

***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**

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>2</b>
1.1	CONTEXTE ET OBJECTIFS	2
1.2	DOMAINE D'INVESTIGATION	2
<b>2</b>	<b>ANALYSE DOCUMENTAIRE ET REGLEMENTAIRE</b>	<b>3</b>
2.1	LE SULFURE D'HYDROGENE	3
2.2	REGLEMENTATION ET CONCENTRATIONS UBIQUITAIRES	3
2.3	VALEURS TOXICOLOGIQUES DE REFERENCE (VTR)	3
2.4	LES EMISSIONS	4
2.4.1	LES ÉMISSIONS DE SULFURE D'HYDROGÈNE EN FRANCE	4
2.4.2	LES ÉMISSIONS DE SULFURE D'HYDROGÈNE DANS LA RÉGION PACA	4
<b>3</b>	<b>MISE EN ŒUVRE DE LA CAMPAGNE DE MESURE</b>	<b>5</b>
3.1	TECHNIQUE DE MESURE	5
3.2	DONNEES D'ENTREE POUR LA STRATEGIE DE MESURE	5
3.3	EMPLACEMENT DES SITES DE PRELEVEMENT	6
3.4	PLANIFICATION DES PRELEVEMENTS	7
3.5	METEOROLOGIE	7
<b>4</b>	<b>RESULTATS</b>	<b>9</b>
4.1	NIVEAUX DE CONCENTRATION	9
4.1.1	COMPARAISON AVEC LES VALEURS TOXICOLOGIQUES ET UBIQUITAIRES	10
4.1.2	COMPARAISON MODÉLISATION-MESURES	11
<b>5</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>11</b>

# 1 Introduction

## 1.1 Contexte et objectifs

Air PACA est l'association agréée par le ministère en charge de l'environnement pour la surveillance de la qualité de l'air (AASQA) dans la région Provence-Alpes-Côte d'Azur.

Air PACA dispose de moyens de mesure et de modélisation des différents polluants réglementés : SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, BTX, HAP, métaux lourds et particules en suspension (PM).

Les populations de la région PACA sont également exposées à d'autres polluants nocifs pour la santé mais qui ne sont pas réglementés dans l'air ambiant. Il est donc important de connaître les niveaux de concentration de ces polluants d'intérêt sanitaire, pour estimer au mieux l'exposition des populations à ces composés, et améliorer la précision des évaluations de risques sanitaires en relation avec ces polluants.

Le projet « POLLuants d'Intérêt Sanitaire » (POLIS) répond à l'orientation stratégique du Plan Régional Santé Environnement (PRSE) de « réduire et contrôler les expositions nocives à la pollution atmosphérique ayant un impact sur la santé ».

Dans ce cadre, Air PACA a mené des investigations sur le terrain pour documenter, par la mesure, les concentrations dans l'air ambiant de plusieurs polluants d'intérêt sanitaire, ayant une Valeur toxicologique de référence ou une Valeur guide et non surveillés dans le cadre réglementaire. Cette étude a porté sur le département des Bouches-du-Rhône, avec un focus particulier sur la zone industrielle de l'étang de Berre. Le plan de surveillance du sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant fait partie des investigations menées dans le cadre du projet POLIS.

## 1.2 Domaine d'investigation

Dans ce plan de surveillance du sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant, les investigations portent sur :

- **La méthodologie** : des métrologies spécifiques sont mises en œuvre, avec des techniques de mesures intégrées.
- **L'aire d'investigation** : le plan de surveillance est déployé dans les Bouches-du-Rhône. Le choix des points d'investigation est fait par rapport à la localisation des sources d'émissions et des populations potentiellement impactées.
- **La période d'investigation** : afin de rendre compte des éventuelles variations saisonnières, les plans d'échantillonnage sont répartis sur une année complète de prélèvement.

## 2 Analyse documentaire et réglementaire

### 2.1 Le sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène, ou hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) est un composé constitué de soufre et d'hydrogène<sup>1</sup>. C'est un gaz inflammable, incolore, à l'odeur caractéristique d'œuf pourri, très toxique, faiblement soluble dans l'eau. Ses principales sources sont les procédés industriels utilisés dans les secteurs du pétrole, les usines de pâtes et papiers, l'industrie du soufre, les aciéries et les installations d'épuration des eaux usées<sup>2</sup>. Les sources naturelles peuvent être les marais, les tourbières et les marécages. D'autre part, les « marées vertes » qui sont des échouages massifs d'algues vertes entrant en putréfaction, génèrent la production d'hydrogène sulfuré, et touchent des segments du littoral français, mais aussi l'étang de Berre.

### 2.2 Réglementation et concentrations ubiquitaires

Le sulfure d'hydrogène est un irritant des muqueuses oculaires et respiratoires. L'exposition à ce gaz provoque des irritations des yeux, de la gorge, un souffle court et affecte les poumons. Cependant, en cas de fortes concentrations, le sulfure d'hydrogène est considéré comme un poison et peut provoquer des pertes de connaissance ou la mort.

Le sulfure d'hydrogène est réglementé par les textes concernant les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Ce gaz n'est pas réglementé dans l'air ambiant.

Les concentrations ubiquitaires du sulfure d'hydrogène dans l'air ont été évaluées entre 0.1 et 1  $\mu g/m^3$ . Un rapport bibliographique de l'INERIS<sup>3</sup> présente des niveaux mesurés dans l'environnement d'une plateforme de compostage de boues et déchets verts variant de 4 à 20  $\mu g/m^3$ , et dans un estuaire breton dans un contexte de caractérisation des émissions d' $H_2S$  par les algues vertes allant de 16 à 210  $\mu g/m^3$  en moyenne hebdomadaire.

Le niveau de concentration de ce polluant dans l'air considéré comme constituant une nuisance olfactive réelle est fixé par l'OMS à 7  $\mu g/m^3$  sur une demi-heure<sup>4</sup>. Cependant, il est très odorant et peut être détecté dès 0.7  $\mu g/m^3$  par certaines personnes<sup>2</sup>.

### 2.3 Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Les valeurs toxicologiques de référence pour les effets « à seuil » indiquées dans le rapport de l'INERIS sont les suivantes :

- ATSDR : exposition subchronique : 30  $\mu g/m^3$  ; exposition aiguë : 100  $\mu g/m^3$
- US EPA : 2  $\mu g/m^3$
- OEHHA : exposition chronique = 10  $\mu g/m^3$  ; exposition aiguë = 42  $\mu g/m^3$

En France, la valeur moyenne d'exposition professionnelle (VME) et la valeur limite d'exposition professionnelle (VLE) sont respectivement de 7 000 et 14 000  $\mu g/m^3$ .

---

- <sup>1</sup> Fiche toxicologique H2S FT 32, INRS, mise à jour 2014

- <sup>2</sup> Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, mise à jour 2011

- <sup>3</sup> Techniques de mesure de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant - Bilan bibliographique. Décembre 2012

- <sup>4</sup> Air quality guideline for Europe, second edition, chapter 6.6 Hydrogen Sulfide, 2000

## 2.4 Les émissions

### 2.4.1 Les émissions de sulfure d'hydrogène en France

Les informations sur les émissions de sulfure d'hydrogène ont été extraites à la fois de de l'IREP (Registre Français des émissions polluantes) et de l'inventaire Air PACA.

Après une chute en 2008, les émissions industrielles de sulfure d'hydrogène en France métropolitaine ont été relativement constantes. Elles fluctuent depuis 2011 autour de 230 000 kg/an.

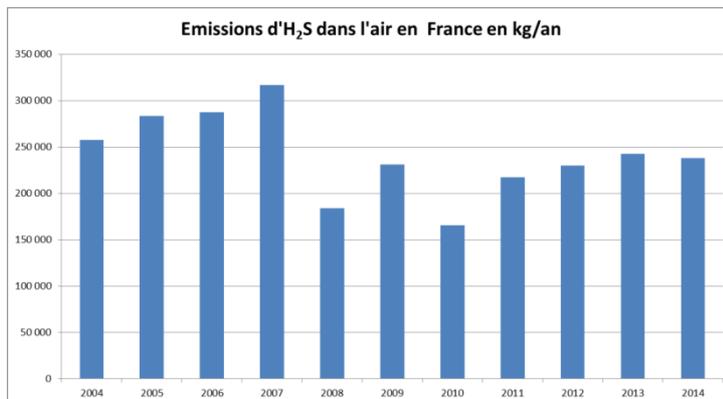


Figure 1 : évolution des émissions de sulfure d'hydrogène en France entre 2004 et 2014

### 2.4.2 Les émissions de sulfure d'hydrogène dans la région PACA

Les données présentes dans l'inventaire Air PACA ont été retenues pour les émissions régionales, car elles s'avèrent plus complètes.

Les émissions de sulfure d'hydrogène de la région PACA sont minoritaires, puisqu'elles représentent moins de 1 % des émissions nationales.

Dans la zone d'investigation, ce sont les Grandes Sources Ponctuelles (GSP) qui sont majoritairement à l'origine des émissions de sulfure d'hydrogène.

Selon la classification adoptée dans l'inventaire des émissions Air PACA, l'activité principale à l'origine des émissions de sulfure d'hydrogène est « l'industrie et le traitement des déchets ».

La Figure 2 ci-dessous représente un zoom de la répartition géographique des GSP émettrices de sulfure d'hydrogène dans la zone d'étude en 2012.

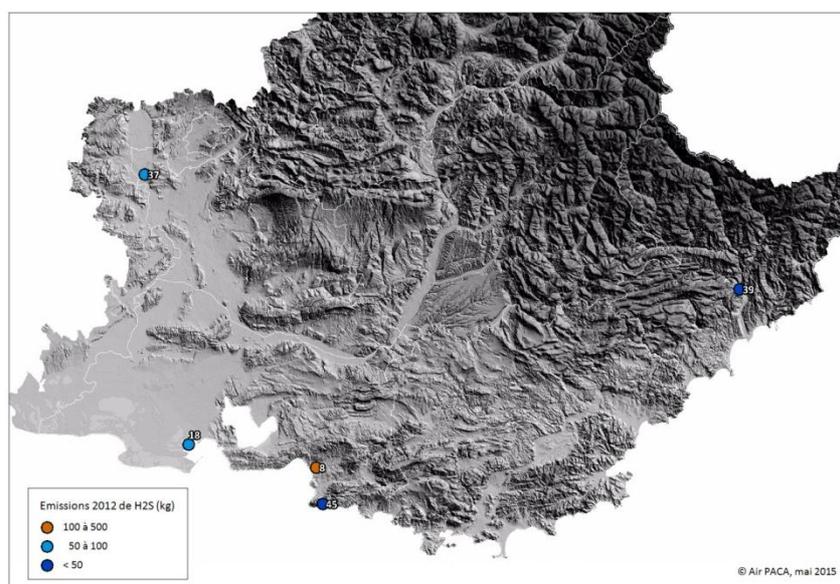


Figure 2 : localisation des GSP émettrices de sulfure d'hydrogène dans la région PACA en 2012

### 3 Mise en œuvre de la campagne de mesure

#### 3.1 Technique de mesure

Les techniques de mesure déployées sont adaptées à l'estimation de concentrations moyennes sur de multiples points. Il s'agit donc des moyens de mesure intégrée, par prélèvement passif d'air (tube à diffusion) et analyse a posteriori.

La mesure intégrée a été réalisée grâce à des prélèvements par tube à diffusion spécifique. Il s'agit d'une cartouche absorbante fabriquée par Radiello (code 170), couplée au corps diffusif blanc code 120.

La cartouche code 170 est en polypropylène microporeux imprégné d'acétate de zinc. Le sulfure d'hydrogène est capturé sous forme de sulfure de zinc stable. L'analyse est réalisée par le laboratoire de la Fondation Salvatore Maugeri, et conduite par spectrophotométrie visible.

Le dispositif de prélèvement est illustré sur la Figure 3.



Installation des moyens de prélèvement sur le terrain.



Abri pour les tubes à diffusion.



Détail du tube à diffusion : corps diffusif, cartouche à diffusion et plaque de support.

Figure 3 : moyens de prélèvement et de mesure du sulfure d'hydrogène

Pour évaluer la reproductibilité de la mesure du sulfure d'hydrogène au cours de la campagne de mesure, un des prélèvements a été réalisé avec 2 tubes en parallèle. La différence observée a été de l'ordre de 10 %.

#### 3.2 Données d'entrée pour la stratégie de mesure

La stratégie de mesure de sulfure d'hydrogène a été établie en fonction des sources émettrices de ce polluant, qui sont représentées dans la Figure 2, mais également à partir de la répartition géographique escomptée des concentrations de ce polluant dans l'air. En l'absence de mesures dans l'air ambiant, une cartographie issue de la modélisation de la dispersion dans la zone de l'ouest des Bouches-du-Rhône a été utilisée. La Figure 4 représente le résultat de modélisation de la dispersion des émissions de sulfure d'hydrogène pour l'année de référence 2013.

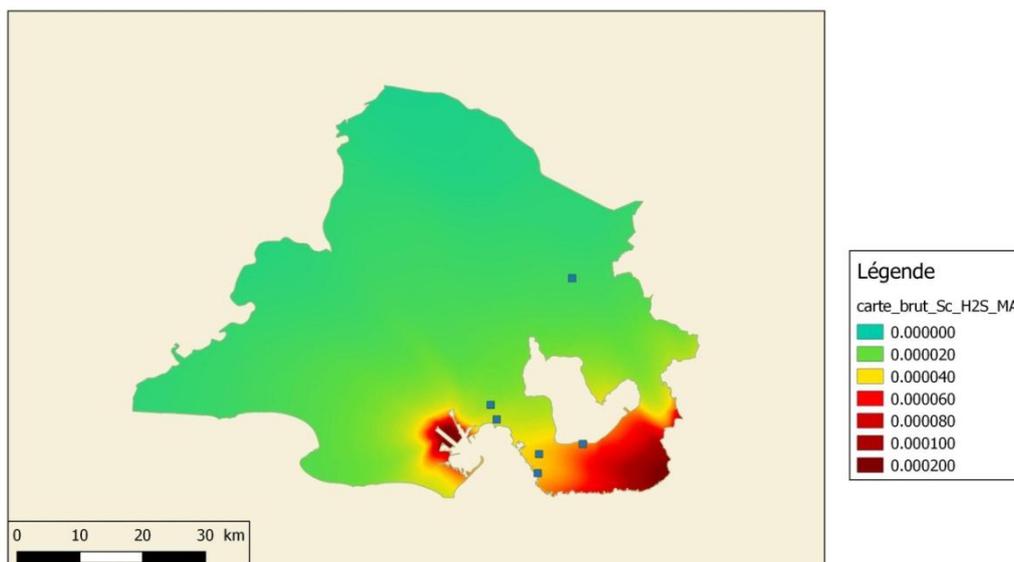


Figure 4 : modélisation de la dispersion des émissions de sulfure d'hydrogène dans l'ouest des Bouches-du-Rhône

Cette carte montre que les zones d'impact d'intérêt de l'ouest des Bouches-du-Rhône se situent au niveau du Golfe de Fos et au sud-est de l'étang de Berre.

### 3.3 Emplacement des sites de prélèvement

La liste des 13 sites de prélèvements choisis pour la mesure du sulfure d'hydrogène dans la zone d'investigation est présentée ci-dessous :

- au sud-ouest de l'étang de Berre : Martigues les Laurons, Martigues Lavéra, La Mède, Fos Carabins, Fos-sur-mer, Port-de-Bouc La Lèque
- au nord : Salon-de-Provence,
- à Marseille autour de l'usine de traitement des boues, située dans l'ancienne carrière de la Cayolle au-dessus de la calanque de Sormiou : STEP, Vaucanson et Vaisseau,
- à Marseille, dans le quartier des Arnavaux : Marseille Louisiane et Marseille Boulevard de la Gare,
- à Plan-d'Aups, ce point éloigné de toute source étant considéré comme « point zéro ».

La Figure 5 représente l'emplacement des points de mesure du sulfure d'hydrogène :



Figure 5 : emplacement des sites de mesure du sulfure d'hydrogène

### 3.4 Planification des prélèvements

Les prélèvements de 7 jours sur chaque site ont été répartis entre les 4 saisons. Pour chacun des sites investigués, les mesures ont été réalisées avec une représentativité temporelle significative : le temps de prélèvement total a représenté plus de 15 % de l'année, comme indiqué dans le Tableau 1.

Série	Saison	Début	Fin	Nombre de jours de prélèvement
1	Eté	18 août 2015	25 août 2015	7
2	Eté	25 août 2015	1 <sup>er</sup> septembre 2015	7
3	Automne	17 novembre 2015	24 novembre 2015	7
4	Automne	24 novembre 2015	1 <sup>er</sup> décembre 2015	7
5	Hiver	1 <sup>er</sup> mars 2016	8 mars 2016	7
6	Hiver	8 mars 2016	15 mars 2016	7
7	Printemps	26 avril 2016	3 mai 2016	7
8	Printemps	3 mai 2016	10 mai 2016	7
Nombre total de jours de prélèvement				<b>56</b>
Pourcentage de temps de l'année				<b>15 %</b>

Tableau 1 : récapitulatif du nombre de prélèvements et de la représentativité temporelle

### 3.5 Météorologie

La météorologie au cours de la campagne de prélèvement est représentée par les roses des vents de la Figure 6. Il s'agit de la rose des vents de l'ensemble de la campagne et de chacune des séries de prélèvement.

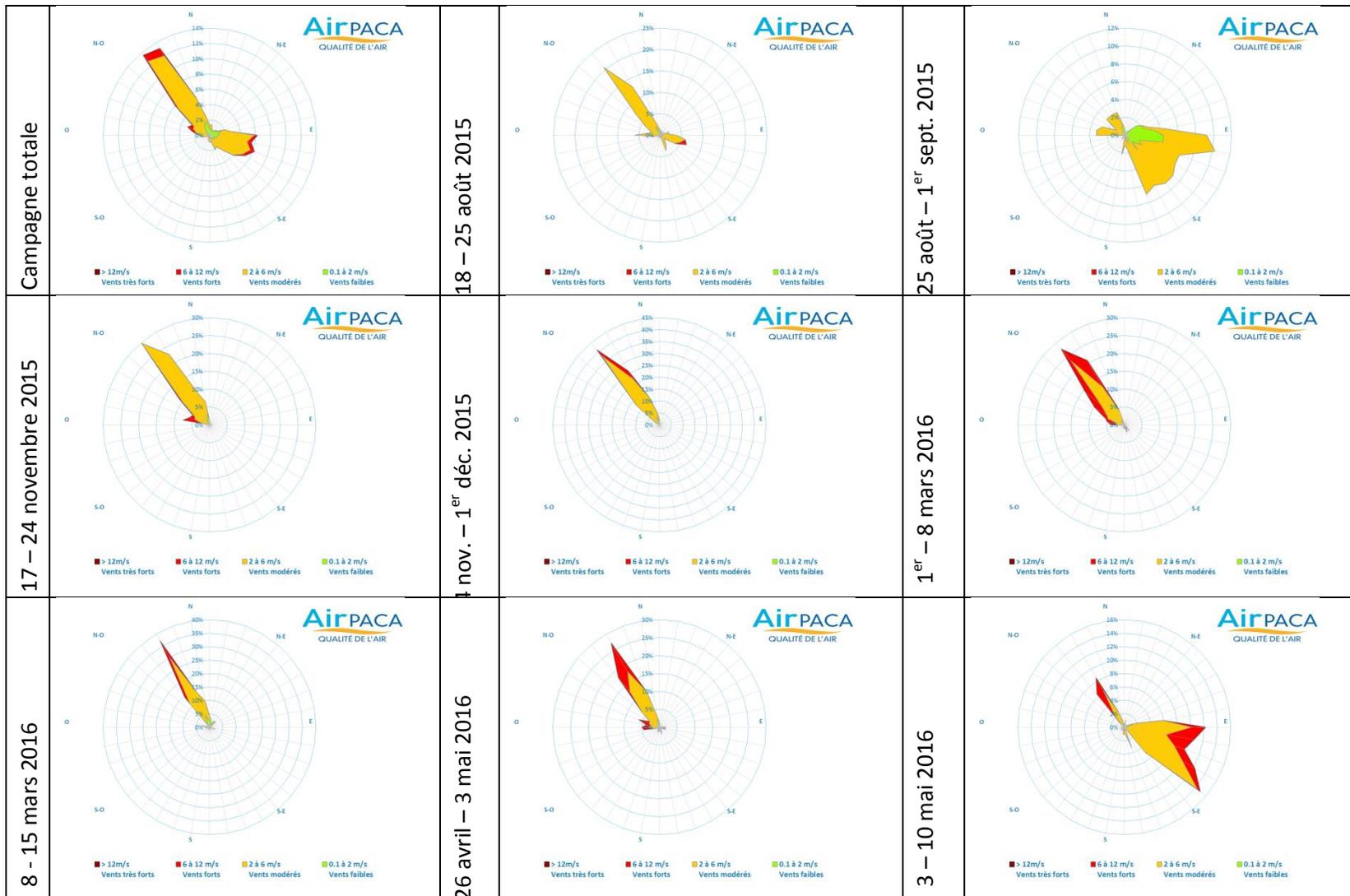


Figure 6 : météorologie au cours des périodes de prélèvement

## 4 Résultats

### 4.1 Niveaux de concentration

Les moyennes annuelles des concentrations de sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant ont été calculées à partir de l'ensemble des prélèvements réalisés sur les 13 sites. A noter que lorsque la concentration relevée est inférieure à la limite de quantification ( $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), la valeur retenue pour le calcul des moyennes est égale à la moitié de cette limite (soit  $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Le laboratoire d'analyse fournit une incertitude à  $2\sigma$  de 8.7 %. L'analyse d'un blanc de lot a montré des teneurs faibles (concentration équivalente inférieure à  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Les concentrations moyennes annuelles sont illustrées sur la Figure 7. Les valeurs obtenues varient entre  $0.1$  et  $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Les teneurs les plus élevées sont observées sur le site de Marseille Boulevard de la Gare.

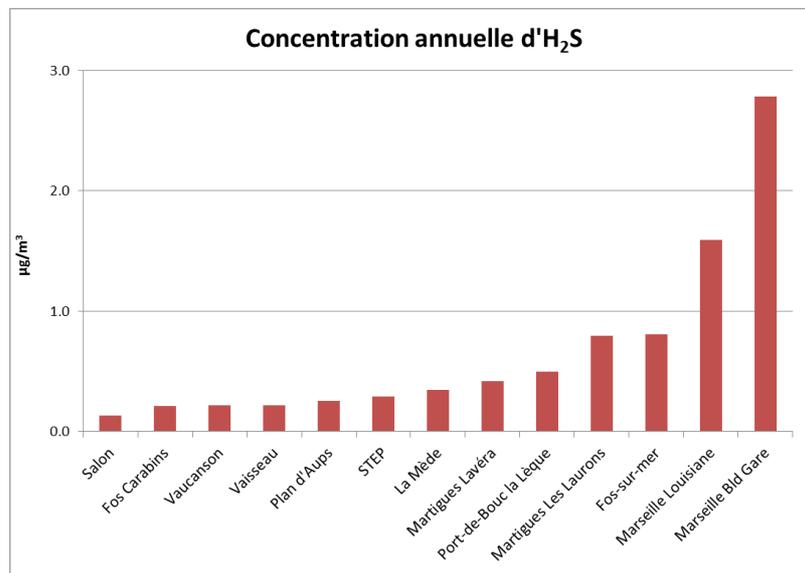


Figure 7 : concentrations moyennes annuelles de sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant sur les 13 sites étudiés

Les teneurs moyennes, minimales et maximales sont indiquées (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dans le Tableau 2 :

	Moyenne	Minimum	Maximum
Salon	0.1	0.1	0.3
Fos Carabins	0.2	0.1	0.4
Vaucanson	0.2	0.1	0.5
Vaisseau	0.2	0.1	0.5
Plan d'Aups	0.3	0.1	0.7
STEP	0.3	0.1	0.5
La Mède	0.3	0.1	0.8
Martigues Lavéra	0.4	0.1	0.7
Port-de-Bouc la Lègue	0.5	0.1	1.0
Fos-sur-mer	0.8	0.1	3.1
Martigues Les Laurons	0.3	0.5	1.3
Marseille Louisiane	1.6	0.1	9.7
Marseille Bld Gare	2.8	0.1	8.2

Tableau 2 : concentrations moyennes annuelles de sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant sur les 13 sites étudiés

Les résultats obtenus pour chaque série de prélèvement sont représentés sur la Figure 8. Ils mettent en lumière que les deux points de Marseille Boulevard de la Gare et Marseille Louisiane enregistrent les trois valeurs hebdomadaires les plus importantes. Sur les points situés à proximité des sources, une

variabilité importante peut être observée car le site peut être, ou non, sous les vents de la source d'émission.

Autour de la station de traitement des boues de la Cayolle (points STEP, Vaisseau et Vaucanson), les concentrations sont faibles.

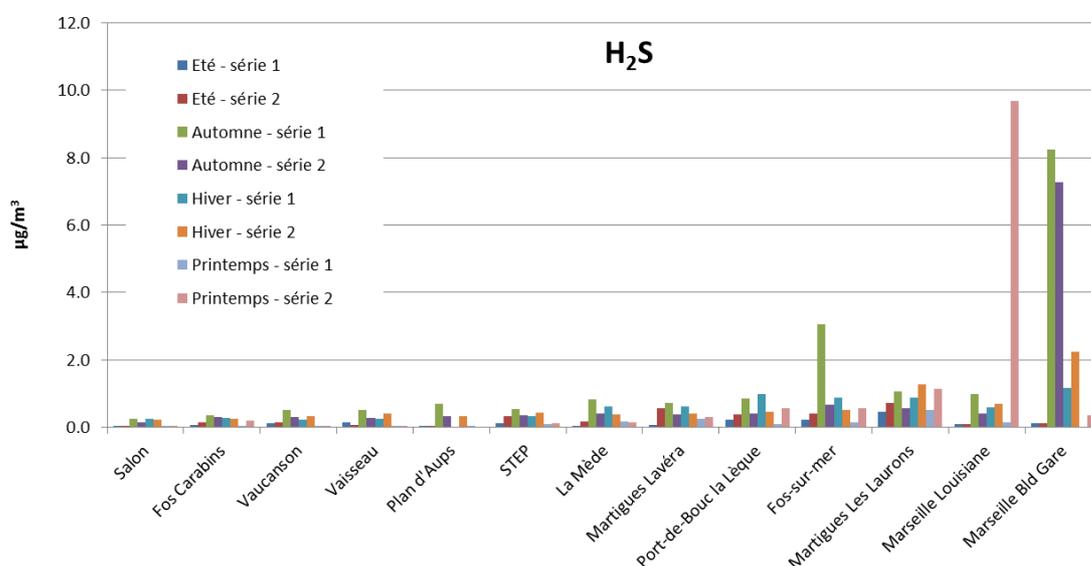


Figure 8 : concentrations hebdomadaires de sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant dans la zone étudiée pour chaque série de prélèvement

La représentation cartographique des concentrations moyennes observées est indiquée sur la Figure 9 :

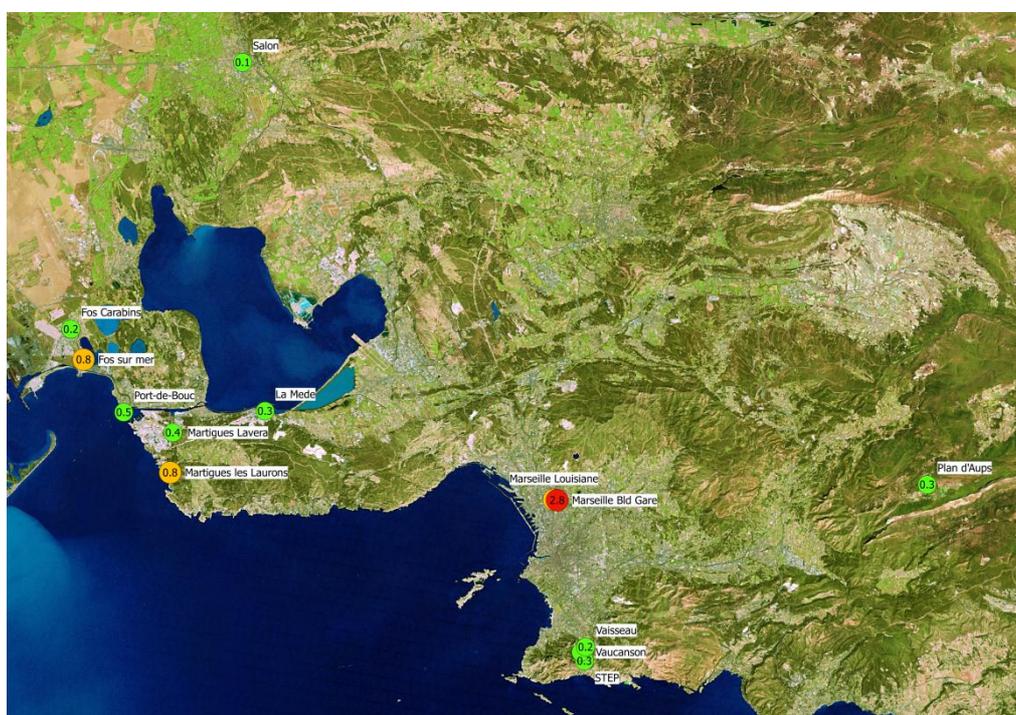


Figure 9 : représentation géographique des concentrations moyennes annuelles de sulfure d'hydrogène obtenues sur les sites étudiés, exprimées en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

#### 4.1.1 Comparaison avec les valeurs toxicologiques et ubiquitaires

L'US EPA indique une VTR non cancérigène pour l'hydrogène sulfuré de  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , et l'OEHHA une VTR de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En moyenne sur les huit séries de prélèvement, la valeur de l'US EPA est respectée sur l'ensemble des sites, hormis sur le point le plus exposé du Boulevard de la Gare à Marseille. La VTR donnée par l'OEHHA est quant à elle respectée sur tous les sites.

Les concentrations ubiquitaires d'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant sont évaluées entre 0.1 µg/m<sup>3</sup> et 1 µg/m<sup>3</sup>. Les résultats obtenus durant cette étude sur la majorité des points sont cohérents avec les données bibliographiques, à l'exception du site où la concentration moyenne dépasse 2 µg/m<sup>3</sup> en moyenne. Bien que l'hydrogène sulfuré puisse être senti dès le seuil de 0.7 µg/m<sup>3</sup>, l'OMS considère comme une nuisance olfactive réelle une concentration de 7 µg/m<sup>3</sup> sur une demi-heure. Même si le moyen de mesure utilisé dans cette campagne ne permet pas de connaître les concentrations sur une durée si courte, ce seuil a forcément été dépassé plusieurs fois sur les sites les plus exposés.

#### 4.1.2 Comparaison Modélisation-Mesures

Les modélisations permettent d'obtenir, en chaque point de la zone, une valeur de concentration estimée. Les résultats peuvent ensuite être comparés aux teneurs mesurées durant cette étude. A noter cependant que seule la région de l'étang de Berre a fait l'objet de modélisation. Les résultats issus de la mesure et de la modélisation sont indiqués dans le Tableau 3.

	Mesure	Modélisation
Salon	0.1	0.0000131
Fos Carabins	0.2	0.0000267
Fos sur mer	0.8	0.0000328
Port-de-Bouc	0.5	0.0000397
Martigues Lavera	0.4	0.0000425
Martigues les Laurons	0.7	0.0000437
La Mede	0.5	0.0000485

Tableau 3 : concentration de H<sub>2</sub>S en µg/m<sup>3</sup>  
Comparaison entre les données issues de la mesure et de la modélisation

On peut ainsi observer que la modélisation sous-estime très fortement les concentrations et que l'apport de la mesure est essentiel pour aboutir à une meilleure connaissance des teneurs de certains composés dans l'air ambiant.

## 5 Conclusion

Au travers du projet POLIS, Air PACA documente, par la mesure, les concentrations dans l'air ambiant des polluants d'intérêt sanitaire.

Le plan de surveillance du sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant fait partie des investigations menées dans ce cadre. Selon les données de l'IREP, les émissions de ce composé dans la région PACA représentent moins de 1% des émissions nationales.

Le plan de surveillance du sulfure d'hydrogène a été déployé dans les Bouches-du-Rhône. Le choix des points d'échantillonnage a été induit par rapport à la localisation des sources d'émissions et des populations impactées. Treize points de mesures ont été investigués par échantillonnage passif. Pour la représentativité temporelle, le plan d'échantillonnage a été réparti sur une année de prélèvement.

Les moyennes annuelles des concentrations du sulfure d'hydrogène dans l'air ambiant ont été calculées à partir de l'ensemble des prélèvements.

Les valeurs obtenues pour les moyennes annuelles varient entre 0,1 et 2.8 µg/m<sup>3</sup>. Les teneurs peuvent varier fortement d'une série à l'autre, notamment à l'endroit des points en contexte industriel. Sur la zone la plus exposée à Marseille, les niveaux sont caractéristiques d'une zone sous influence de sources. La valeur toxicologique de référence de 2 µg/m<sup>3</sup> proposée par l'US EPA y est dépassée, ainsi que très probablement le seuil de nuisance olfactive.