

Qualité de l'air

PROVENCE - ALPES - CÔTE D'AZUR

Mesure de l'hydrogène sulfuré (H_2S)

Mesures à proximité de l'usine CEREXAGRI (Marseille)



www.airpaca.org

AirPACA
QUALITÉ DE L'AIR

RESUME : MESURE DE L'HYDROGENE SULFURE (H₂S)

En 2015/2016, dans le cadre du projet POLIS (Polluants d'Intérêt Sanitaire) des mesures d'hydrogène sulfuré (H₂S) ont été réalisées au voisinage de l'usine CEREXAGRI. En proximité immédiate du site, les teneurs en H₂S ont été supérieures aux teneurs habituellement rencontrées dans l'environnement, ou à proximité d'autres sources industrielles des Bouches-du-Rhône.

En 2017 et 2018, une nouvelle campagne POLIS est menée afin de caractériser plus finement les niveaux en polluants d'intérêt sanitaire dans les zones impactées déterminées dans la première phase du plan de surveillance.

Des mesures de d'hydrogène sulfuré (H₂S) ont été réalisées afin de mieux connaître l'influence du site industriel CEREXAGRI sur la qualité de l'air. Ces mesures ont permis de caractériser les concentrations d'H₂S, en lien avec l'activité de cet établissement industriel produisant notamment des antifongiques à base de soufre.

La campagne de mesure s'est déroulée du 14 juin au 10 novembre 2017. L'investigation a porté sur cinq points de mesure dans le voisinage de l'usine CEREXAGRI.

Deux techniques de mesure ont été déployées sur ces 5 sites : analyseur automatique en continu au sein d'une station de mesure temporaire, et mesures intégrées sur une semaine à l'aide de tubes à diffusion passive.

L'exploitation des mesures automatiques en continue montre que la valeur horaire la plus élevée en H₂S a été enregistrée au mois d'octobre, avec 78,3 µg/m³. Le mois de novembre présente la moyenne mensuelle la plus haute, avec 5,5 µg/m³, suivi du mois d'octobre avec 4,9 µg/m³. Finalement, sur toute la durée de la campagne, une moyenne de 2,7 µg/m³ a été observée. Les niveaux élevés de H₂S sont observés par vents de secteur Nord relativement fort. Ces situations sont celles où le point de mesure est sous les vent de l'établissement industriel.

Les prélèvements hebdomadaires par tubes à diffusion indiquent que les concentrations moyennes de H₂S observées oscillent entre 2.7 et 10.2 µg/m³. Sur les lieux des différents points échantillonnés, les niveaux de concentrations dépendent des émissions mais également des conditions météorologiques observées lors de la semaine de prélèvement. La concentration moyenne des échantillonneurs passifs localisés au niveau de la station est cohérente avec celle des mesures automatiques qui y ont été réalisées.

Contact

BouAlem MESBAH
boualem.mesbah@airpaca.org

Date de parution

Septembre 2018

Auteurs du document

Florie Chevrier
BouAlem MESBAH

SOMMAIRE

Table des matières

1. Une campagne dans le cadre du projet POLIS	4
2. Domaine d’investigation	4
3. Résultats	5
3.1 Analyse en continu	5
3.1.1 Des concentrations variables	5
3.1.2 Météorologie	6
3.1.3 Rose de pollution	7
3.2 Prélèvements par tubes passifs	8
3.3 Valeurs de référence	10
4. Conclusion	10

ANNEXES

ANNEXE 1 :	Correction des données de l’analyseur automatique de H ₂ S	13
ANNEXE 2 :	Représentation statistique des données à l’aide de « boxplot »	14
ANNEXE 3 :	Météorologie des semaines de prélèvements par tubes à diffusion	15

1. Une campagne dans le cadre du projet POLIS

En 2015/2016, dans le cadre du projet POLIS (Polluants d'Intérêt Sanitaire) des mesures d'hydrogène sulfuré (H_2S) ont été réalisées au voisinage de l'usine CEREXAGRI. En proximité immédiate du site, les teneurs en H_2S ont été supérieures aux teneurs habituellement rencontrées dans l'environnement, ou à proximité d'autres sources industrielles des Bouches-du-Rhône.

En 2017 et 2018, une nouvelle campagne POLIS est menée afin de caractériser plus finement les niveaux en polluants d'intérêt sanitaire dans les zones impactées déterminées dans la première phase du plan de surveillance.

Ainsi, des mesures supplémentaires de H_2S ont été réalisées afin de mieux connaître l'influence du site industriel CEREXAGRI sur la qualité de l'air et l'exposition des populations dans l'environnement et sous les vents du panache de l'usine. Les mesures permettent de caractériser les concentrations d' H_2S , en lien avec l'activité de cette exploitation produisant notamment des antifongiques à base de soufre.

2. Domaine d'investigation

La campagne de mesure s'est déroulée du 14 juin au 10 novembre 2017. L'investigation a porté sur cinq points de mesure autour de l'usine CEREXAGRI (Figure 1). Un site de mesure de la précédente campagne de 2015/2016 : Marseille / Boulevard gare (tube passif n°2), a été conservé du fait de ses fortes concentrations en H_2S précédemment enregistrées.

Différentes techniques de mesure ont été déployées sur ces 5 sites :

- un analyseur automatique de H_2S installé dans une station mobile d'Air PACA dans la cours de l'École Canet Jean Jaurès permettant des mesures tous les quarts d'heure,
- des tubes passifs (Radiello 170) permettant une estimation des concentrations moyennes hebdomadaires sur les cinq points de mesure.

Les mesures par tubes passifs ont été réalisées sur quatre semaines en juillet (du 4 juillet au 1^{er} août) et quatre semaines en octobre (du 3 au 31 octobre).

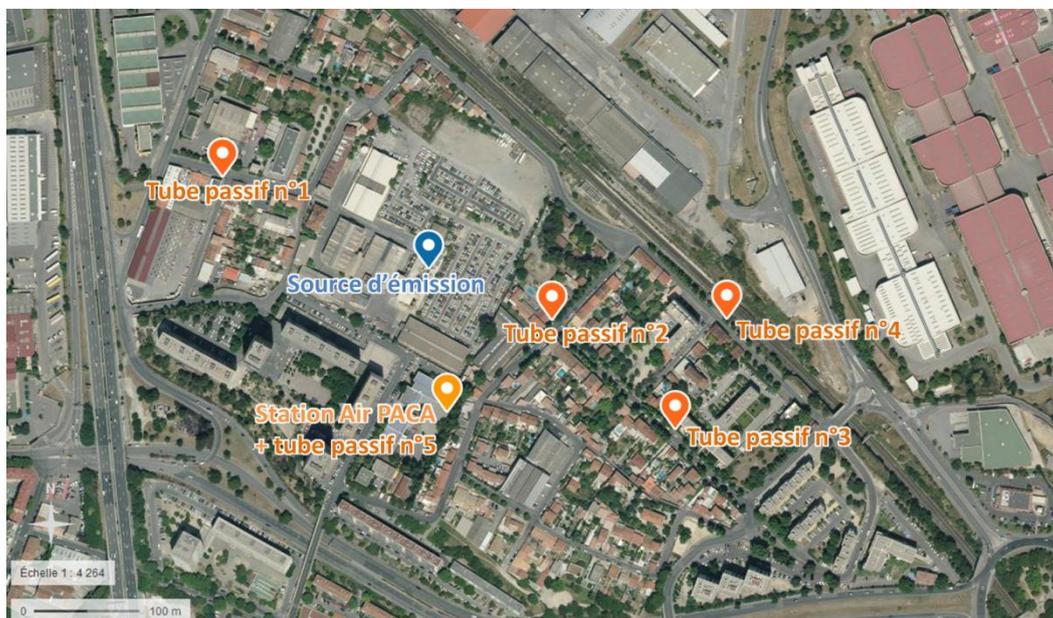


Figure 1 : Localisation de la station de surveillance du H_2S et des tubes passifs à proximité de CEREXAGRI

1 : Bd. de la Raffinerie – 2 : Bd. de la Gare – 3 : Bd. du Commandant Duclos – 4 : Bd. de la Station – 5 : Ecole Canet Jean Jaurès (Av. des Arnavaux)

3. Résultats

3.1 Analyse en continu

3.1.1 Des concentrations variables

L'analyseur en continu placé dans la cours de l'École Canet Jean Jaurès a permis la mesure du H₂S tous les quarts d'heure.

Une correction sur ces données a été appliquée car l'appareil présentait une dérive au cours du temps. L'explication de cette correction est détaillée en Annexe 1. Seules les données corrigées sont présentées et interprétées dans la suite de ce rapport.

La Figure 2 présente l'évolution temporelle des concentrations en H₂S. Un récapitulatif des données est présenté dans le Tableau 1.

Cette campagne de cinq mois a été marquée par deux périodes où l'établissement industriel a eu un fonctionnement inhabituel :

- du 23 juillet au 20 septembre : arrêt de l'usine. Au cours de cette période, la moyenne des concentrations en H₂S a été de 1,1 µg/m³ et le maximum de 4,9 µg/m³ en moyenne horaire.
- à partir du 19 octobre : augmentation du dosage d'anti-mousses de la colonne de lavage. La concentration moyenne en H₂S a été de 5,8 µg/m³ et la concentration maximale de 34 µg/m³.

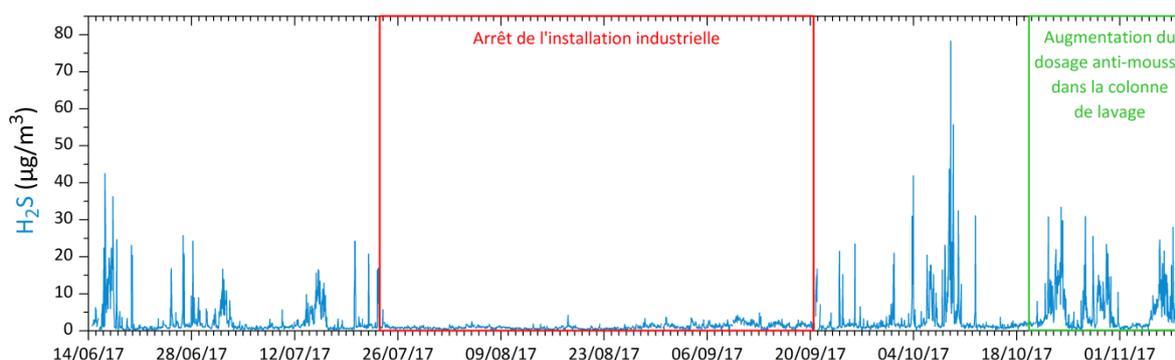


Figure 2 : Évolution temporelle des concentrations horaires en H₂S corrigées

Les valeurs les plus élevées ont été enregistrées au mois d'octobre (78,3 µg/m³ en moyenne horaire) mais le mois de novembre présente la moyenne mensuelle la plus haute (5,5 µg/m³) suivi du mois d'octobre (4,9 µg/m³) (Figure 3). Finalement, sur toute la durée de la campagne, une moyenne de 2,7 µg/m³ a été observée.

µg/m ³	H ₂ S
Moyenne	2,7
Max	78,3 (09/10)
Min	0,1

Tableau 1 : Concentrations horaires moyennes, maximales et minimales mesurées sur toute la durée de la campagne (du 14 juin au 10 novembre 2017)

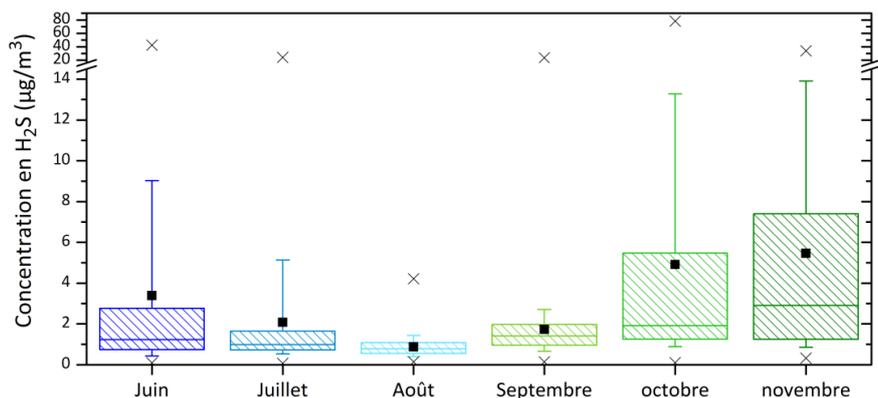


Figure 3 : Concentrations horaires de H₂S pour chaque mois de la campagne (Explication de la représentation en « boxplot » en Annexe 2)

3.1.2 Météorologie

Les paramètres de vitesse et de direction du vent ont été mesurés par un anémo-girouette qui équipe la station d'Air PACA. Ces mesures représentent l'aérodynamique locale, à l'échelle des bâtiments alentours et du quartier.

Les données météo sont quart-horaires.

La Figure 4a présente la rose des vents observés lors de la campagne (de juin à novembre 2017), sur laquelle figurent les régimes « classiques » du bassin de Marseille : vent de nord ou mistral quand il est fort, vents de secteur est et sud-est (brise de terre ou régimes perturbés), et brises de sud-ouest.

Pendant la période, les vents ont principalement été faibles : 75 % des vents enregistrés ont été inférieurs à 1 m/s, leurs directions sont alors incertaines. Les vents modérés et forts sont issus majoritairement d'un secteur nord.

C'est en septembre, octobre et novembre, que les vents les plus forts ont été enregistrés (Figure 4b).

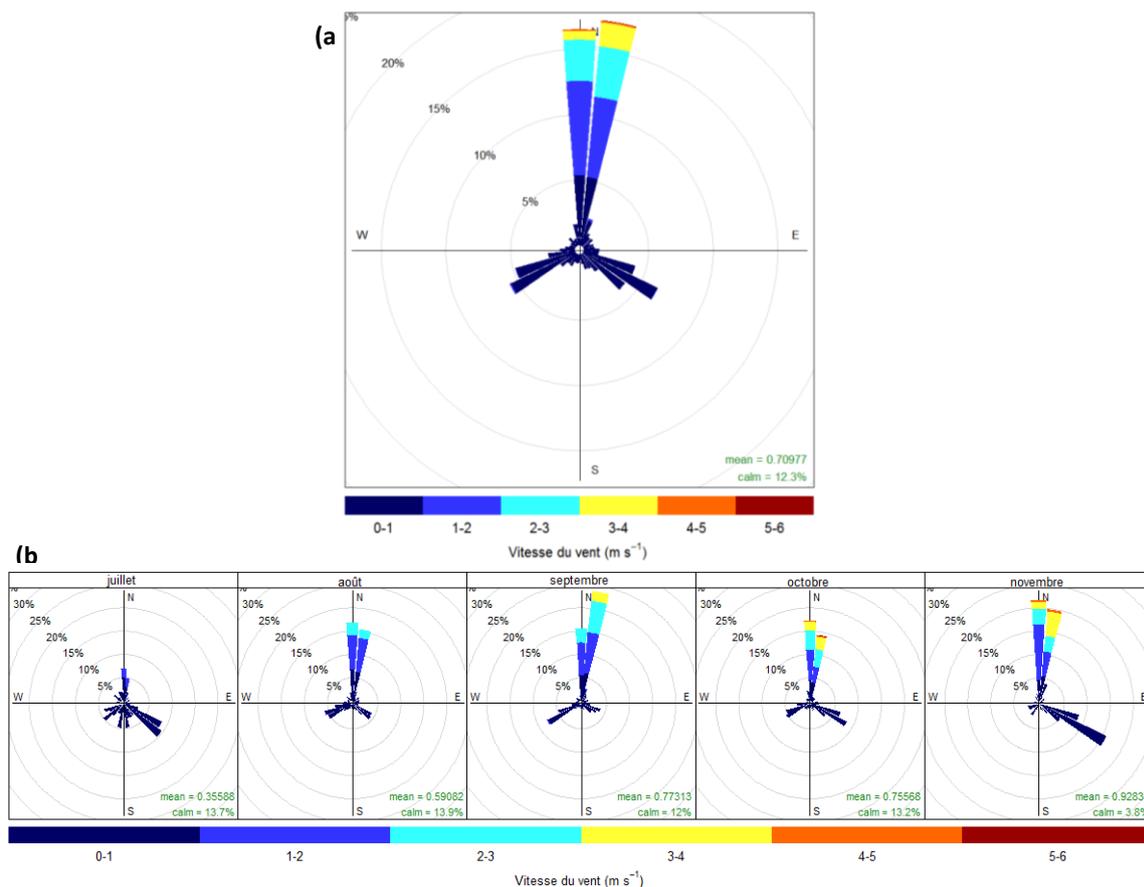


Figure 4 : Rose des vents à proximité du site industriel de CEREXAGRI (a) sur toute la période de la campagne (du 14 juin au 10 novembre 2017) et (b) mensuelles

3.1.3 Rose de pollution

La Figure 7a présente la rose de pollution observée lors de la campagne (de juin à novembre 2017). Données de pollution et données météo sont au pas de temps quart-horaires.

Les augmentations des niveaux de H₂S sont observés par vents de secteur Nord qu'ils soient faibles, modérés ou forts. Ces situations correspondent à celles où le point de mesure est sous le vent de l'établissement industriel.

Les concentrations les plus élevées de H₂S sont observées majoritairement par vent fort (>5m/s), sinon modéré (>3m/s).

Les niveaux les plus élevés (pointes quart-horaires) ont été observés au cours des mois d'octobre et novembre (Figure 5Figure 4b).

Par vent de sud-est ou de sud-ouest, alors que la station de mesure n'est pas sous le vent de la source, les concentrations de H₂S restent faibles, en dessous de 1 µg/m³. Elles s'apparentent alors aux concentrations ubiquitaires du sulfure d'hydrogène dans l'air, évaluées entre 0.1 et 1µg/m³ (1)

(1) [Plan de surveillance du sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant - Mise en œuvre dans la zone de l'ouest des Bouches-du-Rhône. Novembre 2016 – Note technique d'Air PACA](#)

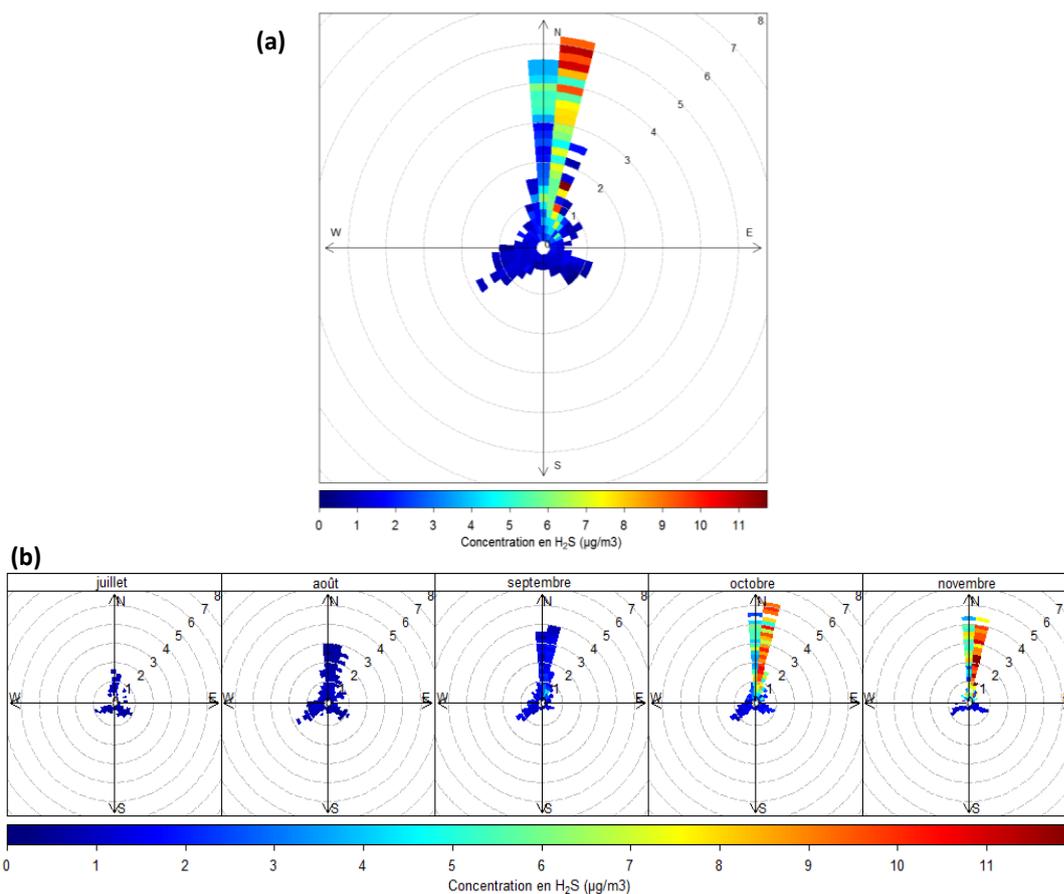


Figure 5 : Rose de pollution à proximité du site industriel de CEREXAGRI (a) sur toute la période de la campagne (du 14 juin au 10 novembre 2017) et (b) mensuelles

3.2 Prélèvements par tubes passifs

Les mesures par tubes passifs ont été réalisées pendant quatre semaines en juillet (du 4 juillet au 1^{er} août) et quatre semaines en octobre (du 3 au 31 octobre). Il s'agit de prélèvements hebdomadaires avec tubes à diffusion de type Radiello 170. Les résultats sont présentés dans la Figure 8 et récapitulés dans le Tableau 2.

Note : Certaines analyses présentaient une absence de données lorsque la concentration mesurée était inférieure à la limite de quantification (LQ) de la technique de mesure.

Sauf : Point1 (25/07 - 01/08) : disparition tube ; Point4 (17/10 - 24/10) : tube tombé au sol

Par convention, lorsque les teneurs sont inférieures à la limite de quantification, c'est une valeur correspondant à la moitié de cette LQ qui est retenue ;

Sur la période d'été, la LQ était de 2 µg/m³ ; la valeur retenue en terme de mesure est donc de 1 µg/m³. Sur la période d'hiver, la LQ était de 1.4 µg/m³ ; la valeur retenue en terme de mesure est donc de 0.7 µg/m³.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Point1 Bd Raffinerie	Point2 Bd de la Gare	Point3 Bd Duclos	Point4 Bd de la Station	Point5 Ecole - Station de mesure
Moyenne été	2.3	1.0	1.0	3.3	1.0
04/07 – 11/07	1	1	1	1	1
11/07 – 18/07	1	1	1	1	1
18/07 – 25/07	4.9	1	1	10.2	1
25/07 – 01/08	/	1	1	1	1
Moyenne automne	1.1	2.9	0.7	0.7	2.2
03/10 – 10/10	0.7	4.1	0.7	0.7	3
10/10 - 17/10	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
17/10 – 24/10	2.3	3	0.7	/	2.1
24/10 – 31/10	0.7	3.6	0.7	0.7	2.8
Moyenne été - automne	1.6	1.9	0.9	2.2	1.6

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats de mesures de H₂S par tubes à diffusion

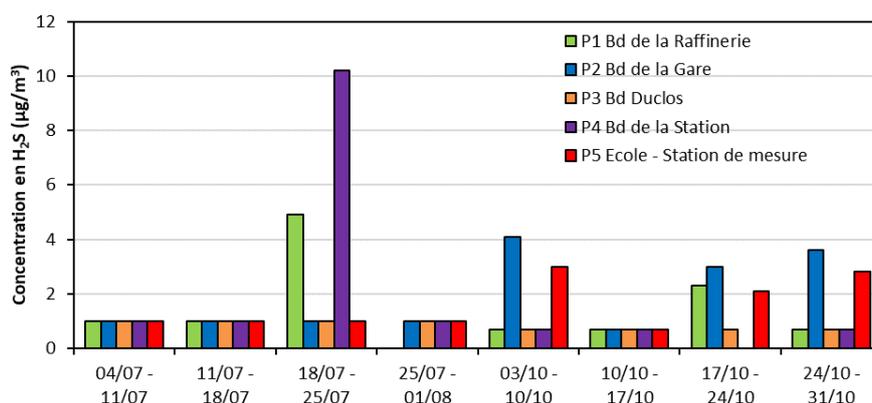


Figure 6 : Résultats des mesures de H₂S par tube à diffusion
Exemple : Tube passif au point de mesure n°1 = P1

Les sites de mesures, tous en proximité de Cerexagri, ont vu quasiment chacun au moins pendant une semaine des teneurs de H₂S supérieures à 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (limite de quantification), ce qui démontre un impact de l'usine sur son environnement, selon les périodes, son activité et les conditions météorologiques. En effet, dans la littérature, les concentrations de H₂S sans sources d'émissions proches, se rapprochent plutôt du microgramme ou sont en dessous ⁽¹⁾.

Seul le point 3, Bd Duclos, à plus de 200 m de la source, est resté en limite de quantification sur toutes ses analyses. Sur ce point les concentrations sont donc inférieures à 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les concentrations hebdomadaires de H₂S, pour celles au-dessus des LQ, oscillent entre 2.1 et 10.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les niveaux de concentration dépendent des émissions mais également des conditions météorologiques observées lors de la semaine de prélèvement. Le maximum a été relevé au niveau du point 4, Bd de la Station ; il correspond cependant à un seul prélèvement hebdomadaire.

Pour mémoire, la concentration moyenne sur 6 mois relevée au niveau du point 5 par le biais des mesures automatiques est de 2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, cohérente avec les mesures que l'on retrouve par périodes hebdomadaires sur ce point.

3.3 Valeurs de référence

L'US EPA indique une **Valeur Toxicologique de Référence (VTR) non cancérigène pour l'hydrogène sulfuré de $2\mu\text{g}/\text{m}^3$** , et l'OEHHA une **VTR de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$** . (2)

Bien que l'hydrogène sulfuré puisse être senti dès le seuil de $0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$, **l'OMS considère comme une nuisance olfactive réelle une concentration de $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur une demi-heure.**

Même si les échantillonneurs passifs utilisés dans cette campagne ne permettent pas de connaître les concentrations sur une durée si courte, ce seuil a pu être probablement dépassé plusieurs fois sur les sites les plus exposés.

Au niveau de la station de mesure, durant les 6 mois de campagne, le dépassement sur une demi-heure du seuil de $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ s'est produit 306 fois. Ces dépassements se sont produits en juin, jusqu'à mi-juillet, puis, plutôt de fin septembre jusqu'en octobre. Ils ont pu s'accompagner de pics odorants.

Ces épisodes olfactifs sont signalés parfois par le voisinage :

Signalements d'odeurs d'industrie ou de soufre au voisinage de Cerexagri – Base de la Surveillance Régionale des Odeurs (Plateforme de recensement des nuisances en PACA – www.sro.org)	
2018	16/04 20/04 23/04
2017	Aucun
2016	07/07
2015	03/02 30/03 14/05 30/06 16/07
2014	30/06 01/07 05/07 23/09

4. Conclusion

Des mesures de d'hydrogène sulfuré (H_2S) ont été réalisées afin de mieux connaître l'influence du site industriel CEREXAGRI sur la qualité de l'air. Ces mesures ont permis de caractériser les concentrations d' H_2S , en lien avec l'activité de cet établissement industriel produisant notamment des antifongiques à base de soufre.

La campagne de mesure s'est déroulée du 14 juin au 10 novembre 2017. L'investigation a porté sur cinq points de mesure dans le voisinage de l'usine CEREXAGRI.

Deux techniques de mesure ont été déployées sur ces 5 sites : analyseur automatique en continu et mesure intégré sur une semaine à l'aide de tube à diffusion.

L'exploitation des mesures automatiques en continue montre que les valeurs les plus élevées ont été enregistrées au mois d'octobre ($78,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire) mais le mois de novembre présente la moyenne mensuelle la plus haute ($5,5\mu\text{g}/\text{m}^3$) suivi du mois d'octobre ($4,9\mu\text{g}/\text{m}^3$). Finalement, **sur toute la durée de la campagne, une moyenne de $2,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ a été observée.** Les **niveaux élevés de H_2S sont observés par vents de secteur Nord** en général modéré à fort. Ces situations sont celles où le point de mesure est sous les vent de l'établissement industriel.

Les prélèvements hebdomadaires par tubes à diffusion montrent que les **concentrations moyennes hebdomadaires de H_2S observées oscillent entre 2.1 et $10.2\mu\text{g}/\text{m}^3$** . Aux niveau des différents points échantillonnés, les niveaux de concentrations dépendent des émissions mais également des conditions météorologiques observées lors de la semaine de prélèvement.

(2) Concernant la réglementation et les valeurs toxicologiques, se référer à la précédente note technique sur le H_2S réalisée dans le cadre de l'étude POLIS citée en référence (1)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Concentrations horaires moyennes, maximales et minimales	5
Tableau 2 : Récapitulatif des résultats de mesures de H ₂ S par tubes à diffusion.....	9

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation de la station de surveillance du H ₂ S et des tubes passifs à proximité de CEREXAGRI	4
Figure 2 : Évolution temporelle des concentrations horaires en H ₂ S corrigées	5
Figure 3 : Concentrations horaires de H ₂ S pour chaque mois de la campagne	6
Figure 4 : Rose des vents à proximité du site industriel de CEREXAGRI (a) sur toute la période de la campagne (du 14 juin au 10 novembre 2017) et (b) mensuelles	7
Figure 5 : Rose de pollution à proximité du site industriel de CEREXAGRI (a) sur toute la période de la campagne (du 14 juin au 10 novembre 2017) et (b) mensuelles	8
Figure 6 : Résultats des mesures de H ₂ S par tube à diffusion	9
Figure 7 : Évolution temporelle des concentrations horaires en H ₂ S non corrigées	13
Figure 8 : Évolution temporelle des concentrations quart-horaires en H ₂ S non corrigées et droites de régression linéaire estimées pour la correction des données	13
Figure 9 : Schéma explicatif du diagramme en boîte.....	14

ANNEXES

ANNEXE 1 : Correction des données de l'analyseur automatique de H₂S

La surestimation des concentrations en H₂S par l'analyseur en continu a été particulièrement visible lors de l'arrêt d'activité de l'industriel où les concentrations auraient dû tendre vers 0 µg/m³ (Figure 7).

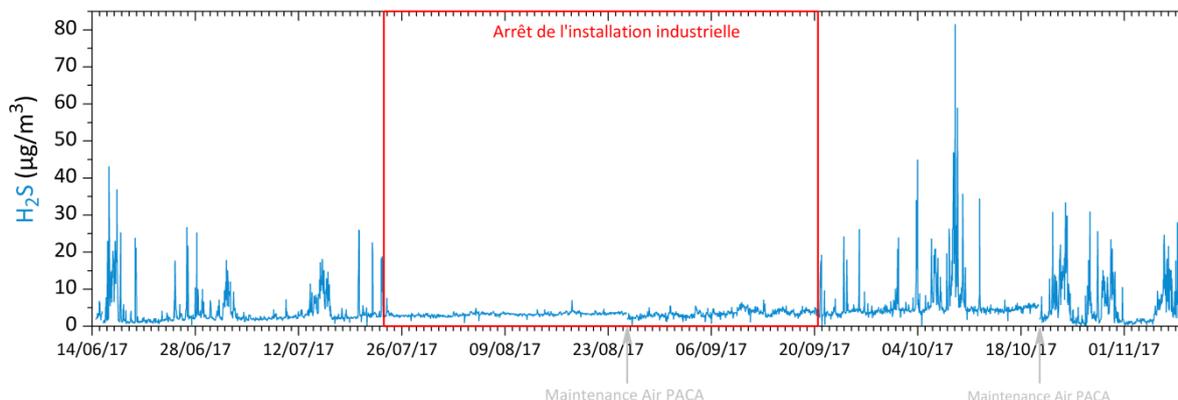


Figure 7 : Évolution temporelle des concentrations horaires en H₂S non corrigées

Pour corriger cet artefact, deux droites de régression linéaire ont été estimées, leurs valeurs étant supposées être les concentrations égales à 0 µg/m³ (Figure 8). Deux droites de régression ont été utilisées car la maintenance de l'appareil induit un changement des concentrations du fait qu'il a été tenté de corriger le zéro. La dernière maintenance d'Air PACA lors de la campagne a permis de régler l'appareil à des concentrations conformes.

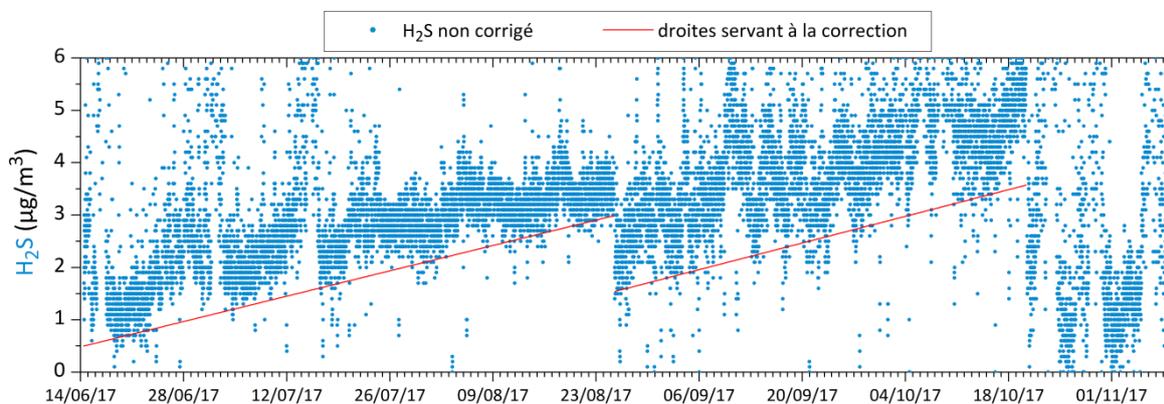


Figure 8 : Évolution temporelle des concentrations quart-horaires en H₂S non corrigées et droites de régression linéaire estimées pour la correction des données

Les concentrations de ces droites de régressions linéaires ont alors été soustraites aux concentrations initiales de H₂S afin d'obtenir des résultats fiables.

ANNEXE 2 : Représentation statistique des données à l'aide de « boxplot »

Le diagramme en boîte, ou « boxplot » en anglais, est la représentation statistique d'une série de données d'observation. Cet outil graphique permet la représentation des informations de dispersion de la série de données étudiée : moyenne, médiane, valeurs extrêmes, premier et troisième quartile.

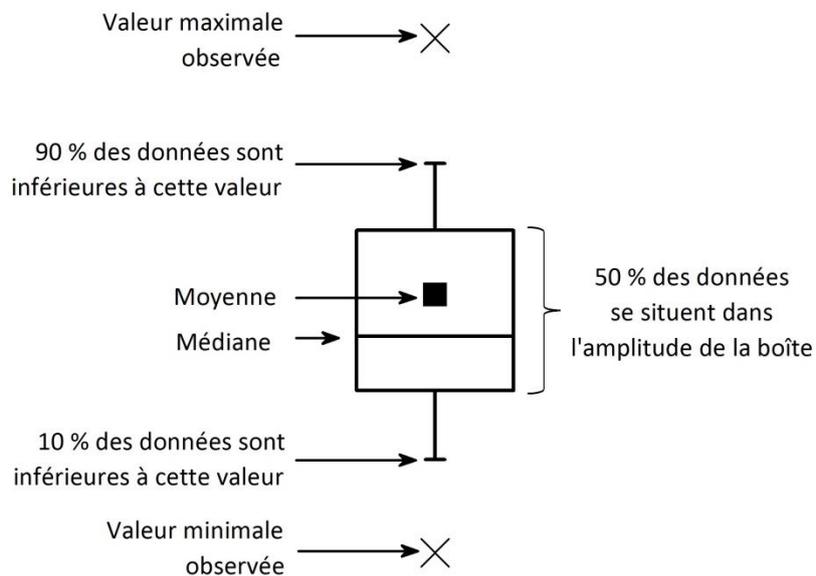
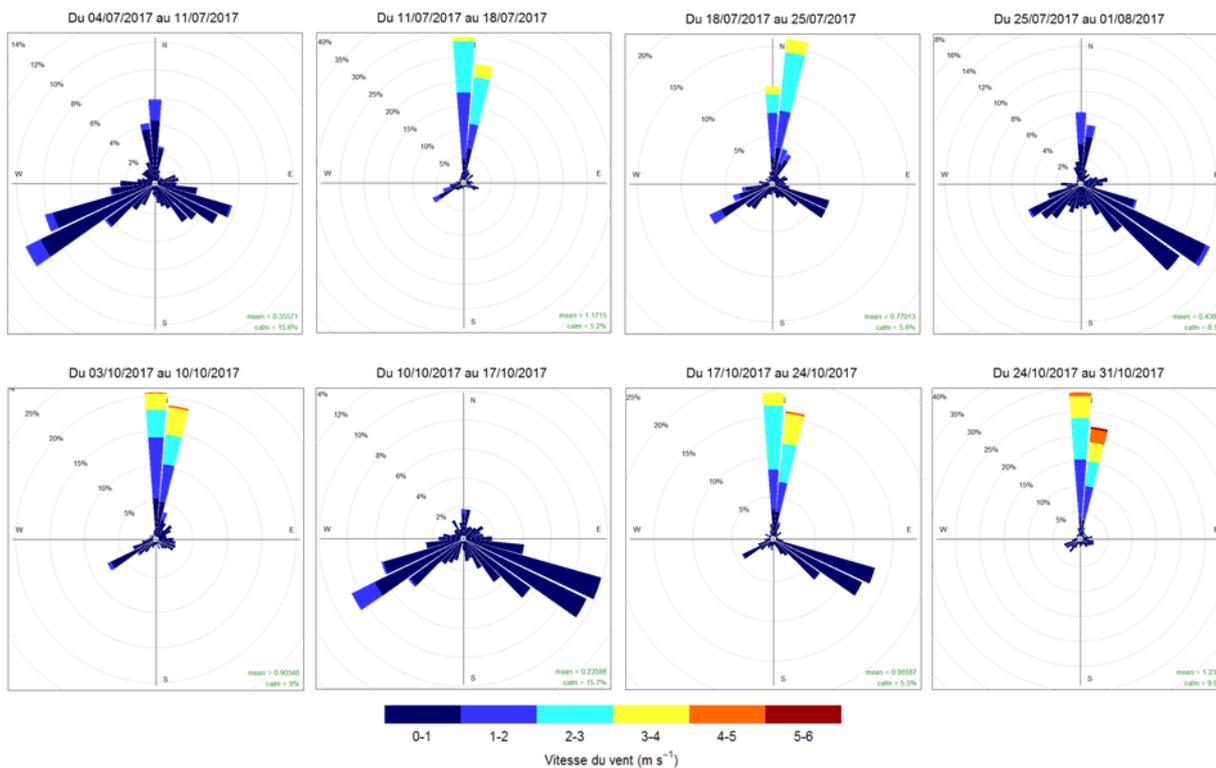


Figure 9 : Schéma explicatif du diagramme en boîte

ANNEXE 3 : Météorologie des semaines de prélèvements par tubes à diffusion

Roses des vents (cercle gris : fréquence des vents, couleur : vitesse des vents)

Exemple de la semaine du 11/07/2017 au 18/07/2017 : vents dominants provenant du nord, avec des vitesses de 3-4 m/s





Mesure de l'hydrogène sulfuré (H₂S)

Des mesures de d'hydrogène sulfuré (H₂S) ont été réalisées afin de mieux connaître l'influence du site industriel CEREXAGRI sur la qualité de l'air. Ces mesures ont permis de caractériser les concentrations d'H₂S, en lien avec l'activité de cet établissement industriel produisant notamment des antifongiques à base de soufre.

La campagne de mesure s'est déroulée du 14 juin au 10 novembre 2017. L'investigation a porté sur cinq points de mesure dans le voisinage de l'usine CEREXAGRI.

Deux techniques de mesure ont été déployées sur ces 5 sites : analyseur automatique en continu et mesure intégré sur une semaine à l'aide de tube à diffusion.

L'exploitation des mesures automatiques en continue montre que les valeurs les plus élevées ont été enregistrées au mois d'octobre (78,3 µg/m³ en moyenne horaire) mais le mois de novembre présente la moyenne mensuelle la plus haute (5,5 µg/m³) suivi du mois d'octobre (4,9 µg/m³). Finalement, sur toute la durée de la campagne, une moyenne de 2,7 µg/m³ a été observée. Les niveaux élevés de H₂S sont observés par vents de secteur Nord relativement fort. Ces situations sont celles où le point de mesure est sous les vent de l'établissement industriel.

Les prélèvements hebdomadaires par tubes à diffusion montrent que Les concentrations moyennes de H₂S observées oscillent entre 2.7 et 10.2 µg/m³. Aux niveau des différents points échantillonnés, les niveaux de concentrations dépendent des émissions mais également des conditions météorologiques observées lors de la semaine de prélèvement. La concentration moyenne relevée au niveau du point 5 est cohérente avec les mesures automatiques qui y ont été réalisées.



AirPACA
QUALITÉ DE L'AIR
www.airpaca.org

Siège social

146, rue Paradis
« Le Noilly Paradis »
13294 Marseille Cedex 06
Tél. 04 91 32 38 00
Télécopie 04 91 32 38 29

Établissement de Martigues

Route de la Vierge
13500 Martigues
Tél. 04 42 13 01 20
Télécopie 04 42 13 01 29

Établissement de Nice

333, Promenade des Anglais
06200 Nice
Tél. 04 93 18 88 00
Télécopie 04 93 18 83 06

