 60.000 m³ (20) (35) (Fig. 7).

Pour ce qui est du bilan des marées vertes des sites Bretons de ces trois dernières années, les proliférations sont chaque année plus tardives, par rapport aux années précédentes.

Globalement, comme l’indique le bilan d’évaluation du plan de lutte 2010 - 2015, établi par Berger *et al.* (2015), les surfaces d’échouages d’ulves en Bretagne, sont en régression depuis 2002 et laissent entrevoir une avancée dans la lutte contre les marées vertes, notamment avec le plan de lutte initié en 2010 (36) (Fig. 8).

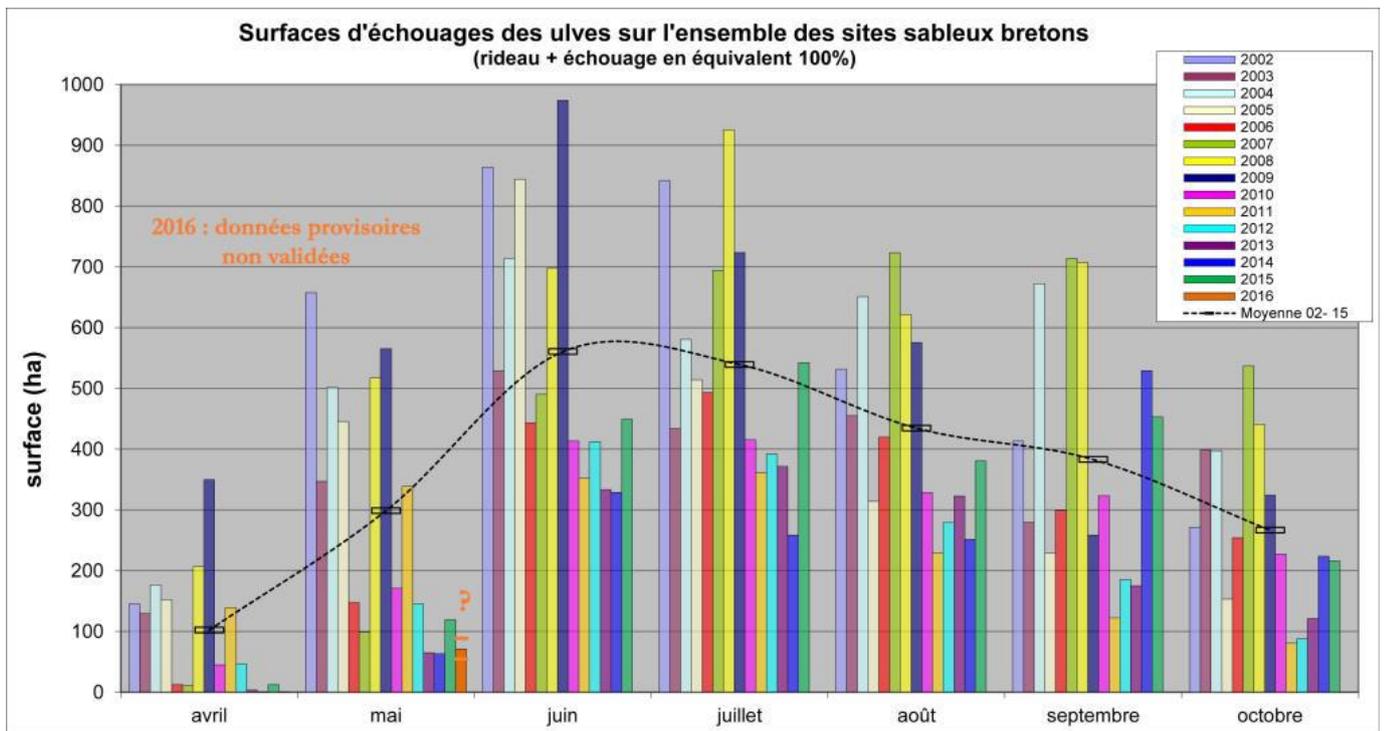


Figure 8 : Évaluation surfacique provisoire sur les principales baies bretonnes (37).

En 2016, on constate un démarrage lent de la prolifération algale. Les dernières observations aériennes réalisées mi-mai par le Centre d'Études et de Valorisation des Algues (CEVA), ne montrent en effet pour la plupart des sites habituellement touchés que des surfaces d'échouages de faible importance, ou au plus égales à celles de 2013 et 2014 (38) (37).

L'apparition tardive des algues, est essentiellement due à un hiver long, et par la multiplication d'épisodes orageux avec une forte houle. Cependant, pour chaque site observé, les ulves présentent une pleine croissance entre mai et juin, induisant un possible rattrapage vers les niveaux de prolifération des années précédentes.

Les estimations de croissance pour l'année 2016 tablent sur un développement très rapide. Mais, si les prévisions météo se maintiennent, ce développement devrait rester en moyenne inférieur à celui de 2015 (37).

b) Reste de l'Europe

En Europe, pratiquement tous les pays ayant une bordure côtière sont affectés depuis une trentaine d'années, notamment en Espagne sur la côte Ouest de la Galice au niveau du lagon Tancada, de l'estuaire du Palmones et du delta d'Ebro (39), mais aussi au Portugal et en Italie.

Plus au nord, les marées vertes sont retrouvées en Allemagne en mer Baltique, mais touchent également le fjord d'Odense au Danemark, et la mer intérieure des Pays-Bas (35) (Fig. 9).

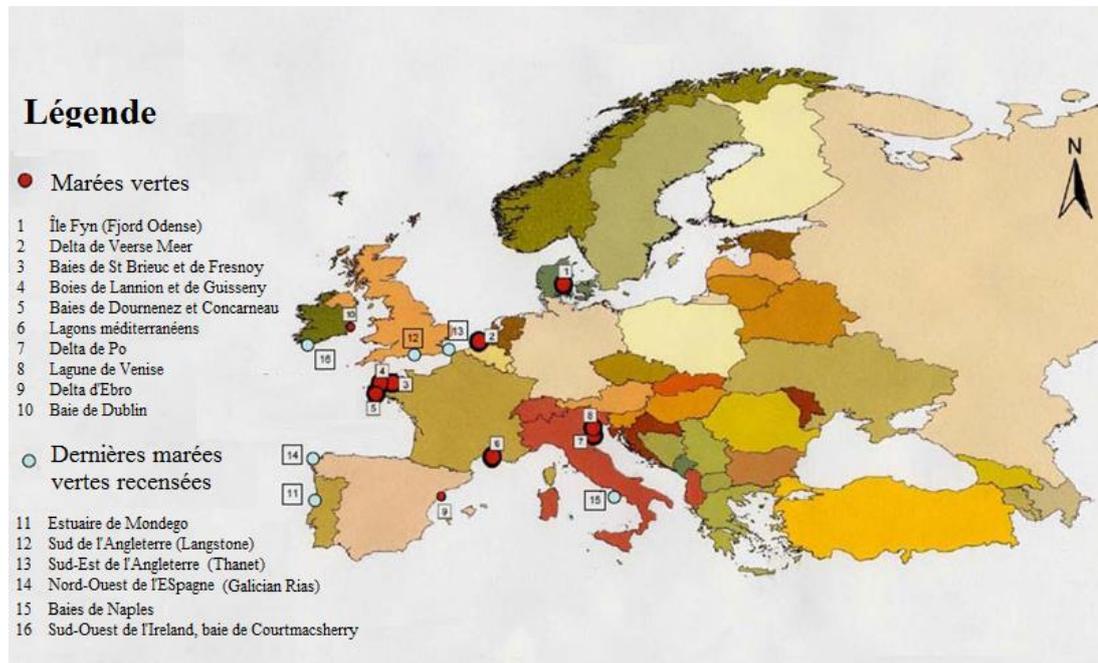


Figure 9 : Principaux sites de marées vertes en Europe en 2011 (40).

A Venise, au Nord de l'Adriatique, les premiers cas relevés sont relativement anciens. Décrit précocement par les travaux de Schiffner et Vatova dès 1938, la lagune présente en effet toutes les caractéristiques nécessaires à la croissance des végétaux marins, avec un apport continu de la ville et des terres environnantes en nitrates et phosphates, ainsi qu'avec une faible dynamique des eaux de la lagune qui ne se renouvellent que très peu du fait de l'urbanisation (41).

Entre les années s'échelonnent de 1980 à 1990, la ville est donc à chaque période estivale envahie par l'algue *Ulva rigida*. Sa prolifération massive cause d'importantes pertes de biodiversité. Au plus fort du phénomène, la biomasse algale fut évaluée à 1 million de tonnes sur l'ensemble de la lagune.

De plus lorsqu'elles pourrissent, outre les odeurs fortes dégagées, les algues attirent dans la ville d'importantes colonies d'insectes avec un impact sur les touristes absolument dévastateur pendant ces périodes (42). Cependant, depuis les années 1990 la fréquence et l'importance de ces invasions vertes ont fortement diminué, probablement grâce aux campagnes de dragage des canaux menées par la ville, qui ont permis de faire plus facilement circuler l'eau dans la lagune (43).

C. Moyens de lutte contre les marées vertes

1. Axe curatif

La première action visant à limiter l'impact des marées vertes est le ramassage. Plusieurs méthodes existent, mais elles n'ont qu'un effet temporaire jusqu'à la prochaine marée. Le ramassage mécanique, avec le ramassage manuel, sont effectués après échouages sur le haut de plage, et restent les méthodes les plus utilisées aujourd'hui. Elles permettent de récolter de grandes quantités d'algues, en un temps très court et à moindre coût (44).

Cependant elles présentent aussi des inconvénients. Comme le souligne le CEVA, le ramassage mécanique prélève en plus des algues une part importante de sable, provoquant une érosion prématurée des plages. Le ramassage à pieds requiert, lui, beaucoup de moyens humains et donc de risque pour ces personnes d'être en contact direct avec des algues en putréfaction (45).

Testé expérimentalement depuis 2003 par le CEVA, le ramassage mécanique dans le rideau d'eau de bas de plage, est la technique la plus récente mise au point (Fig. 10).



Figure 10 : Ramassage mécanique dans le filet d'eau de bas de plage (46).

Elle présente de nombreux intérêts, dont un aspect préventif très intéressant, puisqu'on prélève les algues avant leur échouage. En effet, le déstockage du réservoir d'algues dérivantes, en dehors de leur période de croissance, permettrait ainsi de réduire l'importance des efflorescences suivantes, voire selon les résultats obtenus entre 2003 et 2006 par le CEVA, d'en retarder la survenue et même d'en désamorcer le processus si les conditions sont réunies (45). L'autre intérêt de cette technique est la possibilité de récupérer ainsi des algues fraîches. Le spectre des possibilités de leur valorisation est alors nettement plus intéressant, puisque les algues n'ont pas subi de processus de dégradation.

Elles peuvent donc être utilisées dans des domaines aussi variées que l'alimentation humaine ou la production de composés aux applications médicales multiples. Cependant l'étude réalisée par Le Niliot *et al.* (2013) concernant les retentissements de cette méthode sur les plages de Douarnenez, a révélé les limites de cette nouvelle technique. En effet, elle impacte la faune du bas de plage, notamment les tellines et poissons juvéniles, de façon plus ou moins importante selon les sites (47).

2. Axe préventif

Le volet préventif a pour objectif de réduire les flux de nitrate, ils constituent en effet le principal levier d'action à moyen et long terme dans la survenue des marées vertes. La mise en place d'un plan de lutte par l'état Français à partir de 2010, et de la Directive « *Nitrate Européenne de 1991* », ayant pour objectif de réduire la pollution des eaux par les nitrates, ont permis de poser un cadre et de définir la marche à suivre, dans les 8 baies les plus touchées de Bretagne, dont le baies de Douarnenez, de Concarneau et de Saint-Brieuc (19) (48).

Le Ministère de l'écologie et l'environnement, ainsi que la préfecture régionale ont mis en place des chartes de territoires concernant les 8 baies (36) (49) :

- Assurer la bonne conformité des stations d'épurations, en vue de limiter les rejets d'azote liés aux activités urbaines.
- Favoriser un changement de l'agriculture vers des systèmes de production à très basse fuite d'azote, en vue de réduire la concentration en azote dans les cours d'eau à un niveau inférieur à 50 mg/L.
- Favoriser les cultures biologiques sans fertilisant.
- Remplacer les cultures de maïs par de la prairie.
- Augmenter le pouvoir épurateur des bassins versants, par la mise en place de talus et zones boisées, et par une meilleure maîtrise des zones de drainages.
- Instaurer une filière de méthanisation du lisier de porc en vue de réduire leur épandage comme fertilisant.

3. Axe prédictif

Cet axe permet d'évaluer à moyen terme les phénomènes d'échouage et de tenter d'en prédire la survenue, par une étude à long terme, et au cas par cas, des situations propres à leur prolifération et des conditions climatiques responsables des échouages. L'avantage d'une telle

méthode est de mobiliser de façon anticipée des moyens de ramassage adaptés à l'importance du dépôt d'algues attendu.

Depuis 2002, le CEVA effectue chaque mois, des survols réguliers des zones touchées pour réaliser un modèle prédictif. Le dernier date du 27 mai 2016 et met ainsi en avant un important retard dans l'apparition de la croissance des ulves en 2016 (37).

4. Réussites des plans de luttes

A l'heure actuelle, le bilan du plan de lutte mis en place en France entre 2010 et 2015, par les Ministères de l'environnement et de l'agriculture est mitigé. L'ensemble des acteurs a bien participé au projet, les objectifs ont clairement été définis, mais seulement peu de résultats ont été obtenus, en ce qui concerne réduction des taux d'azote dans les cours d'eau (36) (Fig. 11).

En effet, pour avoir une diminution de la prolifération algale, les concentrations de nitrate dans les cours d'eau doivent atteindre des valeurs comprises entre 10 et 25 mg/l (50).

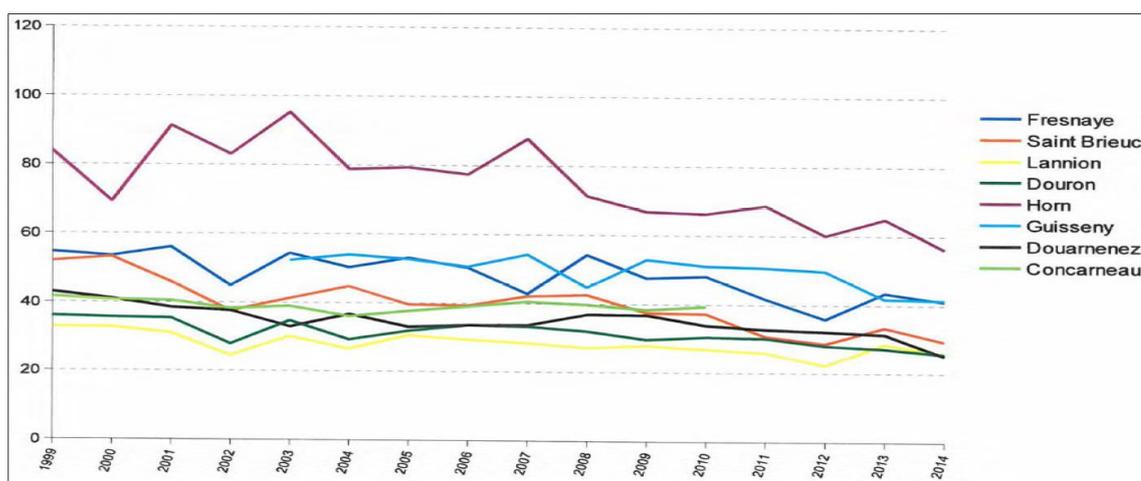


Figure 11: Évolution de la concentration moyenne annuelle en nitrate dans les bassins versants. (valeurs en mg/l) (51).

Cependant, avec la prolongation du programme jusqu'en 2016, des premiers résultats ont été enfin obtenus en avril dernier avec un premier objectif de réduction azotée en baie de Douarnenez (52).

La possibilité d'aboutir à une fin des marées vertes est donc envisageable. L'analyse réalisée en 2014 par Greening *et al.* portant sur la réponse à long terme de l'écosystème de la baie de Tampa aux États-Unis par une régulation des flux de nutriments, a prouvé qu'une bonne gestion des apports azotés et phosphatés permet de renverser le processus d'eutrophisation. Au vu de cette réussite, et dans le contexte actuel d'urbanisation croissante,

cela semble essentiel, pour faire face aux impacts liés à l'augmentation des populations humaines (53).

Agir sur les concentrations en nutriments phosphatés et azotés directement dans les milieux aquatiques semble également envisageable. Une étude Grecque, réalisée en 2014 par Zamparas et Zacharias, portant sur l'utilisation de matériaux composites capables de fixer l'azote et le phosphore dissous, a démontré que les phénomènes d'eutrophisation étaient possiblement réversibles à l'échelle d'un lac. Selon les auteurs, ces procédés de restauration de la composition chimique de l'eau pourraient être utilisés afin d'assurer une meilleure gestion des apports nutritifs agricoles dans l'environnement. Cependant, cette méthode non encore validée expérimentalement, ne pourrait se faire qu'au cas par cas, avec la nécessité d'une évaluation des bénéfices et risques pour la faune et la flore (54).

Devant les résultats obtenus en 2016, et cette perspective de réduction des marées vertes, un nouveau plan de lutte est en préparation pour la période 2017 - 2021. Ce plan a pour objectif de poursuivre les engagements des chartes de territoires et de remobiliser la communauté scientifique (51).

Partie II : Impact toxicologique des algues vertes et conséquences

Parmi toutes les nuisances que peuvent occasionner les algues vertes, les plus importantes résultent de leur biodégradation. À l'état frais les algues présentent très peu de risques puisqu'elles sont pour la plupart considérées comme comestibles. Selon l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) aucun incident majeur en France n'a pour le moment été rapporté lors d'une mise en contact à ce stade (6).

L'objectif de cette deuxième partie est de réaliser une étude qualitative et une hiérarchisation des composés toxiques pouvant être impliqués dans les marées vertes. À ce titre, toutes les substances ne vont pas être analysées de la même manière du fait d'un manque de données concernant certaines molécules, ou encore de leur faible importance dans les cas déjà relevés d'intoxication. On observe, dans un premier temps, une « *toxicité aérienne* », puis une « *toxicité de contact* » avec les masses d'algues vivantes ou en décomposition. On note également une « *toxicité liée à leur consommation* » (55) (56).

A. Biodégradation des algues vertes

1. Considérations générales

La biodégradation est un processus naturel de décomposition de matières organiques, par différents types de micro-organismes, de bactéries, de champignons, etc. Les produits de cette réaction varient selon les souches de micro-organismes actifs.

Comme rappelé dans le rapport de l'ANSES, sur les risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes, cette biodégradation se déroule en deux phases, avec tout d'abord une dégradation en présence d'oxygène de la matière. Cette phase dite aérobie, produit principalement des émissions de CO₂ et d'eau dans l'environnement. Une fois que tout l'oxygène est consommé, et qu'il ne peut être renouvelé, débute alors la phase anaérobie, dite de fermentation, qui permet de minéraliser la matière organique, en produisant un biogaz composé principalement de méthane et de CO₂. Le mécanisme impliqué est constitué d'une cascade de réactions chimiques, chacune étant réalisée par un micro-organisme spécifique (55) (Annexe 1).

2. Spécificités des algues vertes

Une fois échouées sur les plages, soleil et vents vont dessécher les algues situées sur le dessus des amas. Elles vont alors former une croûte blanchâtre, opaque aux rayons du soleil, et hermétique à tout échange gazeux, tuant du même coup les algues restantes, privées de photosynthèse et d'oxygène (Fig. 12).



Figure 12 : Croûte blanche en surface d'un dépôt d'algues en putréfaction (55).

Les micro-organismes présents vont ensuite commencer leur travail de biodégradation dans un premier temps aérobie, puis très rapidement anaérobie. Les conditions de fermentation sont idéalement réunies, avec obscurité, chaleur, atmosphère isolée, et humidité maintenue par la croûte en surface. Les étapes de la biodégradation vont alors pouvoir s'enchaîner avec la dépolymérisation des macromolécules, l'acidogénèse, puis l'acétogénèse et enfin la méthanogénèse (Annexe 1).

Cependant la nature des éléments relâchés dans le milieu dépend des molécules qui vont être dégradées, mais aussi des types de micro-organismes agissant dans le cycle. Ici les ulves, contiennent une part importante en ulvanes. Ce sont des molécules polysidiques riches en groupements sulfates responsables de la libération dans l'environnement de molécules sulfatées qui, à partir d'une certaine concentration, vont venir perturber le cycle normal de fermentation par méthanogénèse. L'anaérobiose va alors être orientée vers une production de sulfure d'hydrogène (H_2S) par récupération du dihydrogène via les bactéries sulfato-réductrice (55). De plus la présence de nitrates, dans le milieu réactionnel, va également perturber la méthanogénèse, avec l'apparition d'une réduction des nitrates et la formation d'ammoniac (NH_3).

3. Schéma conceptuel d'exposition

Ce schéma permet de mieux identifier les phénomènes en jeu, les lieux où ils peuvent être observés, les cas d'expositions existants et les différentes populations concernées. Il est appliqué en France, mais peut être transposé aux autres pays Européens, ayant également une politique de ramassage des algues échouées (55).

La toxicité des algues peut donc être soit aérienne, au niveau des plages, lors de promenades, ou lors de leur ramassage, transports et traitement, soit résulter d'un contact avec celles-ci, à l'occasion de baignades ou de leur manipulation. La possibilité d'une toxicité par ingestion n'est qu'hypothétique (Fig. 13).

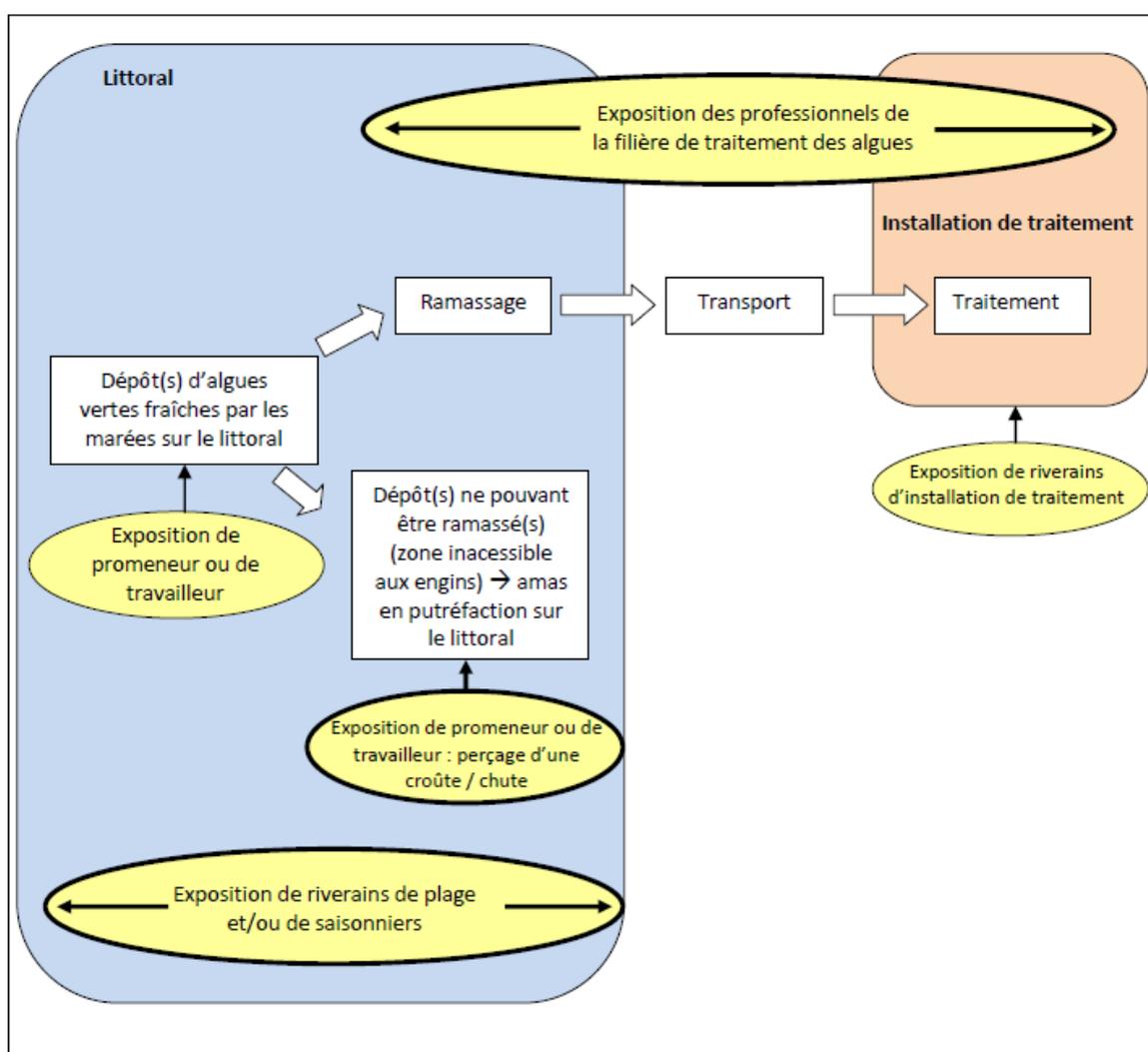


Figure 13 : Schéma conceptuel d'exposition aux algues vertes en France (55).

Dans ce cadre, plusieurs situations d'expositions possibles ont pu être caractérisées et réparties en fonction de l'état des algues, fraîches ou non. L'ensemble de ces situations d'expositions, ainsi que le schéma conceptuel d'exposition permet de déduire les différentes toxicités que les algues peuvent engendrer chez l'homme (Tab. I).

La toxicité aérienne, apparaît comme étant la plus préoccupante puisque la plupart des cas d'intoxications rapportés sont dus à une exposition aux gaz issus des algues putréfiées. La survenue d'une dizaine d'incident, depuis une trentaine d'année, dont certains se sont terminés par des décès humains ou animaux, confirme ces risques : décès d'un ouvrier et d'un cheval en 2009 sur les plages de Binic et de Saint-Michel en Grève (57), mort de trente-six sangliers sur la plage de Saint Maurice à Morieux dans les Côtes d'Armor en 2011 (58).

Tableau I : Situations d'expositions et importance des risques selon l'état des algues.

	Situation d'exposition	Risques encourus
Exposition aux algues fraîches	Marcheurs et travailleurs à pied	Absence de risque pendant les premières heures qui suivent les dépôts algaux, tant qu'aucune croûte blanchâtre ne se sera pas formée sur les algues, ce qui n'intervient qu'après 12 heures en moyenne (55).
	Contact lors de baignades	Absence de risque selon l'ANSES (56).
Exposition aux algues en putréfaction	Marcheurs et travailleurs à pied	Risque important d'exposition aiguë aux émanations, du fait du perçage accidentel d'une croûte, lors d'une chute dans une masse d'algues encroutées, ou dans une vasière (59) (60).
	Riverains et saisonniers tout au long des périodes d'échouages	Risque d'exposition chronique de juin à septembre, mais n'induisant principalement que des nuisances olfactives (61).
	Travailleurs de la filière de traitement des algues vertes	Risque faible, la procédure prévoit que les algues sont récoltées avec des protections adaptées (détecteurs de gaz, lunettes de protection, masques filtrants anti-gaz), et épandues sur les champs dans un délai de 24 heures maximum (62).
	Exposition des habitants proches des sites de traitement et d'entreposage des algues	Risques faibles, les structures de stockages des algues doivent être des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), dans le cadre d'autorisations strictes applicables aux installations classées de compostage (63).
	Entreposage en bout de champs	Risque modéré, les tas d'algues constituent un danger pour les promeneurs et pour le paysan qui sera amené à manipuler ces amas. (14)

Les risques de toxicité par contact et ingestion semblent mineurs face aux émanations, mais ils ne doivent pas pour autant être écartés car ils sont méconnus et encore peu étudiés, obligeant les autorités à appliquer le principe de précaution (56).

B. Toxicité des rejets gazeux

1. Cinétique d'émissions des polluants gazeux

A l'heure actuelle peu d'études ont été publiées sur la cinétique des émissions de polluants gazeux produits par les algues vertes en décomposition. Deux études de référence ont été réalisées par l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS). La première effectuée *in situ*, par Tauziède *et al.* (2009), a permis de quantifier les différents gaz émis (55). La deuxième effectuée *ex situ* par Fuvel *et al.* (2010), a permis d'estimer la cinétique des émissions gazeuses sur le terrain, en prenant en compte l'influence sur les niveaux d'émissions de gaz, des variations météorologiques, ainsi que des quantités d'algues en décomposition (64).

Les résultats de ces études ont permis de déterminer les principaux polluants émis par la dégradation des algues et de confirmer ceux qui étaient déjà suspectés comme le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac.

a) Étude sur le terrain

L'étude *in situ* de 2009, a été réalisée sur la plage de Saint-Michel en Grève. La zone explorée était celle où a eu lieu le décès d'un cheval, l'incident étant survenu quelques semaines auparavant. Les principaux éléments recherchés étaient le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac. Les prélèvements ont été réalisés par pompage à l'aide de tubes absorbants. Ils ont permis la spéciation, ainsi que la semi-quantification des composés organiques volatiles par analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (65) (Fig. 14).

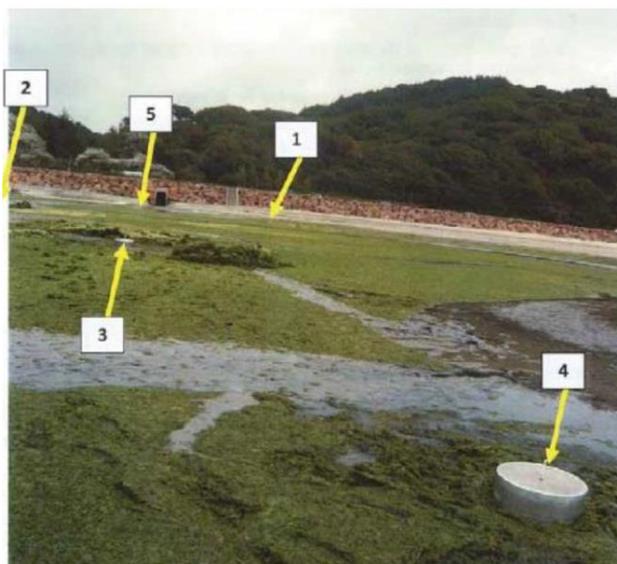


Figure 14 : Emplacement des prélèvements *in situ* pour les mesures (66).

Les résultats ont été très variables selon les points de mesures. Au niveau des algues fraîches, sur les zones 3 et 4 (Fig. 14), seul l'ammoniac a pu être détecté, avec une teneur de 3 mg/m³. À ces endroits la décomposition débutait.

Pour les zones 1,2 et 5, correspondant à la vasière, des valeurs élevées de H₂S ont été détectées, allant de 22 mg/m³ à des valeurs supérieures à 1400 mg/m³. L'ammoniac était également présent à des concentrations de l'ordre de 220 mg/m³. D'autres composés soufrés comme le Diméthylsulfure (DMS), ou le Diméthyldisulfure (DMDS), ont été trouvés à ces endroits, traduisant le stade de décomposition beaucoup plus avancé des algues.

L'ensemble des substances détectées lors de cette campagne de mesure, ont été regroupées par l'ANSES dans le rapport de 2011. Toutes les substances répertoriées ne doivent cependant pas forcément être attribuées à la fermentation des algues vertes, car lors des mesures sur le terrain, d'autres sources (bactéries, autres végétaux marins, etc.) pourraient être à l'origine de certaines molécules détectées (Annexe 2).

b) Étude sur une plateforme expérimentale

L'étude *ex situ* de 2010, a été menée sur des algues fraîches disposées sur une plateforme en tas comme on les trouve en haut d'une plage, après échouage. Elle a été réalisée sur une période de 6 jours, avec des pluies jusqu'au 4^{ème} jour après « échouage », les jours suivants étant ensoleillés (64).

Tableau II : Valeurs des concentrations maximales en composés soufrés, ammoniac et odeurs rencontrées au-dessus des algues vertes lors de la perforation de la croûte (64).

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

Au vu de cette étude, on peut conclure qu'au cours de la biodégradation des algues vertes sur la plage, le premier gaz produit en quantité significative est donc l'ammoniac (NH₃), puis vient le diméthylsulfure (DMS) à partir du deuxième jour, et enfin l'hydrogène sulfuré (H₂S), accompagné d'autres produits soufrés le troisième jour (Tab. II).

c) Conclusion des deux études

Dans les douze premières heures qui suivent l'échouage des algues, il n'y a presque aucune émission gazeuse issue de la décomposition. Après ce délai, la libération d'ammoniac et de DMS devient de plus en plus importante. Puis au fil des jours, l'accélération des processus de biodégradation, induit la formation de nouveaux composés soufrés dont surtout le disulfure d'hydrogène, avec une progression de la production d'ammoniac (55) (67).

A noter cependant, que les différents temps nécessaires à l'apparition de certains gaz, tels que les dérivés soufrés, peuvent être raccourcis par rapport à ceux observés lors de ces études. Ces délais sont en effet dépendants de la température du milieu réactionnel, de la pluviométrie, de la quantité de matière disponible lors de la biodégradation, ou encore de la richesse en bactérie sulfo-réductrice. Par temps humide, il faut en moyenne deux jours, mais on peut supposer que par beau temps, l'accélération de la biodégradation induit une libération plus précoce des dits gaz.

2. Substances toxiques émises

a) Synthèse sur la toxicité aérienne des Ulves

Parmi les substances répertoriées, toutes ne présentent pas des effets similaires. Certaines présentent une faible nocivité en cas d'inhalation ou de contact, d'autres comme le sulfure d'hydrogène ou l'ammoniac, pourront causer de graves séquelles allant jusqu'au décès (Tab. III).

Tableau III : synthèse des effets des substances répertoriées (+ : effet décrit, +/- : description ambiguë, - : absence d'effet, n.d : non déterminé) (55).

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

Le premier élément toxique notable dû aux gaz, est la nuisance olfactive qu'ils engendrent, celle-ci étant plus ou moins importante selon les composés chimiques. Mais la perception réitérée de ces odeurs déplaisantes, devient une véritable pollution pour les personnes vivant aux abords des plages touchées. La nuisance olfactive constitue donc l'élément principal dans l'intoxication chronique par les algues vertes.

Deux études expérimentales menées en 2011, respectivement en Finlande et aux États-Unis par Aatamila *et al.* pour l'une et Heaney *et al.* pour l'autre, sur des sujets sains exposés au H₂S, ont ainsi démontré l'impact sur la santé physique et psychologique provoqué par ce type de pollution aérienne. Dans le cas présent, l'exposition prolongée au H₂S est responsable de la survenue d'un manque d'appétit, de nausées, de migraines, d'une asthénie permanente, ou de troubles du comportement (68) (69).

En général, le seuil de perception olfactif des individus permet d'éviter les situations d'intoxication aiguë, cependant la sensibilité à une même odeur peut être amoindrie au fil du temps, avec une élévation du seuil de perception (70). De surcroît, certains gaz, comme le sulfure d'hydrogène, ou l'ammoniac ont tendance à partir d'une certaine concentration à provoquer une diminution de l'odorat. Leur détection est ainsi rendue difficile lors du perçage d'une croûte d'algues desséchées (71) (55).

Les effets toxiques recensés par voie aérienne sont essentiellement retrouvés au niveau de l'appareil respiratoire, avec une irritation, une asphyxie d'importance variable, voire une dépression respiratoire sévère (72). Les effets des gaz et des aérosols touchent également les yeux et les muqueuses, causant des irritations, voir des atteintes oculaires pouvant aller jusqu'à la cécité. De plus, pour certains gaz comme le diméthylsulfoxyde, la possibilité de traverser la peau ou de faciliter le passage d'autres molécules est préoccupante. Les composés toxiques passent ensuite dans la circulation sanguine, et engendrent des troubles neurologiques et cardiaques à l'origine du décès (73).

L'acétaldéhyde et le formaldéhyde présentent en plus un caractère cancérigène avéré. En effet le formaldéhyde, est classé depuis 2004 dans le groupe 1 des « agents cancérigènes », par le Centre internationale de recherche sur le Cancer (CIRC). Dans une étude de cohorte réalisée aux États-Unis en 2004 par Hauptmann *et al.*, il a ainsi été démontré une augmentation de l'incidence de cancers nasopharyngés chez des sujets fortement exposés professionnellement au formaldéhyde, mais également la survenue d'une leucémie de type myéloïde (74,75). Pour ce qui est de l'acétaldéhyde, la molécule est classée dans la catégorie 3 des « substances cancérigènes possibles pour l'homme » par le CIRC (76,77) (Tab. III).

b) Évaluation des substances à risques sanitaires réels

Dans les différents rapports publiés par l'INERIS ou l'ANSES, toutes les substances émises par les algues vertes en décomposition n'ont pas pu être évaluées dans le cadre de l'analyse des risques sanitaires. La raison vient principalement d'un manque de données disponibles pour certaines de ces substances (55).

En effet, les campagnes de mesure ont montré que le diméthylsulfure (DMS) est la première molécule à être émise de manière importante par les végétaux marins en décomposition, avant même l'émission d'H₂S. L'absence de Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) et de données d'exposition pour le DMS a donc rendu l'évaluation de son potentiel toxicologique, impossible.

Seules les substances dont les données d'exposition et les VTR sont connues peuvent pertinemment faire l'objet d'une évaluation quantitative des risques sanitaires. Ainsi dans le rapport de 2011 de l'ANSES, le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac et le formaldéhyde ont pu être évalués quantitativement pour des risques d'expositions aigus (55). Cependant, le risque d'actions synergiques possibles entre différentes substances, même celles apparemment de moindre importance, peut décupler voire causer de nouveaux symptômes, non encore répertoriés.

Dans le cadre de cette thèse, il a donc été choisi de retenir les substances possédant des VTR et des données d'expositions connues ainsi que celles ayant été détectées avec une concentration suffisamment significative pour avoir un impact environnemental, sur les espèces vivantes. Les éléments retenus sont par conséquent : le sulfure d'hydrogène (H₂S), le diméthylsulfure (DMS), le méthylmercaptan, l'ammoniac (NH₃), l'acétaldéhyde, le disulfure de carbone (CS₂) et le formaldéhyde.

c) Caractérisation des risques

Déterminer la dangerosité de ces composés, en vue d'en caractériser les risques, passe par la détermination de leur quotient de danger (QD)¹, face aux situations d'expositions (Partie II. A. 3.) (55).

¹ Le QD correspond au rapport entre la concentration d'exposition à un instant T, par rapport à la dose sans effets connus, c'est-à-dire la VTR.

Comme supposé, le sulfure d'hydrogène occupe de très loin la première place, en terme de risque sanitaire, puis vient l'ammoniac et le disulfure de carbone, enfin le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, mais le score de QD de ces deux derniers composés étant beaucoup plus faible, le risque sanitaire semble moindre. Malgré une absence de valeur établie de VTR aiguë pour le diméthylsulfure, et le méthylmercaptopan, les concentrations relevées sont significatives, notamment pour le DMS qui présente une concentration trois fois supérieure à celle du sulfure d'hydrogène (Tab. IV) (78,79)

Tableau IV : Coefficient de danger des principaux composés émis par fermentation des algues vertes.

Composé chimique	Concentration d'exposition (mg/m ³)	VTR aiguë (mg/m ³)	Quotient de danger
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	1400	0,042	30000
Ammoniac (NH ₃)	220	3,2	68
Disulfure de carbone (CS ₂)	200	6,2	32,2
Formaldéhyde	0,082	0,055	1,5
Acétaldéhyde	0,227	0,470	0,48
Diméthylsulfure (DMS)	4870	non déterminé	non déterminé
Méthylmercaptopan	168	non déterminé	non déterminé

Ainsi, en cas d'exposition aiguë à ces substances, les symptômes les plus souvent rencontrés sont du type irritant pour les voies respiratoires et oculaires. À des concentrations importantes, le risque devient plus préoccupant, avec asphyxie, dépression respiratoire, et dépression des systèmes nerveux central et périphérique avec perte de connaissance, voire même arrêt cardiaque et coma pouvant amener au décès.

Il convient cependant de rappeler que lors des premières heures d'échouage, les émissions gazeuses restent faibles, tout comme le risque d'incident. Ce n'est que lors de l'intensification des processus de fermentation, 12 à 24 heures après échouage, à l'occasion d'une chute accidentelle dans une vasière, ou lorsqu'il y a perçage d'une croûte, que le risque d'une exposition mortelle peut survenir.

De plus, à défaut d'être quantifiés expérimentalement, les risques des deux autres composés (DMS et méthylmercaptopan) peuvent malgré tout être caractérisés. Leur effets, sont pour la plupart similaires à ceux du H₂S, NH₃, et CS₂. Ils peuvent alors s'associer pour renforcer l'action délétère sur l'individu exposé.

Pour ce qui est des expositions chroniques des riverains des plages touchés par les marées vertes, seule une irritation et un effet sur l'odorat attribué au sulfure d'hydrogène, peuvent réellement survenir, et cela dans le cadre d'un échouage massif couplé à un ramassage insuffisant. L'impact olfactif est cependant indéniable et les conséquences que cela engendre représentent malgré tout un problème non négligeable pour les personnes touchées.

Néanmoins, la faible quantité de données sur les émissions gazeuses, et sur certains des composés chimiques, ne permet pas de cerner toutes les situations et tous les symptômes possibles. Ainsi, plusieurs incertitudes demeurent concernant les effets d'une exposition cumulée à plusieurs composés présentant les mêmes effets irritants, déprimeurs du système nerveux, asphyxiants ou appartenant à la même famille, comme les composés soufrés, avec le H₂S, le DMS, le disulfure de carbone, etc. L'association synergique peut être responsable d'effets non évalués ici, ou de symptômes survenant à des concentrations inférieures à celles déterminées dans les études faites pour chaque molécule prise séparément.

C. Toxicité par contact et ingestion

1. Substances produites par les algues vivantes dans leur milieu

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (Partie I. A. 2.), les ulves vont au cours de leur vie, se développer dans plusieurs habitats différents, passant d'un stade fixe lorsqu'elles sont attachées à un rocher, à un stade de flottaison avec dérive en surface. Chaque lieu de vie, représente un nouveau défi pour les algues puisqu'elles doivent pour survivre s'adapter rapidement. Parmi tous les moyens mis en œuvre, la sécrétion de substances dans son milieu propre afin d'y faire face, est le plus souvent utilisé.

Ces composés chimiques sont émis pour répondre à un stress particulier, tel que l'exposition intense en soleil, la dessiccation, les changements de température, ou encore une agression par des herbivores. L'ensemble de ces composés ne sont pas toxiques pour l'homme, aux doses auxquelles ils sont émis dans une population algale normale.

Cependant devant l'importance de certaines marées vertes, dont la biomasse peut parfois dépasser le million de tonnes, on pourrait suspecter que ces composés soient produits en quantités suffisamment importantes pour avoir un possible impact sur leur milieu environnant. La toxicité ici ne serait donc à évaluer que dans les situations de contact avec les

algues vivant dans leur milieu, et surtout en cas de baignade volontaire, ou accidentelle, ou encore de récolte des algues sur leurs sites de flottaison.

Les composés potentiellement à risques, sont l'acide acrylique, le peroxyde d'hydrogène, et le groupe diméthylsulfure, diméthylsulfoxyde (DMSO), que nous avons déjà cités précédemment (Partie II. B. 2. a)) (56) (80).

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique fortement oxydant, faisant partie de la famille des espèces réactives de l'oxygène (ERO). Il est irritant pour les yeux et la peau, et est responsable d'une inflammation des voies respiratoires lors d'une inhalation. Cependant ces effets ne sont observés qu'à des concentrations importantes. Lors des marées vertes ses effets seraient mineurs et se cantonneraient à des irritations (81).

2. Risques microbiologiques

A la surface des algues vertes, peuvent cohabiter différents types de microorganismes, certains sont inoffensifs pour l'homme, mais d'autres présentent un risque sanitaire possible. En effet, les épisodes d'efflorescences massives d'algues, leur fournissent un terrain propice à leur développement, d'où une augmentation notable de leur population (56).

Les situations de mise en danger se produisent dans des cas de baignades, ou de contact avec les eaux dans lesquelles flottent les algues, mais aussi dans les cas de consommation de coquillages ramassés à marée basse. Plusieurs groupes différents peuvent être responsables d'un danger microbiologique : les bactéries, les virus, et les parasites (82).

a) Bactéries

Les bactéries pouvant présenter un risque, appartiennent au genre des *Enterobacteriaceae*, avec l'*Escherichia coli* et au genre des *Vibrionaceae* avec *Vibrio parahaemolyticus*.

Vibrio parahaemolyticus est retrouvée naturellement dans les eaux côtières, donc sur les ulves. Elle est responsable, en cas d'ingestion d'algues vertes ou de coquillages, de gastro-entérites, accompagnées d'une fièvre modérée. La durée des symptômes est en moyenne de 3 à 4 jours. Si le germe passe dans la circulation sanguine, elle peut induire des infections cutanées ou des septicémies. Cette bactérie présente donc un risque dans les cas de proliférations algales, l'augmentation de la biomasse algale, favorisant leur développement (83).

L'*Escherichia coli* est une bactérie vivant en association avec les algues vertes (56). Elle est responsable de symptômes digestifs bien connus, le risque ici est uniquement rattaché à la consommation d'algues et de coquillages. D'ailleurs cette bactérie est utilisée comme indicateur de contamination fécale de l'environnement, notamment pour la qualité des coquillages et des eaux de baignades. Une augmentation de la population algale, pourrait être à l'origine d'un accroissement concomitant de ces microorganismes, et donc constituer un risque supplémentaire (84).

b) Virus et parasites

Pour ce qui est des virus pathogènes pour l'homme, du fait de leur capacité naturelle à survivre dans l'environnement, leur présence au niveau des algues vertes vivantes apparaît comme tout à fait naturelle. De plus, ces mêmes virus n'étant pas capables de se reproduire en dehors d'un hôte humain ou animal, la charge virale du milieu dépendra donc uniquement des apports humains et animaux, sans lien avec l'évolution des masses algales. Quant aux parasites, tout comme pour les virus, les risques sanitaires n'ont pas évolué avec la survenue des blooms algaux (82).

Les marées vertes n'ont donc, semble-t-il, pas d'incidence sur la population virale et parasitaire, la seule influence possible pourrait être de fournir un lieu de survie persistant, selon les endroits, tout au long de l'année.

3. Métaux et métaux lourds

De par leur aptitude à absorber les éléments dont elles ont besoin dans leur milieu, les algues vertes sont amenées à assimiler d'autres particules dont les métaux dissous. Elles les stockent sous leur forme cationique dans la paroi du végétal grâce aux ulvanes. Il en va de même pour les autres polluants dont les pesticides (56).

L'absorption de tous ces composés est responsable d'une bioaccumulation plus ou moins importante. L'iode pourra par exemple y être jusqu'à 60.000 fois plus concentré que dans le milieu marin : on parle de bioamplification (6).

Or les algues représentent une source primaire d'alimentation dans la chaîne alimentaire. Ainsi, l'accumulation de composés toxiques ne va pas uniquement impacter les

algues, mais va progressivement toucher tout le reste de la chaîne jusqu'à l'homme lui-même comme consommateur de poissons et de crustacés herbivores.

Les métaux assimilés sont ceux présents naturellement dans l'environnement, mais aussi ceux apportés parfois en grande quantité par les activités humaines.

De récentes études ont permis de quantifier ces différents éléments. On retrouve alors : le fer (Fe), le zinc (Zn), le magnésium (Mn), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) ou encore l'aluminium (Al). Certains de ces métaux sont utiles pour la plante comme le cuivre, le manganèse ou le zinc et sont absorbés principalement de manière active (85,86).

Selon les métaux et les types d'algues, il existe une affinité différente. Pour la plupart des ulves, elle correspondrait par ordre décroissant à : F, Zn, Cu, Cr, Cd, Hg, Pb, Al (91). La capacité des algues à assimiler, puis à concentrer une part plus ou moins importante des éléments présents dans leur milieu de vie est définie par le facteur de bioconcentration¹.

Chez des ulves prélevées dans la mer Égée, le facteur de concentration est très élevé pour le zinc, le fer, le cuivre, le chrome, et le mercure, mais reste faible pour le cadmium et le plomb (Tab. V) (85).

Tableau V : Facteur de concentration d'ulves prélevées dans la mer Égée (85).

Métaux	Pb	Cd	Cr	Hg	Cu	Fe	Zn
Facteur de bioconcentration chez <i>Ulva sp.</i>	2,6	90	3800	4500	9700	11400	36400

Cependant dans le cadre de ces marées, il a été constaté que les niveaux de concentration en métaux dans les algues étaient moins élevés lors des épisodes de marées vertes, c'est-à-dire pendant la période estivale. Cela serait probablement dû à un phénomène de dilution dans la biomasse algale. L'autre possibilité serait une diminution des apports en métaux dans les eaux côtières, liée au faible débit des cours d'eau, en cette saison. (86, 87, 88).

¹ Ce paramètre est déterminé par le facteur de différence des concentrations relevées dans l'eau de mer et dans les algues. Plus le facteur est élevé, plus l'affinité est forte.

La toxicité indirecte par les métaux ne serait donc théoriquement pas plus importante pendant les périodes d'efflorescence végétale, car malgré la forte affinité des ulves, les métaux sont dilués dans la masse et donc moins concentrés par kilogramme d'algue fraîche. Ainsi, pour une même quantité consommée la toxicité serait même plus faible (89).

4. Les pesticides

Dans le cas des pesticides, l'étude de Pavoni *et al.* (2003), a mis en évidence la présence de pesticides pourtant interdits d'utilisation en Europe depuis les années 1970. Les résultats ont révélés une concentration moyenne de 1 µg par kilogramme de matière sèche algale, de pesticides chlorés comme le dichlorodiphényldichloroéthylène (DDD), le dichlorodiphényltrichloroéthan (DDT), et le dichlorodiphényldichloroéthane (DDE) (90).

De plus un rapport de l'observatoire des résidus des pesticides (ORP) daté de 2010, a révélé l'existence d'herbicides dans toutes les eaux côtières de France. L'IFREMER a également indiqué la présence dans les eaux portuaires de pesticides en quantités non négligeables, avec le diuron, le chlorothaniol, le dichlofluanid et l'Irgarol 1051 (56).

Le risque de contamination des ulves, lors des marées vertes est donc possible, mais n'a pas encore fait, à ce jour l'objet d'études (56).

D. Conclusions sur la toxicité

L'approche effectuée ici en matière de risques environnementaux des marées vertes, a été essentiellement qualitative et partiellement quantitative, avec pour objectif de hiérarchiser les substances toxiques impliquées.

Il en ressort clairement que les risques proviennent principalement des composés émis sous forme gazeuse lors de la fermentation des algues, et surtout du H₂S. Les effets produits par inhalation les plus souvent rencontrés sont ceux qui sont irritants pour les voies respiratoires et les yeux, un œdème pulmonaire pouvant également survenir en cas d'exposition suraiguë.

Pour ce qui est des autres composés gazeux présents, dont seule la caractérisation a été possible, comme le DMS, ou les mercaptans, il conviendrait de réaliser de nouvelles investigations en vue de quantifier leur rôle.

Les autres situations d'exposition par contact ou par ingestion, ne présentent qu'une importance mineure. Les symptômes engendrés par certaines substances peuvent être importants. Cependant, pour la plupart, aucune situation accidentelle n'a été référencée à ce jour, au moins dans le cadre des marées vertes. Cependant, les risques sont malgré tout présents et doivent être pris en compte.

Il convient également de mettre en avant l'importante variabilité des conditions d'émission et donc d'exposition, rendant tout à fait possible le fait que des situations d'exposition n'ont pas pu ou pas encore été caractérisées. En effet, de multiples facteurs interviennent, tels des niveaux de prolifération algale très variables d'une région à une autre, l'importance des échouages, l'avancement de la dégradation des algues, la topologie du terrain, ou même les conditions météorologiques.

Il semble ainsi que la meilleure solution à court et à moyen terme, pour éviter les principaux risques que font encourir les algues vertes, soit un ramassage le plus précoce possible des algues dans les premières 24 heures après échouage, ou encore, comme réalisée en France depuis 2009, une récolte des algues avant leur échouage dans la faible profondeur d'eau qu'offrent les plages impactées par le phénomène.

Cette méthode très récente, ouvre la voie à de nouvelles utilisations, et permet de valoriser autrement les algues que par un simple compostage ou épandage. En effet, la possibilité de récolter des algues fraîches, n'ayant pas encore débuté leur processus de biodégradation, permet d'en tirer de nombreuses molécules actives. Cela a permis la découverte d'une multitude d'applications possibles, en nutrition et santé humaine et animale, mais aussi dans l'agriculture et l'industrie de haute technologie.

Partie III : valorisations possibles

Parler de valorisation des marées vertes nécessite de remettre cet afflux massif d'algues dans son contexte. Ce phénomène répond à un déséquilibre du milieu naturel entraînant des nuisances parfois importantes, allant jusqu'à des incidents gravissimes tant pour l'environnement que pour les hommes, comme nous l'avons décrit dans la Partie II.

Partout où elles se produisent les marées vertes sont étudiées, analysées, et ensuite combattues, d'abord par un ramassage, action la plus efficace à court terme pour en stopper les nuisances et les risques, puis par la mise en place de plans de lutte en amont, avec une régulation des éléments à la source notamment les phosphates et les nitrates (91).

Les importantes quantités d'algues ramassées ont fait l'objet d'études afin de tirer un certain avantage de cette pollution. De nombreuses voies ont ainsi été ouvertes avec des recherches sur l'utilisation en milieu agricole, dans la nutrition, dans les industries de pointe avec la production de bioplastiques, et aussi dans la santé humaine et animale.

Cependant, malgré tous les possibles bénéfices mis en évidence, ces marées constituent d'abord et avant tout un véritable fléau pour les populations avoisinantes et doivent donc être stoppées. Les valorisations étudiées dans cette dernière partie portent, essentiellement, sur l'utilisation des algues vertes elles-mêmes.

Néanmoins une réelle valorisation des marées vertes ne peut être sérieusement envisagée à ce jour puisqu'une exploitation industrielle efficace nécessiterait des « récoltes » d'algues régulières sur l'année, ce qui est impossible en pratique à l'heure actuelle.

A ce stade seule l'algoculture, très répandue en Asie et en plein essor en Europe, pourrait pérenniser les différentes recherches et techniques développées autour des algues vertes.

A. Processus de valorisation

1. Le ramassage, premier acte dans la valorisation

Du fait des faibles quantités d'algues vertes produites via l'algoculture en Europe, comme dans le reste du monde, ramasser les algues après échouage, reste malgré tout encore aujourd'hui la meilleure méthode puisqu'elle permet d'obtenir la matière première nécessaire aux valorisations que nous étudierons dans cette partie.

Cependant, comme cela a été précisé antérieurement, tous les procédés ne se valent pas (Paragraphe I. C. 1.). Les techniques plus traditionnelles, comme le ramassage mécanique ou à pied après les marées, ne permettent pas une utilisation variée des algues, tandis que les plus récentes, avec notamment le ramassage mécanique dans le filet d'eau de bas de plage, ouvrent de nouvelles voies vers tout un ensemble de possibilités requérant des algues fraîches et en bon état.

a) Volumes d'algues échouées ramassés par an en France

De 1997 à 2014 le volume annuel d'algues récoltées est estimé, en moyenne à 50.000 m³, soit environ 60.000 tonnes quasi exclusivement en Bretagne (Fig. 15).

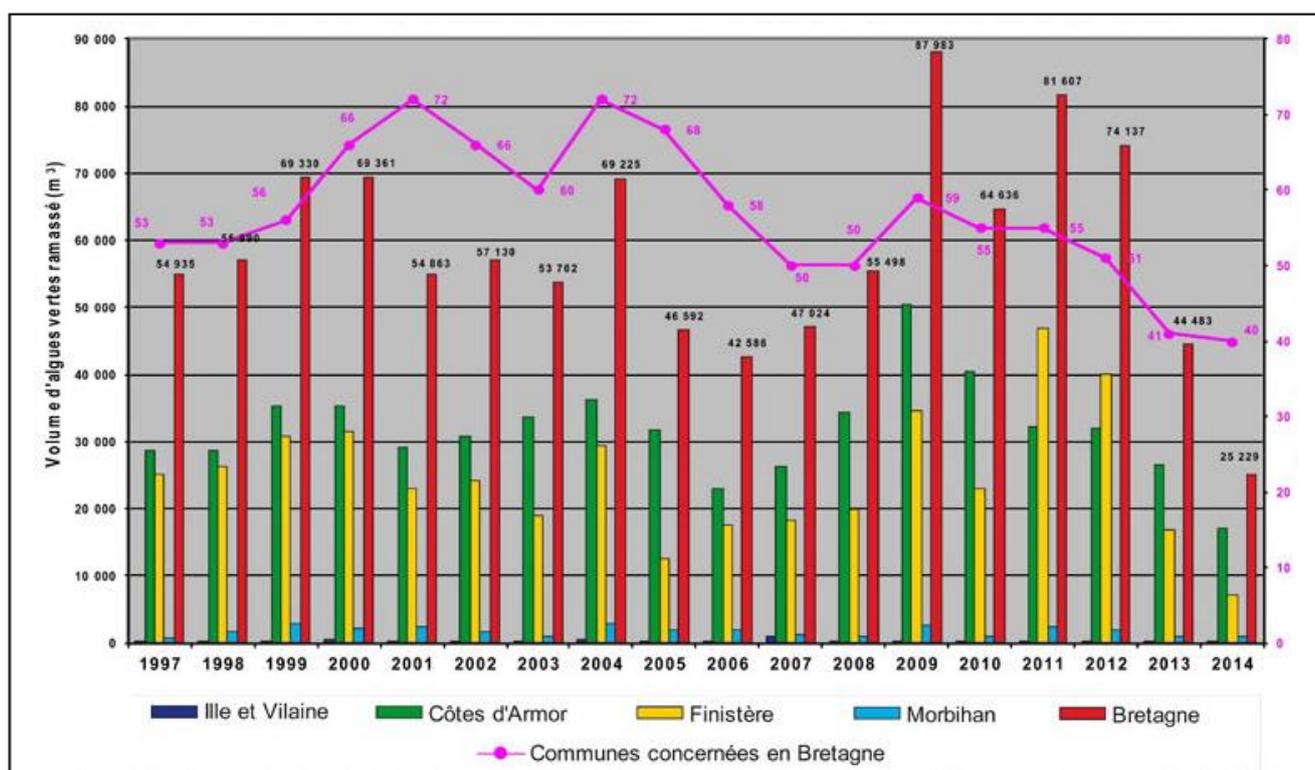


Figure 15 : Volume d'algues ramassées en France de 1997 à 2014 (92).

b) Volumes d'algues échouées ramassés par an dans le monde

Peu de données sont disponibles à ce jour sur les volumes récoltés dans le monde. Tous les pays affectés ne pratiquent pas le ramassage au même niveau, et peu d'entre eux effectuent des relevés précis des quantités collectées.

Selon un rapport IDEALG de 2014, le ramassage équivaldrait à 800.000 tonnes d'algues récoltées et réutilisées au niveau mondial (93).

2. L'algoculture un choix d'avenir

Bien qu'encore très peu développée, l'algoculture représente la meilleure option pour pérenniser le marché des algues vertes en Europe.

Au niveau mondial, il y a aujourd'hui, plus de 25 millions de tonnes d'algues produites, pour un marché de plus de 5 milliards d'Euros (Fig.16). La provenance des algues est presque exclusive à l'Asie avec 90 % de la production, contre 3 % du volume global pour l'Europe (94). En France, les fermes d'algocultures ne sont encore que peu nombreuses puisque seules une dizaine sont recensées, pour une production annuelle de 100 tonnes d'algues brunes : *Undaria pinnatifida* et *Saccharina latissima* (95,96).

A contrario de régions, comme en Chine ou au Japon, où la production d'algues cultivées stagne, en Europe les possibilités de développement sont nombreuses, avec une production issue à plus de 98 % de la cueillette. De plus le marché occidental des algues est en pleine expansion dans l'alimentation humaine et la chimie fine (cosmétique, pharmacie, etc.), tout comme dans la production de biomatériaux et bioénergies à fortes valeurs ajoutées (97).

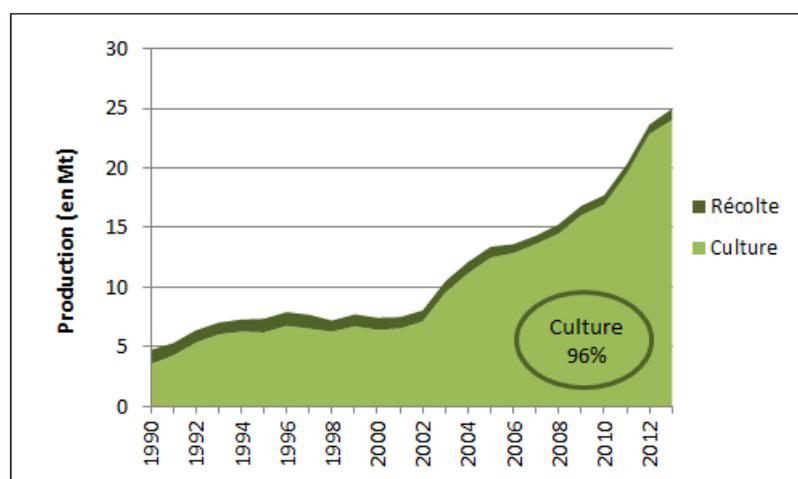


Figure 16 : Évolution de la production mondiale de macroalgues depuis les années 1990 (93).

3. Devenir des algues après ramassage

Une fois récoltées les algues sont en général acheminées directement vers différents sites de traitement ou de stockage. Les algues sont alors traitées selon leur devenir final :

- Pour l'amendement des terres, elles sont directement répandues, mises en compostage, ou encore stabilisées pour un épandage futur.
- Pour les autres utilisations, elles peuvent être lavées, et hachées finement afin d'en extraire des composés chimiques d'utilités diverses, ou alors déshydratées afin de fournir par exemple une base à l'alimentation animale.

B. Agriculture

1. Épandage direct sur les terre cultivables

L'épandage d'algues vertes sur les terres agricoles représente encore aujourd'hui presque 60 % du volume total d'algues ramassées, et en constitue donc le principal processus de valorisation (98).

Cette méthode est intéressante car elle ne nécessite, la plupart du temps, aucun traitement supplémentaire, si ce n'est un nettoyage à l'eau. Elle vise à fertiliser à moindres coûts les sols avec ces algues riches en azote, en minéraux et en oligo-éléments (14).

La procédure nécessite cependant une bonne logistique puisque les algues doivent être épandues au maximum 24 heures après leur récolte et enfouies par l'agriculteur dans les 24 heures suivantes. Il convient en effet d'éviter le risque de survenue des odeurs liées à la fermentation, et les risques inhérents aux gaz émis, d'où l'interdiction par la Préfecture de Bretagne des stockages dits « en bout de champs » depuis 2010 (Fig. 17) (91).



Figure 17 : stockage d'algues vertes en bout de champs (14).

Pour équilibrer la balance des apports azotés fixée par la préfecture dans le cadre du plan de lutte contre les marées vertes, l'amendement doit se faire à raison d'un maximum de 20 à 30 tonnes par hectare de terre cultivable et 15 tonnes par hectare pour les pâtures. L'opération ne peut être effectuée que tous les 2 à 4 ans afin d'éviter une augmentation de la salinité des sols et de leur pH (99). Cette valorisation va donc obligatoirement de pair avec une importante quantité de terres agricoles disponibles.

Cette méthode d'utilisation des algues vertes, n'est intéressante que du fait des volumes importants échoués. En effet traditionnellement ce sont plutôt le goémon et le maërl, issus d'autres types d'algues plus riches en nutriments, qui sont utilisés pour fertiliser les sols. En termes d'équivalence, il faut 30 tonnes d'algues vertes pour 6 tonnes de maërl brut (100).

2. Compostage et stabilisation

L'autre poste majeur de valorisation des algues vertes est le compostage, avec 26 % du volume ramassé (98). Cette méthode est plus coûteuse que l'épandage, mais présente l'intérêt de produire un fertilisant stable dans le temps, utilisable plus facilement et à tout moment de l'année. Le compostage est surtout réalisé au printemps, moment où les cultures empêchent tout épandage des algues échouées (91).

Le processus de fabrication passe par un mélange avec des sources fibreuses, riches en lignocellulose, comme la paille ou le foin. La matière organique riche en carbone, est dégradée en deux phases (14) :

- Lors de la phase de fermentation aérobie, la biodégradation est importante, avec une élévation de la température jusqu'à 60 °C, et la production d'un liquide composé de divers éléments concentrés, mais aussi de gaz en quantités importantes. (CO₂, vapeur d'eau, ammoniac, etc.) L'aération du compost est primordiale au maintien de l'activité biologique, avec un retournement des tas une fois par semaine, le tout pendant quatre à six semaines. Au bout de cette période, le compost a perdu en moyenne presque 40 % en volume et 50 % en masse.
- Lors de la phase de maturation, beaucoup plus longue avec quatre à six mois en moyenne, les processus de maturation sont d'abord ralentis, avec un seul retournement mensuel, puis stabilisés pour aboutir à l'humus, forme finale du compostage.

Cette méthode de valorisation est donc plus intéressante. Le produit de fertilisation obtenu peut être utilisé sur tout type de sol, car il a été débarrassé du sel marin et présente un pH plus neutre. Cependant, les apports azotés restent inchangés, l'amendement des sols est donc soumis aux mêmes restrictions que pour les algues vertes fraîches.

Mais de par sa stabilité, le compost peut être transporté sur de plus longues distances, en dehors des régions à bilans azotés restreints et même être commercialisé, permettant ainsi d'amortir les coûts de ramassage.

Pour ce qui est de la stabilisation, il s'agit d'une forme de compostage, avec les mêmes équipements et les mêmes méthodes, mais nécessitant moins de surface au sol et permettant donc de traiter de plus gros volumes d'algues. Elle est principalement utilisée pour faire face à un volume d'échouage exceptionnel (91).

Le processus est stoppé au bout d'un mois, période nécessaire pour que les risques de fermentation anaérobie soient écartés. Le produit obtenu est uniquement utilisé pour l'amendement des terres agricoles et ne peut être destiné à la vente.

C. Nutrition

1. Humaine

Dans la plupart des pays occidentaux, les algues ne constituent pas une denrée alimentaire courante. Ces aliments souffrent d'une mauvaise image et d'une méconnaissance de la part du public. Hormis les pays asiatiques où leur consommation est tout à fait courante, les algues ne sont que peu mangées en occident.

Cependant, depuis une dizaine d'années, avec la popularisation progressive de la cuisine asiatique, les algues sont peu à peu rentrées dans nos mœurs, notamment via la consommation de makis (riz et poissons enroulés dans une feuille d'algue) et autres préparations nécessitant des algues sous leur forme desséchée. Les autres formes, crues ou en salades par exemple, ne sont utilisées en revanche que très marginalement. Les principaux freins à la consommation sont liés à la difficulté d'accessibilité au produit, notamment à l'état frais, et à l'appréhension du goût (93).

Selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, il y a aujourd'hui 145 variétés différentes d'algues consommées régulièrement dans le monde. Pour ce qui est de l'Europe, un peu plus d'une vingtaine d'algues sont autorisées à la

consommation, mais seulement deux font partie des chlorophycées que l'on retrouve dans les marées vertes, ce sont *Ulva sp.* et *Enteromorpha sp.* (Tab. VI).

Tableau VI : Espèces d'algues reconnues comme comestibles (101).

Nom scientifique	Nom commun
<ul style="list-style-type: none"> • Algues vertes - <i>Ulva sp.</i> - <i>Enteromorpha sp.</i> 	Laitue de mer Aonori
<ul style="list-style-type: none"> • Algues brunes - <i>Ascophyllum nodosum</i> - <i>Fucus vesiculosus +serratus</i> - <i>Himanthalia elongata</i> - <i>Undaria pinnatifida</i> - <i>Laminaria digitata</i> - <i>Laminaria saccharina</i> - <i>Laminaria japonica</i> - <i>Alaria esculenta</i> 	Spaghetti de mer Wakame Kombu Kombu Royal Kombu Atlantic wakame
<ul style="list-style-type: none"> • Algues rouges - <i>Palmaria palmata</i> - <i>Porphyra umbilicalis</i> - <i>Porphyra tenera</i> - <i>Porphyra yezoensis</i> - <i>Porphyra dioica</i> - <i>Porphyra purpurea</i> - <i>Porphyra laciniata</i> - <i>Porphyra leucostica</i> - <i>Chondrus crispus</i> - <i>Gracilaria verrucosa</i> - <i>Lithothamnium calcareum</i> 	Dulse Nori " " " " " " " Pioca, lichen Ogonori Mærl
<ul style="list-style-type: none"> • Microalgues - <i>Spirulina sp.</i> - <i>Odontella aurita</i> - <i>Chlorella sp.</i> 	

La valorisation et la promotion des algues issues des marées vertes dans le domaine alimentaire apparaissent donc comme étant difficiles à mettre en œuvre dans les pays occidentaux comme la France.

Un frein supplémentaire vient s'ajouter aux problèmes déjà existants. En effet, en dehors de l'algoculture encore peu développée, seul le ramassage dans le filet d'eau de bas de plage assure une fraîcheur et une qualité satisfaisantes pour que les algues soient aptes à une consommation humaine. Cette méthode n'étant encore que très peu utilisée, industriels et magasins détaillants doivent importer chaque année la ressource manquante (97) (95).

En France, de nombreuses initiatives ont vu le jour afin de promouvoir les algues et leurs bienfaits, comme le projet ULVANS (Ulves Valorisation Nutrition Santé), le Groupement Algues Alimentaires (GR.A.AL), mené par le CEVA en Bretagne, ou encore le projet de recherche Européen IDEALG porté par l'université européenne de Bretagne. Leurs objectifs consistent à diversifier les utilisations des algues et à améliorer leur image auprès du public.

Il a ainsi été démontré que les algues vertes présentent de nombreux avantages avec une composition riche en éléments nutritionnels, et participent à une alimentation variée et équilibrée (Annexes 3 et 4). On peut les consommer crues, cuites, ou sous forme déshydratée,

mais elles peuvent également être incorporées dans des produits industriels transformés, salades composées, soupes, pains, ou biscuits.

a) Qualités nutritionnelles

(1) Apports protéinés

Avec près de 20 % en moyenne de protéines pour 100 grammes de masse sèche, les algues vertes présentent une composition très variée en acides aminés essentiels (102) (Annexes 3 et 4).

Par rapport aux protéines du soja, celles issues des algues vertes semblent être plus intéressantes comme sources d'acides aminés diversifiés tels que la phénylalanine, la thréonine et la valine. Cependant la digestion des protéines d'origine algale est plus complexe que pour le soja, ce qui a tendance à en diminuer la valeur nutritionnelle (103).

(2) Source de fibres alimentaires

Très riches en fibres alimentaires (Annexes 3 et 4), les algues vertes en contiennent majoritairement deux types :

- Les fibres insolubles cellulosiques et ligneuses. Non digérées dans l'estomac, elles améliorent le transit intestinal (104).
- Plus intéressantes, les fibres solubles ou les ulvanes sont majoritaires. Elles présentent diverses propriétés comme une hydratation importante avec absorption, rétention et gonflement, ayant pour effet de retarder l'absorption du glucose et des graisses au niveau intestinal, donnant un caractère hypocholestérolémiant et hypoglycémiant à ces fibres.

(3) Apports vitaminés

En fonction de la saison, la composition en vitamines des algues peut varier, mais globalement toutes les vitamines y sont présentes même si c'est en quantités variables (Annexes 3 et 4). Les plus importantes quantitativement sont (105) :

- La vitamine C avec jusqu'à 3000mg/Kg de matière sèche, ce qui est beaucoup plus que la plupart des végétaux terrestres. Cette vitamine aux propriétés antioxydantes renforce le système immunitaire, et améliore l'absorption intestinale du fer.

- La vitamine E avec un très fort caractère antioxydant, venant empêcher la propagation des radicaux libres de type peroxyde, mais aussi l'oxydation de lipoprotéines de basse densité.
- La vitamine B12, généralement absente des végétaux terrestres, est présente en quantités très variables dans les algues vertes. Les apports en vitamines B12 sont recommandés chez la femme enceinte mais aussi dans la prise en charge du syndrome de la fatigue chronique (SFC) et de l'anémie.

(4) Apports en minéraux et en iode

De par leurs capacités à absorber les éléments présents dans leur environnement, et à les accumuler, les algues vertes sont une excellente source en minéraux et en iode. On y retrouve donc la plupart des minéraux présents dans le milieu de croissance des algues, avec une proportion pouvant monter jusqu'à 36 % de la masse sèche. (Annexes 3 et 4)

Ainsi le calcium, très présent dans les ulves, peut atteindre jusqu'à 6 % de la masse sèche, ce qui en fait un aliment intéressant dans l'accompagnement du traitement de l'ostéoporose.

Mais c'est pour le magnésium que les algues vertes sont les plus intéressantes, car elles en constituent l'une des sources principales, que l'on ne retrouve pas dans les végétaux terrestres (102).

Bien qu'elles n'en contiennent pas les quantités les plus importantes parmi les algues, les ulves présentent malgré tout une importante concentration en iode, pouvant aller jusqu'à 300 mg/Kg de matières sèches. Elles constituent une source alternative, permettant le maintien des fonctions des hormones thyroïdiennes, indispensables au contrôle de la thermogénèse et de l'homéostasie lipidique et glucidique (106).

(5) Apports en acides gras

La proportion faible d'acides gras dans la composition des algues vertes les rend très intéressantes dans le cadre d'une alimentation hypocholestérolémiant (Annexes 3 et 4). Des analyses ont démontré la présence d'acides gras saturés essentiels au fonctionnement de l'organisme comme les acides palmitiques, lauriques et stéariques.

Ces acides « oméga 3 et 6 » jouent un rôle préventif dans les maladies cardiovasculaires, ou l'arthrose, en intervenant comme précurseurs dans la production d'acide arachidonique dont le rôle, via la création de médiateurs chimiques, est de réguler les réponses inflammatoires, immunitaires et cardiovasculaires (107).

b) Intérêt des algues face à d'autres aliments de consommation courante

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, (Paragraphe III. C. 1. a)) les algues vertes ont des qualités nutritionnelles intéressantes. Leur composition, en comparaison avec des aliments courants, montre en moyenne une plus faible proportion en matière de protéines, compensée par une importante richesse en acide aminé. Au niveau des glucides, les algues vertes en renferment en général autant, voire moins, que le soja et d'autres légumes. Enfin pour ce qui est des lipides, les algues n'en contiennent que très peu, mais sont pour la plupart des acides gras saturés essentiels (Tab. VII).

La composition des macroalgues *Ulva sp.* et *Enteromorpha sp.* leur donne donc un intérêt dans le cadre d'une alimentation protéinée, et pauvre en lipide. La principale précaution à prendre dans leur consommation, vient de l'importante teneur en sodium, qui doit être prise en compte dans le cadre de régime désodé chez les patients souffrant d'insuffisance cardiaque par exemple.

Tableau VII : Composition comparative d'algues vertes et de produits courants (108).
(Valeur en pourcentage de matière sèche)

Aliments	Protéines	Glucides	Lipides
Macroalgues			
<i>Ulva spp.</i>	15-25	42.1	< 1.0
<i>Enteromorpha spp.</i>	20.7	61.5	0.3
Aliments courants			
Soja	37	30	20
Maïs	10	85	4
Blé	14	84	2
Riz	8	77	2
Petit pois	28.8	47.1	3.7
Carotte	11.0	63.3	1.8
Tomate	14.5	58.3	3.5
Oeuf	49.8	2.7	47.4
Viande	43	1	34
Lait	26	38	28

2. Animale

Si l'utilisation des algues vertes, comme aliment, n'est pas encore courante chez l'homme, elle l'est beaucoup plus chez l'animal. En effet, de par leur richesse en protéines (Paragraphe III C. 1. a), oligo-éléments et minéraux, elles représentent une source primaire de nutriments très intéressante.

Elles sont le plus souvent utilisées directement dans l'alimentation, sous forme de farines pour certaines espèces de poissons élevées en captivité, ou sous forme de granulés rajoutés à l'alimentation pour le bétail (109).

On les trouve aussi fréquemment sous forme de complément alimentaire en vue de contrer une carence. Par exemple, dans les élevages de volailles, la supplémentation en calcium apportée par des granulés issus d'algues permet d'améliorer « naturellement » la qualité des œufs. La variété des apports permet également d'améliorer la croissance de l'animal par une stimulation de l'alimentation, et une meilleure capacité à absorber les protéines par les intestins (110,111).

D. Utilisations médicales

Depuis l'avènement de la médecine moderne, les chercheurs ont de multiples fois tourné leur regard vers la nature pour l'étudier afin d'en tirer de nouvelles technologies et de nouveaux matériaux.

Dans la perspective d'une médecine plus biologique et moins nocive pour l'organisme, l'utilisation de produits d'origine naturelle, constitue une approche alternative intéressante à l'utilisation de matières entièrement synthétiques, en particulier dans la conception de médicaments et de dispositifs médicaux. Au cours des trois dernières décennies, les organismes marins ont ainsi été le centre d'une attention considérable en tant que sources potentielles de nouvelles molécules.

Dans ce contexte, les études réalisées ont montré que les algues renferment une grande quantité de molécules d'intérêt médical, dont beaucoup sont connues pour leur application dans la conception de médicaments et biomatériaux. L'agar, les carraghénanes et encore les alginates, sont quelques-unes des molécules les plus utilisées dans des domaines médicaux très divers, comme les anticoagulants, la conception de pansements absorbants, etc.

Ces composés sont issus presque exclusivement d'algues brunes, d'algues rouges et de microalgues. Les algues vertes restent encore aujourd'hui largement inexploitées dans le domaine de la santé. Et cela, alors que la demande de nouveaux matériaux et de technologies médicales innovantes augmente.

Pourtant, depuis quelques années de nombreux travaux scientifiques, ont mis en évidence l'intérêt des ulvanes, polysaccharides sulfatés présents uniquement dans les algues vertes, dans le cadre de la santé humaine, animale et végétale.

Ces applications ne sont donc pour la plupart qu'au stade d'études, ou d'expérimentations et toutes n'atteindront pas le stade d'une utilisation concrète. Cela étant certainement dû à la difficulté de caractériser les polymères issus des ulvanes, en raison de leur composition irrégulière et de leur complexité. Ainsi la valorisation des ulves dans le domaine médical est prometteuse à ce stade mais ne semble pas encore réellement d'actualité.

Dans cette partie, nous nous efforcerons de regrouper les différentes possibilités d'utilisations médicales des algues issues des marées vertes et de décrire leur potentiel en fonction des données des publications scientifiques.

1. Les ulvanes, des polysaccharides aux applications médicales multiples

a) Présentation des ulvanes

(1) Composition

Les ulvanes sont des polysaccharides anioniques sulfatés, entrant dans la composition de la paroi cellulaire des ulves, à raison de 18 à 29 % (112). Elles sont solubles dans l'eau, et composées principalement de rhamnose, de xylose, de glucose, et d'acides glucuroniques et iduroniques distribués sur des unités répétitives disaccharidiques. Le poids moléculaire des polysaccharides varie entre $1,5 \times 10^5$ et 2×10^6 Da (113).

Les deux principaux disaccharides sont les acides ulvano-biuronique 3-sulfate de sodium de type A comprenant du 3-sulfate rhamnose lié à de l'acide glucuronique par une liaison de type 1 → 4 et de type B comprenant du 3-sulfate rhamnose lié à de l'acide iduronique par une liaison de type 1 → 4 (Fig. 18) (114).

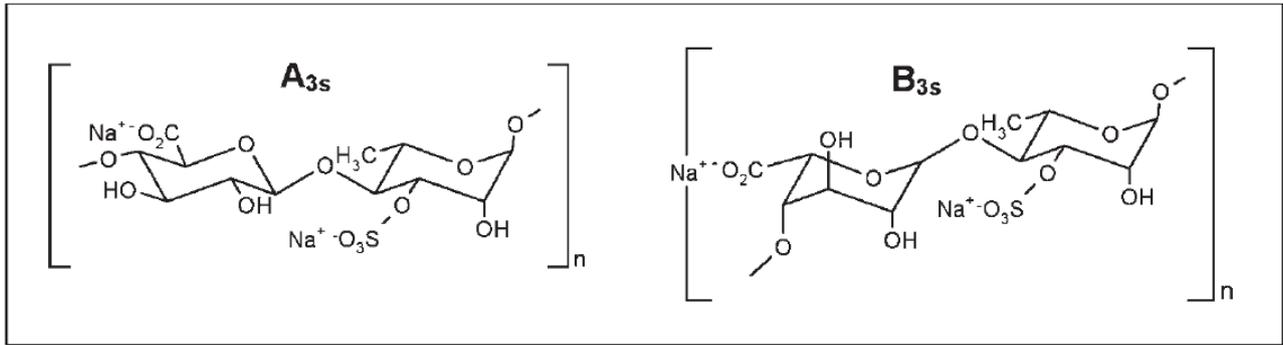


Figure 18 : Structure chimique des principaux disaccharides composés d'une répétition d'acide ulvano-biuronique A_{3s} et B_{3s} (114).

(2) Innocuité des ulvanes

L'étude Portugaise d'Alves *et al.* (2013) réalisée *in vitro* sur la cytotoxicité des ulvanes, démontre la viabilité au niveau cellulaire de ces molécules. Les essais effectués sur des cellules de tissus conjonctifs de souris, exposés à des concentrations croissantes d'ulvanes, n'ont pas montré d'action délétère.

L'exposition à de faibles concentrations a même induit une augmentation significative de l'activité métabolique des cellules, confirmant l'intérêt d'une utilisation des ulvanes dans le domaine de la santé (115).

b) Applications médicales possibles

(1) Santé humaine et santé animale

(a) Action antivirale et antibactérienne

L'action antivirale des algues vertes semble prometteuse à bien des égards. En effet, Abd El-Baky *et al.* (2009) ont effectué des recherches sur les propriétés biologiques potentielles des ulvanes. Ils ont montré que les souches de virus testées *in vitro* réagissant aux ulvanes sont les virus influenzas d'origine humaine et aviaire, ainsi que les herpes virus, et les virus de l'immunodéficience, comme le VIH (116).

D'autres essais ont été réalisés *in vitro* par Pujol *et al.* en 2012 sur différentes souches du virus de la dengue, mais les résultats n'ont montré une efficacité relative que sur l'une des quatre souches. Les concentrations nécessaires en ulvanes pour une inhibition d'au moins 50 % des autres souches étant trop élevées pour être intéressantes (117).

La mécanique d'action antivirale des ulvanes est finalement expliqué et présenté dans l'étude *in vitro* réalisée en 2015 par Aguilar-Brisno *et al.* sur l'inhibition du virus de la

maladie de Newcastle. Le mécanisme d'action correspond à une inhibition de la fixation des virus à enveloppe sur la paroi cellulaire, grâce à la présence du groupement sulfate et d'acide uronique dans les ulvanes (118).

Pour ce qui est de l'activité antibactérienne, une étude française menée par Berri *et al.* (2016) a démontré *in vitro*, la capacité des ulvanes à stimuler la réponse immunitaire de cellules épithéliales intestinales porcines, par une production de cytokine médiatrice de l'immunité cellulaire tel que IL8, CCL20, IL1 α et le TNF α (Fig. 19) et d'immunoglobuline A, responsables des processus anti-inflammatoires et de l'immunomodulation (119).

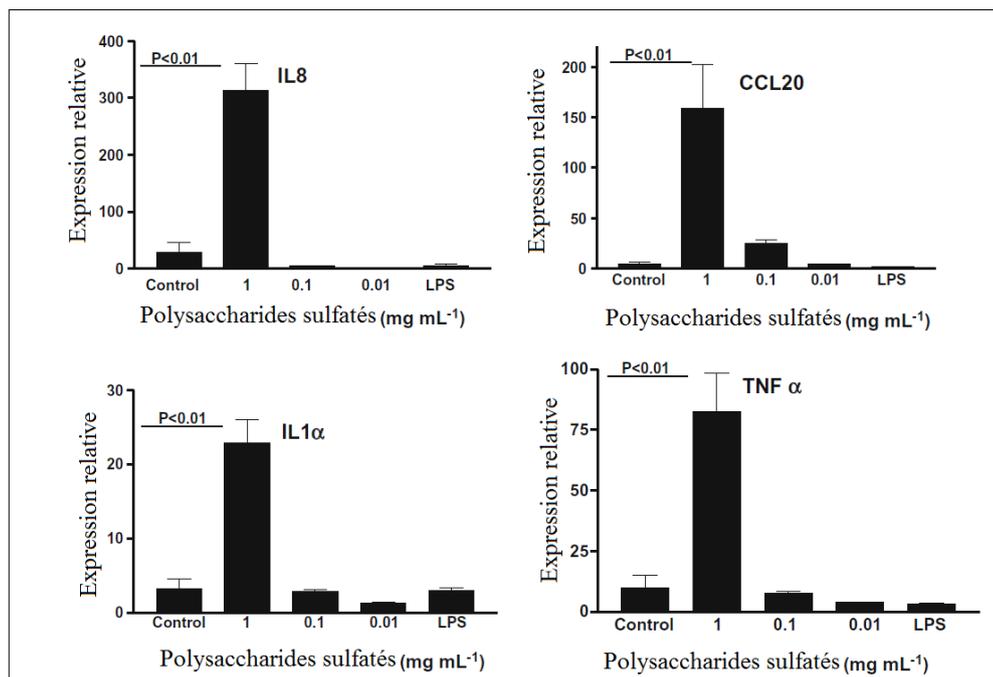


Figure 19 : Stimulation de l'expression de IL8, IL1 α , CCL20, et de TNF α , des cellules épithéliales porcines après exposition à différentes concentrations de polysaccharides sulfatés, issus d'algues vertes (119).

Au cours de cette expérimentation, les ulvanes ont également présenté des propriétés d'inhibition sélective et dose dépendante de la croissance des bactéries Gram positif et négatif (Fig. 20).

Les agents pathogènes les plus sensibles à l'exposition aux polysaccharides sulfatés sont *Pasteurella multocida*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Mannheimia haemolytica*, *Erysipelothrix rhusiopathiae*, *Streptococcus suis*, et les souches d'*Enterococcus cecorum* (119).

La plupart de ces bactéries sont assez souvent rencontrées dans les élevages bovins, porcins, et les élevages de volailles (120).

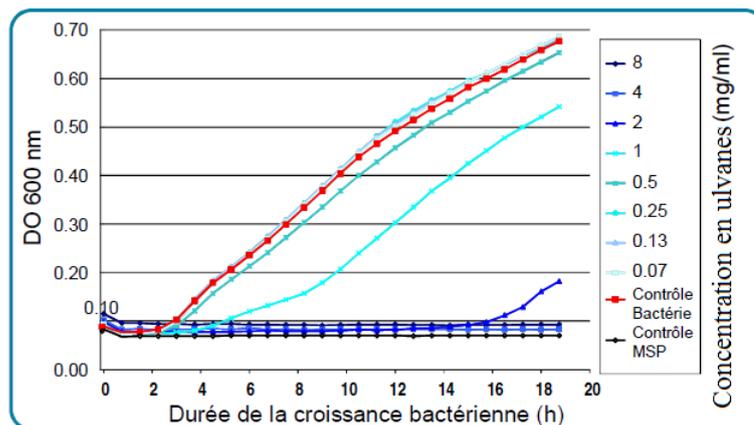


Figure 20 : Inhibition de la croissance de *Staphylococcus aureus* par addition croissante de d'extraits purifiés d'ulvanes (120).

Ces applications ne sont pas encore étendues à l'homme, mais le sont en revanche aux élevages porcins et aux élevages de volailles. L'extrait purifié d'ulvanes est utilisé comme complément alimentaire, en vue d'inhiber la croissance microbienne et d'améliorer l'efficacité du système immunitaire de ces animaux.

En effet, l'étude *in vitro* réalisée en 2007 par Leiro *et al.*, démontre bien les capacités stimulatrices d'extraits purifiés d'*Ulva rigida* sur des macrophages de type RAW264.7 par une augmentation de la production d'oxyde nitrique (NO) (Fig. 21). Cette molécule est, avec d'autres composés chimiques, responsable de la mise en place de processus immunitaires permettant à l'organisme de lutter efficacement contre les agents pathogènes (121).

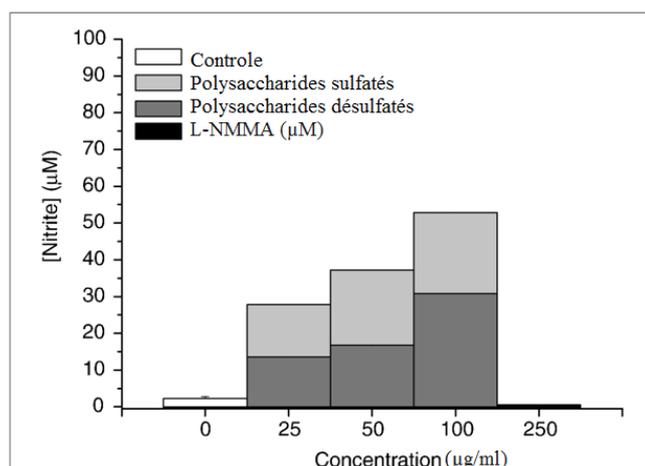


Figure 21 : Production de NO par des macrophages RAW264.7 en présence d'extraits purifiés d'*Ulva rigida* et d'un inhibiteur de la synthèse de NO, le N(G)-Monométhyl-L-arginine (L-NMMA) (121).

Cela permet d'établir une stratégie prophylactique intéressante par rapport aux antibiotiques. Par extension cela limite le risque de survenue de résistances bactériennes,

autant chez l'homme que chez les animaux, en garantissant une meilleure efficacité des médicaments quand ils sont vraiment nécessaires.

(b) *Effet antioxydant*

L'effet antioxydant observé dans le recueil de données réalisé en 2011 par Li et Kim chez les polysaccharides sulfatés issus des algues vertes, apparaît comme étant aussi élevé que celui d'antioxydants d'origine synthétique. Selon les auteurs, l'effet antioxydant des molécules serait dû à leur important degré de sulfatation, leur faible poids moléculaire, et à leur composition en acides glucuronique et iduronique (122).

De plus, en 2006, Qi *et al.* montrent que sous la forme acétylée et benzoylée, l'activité antioxydante des ulvanes est encore plus importante (Fig. 22) (123).

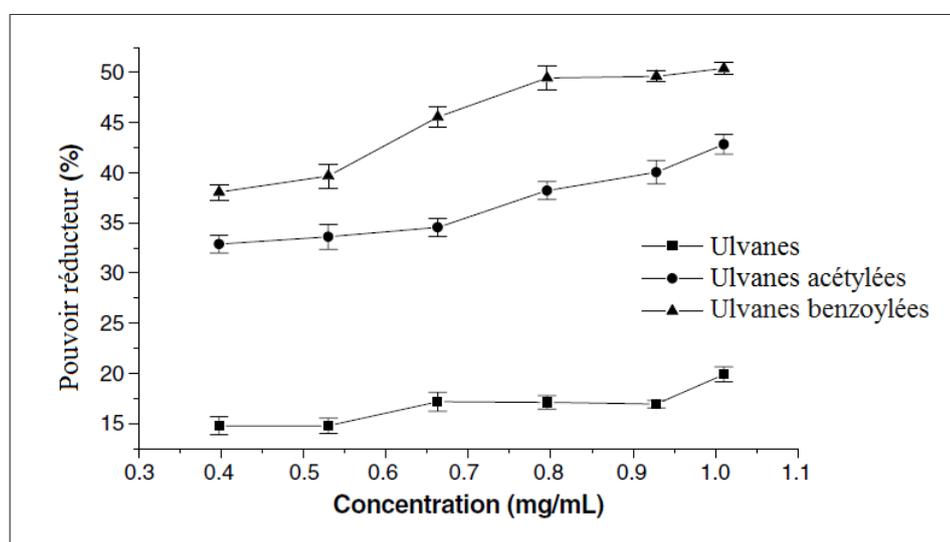


Figure 22 : Pouvoir réducteur d'ulvanes et de ses dérivés (123).

Ces molécules possèdent donc une bonne capacité à contrer le stress oxydatif, par inhibition des radicaux libres responsables présumés de nombreuses pathologies, comme les cancers (116).

Cette propriété valorise l'utilisation des algues vertes comme « compléments alimentaires » chez l'homme, ou comme « conservateur naturelle » dans l'industrie agroalimentaire (122). Dans les deux cas, cela permettra de répondre à une demande croissante de la part du public de produits plus biologiques, provenant directement de la nature. Mais de nouvelles études sont à prévoir pour garantir une utilisation sans danger chez l'homme.

(c) Action anticoagulante

Les études expérimentales réalisées en 2006 par Mao *et al.* puis en 2015 par Synytsya *et al.* sur les effets anticoagulants des ulvanes sur du plasma humain, ont mis en évidence une activité anticoagulante de moindre importance que chez les héparines déjà utilisées. Celle-ci semble induite principalement par les groupements rhamnose et acide iduronique (124,125).

Dans l'expérimentation de Synytsya *et al.*, l'activité anticoagulante des ulvanes a été déterminée par la mesure des temps de thrombine (Fig. 23 a) et de céphaline activé (Fig. 23 b). De l'héparine a été utilisée comme témoin positif et comme élément de comparaison, et du dextran ainsi que de l'eau distillée comme témoins négatifs.

Il a été ainsi constaté que les ulvanes retardent le temps de coagulation de manière dose dépendante pour les temps de thrombine et de céphaline activé. Cette prolongation indique bien un effet inhibiteur de ces polysaccharides sulfatés sur l'activité de la thrombine et de la polymérisation de la fibrine. L'inhibition de ces deux processus fait partie de la cascade réactionnelle à l'origine de la coagulation chez l'être humain.

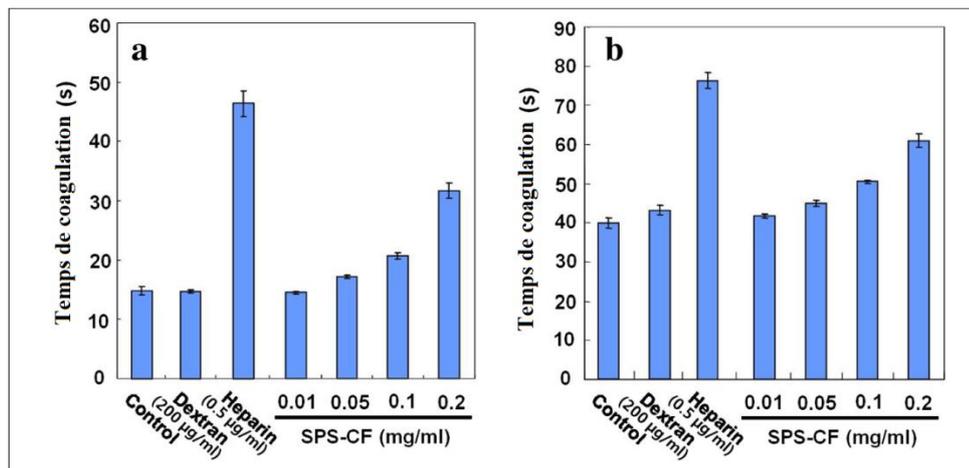


Figure 23 : Activité anticoagulante d'ulvanes issus de *Capsosiphon fulvescens* : (a) le temps de thrombine et (b) temps de céphaline activée (125).

D'après les résultats obtenus, une concentration plus importante est donc nécessaire pour arriver aux mêmes résultats mais avec une activité antithrombotique équivalente et des temps de céphaline activé et des temps de thrombine similaires (125).

Selon Abd El-Baky *et al.* (2009), les ulvanes pourraient donc constituer une alternative aux anticoagulants hépariniques déjà existants, ou tout du moins participer au traitement dans la prise en charge d'un risque de thrombose veineuse (116). La possibilité d'améliorer le degré de sulfatation pourrait de surcroît augmenter leur intérêt, mais de nouvelles études doivent être réalisées, pour en déterminer la faisabilité, et en confirmer la viabilité chez l'homme.

(d) Action hypolipémiante

Les ulvanes peuvent également présenter une action hypolipémiante, lorsque leur structure est décomposée en deux fractions de poids moléculaires différents. En effet, l'étude pharmacologique expérimentale menée en 2003 par Pengzhan *et al.* sur six groupes de dix rats nourris pendant 21 jours avec un régime hypercholestérolémiant contenant ces deux fractions moléculaires (U1 et U2) à des concentrations variables, a permis de montrer une diminution de l'altération du foie chez les rats ayant ingéré les fractions d'ulvanes par comparaison aux rats témoins (126).

Les fractions U1 et U2 ont de plus montré une activité similaire, voir meilleure que l'inositole niacinate (Ino), utilisé ici comme témoin positif, et déjà connu pour son efficacité dans le traitement de l'hyperlipidémie de type 2 (127) (Fig. 24).

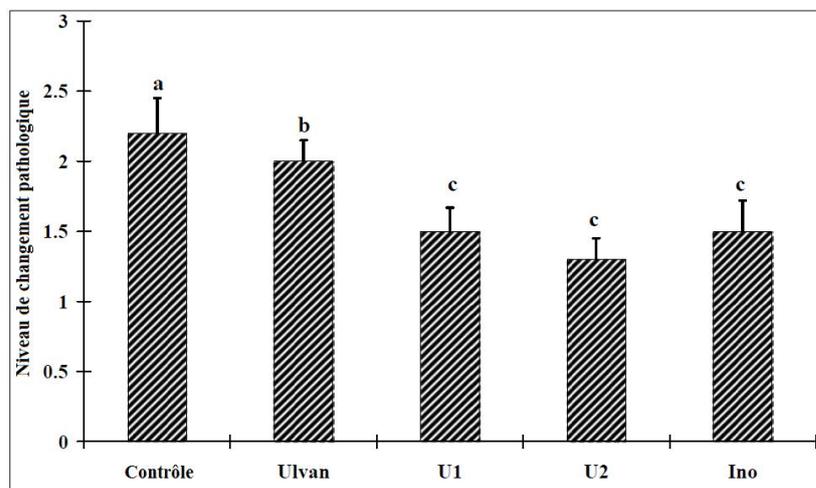


Figure 24 : Effets d'ulvanes et de fractions d'ulvanes sur la dégradation du foie de rats sous régime hypocholestérolémiant. (niveau de dégradation : doux = 1, modérée = 2, sévère = 3) (126).

L'effet obtenu englobe, en plus, une réduction significative de la concentration sanguine du cholestérol total, des taux de triglycérides et des taux de lipoprotéines de basse densité (LDL cholestérol). Ces deux fractions induisent même une augmentation de la concentration des lipoprotéines de haute densité (HDL cholestérol) par rapport à celle du groupe contrôle n'ayant reçu que le régime hypercholestérolémiant.

En 2012, les résultats de l'expérimentation de Qi *et al.* réalisée sur un groupe de souris ont confirmé que les fractions d'ulvanes sont à l'origine d'effets différents sur le métabolisme des lipides, selon leur poids moléculaire. Les fractions ayant une masse plus élevée ont joué un rôle sur les taux de cholestérol total et de LDL-cholestérol, tandis que les fractions de faible masse moléculaire ont modifié les taux de triglycérides et de HDL-cholestérol (128).

La même année, une autre étude menée par Qi *et al.*, sur l'intérêt hypolipémiant des polysaccharides hautement sulfatés a également démontré que les ulvanes à haute teneur en groupements sulfatés, présentent en plus un niveau d'activité supérieur à la normale (129). L'intérêt à ce stade de sulfatation, est que leur activité hypolipémiante n'est plus concentration dépendante, permettant d'avoir une action efficace pour des concentrations possiblement sans effet secondaire.

Selon Qi et Sheng (2015), l'effet hypolipémiant chez le rat, passerait par une inhibition du cycle entéro-hépatique des acides biliaires, et par une amélioration du métabolisme et de la décomposition du cholestérol. D'après les auteurs, le processus actif peut également être attribué à une régulation positive de la transcription du gène PPAR γ , conduisant à la diminution de la lipogenèse et à l'augmentation de la lipolyse, accélérant ainsi le métabolisme et la décomposition des triglycérides. Cependant, le mécanisme précis de la réduction des lipides doit être encore être approfondi (130).

Ainsi, selon Tang *et al.* (2013), l'effet hypolipémiant obtenu présente une activité biologique comparable aux molécules déjà existantes, les statines et les fibrates (131). Cependant, en raison des effets indésirables parfois importants de ces deux familles de molécules, les alternatives représentées par les ulvanes sembleraient être une solution d'avenir (132).

Ces effets spécifiques sur certains lipides peuvent en effet, être très intéressants dans le traitement de l'hypercholestérolémie induite par le diabète, car cette maladie induit une augmentation des triglycérides et une réduction du HDL-cholestérol.

L'application des ulvanes ici apparaît donc comme très prometteuse. De nouvelles études doivent être poursuivies dans ce sens.

(e) *Action anticancéreuse et antiproliférative*

Athukorala *et al.* (2006) ont mis en évidence les effets anticancéreux, antiprolifératifs, et antimétastatiques des algues (133).

Pour ce qui est des algues vertes, des essais *in vitro* réalisés par Abd El-Baky *et al.* (2009) sur des adénocarcinomes mammaires MCF7 et des carcinomes hépatiques HepG2 d'origine humaine, ont montré une importante action antiproliférative d'extraits purifiés d'ulvanes sur les cellules cancéreuses mammaires, mais une moindre activité sur les cellules hépatiques (116) (Fig. 25).

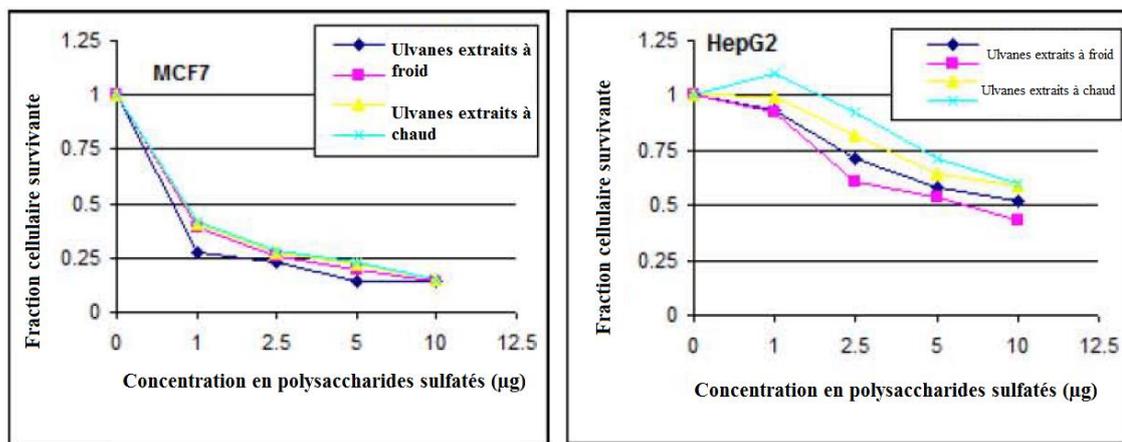


Figure 25 : Activité antiproliférative de polysaccharides issus d'*Ulva lactuca* sur des adénocarcinomes mammaires MCF7 et des carcinomes hépatiques HepG2 (116).

Une analyse plus récente réalisée par Fedorov *et al.* (2013) sur les propriétés anticancéreuses de polysaccharides marins, a montré que les ulvanes présentent un potentiel dans la création de futurs traitements alternatifs. En effet, des tests effectués sur des cellules HeLa, incubées pendant 72 heures en présence de polysaccharides sulfatés d'algue verte et sur une tumeur transplantée sur des souris recevant un traitement à base d'ulvanes à raison de 100/mg/kg/jour, ont dévoilé une activité anticancéreuse et antiproliférative non négligeable. (134)

Devant ces résultats prometteurs, de nouvelles études devraient être réalisées en vue de préciser l'intérêt des ulvanes dans les traitements anti-cancéreux, face aux molécules déjà existantes.

Un autre aspect remarquable des ulvanes, concerne leur capacité à réduire la concentration d'hormone sexuelle dans l'organisme. Ce qui est particulièrement intéressant du fait de l'augmentation dans notre environnement des xenoestrogènes, perturbateurs endocriniens responsables de troubles hormonaux et de l'augmentation de l'incidence de cancers testiculaires, de la prostate ainsi que des cancers mammaires hormonodépendants (135).

Une étude japonaise de 2011, menée par Wada *et al.* sur de jeunes enfants japonais a mis en évidence la faible prévalence de ces troubles dans ce pays en comparaison de celle relevée dans les pays occidentaux. L'hypothèse émise décrit un effet protecteur des algues chez les jeunes enfants (3 à 6 ans) dans le cadre d'une consommation régulière. L'importance de la consommation d'algues alimentaires semble en effet inversement proportionnelle aux concentrations d'hormones sexuelles dans les urines, d'où un effet probablement protecteur (136).

Cependant, cette étude est propre au régime alimentaire d'une population spécifique, et ne semble pas applicable aux pays occidentaux, qui ne sont pas encore très friands d'algues servies à tous les repas. (Paragraphe III. C.)

L'utilisation comme complément alimentaire, semble en revanche, plus facilement envisageable, notamment en accompagnement du traitement d'une hypertrophie bénigne de la prostate.

(f) *Protecteur gastrique*

L'étude expérimentale menée en 2000 par Barcelo *et al.* sur l'utilisation d'alginate et d'ulvanes chez des rats comme stimulant de la sécrétion de mucine, a permis de démontrer leur potentiel comme médicament protecteur de la muqueuse gastrique (137).

Les résultats obtenus démontrent en effet une importante réponse du colon des rats par sécrétion de mucines pour une concentration en ulvanes de 10 mg/L (Fig. 26).

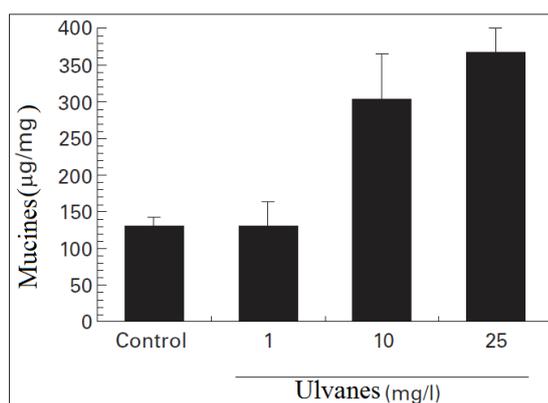


Figure 26 : Niveau de sécrétion de mucines du colon de rats après administrations orale d'ulvanes à divers concentrations (137).

Cependant, seuls les médicaments à base d'alginate, issus d'algues brunes ont vu le jour en Europe. Au Japon, des molécules désulfatées de rhamnose et de rhamnan, issues d'ulvanes, sont utilisées pour induire une augmentation dose dépendante de la sécrétion de mucine, par les cellules pariétales du côlon et ainsi augmenter la protection de la muqueuse colique chez l'homme. La méthode a été brevetée et est utilisée actuellement pour produire un traitement antiulcéreux gastrique (138).

Cependant, face à l'alginate, produit à partir d'algues brunes, elles mêmes cultivées en très grande quantité et à moindre coût, la perspective d'un médicament protecteur gastrique à base d'ulvanes est peu probable à l'heure actuelle en Europe.

(g) Effet anti-neurodégénératif

Bien que le mécanisme d'action, ainsi que le ou les composés responsables ne soient pas encore identifiés, des essais réalisés *in vitro* par Suganthy *et al.* (2010), utilisant des polysaccharides provenant d'*Enteromorpha intestinalis*, et d'*Ulva reticulata*, ont montré une activité inhibitrice partielle, non compétitive sur l'acétylcholinestérase (139) (Tableau VIII).

Tableau VIII : Action inhibitrice d'algues vertes sur l'acétylcholinestérase (139).

Inhibiteur	Activité inhibitrice Vmax (nmol/min/mg)
Control	495.33 ± 3.78
Donépézil	210.66 ± 17.92
<i>Ulva reticulata</i>	239 ± 18.5
<i>Enteromorpha intestinalis</i>	198 ± 12.5

Il s'agit de l'enzyme clé dans le traitement de la maladie d'Alzheimer, son inhibition permet d'augmenter les niveaux d'acétylcholine dans le cerveau, diminuant ainsi les symptômes de la maladie. L'activité des extraits testés semble en plus, comparable à celle du donépézil, molécule de référence dans la prise en charge de la maladie (139).

Cependant le manque d'étude ne permet pas encore de considérer cette possibilité de valorisation comme potentiellement intéressante comme alternative aux traitements déjà existants. De nouvelles études seront nécessaires pour répondre à ces questions.

(h) Formation d'un biofilm antiadhésif et antibactérien

Une autre possibilité d'utilité des ulvanes a été émise dans le cadre de l'élaboration de biomatériaux en milieu hospitalier. Ces matériaux auraient pour rôle de former un biofilm empêchant la fixation bactérienne sur les surfaces, limitant de fait les risques d'infections nosocomiales (140). En effet, il arrive parfois que l'adhésion de bactéries sur des implants chirurgicaux soit responsable de complications infectieuses.

L'étude expérimentale de Gadenne *et al.* réalisée en 2013 sur l'activité antiadhésive d'ulvanes, a permis de démontrer que leur fixation de façon covalente sur des implants en titanes, permet de réduire de 94 % après une heure trente d'exposition, l'adhésion des bactéries *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus epidermidis*. (Fig. 27) Mais aussi d'en inhiber la propagation bactérienne à la surface, sur une durée de 24 heures (141).

Pour ce qui est de l'action antiadhésive sur les *Pseudomonas aeruginosa*, l'inhibition est même nettement plus efficace que pour la méthode par traitement du titane par du 11-aminoundecyltriméthoxysilane (AUTMS), qui est pourtant l'une des méthodes utilisées aujourd'hui pour produire des surfaces antibactériennes pour la chirurgie (140).

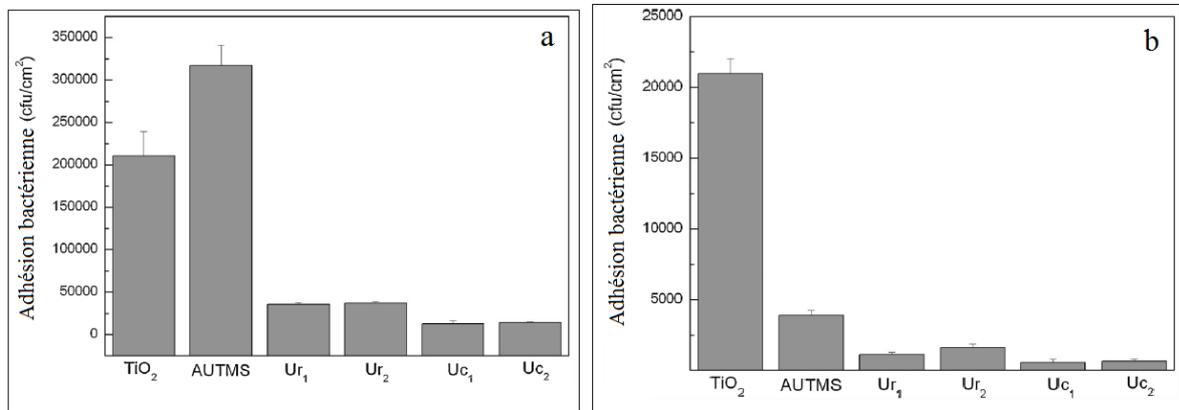


Figure 27 : Nombre de *Pseudomonas aeruginosa* (a) et de *Staphylococcus epidermidis* (b) adhérents après 1 h 30 de contact (TiO₂ : substrat de titane non modifié, AUTMS : substrat de titane modifié par du 11-aminoundecyltriméthoxysilane, Ur₁ et Ur₂ : substrats provenant d'*Ulva rotundata* et Uc₁ et Uc₂ : substrats provenant d'*Ulva compressa*) (141).

En 2015, Gadenne *et al.*, parviennent à perfectionner le procédé, avec la possibilité de créer un biofilm à base d'ulvanes pouvant être également être appliqué sur d'autres surfaces, avec les mêmes résultats sur les bactéries Gram positif et négatif (142).

Enfin, Junter *et al.* (2016) dans une étude comparative, démontrent que bien qu'il existe déjà beaucoup d'autres matériaux et composés permettant de remplir ce rôle de biofilm protecteur, les polysaccharides issus des ulvanes présentent de bonnes perspectives d'utilisations futures, notamment en cas d'apparition de résistances bactériennes (143).

(i) *Formation de matrice de régénération tissulaire et osseuse*

A côté de ces propriétés biologiques, les ulvanes peuvent présenter d'autres applications biomédicales, en particulier pour la production de dispositifs médicaux. À cet égard, le développement technologique des ulvanes est encore dans le domaine des possibilités et principalement axé sur son applicabilité comme biomatériau pour l'ingénierie tissulaire et la médecine régénérative.

Dans le cadre de l'ingénierie tissulaire et de la médecine régénérative, l'objectif principal est de guider les cellules dans la formation d'un tissu vivant fonctionnel. Comme le

montre l'étude réalisée par Mano *et al.* (2016), la stratégie de base implique l'utilisation de matrices biodégradables ayant pour objectif de fournir la structure et le soutien pour l'adhérence cellulaire, la différenciation et la prolifération (144).

Ainsi, selon le tissu cible, la méthode a pour but d'essayer de réparer, de régénérer ou de former des systèmes de substitution de différentes formes, et de fonctionnalités variées, allant des structures planes, à celles complexes en 3D, en passant par des systèmes intelligents, s'adaptant aux conditions du milieu.

Les matériaux d'origine naturelle présentent l'avantage supplémentaire de posséder une variété de signaux biochimiques distinctifs qui peuvent améliorer leurs capacités d'acceptation chez l'hôte. L'utilisation des ulvanes dans ces domaines n'est encore malheureusement qu'à un stade précoce, en particulier dans la conception de dispositifs médicaux. Néanmoins différentes applications ont déjà été découvertes (Tableau IX).

Tableau IX : Applications possibles dans la régénération tissulaire

Applications	Intérêt médical	Étude de référence
Formation d'une matrice poreuse ou de membranes	Capacité à retenir jusqu'à 2000 % en eau de son poids sec initial, en vue de libérer progressivement des molécules actives après administration	Alves <i>et al.</i> , 2011 (145) Alves <i>et al.</i> , 2012 (146) Cunha et Grenha, 2016 (147)
Conception d'un bio-ciment non cytotoxique dans la régénération osseuse	Diffusion des éléments nécessaires à la reconstruction osseuse	Barros <i>et al.</i> 2013 (148)
	Stimulation due fonctionnement des ostéoblastes, tout en assurant la cohésion de la structure cellulaire	Toskas <i>et al.</i> 2012 (149)
Production d'un hydrogel	Régénération des tissus cartilagineux, après la survenue d'un traumatisme, ou lié à la dégénérescence cellulaire	Popa <i>et al.</i> 2014 (150)

(j) Productions de nanomatériaux

Parmi les autres utilisations possibles, l'association de polysaccharides sulfatés à d'autres éléments, comme l'argile, permet de produire des composés/matrices servant de base dans la fabrication de substances aux actions multiples, antifongiques, enrichies en minéraux et autres nutriments selon les besoins de santé (151).

Demais et Havennar (2007) ont montré que l'utilisation d'une matrice constituée d'ulvane et de l'argile montmorillonite permet de réduire l'effet de mycotoxine présent dans l'alimentation porcine. Une inhibition de 40 % des effets délétères des toxines a été notée (152).

Une société Bretonne a ainsi mis au point une structure composite de ce type, baptisée « Amadéite » utilisée en santé animale et végétale, et notamment pour réduire l'impact des mycotoxines, composés issus de moisissures retrouvées dans l'alimentation du bétail, et pouvant affecter leur croissance et leur santé (109). Plusieurs brevets ont ainsi été déposés, en 2003, (153) puis en 2007 (154).

(2) Santé végétale

À l'heure où les produits phytosanitaires traditionnels d'origine synthétique sont de plus en plus décriés et rejetés par la population, du fait de leurs effets délétères sur l'environnement, l'utilisation en agriculture de nouveaux stimulateurs des défenses naturelles des plantes, comme les polysaccharides sulfatés, apparaît comme étant une bonne alternative, voire une voie vers une agriculture « bio ».

Plusieurs études et expérimentations, ont pu démontrer les effets éliciteurs favorables des ulvanes sur la protection des cultures et contre l'attaque d'agents pathogènes ou de parasites, notamment fongiques.

Jaulneau *et al.* (2010) et Freitas *et al.* (2015), ont recherché les effets stimulants des ulvanes sur le système immunitaire des plantes terrestres et ont mis en évidence leur fort potentiel dans ce domaine (155,156). En effet, les ulvanes vont stimuler l'expression de gènes codants pour des lipo-oxygénases. Celles-ci vont, à leur tour, activer la voie de signalisation de l'acide jasmonique, à l'origine des effets éliciteurs des défenses des plantes avec, par exemple, l'expression de plusieurs gènes codant des inhibiteurs de protéase, permettant de renforcer la plante. Ces gènes sont normalement activés en réponse à une agression ou lors d'une attaque par un herbivore.

L'utilisation des ulvanes dans la santé végétale, bien qu'encore peu exploitée, constitue donc une voie d'avenir, permettant en plus de réduire l'utilisation de pesticides.

E. Industrie et technologie

1. Cosmétique, le boom des soins aux algues

Aujourd'hui en cosmétique, les algues sont partout, elles sont incorporées dans des produits de maquillage, rouges à lèvres, savons, shampoings, mousses à raser, crèmes hydratantes, tonifiantes, etc. Elles sont aussi très utilisées en thalassothérapie (157,158).

L'utilisation des algues vertes dans ce secteur n'est pas encore très développée. Cependant, au vu de leurs propriétés, il est facile d'imaginer les applications potentielles dans les produits de soins personnels.

En effet, les ulvanes présentent de grandes similitudes avec les glucosaminoglycanes, comme la chondroïtine et le sulfate de dermatane, que l'on trouve abondamment dans la peau (121). Leurs actions peuvent être multiples :

- Les groupements rhamnosés peuvent être utilisés afin de stimuler la prolifération cellulaire et la biosynthèse de collagène dans une crème pour le visage (159).
- L'acide iduronique est bien connu pour ralentir le vieillissement cutané de la peau et pour ses capacités à améliorer la vascularisation de l'épiderme (160).
- L'acide glucuronique présente d'importantes capacités de rétention d'eau, il peut donc être incorporé dans un soin hydratant, ou à titre préventif, comme protecteur épidermique en cas d'exposition à des environnements secs (158).
- Le pouvoir antioxydant des ulvanes est également très recherché en cosmétique, pour ses effets protecteurs cutanés ou comme excipient conservateur (161).

Malgré ces différentes utilisations possibles les industriels préfèrent recourir pour le moment à d'autres matériaux, moins chers ou moins difficiles à exploiter. Mais l'engouement croissant du public pour des produits toujours plus naturels, pourrait bien changer la donne (99).

2. Production de cartons et biomatériaux

La composition des algues vertes, notamment en cellulose, permet de les utiliser dans la fabrication de produits divers et variés. La production de papier carton à partir d'algues avait déjà été réalisée à Venise lors des grands épisodes de prolifération dans la lagune (99).

Aujourd'hui plusieurs entreprises de la filière utilisent sans difficulté la biomasse humide algale en l'incorporant à 50 % dans la chaîne de production d'emballages en cellulose moulée (162).

Le principal frein à cette activité est la distance entre l'usine de production et les plages, les algues ne pouvant être convenablement utilisées lorsque les processus de biodégradation sont trop avancés, du fait de leur piètre qualité et des risques toxiques encourus par les gaz produits.

Dans le cadre du projet Européen « *Biopal* », des recherches ont également été menées sur l'utilisation des ulves dans la production d'un bioplastique (163). Les résultats obtenus ont démontré qu'il est possible d'associer des composés extraits d'algues vertes avec un polymère synthétique, l'alcool polyvinylique (APV).

En effet, comme le montre l'étude expérimentale de Chiellini *et al.* (2008), la stabilité thermodynamique de produits dérivés d'algues, dont les ulvanes, est compatible avec le traitement de plastification avec l'APV (164). Le plastique obtenu peut être utilisé dans le secteur des emballages, et présente en plus un aspect biodégradable, caractéristique très recherchée aujourd'hui avec l'arrêt progressif des sacs de plastique traditionnel.

Une autre alternative, trouvée par le CEVA, en partenariat avec les chercheurs de l'IUT de Saint-Brieuc, et une entreprise Vosgienne, est d'utiliser les algues vertes dans la fabrication de godets pour l'horticulture. L'intégration des végétaux marins riches en minéraux et oligoéléments nourrit progressivement la plante, et permet en plus de limiter l'utilisation d'engrais. Les travaux de Lefaux (2005) sur le biodégradation de films polymères à usage agricole, montrent que les algues peuvent constituer une bonne source pour la fabrication de ces matériaux biodégradables (165). Un brevet a d'ailleurs été déposé pour finaliser cette technologie (166).

3. Méthanisation

Depuis longtemps soutenu par les Ministères de l'Agriculture et de l'Environnement, avec dernièrement le plan « Énergie Méthanisation Autonomie Azote » (EMAA, 2012), la méthanisation constitue un secteur prometteur de valorisation des algues vertes. En effet, le procédé est couramment appliqué depuis les années 1970 en France pour transformer des déchets organiques d'origines industrielles, alimentaires ou agricoles en énergie verte (167).

Le processus de méthanisation fait subir à des matières organiques diverses réactions chimiques afin d'aboutir à la production de chaleur, d'un biogaz composé essentiellement de méthane, et d'un digestat riche en azotes et en minéraux (168). L'ensemble du procédé permet donc de réduire le volume des déchets, tout en produisant de l'énergie électrique et un fertilisant agricole.

Pour ce qui est des projets de valorisation, par méthanisation, des algues vertes échouées, l'utilisation concomitante avec du lisier de porc semble être la meilleure solution à l'heure actuelle puisqu'une étude réalisée, en 2011, à Rennes a démontré que les ulves seules ne présentent qu'un faible potentiel méthanogène en raison de leur pauvreté en matière carbonée (169).

Par contre deux études Irlandaises, de 2013 et 2014, ont mis en avant un rendement supérieur de 17 % dans le cas d'une co-méthanisation algue verte/lisier en appliquant, pour un rendement optimum, un ratio de 25 % d'algues pour 75 % de lisier. Ce ratio présente l'intérêt de maintenir l'activité même en cas de réduction des apports algaux, tout en réduisant les épandages de lisier, sources de nitrates, à l'origine même des marées vertes (170,171).

La production de chaleur lors de la méthanisation, peut également être forte utile, en particulier pour le séchage des fourrages et des céréales destinées à l'alimentation du bétail, séchage que la météo en Bretagne rend souvent malaisé. L'utilisation de cette chaleur est donc un atout majeur dans une région agricole de ce type car elle permet de récolter et sécher la luzerne, un fourrage riche en protéines, au meilleur moment de son développement, chose normalement impossible en Bretagne, sans apport de chaleur (36).

Cependant, d'autres considérations sur la méthanisation sont à prendre en compte, notamment du fait de la production d'un digestat très riche en azote. Ce déchet, pourtant potentiellement intéressant pour la fertilisation des sols, pose un problème quand à sa réutilisation.

En effet les restrictions azotées en Bretagne imposent l'exportation hors de la région pour l'utilisation du digestat sur les cultures. En Belgique et aux Pays-Bas, ces déchets sont valorisés sous une forme solide sèche, vendue actuellement 80 euros la tonne.

De plus, selon JF. Sassi (2009) (laboratoire Recherche et Développement - CEVA), les émissions de soufre induites par la réaction, posent également des problèmes liés à leurs risques toxiques et à l'importante corrosion qu'elles engendrent, notamment lors de leur combustion dans les turbines productrices d'électricité (99). Séparer les espèces soufrées est techniquement possible, mais augmente les coûts de production du gaz.

Ainsi, à l'heure actuelle, si la méthanisation permet la valorisation des algues vertes, elle ne permet pas en revanche la mise en place d'une filière d'avenir capable de concurrencer d'autres déchets organiques.

Conclusion

De tous temps, les algues ont joué un rôle dans la culture, les modes de vie et l'évolution des populations côtières, notamment asiatiques. Leur présence y est naturelle et ne constitue pas un signe de pollution ou de danger pour la santé en soit. C'est la survenue, depuis une cinquantaine d'années, des phénomènes de marées vertes qui a fortement remis en cause les bienfaits de leur présence le long des côtes. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, aujourd'hui plusieurs constats, ayant fait l'objet de consensus scientifiques, permettent d'établir précisément les origines de ces épisodes de forte croissance :

- Les efflorescences d'ulves se produisent en réponse à un déséquilibre du milieu défini par une importante eutrophisation, d'origine humaine.
- L'élément majoritairement responsable en est l'azote, issu essentiellement des activités agricoles et humaines.
- Le phosphore joue également un rôle, mais sa présence en grande quantité dans les sédiments marins limite les possibilités de régulation.
- D'autres facteurs comme la profondeur d'eau, la faible turbidité, la température, etc. sont également indispensables pour induire des épisodes prolifératifs.

De plus, avec l'accélération de l'économie mondiale, de nouveaux foyers de marées vertes apparaissent régulièrement. Le cas de la marée verte en Mer de Chine en 2008 en constitue l'un des derniers épisodes les plus marquants.

Au niveau de l'impact toxicologique des ulves, le seul risque existant est lié aux algues en décomposition. En effet, les gaz que la biodégradation des algues engendrent sont à l'origine de leurs principales nuisances. Certains gaz émis dans ces circonstances, comme le sulfure d'hydrogène ou l'ammoniac, sont la source d'effets délétères importants pour l'homme ou l'animal dont ils peuvent entraîner le décès.

Les autres risques toxicologiques, par contact avec des algues issues des marées vertes ou par leur consommation n'ont pour l'heure, démontré aucun réel potentiel toxique sur les populations. Pour ce qui est de leur consommation, de nombreux contrôles sont effectués avant la mise sur le marché, donc les risques de consommation d'algues présentant une bioaccumulation ou une contamination par des bactéries ou virus restent marginaux. Si le contact avec des algues fraîches est notoirement sans risque, par contre les ouvriers des chantiers de ramassages peuvent éventuellement être exposés à un contact avec des jus concentrés de fermentation. De nombreuses études, pilotées notamment par l'INERIS et le CEVA, ont porté sur la détermination de ces situations à risques afin d'en limiter la survenue.

Il est désormais avéré que seul le ramassage permet de limiter, voire de stopper, les processus de biodégradation et, en plus, de valoriser les algues échouées. La principale valorisation passe par l'épandage et le compostage. Ces méthodes aujourd'hui très largement répandues existent depuis plusieurs dizaines d'années et sont également utilisées en France avec d'autres algues, le goémon et le maërl, traditionnellement récoltées et utilisées pour l'amendement des terres agricoles.

Depuis l'avènement de nouvelles techniques de ramassages, permettant de récolter les algues dans l'eau et garantissant fraîcheur et qualités, de nouvelles initiatives ont vu le jour, avec le projet Européen « *IDEALG* », ou le projet Français « *ULVANS* » qui ont pour objectif une utilisation plus élargie des macroalgues en générale, dont les ulves.

Les algues vertes présentent en effet de par leur composition de multiples intérêts, comme source alternative primaire de nutrition dans les élevages agricoles, mais aussi notamment en médecine humaine ou animale. De nombreuses études ont ainsi démontré l'intérêt des ulvanes, ces polysaccharides sulfatés que seules les ulves produisent, dans la prévention des maladies cardiovasculaires, en prophylaxie des maladies bactériennes et virales, comme antioxydant puissant, ou encore dans la lutte contre les cancers. Leur intérêt ne s'arrête d'ailleurs pas là puisque qu'il va, par exemple, jusqu'à la production de biomatériaux.

Cependant, à l'heure actuelle, on ne sait pas encore maîtriser la concentration et la qualité des ulvanes produits par les algues, à cela s'ajoute l'irrégularité de la récolte puisque l'algoculture des ulves est encore bien trop peu développée. Les possibilités d'une valorisation à échelle industrielle restent de ce fait assez peu envisageables à ce jour.

Malgré cela, la demande croissante du public pour des produits d'origine naturelle, généralement mieux acceptés que les molécules de synthèse, constitue un élément favorable au développement de cette filière. Les algues vertes offrent en effet de nouvelles alternatives aux médecines déjà existantes.

À ce stade, les études ne sont malheureusement encore que peu nombreuses et surtout expérimentales. On ne peut qu'espérer leur poursuite et l'évaluation de leurs effets sur la santé humaine.

Peut-être fourniront-elles, ainsi, les bases d'une thérapeutique alternative.

BIBLIOGRAPHIE

1. Menesguen A, Aminot A, Belin C, Chapelle A, Guillaud J-F, Joanny M, et al. L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France. 2001 [cité 12 mars 2016]; Disponible sur: <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/22/>.
2. M.D. Guiry in Guiry, M.D. & Guiry, G.M. Ulva Linnaeus, 1753, nom. et typ. cons. Algaebase [Internet]. World-wide electronic publication, National University of Ireland; 2016. Disponible sur: http://algaebase.org/search/genus/detail/?genus_id=h32d7bebee177f603.
3. Chen B, Zou D, Jiang H. Elevated CO₂ exacerbates competition for growth and photosynthesis between *Gracilaria lemaneiformis* and *Ulva lactuca*. *Aquaculture*. juin 2015;443:49-55.
4. Gao S, Chen X, Yi Q, Wang G, Pan G, Lin A, et al. A Strategy for the Proliferation of *Ulva prolifera*, Main Causative Species of Green Tides, with Formation of Sporangia by Fragmentation. *Peer WA*, éditeur. PLoS ONE. 1 mai 2010;5(1):e8571.
5. Hayden HS, Blomster J, Maggs CA, Silva PC, Stanhope MJ, Waaland JR. Linnaeus was right all along: *Ulva* and *Enteromorpha* are not distinct genera. *Eur J Phycol*. août 2003;38(3):277-94.
6. Leclerc V, Floc'h JY. Le secret des algues. Editions Quae. Editions Quae; 2010 [cité 29 mars 2016]. (Carnets de Sciences). Disponible sur: <https://merlin.u-picardie.fr/login?url=http://couperin.cyberlibris.fr/book/45006151>.
7. Delépine R, Boudouresque CF, Frada-Orestano C, Noailles MC, Asensi A. Algues et autres végétaux marins. Fisch W, Bauchet ML, Schneider M, rédacteurs. Fiches FAO Identif Espèces Pour Besoins Pêche Révision 1 Méditerranée Mer Noire Zone Pêche [Internet]. 1987 [cité 31 mars 2016];37. Disponible sur: <ftp://193.43.36.93/docrep/fao/009/x0169f/X0169F02.pdf>.
8. Alström-Rapaport C, Leskinen E, Pamilo P. Seasonal variation in the mode of reproduction of *Ulva intestinalis* in a brackish water environment. *Aquat Bot*. nov 2010;93(4):244-9.
9. Gayral P. Reproduction et développement de *Monostroma obscurum* (Kütz.) J. Agardh. *Bull Société Bot Fr*. janv 1962;109(3-4):53-9.
10. Ifremer (Arcachon), Auby I, Manaud F, Maurer D, Trut G. Etude de la prolifération des algues vertes dans le Bassin d'Arcachon. Ifremer; 1994.
11. Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA. The influence of organisms on the composition of seawater. *The sea*. 1963;Hill MN (Ed):12-37.
12. Briand X. Prolifération des l'algue verte *Ulva* sp. en baie de Lannion : étude d'une nuisance et de son traitement par fermentation anaérobie. [Lille]: Université des sciences et techniques de Lille I; 1989.
13. Lemerrier B. La pollution par les matières phosphorées en Bretagne - Sources, transfert et moyens de lutte. 2003.
14. Zdanevitch I, Adam K, Clincke A-S. Algues vertes Description des phénomènes et procédés et enjeux de maîtrise des risques. 2010 nov. Report No.: DRC-10-113094-05297A.

15. Burke C, Thomas T, Lewis M, Steinberg P, Kjelleberg S. Composition, uniqueness and variability of the epiphytic bacterial community of the green alga *Ulva australis*. *ISME J.* 2011;5(4):590–600.
16. Hollants J, Leliaert F, De Clerck O, Willems A. What we can learn from sushi: a review on seaweed-bacterial associations. *FEMS Microbiol Ecol.* janv 2013;83(1):1-16.
17. Wahl M, Goecke F, Labes A, Dobretsov S, Weinberger F. The Second Skin: Ecological Role of Epibiotic Biofilms on Marine Organisms. *Front Microbiol* [Internet]. 2012 [cité 22 avr 2016];3. Disponible sur: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2012.00292/abstract>.
18. Boullonois D. Marée sur image - PLAGES DE CAP-COZ [Internet]. 2011. Disponible sur: <http://www.eau-et-rivieres.asso.fr/index.php?100%2F594>.
19. MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE. Directive européenne n° 91/271 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires [Internet]. 1991. Disponible sur: http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/1059.
20. Chevassus-au-Louis B, Andral B, Femenias A, Buvier M. Bilan des connaissances scientifiques sur les causes de prolifération de macroalgues vertes. 2012 mars p. 147. Report No.: CGEDD 007942-01 et CGAAER 11128.
21. Anderson DM, Glibert PM, Burkholder JM. Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries.* 2002;25(4):704-26.
22. Roger H Charlier, Philippe Morand, Charles W Finkl. How Brittany and Florida coasts cope with green tides. *Int J Environ Stud.* 2008;65(2):191-208.
23. Centre d'étude et de valorisation des algues. Niveau de marée verte annuelle et flux d'azote moyen entre 2002 et 2011 en Bretagne [Internet]. 2011. Disponible sur: www.ceva.fr/.
24. Bourrain X, Lebat S. Analyse des sources directes et chroniques en nutriments et en matières organiques vers le milieu aquatique. Dans : Plan d'action pour le milieu marin. Sous-région marine Golfe de Gascogne. Evaluation initiale des eaux marines. Analyse pressions et impacts. 2012 déc p. 172-85.
25. Communauté Lannion-Trégor. Processus entrant en jeu dans l'eutrophisation des eaux du proche littoral [Internet]. 2014. Disponible sur: <http://www.lannion-tregor.com/fr/environnement/la-qualite-de-l-eau/algues-vertes-actions-et-gestion.html>.
26. Henley WJ, Lindley ST, Levavasseur G, Osmond CB, Ramus J. Photosynthetic response of *Ulva rotundata* to light and temperature during emersion on an intertidal sand flat. *Oecologia.* 1992;89(4):516–523.
27. Bulleri F, Chapman MG. The introduction of coastal infrastructure as a driver of change in marine environments. *J Appl Ecol.* févr 2010;47(1):26-35.
28. Santillo D, Johnston P, Langston W. Tributyltin (TBT) antifoulants: a tale of ships, snails and imposex. In : Late lessons from early warnings: the precautionary principle, 1896-2000. Copenhagen, Denmark: European Environment Agency; 2001. 135-148 p. (Environmental issue report).

29. Barillé-Boyer A-L, Gruet Y, Barillé L, Harin N. Temporal changes in community structure of tide pools following the « Erika » oil spill. *Aquat Living Resour.* juill 2004;17(3):323-8.
30. Peterson CH, Rice SD, Short JW, Esler D, Bodkin JL, Ballachey BE, et al. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science.* 2003;302(5653):2082–2086.
31. Best RJ, Stone MN, Stachowicz JJ. Predicting consequences of climate change for ecosystem functioning: variation across trophic levels, species and individuals. Beaumont L, éditeur. *Divers Distrib.* déc 2015;21(12):1364-74.
32. Letts E, Richards E. Report on green seaweeds and especially *Ulva latissima* in relation to the pollution of the waters in which they occur. Royal Commission on Sewage Disposal. 7th Report. 1911.
33. Piriou J-Y, Annezo J-P. Évaluation des proliférations d’algues vertes sur le littoral breton en juin 1994. IFREMER; 1995.
34. CEVA, ANSES, ARS Bretagne. Guide pour la protection des travailleurs exposés - Algues vertes. Directe Bretagne; 2016.
35. Morand P, Merceron M. Macroalgal Population and Sustainability. *J Coast Res.* sept 2005;215:1009-20.
36. Berger Y, Conde J, Hubert C, Rathouis P, Roussel F. Evaluation du volet préventif du plan 2010-2015 de lutte contre les algues vertes en Bretagne - Bilan et propositions. Ministère de l’écologie du développement durable et de l’énergie; 2015 mai. Report No.: 009998-01.
37. CEVA. Bulletin d’information – Etat des proliférations d’algues vertes pour le mois de mai 2016 sur les principales baies bretonnes. 2016.
38. CEVA. Bulletin d’information – Etat des proliférations d’algues vertes pour le mois d’avril 2016 sur les principales baies bretonnes. 2016.
39. Villares R, Puente X, Carballeira A. Nitrogen and phosphorus in *Ulva* sp. in the Galician Rias Bajas (northwest Spain): seasonal fluctuations and influence on growth. *BOLETIN-Inst ESPANOL Oceanogr.* 1999;15(1/4):337–342.
40. CEVA. Les marées vertes ailleurs en France et dans le monde ... [Internet]. 2012. Disponible sur: <http://www.ceva.fr/fre/MAREES-VERTES/Connaissances-Scientifiques/Historique-et-localisation/Ailleurs-qu-en-Bretagne>.
41. Schiffner V, Vatova A. The algae of the lagoon: Chlorophyceae, Phaeophyceae, Rhodophyceae, Myxophyceae. *Laguna Venezia.* 1938;3:250.
42. Viaroli P, Naldi M, Bondavalli C, Bencivelli S. Growth of the seaweed *Ulva rigida* C. Agardh in relation to biomass densities, internal nutrient pools and external nutrient supply in the Sacca di Goro lagoon (Northern Italy). *Hydrobiologia.* 1996;329(1-3):93-103.
43. Curiel D, Rismondo A, Bellemo G, Marzocchi M. Macroalgal biomass and species variations in the Lagoon of Venice (Northern Adriatic Sea, Italy): 1981-1998. *Sci Mar.* 2004;68(1):57-67.
44. ANSES. Avis de l’ANSES - Relative aux recommandations de prévention des risques liés aux algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs. 2010.

45. CEVA. Point sur l'intérêt du ramassage préventif [Internet]. 2011. Disponible sur: <http://www.ceva.fr/fre/MAREES-VERTES/Programme-de-Lutte/Amelioration-des-Connaissances/Point-sur-l-interet-du-ramassage-preventif>.
46. Foulon-Axinor. Chantier de ramassage [Internet]. 2010. Disponible sur: <http://www.ceva.fr/fre/MAREES-VERTES/Programme-de-Lutte/Amelioration-du-Ramassage/Galerie-d-images-Nouveaux-chantiers-de-ramassage-dans-l-eau>.
47. Le Niliot P, Pouline P, Laspougeas C. Effets sur l'environnement et efficacité des opérations de ramassage d'algues vertes menées en baie de Douarnenez en 2013. 2013.
48. Ministère de l'Environnement, de l'énergie et de la mer. Plan de lutte contre les algues vertes : le point sur le volet préventif - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer [Internet]. 2011. Disponible sur: http://www.developpement-durable.gouv.fr/Plan-de-lutte-contre-les-algues.html?var_mode=calcul.
49. Aurousseau P. Bretagne, Les marées vertes : Comment ça marche [Internet]. 2010. Disponible sur: <http://www.eau-et-rivieres.asso.fr/index.php?100/561>.
50. MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE DE L'AGROALIMENTAIRE ET DE LA FORÊT. Plan de lutte contre les algues vertes. 2010.
51. MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE DE L'AGROALIMENTAIRE ET DE LA FORÊT, KIEFFER F. Communiqué de presse - Le plan de lutte contre les algues vertes 2010-2015 à l'heure des bilans avant sa transition vers 2016 et un futur plan 2017 - 2021. 2015.
52. Agence France Presse Economique. Succès du plan de lutte contre les algues verte dans la baie de Douarnenez [Internet]. 2016. Disponible sur: <http://www.terre-net.fr/actualite-agricole/economie-social/article/succes-dans-la-baie-de-douarnenez-du-plan-gouvernemental-anti-algues-vertes-202-118909.html>.
53. Zamparas M, Zacharias I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. *Sci Total Environ.* oct 2014;496:551-62.
54. Greening H, Janicki A, Sherwood ET, Pribble R, Johansson JOR. Ecosystem responses to long-term nutrient management in an urban estuary: Tampa Bay, Florida, USA. *Estuar Coast Shelf Sci.* déc 2014;151:A1-16.
55. Manet G, Picart D, Boudet-Devidal C, Ferrari P, Lopez I, Ollitrault S, et al. Algues vertes - Risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes pour la santé des populations avoisinantes, des promeneurs et des travailleurs - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: ANSES; 2011 juin p. 268. Report No.: 2010-NaN-175.
56. Porier R, Arnich N, Bachelot M, Briand O, Poulsen V. Algues vertes - Revue des données disponibles relatives aux dangers et aux expositions éventuelles liés à la baignade et la consommation de coquillages dans des zones touchées par des proliférations d'algues vertes. ANSES; 2012 mars. Report No.: 2010-NaN-241.
57. Ducreux P. Le risque d'intoxication aiguë par l'hydrogène sulfuré (H₂S) chez les professionnels chargés du ramassage, du transport et du traitement des algues vertes. Mém Pour L'obtention Diplôme Médecine Agric Inst Natl Médecine Agric. 2010;

58. INERIS. Contribution à l'interprétation des causes de mortalité d'animaux observée en juillet-août 2011 dans l'estuaire du Gouessant, dans la baie de Morieux. 2011 août. Report No.: DRC-11-109441-09134B.
59. ANSES. Risques liés aux émissions gazeuses des algues vertes. ANSES; 2011 juin. Report No.: 2010-NaN-175.
60. ARIA. Asphyxie mortelle par H₂S, Le 15 février 2001 Baupte – [Manche] France. Ministère chargé de l'environnement - DPPR / SEI / BARPI - IMPEL; 2006 Août. Report No.: 19967.
61. INERIS. Caractérisation des concentrations en hydrogène sulfuré et autres composés soufrés sur la plage de la baie de Morieux (22) et à l'embouchure du Gouessant. 2011 août. Report No.: 11-123950-09063A.
62. ANSES, ARS Bretagne, CEVA. Guide Algues vertes - Guide pour la protection des travailleurs exposés [Internet]. Directe Bretagne; 2016. Disponible sur: <http://www.ceva.fr/fre/S-INFORMER/SECURITE-ALGUES-VERTES>.
63. Ministère de l'écologie. Arrêté du 12 juillet 2011 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées de compostage soumises à déclaration sous la rubrique n° 2780. Journal officiel; 2016.
64. Fuvel V, Dupuis Y, Clicke A. Evaluation des émissions gazeuses des algues vertes en décomposition. INERIS; 2011 avril p. 125. Report No.: DRC-10-115319-11988B.
65. INERIS. Développement d'un réseau européen d'acquisition de données sur la méthanisation. INERIS; 2010 p. 70. Report No.: DRA-10-111869-11577A.
66. Tauziede C, Morin A, Biaudet H, Adrien H, Chatelier N, Villey C, et al. Résultats de mesures ponctuelles des émissions d'hydrogène sulfuré et autres composés gazeux potentiellement toxiques issues de la fermentation d'algues vertes. 2009 août. Report No.: DRC-09-108407-10226A.
67. ADEME, Théobald O. ACQUISITION DE DONNEES RELATIVES AUX EMISSIONS GAZEUSES ISSUES DU COMPOSTAGE DES DECHETS DES COLLECTIVITES LITTORALES. 2008 nov. Report No.: 0675C0082.
68. Aatamila M, Verkasalo PK, Korhonen MJ, Suominen AL, Hirvonen M-R, Viluksela MK, et al. Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. Environ Res. janv 2011;111(1):164-70.
69. Heaney CD, Wing S, Campbell RL, Caldwell D, Hopkins B, Richardson D, et al. Relation between malodor, ambient hydrogen sulfide, and health in a community bordering a landfill. Environ Res. août 2011;111(6):847-52.
70. Bour C, Romain E, Thouet A. Evaluation et gestion des risques liés aux situations de nuisances olfactives. Ecole Nationale de la Santé Publique - Rennes; 2006.
71. Association toxicologie chimie. Fiche résumée toxico écotoxicologique chimique du sulfure d'hydrogène - FRTEC n°6. ATC Paris; 2009.
72. Barbera N, Montana A, Indorato F, Arbouche N, Romano G. Domino effect: An unusual case of six fatal hydrogen sulfide poisonings in quick succession. Forensic Sci Int. mars 2016;260:e7-10.

73. Maebashi K, Iwadate K, Sakai K, Takatsu A, Fukui K, Aoyagi M, et al. Toxicological analysis of 17 autopsy cases of hydrogen sulfide poisoning resulting from the inhalation of intentionally generated hydrogen sulfide gas. *Forensic Sci Int.* avr 2011;207(1-3):91-5.
74. International Agency for Research on Cancer. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. Vol. 88. World Health Organization; 2006.
75. AFSSET. Risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde dans les environnements intérieurs et extérieurs. 2008 mai. Report No.: 2004/016.
76. Bisson M, Duchêne L, Ghuillebaert F, GUILLARD D, LETHIELLEUX L. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - ACÉTALDÉHYDE. INERIS; 2011 sept. Report No.: DRC-07-83451-14535C.
77. Zhou Y, Li C, Huijbregts MA, Mumtaz MM. Carcinogenic Air Toxics Exposure and Their Cancer-Related Health Impacts in the United States. *PloS One.* 2015;10(10):e0140013.
78. Zamani N, Shiva H, Rezaei N, Aghabiklooei A. Inhalational exposure to dimethyl sulfate vapor followed by reactive airway dysfunction syndrome. *Indian J Occup Environ Med.* 2010;14(3):104.
79. Shults WT, Fountain EN, Lynch EC. Methanethiol Poisoning. *JAMA J Am Med Assoc.* 1970;211(13):2153-4.
80. INRS. Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES - Acide acrylique - FT 233. 2005.
81. INRS. Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES - Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses - FT 123. 2007.
82. AFSSA. Avis relatif à la mise en place de règles hygiéniques d'utilisation de l'eau de mer propre pour la manipulation des produits de la pêche. 2007 juill p. 25. Report No.: 2006-NaN-314.
83. Miossec L. Les vibrions pathogènes pour l'homme: le risque associé au milieu marin en France-Vibrions et risque sanitaire. sept 2002;47.
84. AFSSA. Bilan des connaissances relatives aux Escherichia coli producteurs de Shiga-toxines (STEC). 2003.
85. Akcali I, Kucuksezgin F. A biomonitoring study: Heavy metals in macroalgae from eastern Aegean coastal areas. *Mar Pollut Bull.* mars 2011;62(3):637-45.
86. Jarvis TA, Bielmyer-Fraser GK. Accumulation and effects of metal mixtures in two seaweed species. *Comp Biochem Physiol Part C Toxicol Pharmacol.* mai 2015;171:28-33.
87. Ho YB. *Ulva lactuca* as bioindicator of metal contamination in intertidal waters in Hong Kong. *Hydrobiologia.* 1990;203(1-2):73-81.
88. Orduña-Rojas J, Longoria-Espinoza RM. Metal Content in *Ulva lactuca* (Linnaeus) from Navachiste Bay (Southeast Gulf of California) Sinaloa, Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol.* oct 2006;77(4):574-80.
89. Villares R, Puente X, Carballeira A. *Ulva* and *Enteromorpha* as indicators of heavy metal pollution. *Hydrobiologia.* 2001;462(1-3):221-232.

90. Pavoni B, Caliceti M, Sperti L, Sfriso A. Organic micropollutants (PAHs, PCBs, pesticides) in seaweeds of the lagoon of Venice. *Oceanol Acta*. nov 2003;26(5-6):585-96.
91. Dalmas D, Quévremont P, Frey V, Moreau R. Elaboration d'un plan de lutte contre les algues vertes. 2010.
92. Ifremer, CEVA. Volume d'algues vertes ramassé et communes concernées par la collecte de 1997 à 2014 [Internet]. 2014. Disponible sur: <http://www.ceva.fr/fre/MAREES-VERTES/Connaissances-Scientifiques/Marees-Vertes-en-Chiffres/Evaluation-des-ramassages-par-les-communes>.
93. LE BRAS Q, RITTER L, FASQUEL D, Lesueur M, Lucas S, Gouin S. Etude de la consommation des algues alimentaires en France. Programme IDEALG Phase 1. *Publ Pô Halieut AGROCAMPUS OUEST*. 2014;(35):72.
94. CEVA. Algoculture : une opportunité de diversification. 2011.
95. Mesnildrey L, Jacob C, Frangoudes K, Reunavot M, Lesueur M. La filière des macro-algues en France. Rapport d'étude. NETALGAE-Interreg IVb. 2012.
96. IDEALG. Projet Investissement d'Avenir - La production française [Internet]. 2016. Disponible sur: <http://www.idealg.ueb.eu/macroAlgues/production/>.
97. Lesueur M, Comparini C. La filière des algues, dans le monde, en Europe, en France. 2015.
98. Agence de l'Eau Loire Bretagne. Programme Régional & Interdépartemental de lutte contre les marées vertes en Bretagne : Programme PROLITTORAL. 2008.
99. Héraud B. Encore des obstacles pour la valorisation des algues vertes [Internet]. 2009. Disponible sur: <http://www.novethic.fr/empreinte-terre/economie-circulaire/isr-rse/encore-des-obstacles-pour-la-valorisation-des-algues-vertes-121392.html>.
100. LEBLEU P. Contribution à l'étude des algues marines en Bretagne : bilan de leur utilisation en milieu agricole. [Amboise]: Faculté de Pharmacie de Tours; 1983.
101. CEVA. Réglementation algues alimentaires - Synthèse. 2014.
102. Yaich H, Garna H, Bchir B, Besbes S, Paquot M, Richel A, et al. Chemical composition and functional properties of dietary fibre extracted by Englyst and Prosky methods from the alga *Ulva lactuca* collected in Tunisia. *Algal Res*. mai 2015;9:65-73.
103. Fleurence J, Chenard E, Luçon M. Determination of the nutritional value of proteins obtained from *Ulva armoricana*. *J Appl Phycol*. 1999;11(3):231-239.
104. Yaich H, Garna H, Besbes S, Paquot M, Blecker C, Attia H. Chemical composition and functional properties of *Ulva lactuca* seaweed collected in Tunisia. *Food Chem*. oct 2011;128(4):895-901.
105. CEVA. Les qualités nutritionnelles des algues. *Algo-Rythme*. 2002;(59):4, 5.
106. Marfaing H, Lerat Y. Les algues ont-elles une place en nutrition ? *Phytothérapie*. juin 2007;5(S1):2-5.

107. Tabarsa M, Rezaei M, Ramezanzpour Z, Waaland JR. Chemical compositions of the marine algae *Gracilaria salicornia* (Rhodophyta) and *Ulva lactuca* (Chlorophyta) as a potential food source. *J Sci Food Agric*. sept 2012;92(12):2500-6.
108. Tiwari BK, Troy D. *Seaweed Sustainability: Food and Non-food Applications*. Academic Press; 2015. 319 p.
109. Balusson H, Olmix. "ULVANS" - Ulves Valorisation Nutrition Santé. 2012.
110. Cyrus MD, Bolton JJ, Scholtz R, Macey BM. The advantages of *Ulva* (Chlorophyta) as an additive in sea urchin formulated feeds: effects on palatability, consumption and digestibility. *Aquac Nutr*. oct 2015;21(5):578-91.
111. Abdel-Warith A-WA, Younis E-SMI, Al-Asgah NA. Potential use of green macroalgae *Ulva lactuca* as a feed supplement in diets on growth performance, feed utilization and body composition of the African catfish, *Clarias gariepinus*. *Saudi J Biol Sci*. mai 2016;23(3):404-9.
112. Kaeffer B, Bénard C, Lahaye M, Blottiere HM, Cherbut C. Biological properties of ulvan, a new source of green seaweed sulfated polysaccharides, on cultured normal and cancerous colonic epithelial cells. *Planta Med*. 1999;65(6):527-31.
113. Alves A, Sousa RA, Reis RL. A practical perspective on ulvan extracted from green algae. *J Appl Phycol*. avr 2013;25(2):407-24.
114. Robic A, Gaillard C, Sassi J-F, Lerat Y, Lahaye M. Ultrastructure of ulvan: A polysaccharide from green seaweeds. *Biopolymers*. août 2009;91(8):652-64.
115. Alves A, Sousa RA, Reis RL. In Vitro Cytotoxicity Assessment of Ulvan, a Polysaccharide Extracted from Green Algae. *Phytother Res*. août 2013;27(8):1143-8.
116. Abd El Baky HH, El Baz F, El-Baroty G. Potential biological properties of sulphated polysaccharides extracted from the macroalgae *Ulva lactuca* L. *Acad J Cancer Res*. 2009;2:1-11.
117. Pujol CA, Ray S, Ray B, Damonte EB. Antiviral activity against dengue virus of diverse classes of algal sulfated polysaccharides. *Int J Biol Macromol*. nov 2012;51(4):412-6.
118. Aguilar-Briseño J, Cruz-Suarez L, Sassi J-F, Ricque-Marie D, Zapata-Benavides P, Mendoza-Gamboa E, et al. Sulphated Polysaccharides from *Ulva clathrata* and *Cladosiphon okamuranus* Seaweeds both Inhibit Viral Attachment/Entry and Cell-Cell Fusion, in NDV Infection. *Mar Drugs*. 26 janv 2015;13(2):697-712.
119. Berri M, Slugocki C, Olivier M, Helloin E, Jacques I, Salmon H, et al. Marine-sulfated polysaccharides extract of *Ulva armoricana* green algae exhibits an antimicrobial activity and stimulates cytokine expression by intestinal epithelial cells. *J Appl Phycol* [Internet]. 5 mars 2016 [cité 16 mai 2016]; Disponible sur: <http://link.springer.com/10.1007/s10811-016-0822-7>.
120. Berri M, Slugocki C, Olivier M, Holbert S, Helloin E, Jacques I, et al. L'activité antibactérienne et immunomodulatrice d'un extrait d'algue verte riche en polysaccharides sulfatés. In: 47 Journées de la recherche porcine [Internet]. IFIP-Institut du Porc; 2015 [cité 17 mai 2016]. Disponible sur: http://www.olmix.com/sites/default/files/microsoft_powerpoint_-_posterjrp2015_mg-mb.pdf.

121. Leiro JM, Castro R, Arranz JA, Lamas J. Immunomodulating activities of acidic sulphated polysaccharides obtained from the seaweed *Ulva rigida* C. Agardh. *Int Immunopharmacol.* juill 2007;7(7):879-88.
122. Li Y-X, Kim S-K. Utilization of seaweed derived ingredients as potential antioxidants and functional ingredients in the food industry: An overview. *Food Sci Biotechnol.* déc 2011;20(6):1461-6.
123. Qi H, Zhang Q, Zhao T, Hu R, Zhang K, Li Z. In vitro antioxidant activity of acetylated and benzoylated derivatives of polysaccharide extracted from *Ulva pertusa* (Chlorophyta). *Bioorg Med Chem Lett.* mai 2006;16(9):2441-5.
124. Mao W, Zang X, Li Y, Zhang H. Sulfated polysaccharides from marine green algae *Ulva conglobata* and their anticoagulant activity. *J Appl Phycol.* févr 2006;18(1):9-14.
125. Synytsya A, Choi DJ, Pohl R, Na YS, Capek P, Lattová E, et al. Structural Features and Anti-coagulant Activity of the Sulphated Polysaccharide SPS-CF from a Green Alga *Capsosiphon fulvescens*. *Mar Biotechnol.* déc 2015;17(6):718-35.
126. Pengzhan Y. Antihyperlipidemic effects of different molecular weight sulfated polysaccharides from *Ulva pertusa* (Chlorophyta). *Pharmacol Res.* déc 2003;48(6):543-9.
127. Wechsler J, Hutt V, Klör H, Ditschuneit H. Lipids and lipoproteins in hyperlipidemia type IIa during treatment with different lipid lowering drugs. *Artery.* 1980;8(6):519.
128. Qi H, Liu X, Zhang J, Duan Y, Wang X, Zhang Q. Synthesis and antihyperlipidemic activity of acetylated derivative of ulvan from *Ulva pertusa*. *Int J Biol Macromol.* janv 2012;50(1):270-2.
129. Qi H, Huang L, Liu X, Liu D, Zhang Q, Liu S. Antihyperlipidemic activity of high sulfate content derivative of polysaccharide extracted from *Ulva pertusa* (Chlorophyta). *Carbohydr Polym.* janv 2012;87(2):1637-40.
130. Qi H, Sheng J. The Antihyperlipidemic Mechanism of High Sulfate Content Ulvan in Rats. *Mar Drugs.* 29 mai 2015;13(6):3407-21.
131. Tang Z, Gao H, Wang S, Wen S, Qin S. Hypolipidemic and antioxidant properties of a polysaccharide fraction from *Enteromorpha prolifera*. *Int J Biol Macromol.* juill 2013;58:186-9.
132. Graham DJ, Staffa JA, Shatin D, Andrade SE, Schech SD, La Grenade L, et al. Incidence of hospitalized rhabdomyolysis in patients treated with lipid-lowering drugs. *Jama.* 2004;292(21):2585-90.
133. Athukorala Y, Kim K-N, Jeon Y-J. Antiproliferative and antioxidant properties of an enzymatic hydrolysate from brown alga, *Ecklonia cava*. *Food Chem Toxicol.* juill 2006;44(7):1065-74.
134. Fedorov S, Ermakova S, Zvyagintseva T, Stonik V. Anticancer and Cancer Preventive Properties of Marine Polysaccharides: Some Results and Prospects. *Mar Drugs.* 2 déc 2013;11(12):4876-901.
135. CABRY-GOUBET R. TROUBLES DE LA FERTILITE ET ENVIRONNEMENT - Les perturbateurs endocriniens = Xénoestrogènes. 2013.

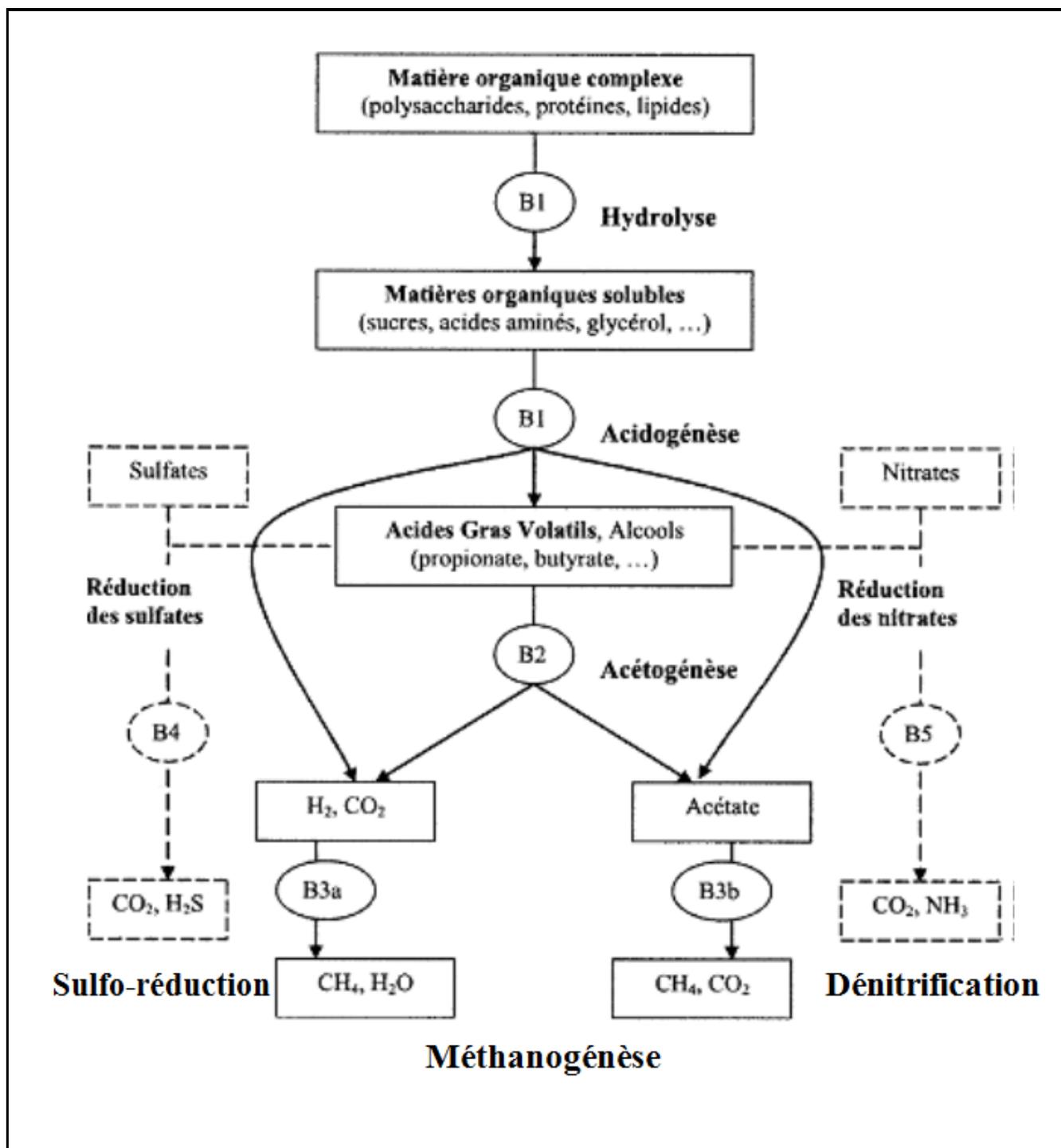
136. Wada K, Nakamura K, Tamai Y, Tsuji M, Watanabe K, Ando K, et al. Seaweed intake and urinary sex hormone levels in preschool Japanese children. *Cancer Causes Control*. févr 2012;23(2):239-44.
137. Barcelo A, Claustre J, Moro F, Chayvialle JA, Cuber JC, Plaisancie P. Mucin secretion is modulated by luminal factors in the isolated vascularly perfused rat colon. *Gut*. 2000;46(2):218-224.
138. Nagaoka M, Shibata H, Kimura I, Hashimoto S. Brevet - Oligosaccharide derivatives and process for producing the same [Internet]. 2003. Disponible sur: <http://www.google.ch/patents/US6518249>.
139. Suganthy N, Karutha Pandian S, Pandima Devi K. Neuroprotective effect of seaweeds inhabiting South Indian coastal area (Hare Island, Gulf of Mannar Marine Biosphere Reserve): Cholinesterase inhibitory effect of *Hypnea valentiae* and *Ulva reticulata*. *Neurosci Lett*. janv 2010;468(3):216-9.
140. Gadenne V, Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces, Green Intelligent Materials. *Élaboration de biomatériaux à partir de polysaccharides naturels*.
141. Gadenne V, Lebrun L, Jouenne T, Thebault P. Antiadhesive activity of ulvan polysaccharides covalently immobilized onto titanium surface. *Colloids Surf B Biointerfaces*. déc 2013;112:229-36.
142. Gadenne V, Lebrun L, Jouenne T, Thebault P. Role of molecular properties of ulvans on their ability to elaborate antiadhesive surfaces: Molecular Properties of Ulvans. *J Biomed Mater Res A*. mars 2015;103(3):1021-8.
143. Junter G-A, Thébault P, Lebrun L. Polysaccharide-based antibiofilm surfaces. *Acta Biomater*. janv 2016;30:13-25.
144. Mano JF, Silva GA, Azevedo HS, Malafaya PB, Sousa RA, Silva SS, et al. Natural origin biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine: present status and some moving trends. *J R Soc Interface*. 22 déc 2007;4(17):999-1030.
145. Alves A, Pinho ED, Neves NM, Sousa RA, Reis RL. Processing ulvan into 2D structures: Cross-linked ulvan membranes as new biomaterials for drug delivery applications. *Int J Pharm*. avr 2012;426(1-2):76-81.
146. Alves A, Sousa RA, Reis RL. Processing of degradable ulvan 3D porous structures for biomedical applications. *J Biomed Mater Res A*. avr 2013;101A(4):998-1006.
147. Cunha L, Grenha A. Sulfated Seaweed Polysaccharides as Multifunctional Materials in Drug Delivery Applications. *Mar Drugs*. 25 févr 2016;14(3):42.
148. Barros A, Alves A, Nunes C, Coimbra MA, Pires RA, Reis RL. Carboxymethylation of ulvan and chitosan and their use as polymeric components of bone cements. *Acta Biomater*. nov 2013;9(11):9086-97.
149. Toskas G, Heinemann S, Heinemann C, Cherif C, Hund R-D, Roussis V, et al. Ulvan and ulvan/chitosan polyelectrolyte nanofibrous membranes as a potential substrate material for the cultivation of osteoblasts. *Carbohydr Polym*. juill 2012;89(3):997-1002.

150. Popa EG, Reis RL, Gomes ME. Seaweed polysaccharide-based hydrogels used for the regeneration of articular cartilage. *Crit Rev Biotechnol.* 3 juill 2015;35(3):410-24.
151. Toskas G, Hund R-D, Laourine E, Cherif C, Smyrniotopoulos V, Roussis V. Nanofibers based on polysaccharides from the green seaweed *Ulva Rigida*. *Carbohydr Polym.* mars 2011;84(3):1093-102.
152. Demais H, Havenaar R, Aland A. Efficacy of sequestrant/chelator Amadéite, in the binding of mycotoxins during transit through a dynamic gastrointestinal model (TIM) simulating the GI conditions of pigs. In Estonian University of Life Sciences, Jõgeva Plant Breeding Institute, Estonian Research Institute of Agriculture; 2007. p. 791-2.
153. Demais H. Brevet EP1537788A1 - Composition comprenant de l'argile et de polysaccharides comme additifs de stabilisation d'aliments complets sous forme liquide pour porcs, son utilisation et sa preparation [Internet]. 2003 [cité 24 juin 2016]. Disponible sur: <http://www.google.com/patents/EP1537788A1?cl=fr>.
154. DEMAIS H, BRENDLE J, LAZA K, Brault D. Brevet EP1786862A1 - Argiles intercalees [Internet]. 2007 [cité 24 juin 2016]. Disponible sur: <https://www.google.fr/patents/EP1786862A1?cl=fr&dq=Argiles+intercal%C3%A9es&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwjs7NvBk8HNAhVilpoKHVreDi8Q6AEIHDA>.
155. Jaulneau V, Lafitte C, Jacquet C, Fournier S, Salamagne S, Briand X, et al. Ulvan, a Sulfated Polysaccharide from Green Algae, Activates Plant Immunity through the Jasmonic Acid Signaling Pathway. *J Biomed Biotechnol.* 2010;2010:1-11.
156. De Freitas MB, Ferreira LG, Hawerth C, Duarte MER, Nosedá MD, Stadnik MJ. Ulvans induce resistance against plant pathogenic fungi independently of their sulfation degree. *Carbohydr Polym.* nov 2015;133:384-90.
157. Pérez R. Ces algues qui nous entourent: conception actuelle, role dans la biosphere, utilisations, culture. Editions Quae; 1997.
158. Kim S-K, Ravichandran YD, Khan SB, Kim YT. Prospective of the cosmeceuticals derived from marine organisms. *Biotechnol Bioprocess Eng.* oct 2008;13(5):511-23.
159. Faury G, Molinari J, Rusova E, Mariko B, Raveaud S, Huber P, et al. Receptors and aging: Structural selectivity of the rhamnose-receptor on fibroblasts as shown by Ca²⁺-mobilization and gene-expression profiles. *Arch Gerontol Geriatr.* juill 2011;53(1):106-12.
160. Poole AR. Proteoglycans in health and disease: structures and functions. *Biochem J.* 1986;236(1):1.
161. Qi H, Zhang Q, Zhao T, Chen R, Zhang H, Niu X, et al. Antioxidant activity of different sulfate content derivatives of polysaccharide extracted from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) in vitro. *Int J Biol Macromol.* déc 2005;37(4):195-9.
162. Blanc N. Un prototype ramasse les algues en mer [Internet]. 2012. Disponible sur: <http://www.espace-sciences.org/sciences-ouest/297/dossier/un-prototype-ramasse-les-algues-en-mer>.
163. N G. Rendre le plastique biodégradable [Internet]. Espace des sciences. 2003. Disponible sur: <http://www.espace-sciences.org/archives/science/16713.html>.

164. Chiellini E, Cinelli P, Ilieva VI, Martera M. Biodegradable Thermoplastic Composites Based on Polyvinyl Alcohol and Algae. *Biomacromolecules*. mars 2008;9(3):1007-13.
165. Lefaux S. Biodégradation de films polymères à usage agricole: Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives [Internet]. thèse, Université du Maine-UFR Sciences et Techniques; 2005 [cité 24 juin 2016]. Disponible sur: <http://cyberdoc.univ-lemans.fr/theses/2005/2005LEMA1011.pdf>.
166. SASSI JF, Jegou L, LE DH, Marco Y. Matériau horticole biodégradable et d'intérêt agronomique. 22 mai 2013; Disponible sur: <https://www.google.com/patents/EP2096093B1?cl=fr>
167. MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE DE L'AGROALIMENTAIRE ET DE LA FORÊT, MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE. Le plan Énergie Méthanisation Autonomie Azote. 2013.
168. Moletta R. Méthanisation de la biomasse. *Tech Ing Bioprocédés*. 2008;(BIO5100).
169. Peu P, Sassi J-F, Girault R, Dabert P, Béline F. Essai de valorisation de la biomasse algues (*Ulva* sp.) par co-digestion anaérobie avec du lisier de porcs. *J Rech Porc*. 2011;43:215-216.
170. Allen E, Browne J, Hynes S, Murphy JD. The potential of algae blooms to produce renewable gaseous fuel. *Waste Manag*. nov 2013;33(11):2425-33.
171. Allen E, Wall DM, Herrmann C, Murphy JD. Investigation of the optimal percentage of green seaweed that may be co-digested with dairy slurry to produce gaseous biofuel. *Bioresour Technol*. oct 2014;170:436-44.
172. CEVA. Fiche nutritionnelle *Ulva* sp. [Internet]. 2015. Disponible sur: http://www.ceva.fr/var/ezwebin_site/storage/images/media/images/ulva/640765-1-fre-FR/ulva.jpg
173. CEVA. Fiche nutritionnelle *Enteromorpha* sp. [Internet]. 2015. Disponible sur: http://www.ceva.fr/var/ezwebin_site/storage/images/media/images/enteromorpha/640669-1-fre-FR/Enteromorpha.jpg.

Annexes

- Annexe 1 : Dégradation anaérobie de la matière organique (55).



- Annexe 2 : Liste des substances émises (ou suspectées de l'être) dans l'air par les algues vertes au cours de leur putréfaction *in situ* (59).

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

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

- Annexe 3 : Fiche nutritionnelle d'*Ulva sp.* ou laitue de mer (172).

Teneurs pour 100 g d'algue déshydratée (produit brut)

Paramètres	Unité	Teneur Moyenne	Min	Max	Nb données
Energie	kJ	861			
Energie	kcal	206			
Eau	g	10,9	3,6	15,2	25
Minéraux	g	22,9	9,4	46,3	77
Protéines (Nx6.25)	g	15,9	1,2	29,1	141
Glucides (par différence)	g	13,8			
Fibres Alimentaires	g	34,4	10,6	53,9	16
Lipides	g	2,0	0,04	9,27	75
AG saturés	g	0,36	0,18	0,48	5
AG monoinsaturés	g	0,20	0,10	0,28	5
AG polyinsaturés	g	0,57	0,20	0,89	5
Polyphénols (eq phloroglucinol)	g	0,4	0,1	0,8	2
Sodium	mg	1 974	89	5 579	61
Magnésium	mg	2 776	152	6 684	46
Phosphore	mg	181	27	463	49
Potassium	mg	1 952	152	5 525	56
Calcium	mg	1 198	45	5 169	71
Manganèse	mg	3,9	0,4	9,2	17
Fer	mg	78,9	4,1	516,0	86
Cuivre	mg	1,3	0,2	5,5	35
Zinc	mg	3,7	0,5	16,8	42
Iode	mg	9,2	0,7	26,7	34
Sélénium	µg	14,9	0,9	71,3	13
Vitamine A (eq rétinol)	mg	0,20	0,00	0,40	11
Beta-carotène	mg	0,99	0,03	3,14	9
Vitamine D	µg	1,31	0,62	1,93	6
Vitamine E (eq tocophérols)	mg	1,95	0,30	3,34	10
Vitamine K ou phytoménadione	µg	nd			
Vitamine C	mg	54,6	0,3	267,4	17
Vitamine B1 ou Thiamine	mg	0,1	0,0	0,4	12
Vitamine B2 ou Riboflavine	mg	0,3	0,0	0,5	7
Vitamine B3 ou PP ou Niacine	mg	8,6	7,1	10,7	6
Vitamine B5 ou acide panthothénique	mg	0,15	0,15	0,15	1
Vitamine B6 ou Pyridoxine	mg	nd			
Vitamine B8 ou H ou Biotine	µg	0,01	0,01	0,01	1
Vitamine B9 ou Folates	µg	53,0	8,9	96,3	4
Vitamine B12 ou Cobalamines	µg	9,6	0,1	75,5	13

- Annexe 4 : Fiche nutritionnelle d' *Enteromorpha sp.*, également appelée Aonori ou cheveux de mer (173).

Teneurs pour 100 g d'algue déshydratée (produit brut)

Paramètres	Unité	Teneur Moyenne	Min	Max	Nb données
Energie	kJ	937			
Energie	kcal	224			
Eau	g	7,7	3,1	11,5	4
Minéraux	g	21,4	1,8	51,9	32
Protéines (Nx6.25)	g	13,7	1,5	34,2	51
Glucides (par différence)	g	18,8			
Fibres Alimentaires	g	36,0	30,6	41,8	8
Lipides	g	2,5	0,3	9,3	34
AG saturés	g	0,23	0,23	0,23	1
AG monoinsaturés	g	0,18	0,18	0,18	1
AG polyinsaturés	g	0,25	0,25	0,25	1
Polyphénols (eq phloroglucinol)	g	nd			
Sodium	mg	4 759	489	8 496	9
Magnésium	mg	2 439	296	5 800	18
Phosphore	mg	1 043	139	3 232	8
Potassium	mg	1 847	730	3 232	9
Calcium	mg	1 613	286	4 710	13
Manganèse	mg	24,7	10,2	63,8	4
Fer	mg	234,1	29,6	2 581,5	22
Cuivre	mg	1,2	0,3	5,6	17
Zinc	mg	6,1	1,9	23,1	18
Iode	mg	9,4	2,7	25,1	7
Sélénium	µg	10,7	10,7	10,7	1
Vitamine A (eq rétinol)	mg	0,98	0,14	3,32	5
Beta-carotène	mg	nd			
Vitamine D	µg	0	0	0	1
Vitamine E (eq tocophérols)	mg	11,0	2,4	22,1	3
Vitamine K ou phytoménadione	µg	nd			
Vitamine C	mg	35,4	9,2	53,8	8
Vitamine B1 ou Thiamine	mg	0,3	0,0	0,6	4
Vitamine B2 ou Riboflavine	mg	1,1	0,3	1,9	4
Vitamine B3 ou PP ou Niacine	mg	4,8	0,9	7,4	3
Vitamine B5 ou acide panthothénique	mg	nd			
Vitamine B6 ou Pyridoxine	mg	nd			
Vitamine B8 ou H ou Biotine	µg	nd			
Vitamine B9 ou Folates	µg	39,6	39,6	39,6	1
Vitamine B12 ou Cobalamines	µg	30,6	1,2	61,3	3

Serment de Galien

Je jure en présence des maîtres de la faculté et de mes condisciples :

- *D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement ;*
- *D'exercer dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;*
- *De ne jamais oublier ma responsabilité, mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine, de respecter le secret professionnel.*

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

Simon PILLARD

Mise au point sur les algues vertes
Risques environnementaux et valorisations en 2016

Thèse pour le diplôme d'état de Docteur en pharmacie

Université de Picardie Jules Verne

2016

Mots clés : macroalgues vertes – *Ulva sp.* – marée verte – pollution – toxicologie – valorisation

Résumé : Les marées vertes constituent aujourd'hui un phénomène dont les fondements sont bien connus, avec pour origine un processus d'eutrophisation responsable d'épisodes prolifératifs. Bien qu'étant par nature non toxiques, les macroalgues composant les marées vertes sont la cause, via leur biodégradation, de nuisances, voire de risques toxiques importants. De nombreux plans de lutte ont ainsi été mis en place, avec notamment l'instauration d'un ramassage systématique des algues. Paradoxalement, malgré toutes ces années de présence envahissante sur nos côtes, les algues vertes ne sont encore que très peu exploitées et le nombre d'études réalisées à ce propos reste faible. Pourtant les possibilités de valorisation sont multiples, notamment dans la santé ou l'industrie, avec de nombreuses applications déjà existantes, même si bien d'autres n'en sont encore qu'au stade expérimental.

Key words : green macroalgae – *Ulva sp.* – green tide – pollution – toxicology – benefits

Abstract : Nowadays, green tides phenomenon and its fundamentals are well known. Its origin is mainly due to an eutrophication process leading to frequent proliferation episodes. Although green algae are non toxic plants, their massive presence in green tides is the cause, although their biodegradation can cause disturbances and pose serious toxic risks. Numerous control efforts are currently underway, including systematic collection. Ironically, whereas this phenomenon is commonly present worldwide, green algae are still very little understood and the number of scientific studies remains low. However, the practical applications are diverse and unlimited in health or industry, some are already used, but most are only in the experimental phase.

JURY

Président : Pr Laurent Metzinger

Directeur de thèse : Dr Jean-Pierre Arnould (HDR)

Membres : Pr Jean-Roger Wattez, Dr Hélène Poret