



Mesures d'hydrogène sulfuré [H₂S] à Lacq [64 – Pyrénées-Atlantiques]

Référence : IND_EXT_17_002

Auteur : Louise Declerck

Version : 04/04/2017

Atmo Nouvelle-Aquitaine

est issue de la fusion des trois associations régionales de surveillance de l'air
Tel : 09.84.200.100 - contact@atmo-na.org



AIRAQ
Aquitaine
13 allée James Watt
33692 MERIGNAC CEDEX
www.airaq.asso.fr



Atmo Poitou-Charentes
Poitou-Charentes
ZI Périgny La Rochelle
12 rue A. Fresnel
17184 PERIGNY CEDEX
www.atmopc.org



Limair
Limousin
35 rue Soyouz
87100 LIMOGES
www.limair.asso.fr

Client : Industlacq

Titre : Mesures d'hydrogène sulfuré [H₂S] à Lacq

Référence : IND_EXT_17_002

Version : 04/04/2017

	Rédaction	Vérification	Approbation
Nom	Louise Declerck	Agnès Hulin	Rémi Feuillade
Qualité	Ingénieur d'études	Responsable service Etudes, Modélisation, Anticipation	Directeur délégué Production et Exploitation
Visa			

Conditions de diffusion

Atmo Nouvelle-Aquitaine fait partie du dispositif français de surveillance et d'information sur la qualité de l'air. Sa mission s'exerce dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996 et de ses décrets d'application. A ce titre et compte tenu de ses statuts, Atmo Nouvelle-Aquitaine est garant de la transparence de l'information sur les résultats de ces travaux selon les règles suivantes :

- Atmo Nouvelle-Aquitaine est libre de leur diffusion selon les modalités de son choix : document papier, communiqué, résumé dans ses publications, mise en ligne sur son site internet (<http://www.atmo-nouvelleaquitaine.org>)
- les données contenues dans ce rapport restent la propriété d'Atmo Nouvelle-Aquitaine. En cas de modification de ce rapport, seul le client cité ci-dessus sera informé d'une nouvelle version. Tout autre destinataire de ce rapport devra s'assurer de la version à jour sur le site Internet de l'association.
- en cas d'évolution de normes utilisées pour la mesure des paramètres entrant dans le champ d'accréditation d'Atmo Nouvelle-Aquitaine, nous nous engageons à être conforme à ces normes dans un délai de 6 mois à partir de leur date de parution
- toute utilisation totale ou partielle de ce document doit faire référence à Atmo Nouvelle-Aquitaine et au titre complet du rapport. Atmo Nouvelle-Aquitaine ne peut en aucune façon être tenu responsable des interprétations, travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux pour lesquels l'association n'aura pas donnée d'accord préalable

Dans ce rapport, les incertitudes de mesures ne sont pas utilisées pour la validation des résultats des mesures obtenues.

TABLE DES MATIERES

Glossaire	4
1. Contexte et descriptif de l'étude	5
1.1. Zone d'étude.....	5
1.2. Paramètres étudiés.....	6
1.2.1. Campagne et analyseur	6
1.2.2. Hydrogène sulfuré et réglementation	6
2. Résultats.....	9
2.1. Conditions météorologiques	9
2.2. Concentrations de H ₂ S.....	10
2.2.1. Statistiques élémentaires.....	10
2.2.2. Distribution des concentrations.....	10
2.2.3. Evolution temporelle des concentrations.....	11
2.2.4. Comparaison avec les valeurs de référence	17
Conclusions.....	19

GLOSSAIRE

Unités de mesure

µg	microgramme (1 millionième de gramme, 1 µg = 10 ⁻⁶ g)
m ³	mètre cube

Polluants

H ₂ S	sulfure d'hydrogène, ou hydrogène sulfuré
SO ₂	dioxyde de soufre

Abréviations

ATDSR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry / USA
EPA	Environmental Protection Agency / USA
INERIS	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
OEHHA	Office of Environmental Health Hazard Assessment / USA
OMS	Organisation Mondiale pour la Santé
VTR	Valeur Toxicologique de Référence

1. Contexte et descriptif de l'étude

A la suite d'une réunion de concertation en Préfecture des Pyrénées-Atlantiques, Atmo Nouvelle-Aquitaine a proposé de mettre en œuvre la mesure d'hydrogène sulfuré autour de la plate-forme de Lacq.

1.1. Zone d'étude

L'analyseur de H₂S utilisé dans le cadre de cette étude a été positionné au sein de la station de proximité industrielle d'Atmo Nouvelle-Aquitaine de Lacq. Les autres stations du réseau d'Atmo Nouvelle Aquitaine : Maslacq, Lagor et Mourenx sont également des stations de proximité industrielle mais n'hébergent pas d'analyseurs H₂S.

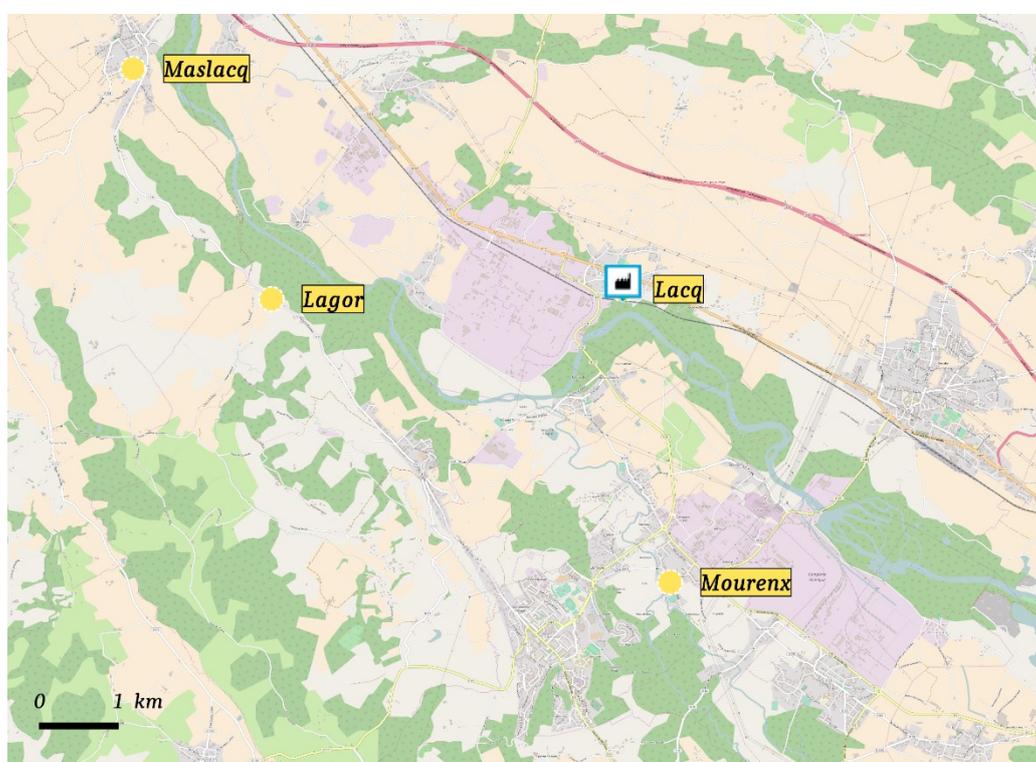


Figure 1 - Localisation de la station de proximité industrielle de Lacq (zone industrielle de Lacq)

La zone d'étude est située en Pyrénées-Atlantiques, à 40 km au nord-ouest de Pau.

Le gisement de gaz de Lacq, à haute teneur en H₂S, a été découvert en 1951 et a contribué à alimenter le réseau de gaz naturel du pays à partir de 1957 et ce, jusqu'en 2013, date à laquelle TOTAL a cessé l'exploitation du gisement. Suite à l'épuisement du gaz, le site industriel a dû se reconverter notamment grâce au projet "Lacq Cluster Chimie 2030". En effet, ce projet mis en place dès 2013, permet de prolonger de 30 ans l'extraction du gaz à débit réduit grâce au maintien par TOTAL de quelques puits en activités. Cette exploitation permet d'alimenter en énergie et en matière première soufrée les industriels de la plateforme et, notamment en H₂S, essentiel à la

pérennité d'Arkema, leader mondial de la thiochimie. Le site industriel a su se reconverter et y trouve aujourd'hui des activités allant de la chimie fine aux énergies renouvelables en passant par les matériaux.

1.2. Paramètres étudiés

1.2.1. Campagne et analyseur

Une campagne de mesures en continu a été menée du 7 décembre 2016 au 31 janvier 2017. L'appareil de mesure est un analyseur de dioxyde de soufre (SO₂) auquel est ajouté un module externe appelé four convertisseur. Le SO₂ est piégé en tête d'analyseur par un filtre spécifique. Le four convertisseur porté à forte température (340°C) vient alors transformer l'H₂S présent dans l'air en SO₂ par oxydation permettant ainsi sa quantification. Les données brutes ainsi mesurées sont des données quart-horaires, agrégées à partir de mesures réalisées toutes les 30 secondes. L'appareil mesure spécifiquement l'H₂S.

1.2.2. Hydrogène sulfuré et réglementation

L'hydrogène sulfuré (H₂S, ou sulfure d'hydrogène) est un gaz consécutif de la combinaison du soufre avec un autre élément chimique, ici l'hydrogène. Il s'agit d'un gaz acide et soluble² dans l'eau pour former de l'acide sulfurique. L'H₂S est inflammable et incolore¹, il possède une odeur caractéristique « d'œuf pourri »¹. Ce gaz est produit par dégradation des protéines qui contiennent du soufre. Il peut résulter de la décomposition bactérienne de la matière organique dans des environnements pauvres en oxygène (processus de méthanisation). Sa présence dans l'air peut résulter de nombreuses activités industrielles² (traitement des eaux usées, tannerie, raffinage du pétrole, industries de la pâte à papier, ou de produits alimentaires)². Sa durée de vie est comprise entre 8 heures et 42 jours en fonction du taux d'humidité, du rayonnement solaire, des concentrations en ozone et en radicaux OH².

Le seuil de détection olfactif du H₂S est de l'ordre de 0,7 µg/m³ (0,5 ppb). Son odeur est donc un indicateur de sa présence dans l'air, mais son inhalation prolongée à de plus fortes concentrations peut engendrer la dégénérescence du nerf olfactif et rendre toute perception impossible¹. A de faibles concentrations, l'hydrogène sulfuré peut causer des pertes de connaissance, des irritations des yeux, de la gorge, une toux et un souffle court.

¹ INERIS, 2000. Seuls de Toxicité Aiguë Hydrogène Sulfuré (H₂S), rapport final. Janvier 2000.

² INERIS, 2011. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Version N°2.2 septembre 2011.

Valeurs de référence VTR				
Organismes		Inhalation chronique	Inhalation subchronique	Inhalation aiguë
ATDSR	Durée d'exposition	1 an et plus	15 à 364 jours	1 à 14 jours
	VTR	-	30 µg/m³	100 µg/m³
OEHHA	Durée d'exposition	8 ans et plus	-	1 à 7 heures
	VTR	10 µg/m ³	-	42 µg/m³
US-EPA	Durée d'exposition	plusieurs années	semaines à années	minutes/heures à jour
	VTR	2 µg/m ³	-	-

Valeur guide en air ambiant		
OMS	pour ne pas générer de gêne olfactive	7 µg/m ³ sur 30 minutes
	pour l'absence d'effet sur la santé	150 µg/m ³ sur 24 heures

Il n'existe pas de réglementation ni de valeurs réglementaires dans l'air ambiant à respecter pour l'hydrogène sulfuré. Néanmoins, l'OMS³ propose des valeurs guides et d'autres organismes (l'ATDSR, l'OEHHA ou l'US-EPA) proposent des valeurs toxicologiques de référence (VTR)⁴. Ces dernières indiquent des seuils au-delà desquels des effets sur la santé surviennent. Les VTR sont

Exposition	Description
Inhalation chronique	Effets consécutifs à une administration réitérée à long terme et à faibles doses. Doses insuffisantes pour provoquer un effet immédiat, mais la répétition de leur absorption sur une longue période de temps à des effets délétères.
Inhalation subchronique	Effets faisant suite à une administration réitérée à court terme.
Inhalation aiguë	Effets sur l'organisme provoqués par une exposition de courte durée à une dose forte (concentration), généralement unique.

³ OMS IPCS, 1981. Environmental Health Criteria n°19 : hydrogen sulfide. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.

⁴ INERIS, 2011. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Version N°2.2 septembre 2011.

associées à des durées d'exposition spécifiques, allant de quelques minutes à plusieurs années, fonction du temps d'inhalation.

L'étude proposera donc des comparaisons des valeurs mesurées aux valeurs guides de l'OMS, et aux VTR en situation subchronique et aiguë, soit des échelles de temps compatibles avec la durée de la campagne de mesure (un mois et demi).

2. Résultats

2.1. Conditions météorologiques

Les conditions météorologiques sont des facteurs déterminants de la qualité de l'air. Un temps froid et sec favorise la stabilité de l'air et la formation d'inversions thermiques propices à l'accumulation des polluants au sein même des basses couches atmosphériques. A l'inverse, en été, les conditions météorologiques sont plus favorables à la dispersion des polluants. Les précipitations (neige ou pluie) ainsi que le vent, peuvent respectivement être à l'origine d'un véritable lessivage de l'atmosphère ou à une dispersion des polluants.

En supplément de la mesure de l'hydrogène sulfuré, la direction et la vitesse des vents sont mesurées au niveau de la station de Lacq. La rose des vents suivante informe donc sur la provenance des masses d'air captées par la station. L'histogramme offre une visibilité simplifiée des occurrences des vents.

Au cours de la campagne de mesure, l'origine des vents la plus fréquente est de secteur sud-est ; leurs vitesses n'excèdent que très rarement 2 mètres par seconde. Les vents les plus rapides proviennent essentiellement des secteurs 220° à 340°, c'est-à-dire du sud-ouest au nord-nord-ouest. Ils ne dépassent cependant pas la vitesse de 6 m/s.

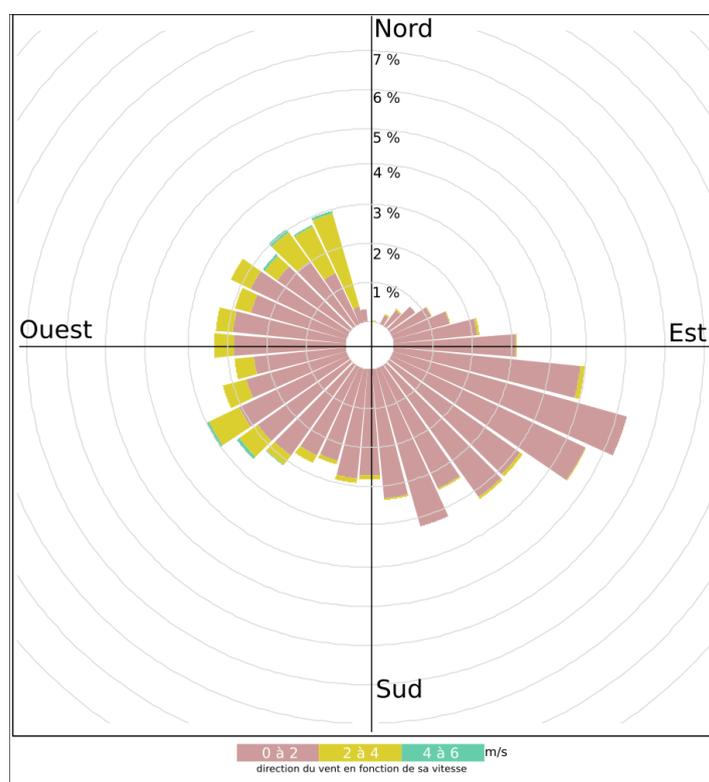


Figure 2 - Rose des vents de la station de Lacq : origine et vitesse

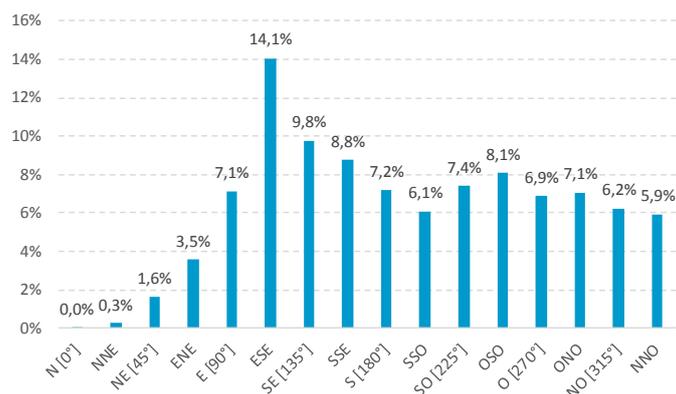


Figure 3 - Histogramme de distribution des provenances du vent

2.2. Concentrations de H₂S

2.2.1. Statistiques élémentaires

Le tableau ci-après présente quelques statistiques élémentaires réalisées à partir des résultats de concentrations de H₂S relevées à la station de Lacq, du 9 décembre au 31 janvier.

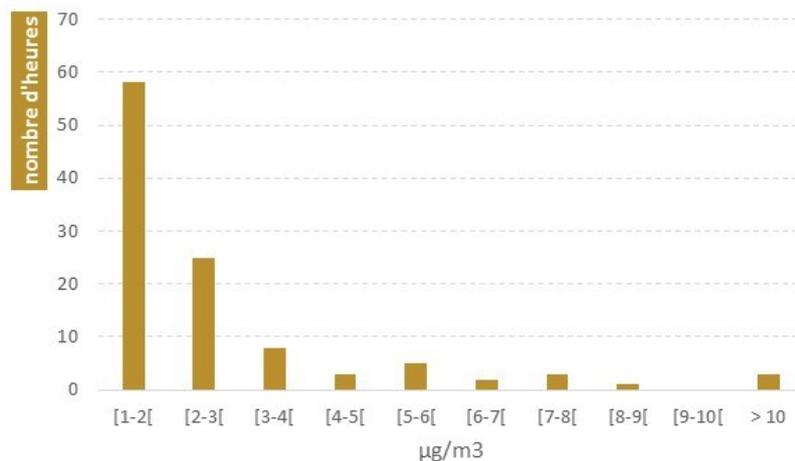
en µg/m ³	Lacq
Minimum horaire	0
Moyenne	0,29
Maximum horaire	12,4

L'appareil a fait l'objet d'une opération de maintenance le 9 et 16 décembre, l'équivalent de 4h15 de mesures n'est par conséquent non exploitable. Au total, c'est près de 24 heures inexploitable (incluant les opérations de calibrage entre autres), soit 2% de la campagne de mesure.

2.2.2. Distribution des concentrations

Pour un total de 1321 heures d'échantillonnage effectif⁵, 1213 heures présentent des concentrations comprises entre 0 et 1 µg/m³, soit 92 % du temps. Pour les valeurs restantes, les concentrations supérieures à 10 µg/m³ ne se rencontrent pas plus de trois heures, et n'excèdent pas 12,4 µg/m³ en moyenne horaire (le 11 décembre à 21h et 23h, ainsi que le 27 janvier à 11h).

⁵ Les heures d'échantillonnage effectif incluent les valeurs égales à zéro.



2.2.3. Evolution temporelle des concentrations

2.2.3.a. Rose de pollution

Les conditions météorologiques peuvent influencer les niveaux mesurés sur la station. La rose de pollution permet de mettre en évidence une direction privilégiée des vents, quand elle existe, pour laquelle les concentrations augmentent. Les roses de pollution permettent ainsi d'identifier l'origine des masses d'air chargées en H₂S capturé au niveau de la station de mesure.

La rose indique que lorsque les vents proviennent du sud-ouest et de l'ouest principalement, alors les concentrations moyennes sont les plus élevées (de l'ordre de 0,65 µg/m³).

Dans ce secteur, on retrouve la plateforme Induslacq.

La rose de pollution informe sur les directions de vents prédominantes à l'origine des niveaux de H₂S moyens les plus importants. Pour obtenir des informations en matière de **pics de concentrations**, l'étude du comportement du polluant dans le temps est nécessaire.

2.2.3.b. Corrélation avec le dioxyde de soufre SO₂

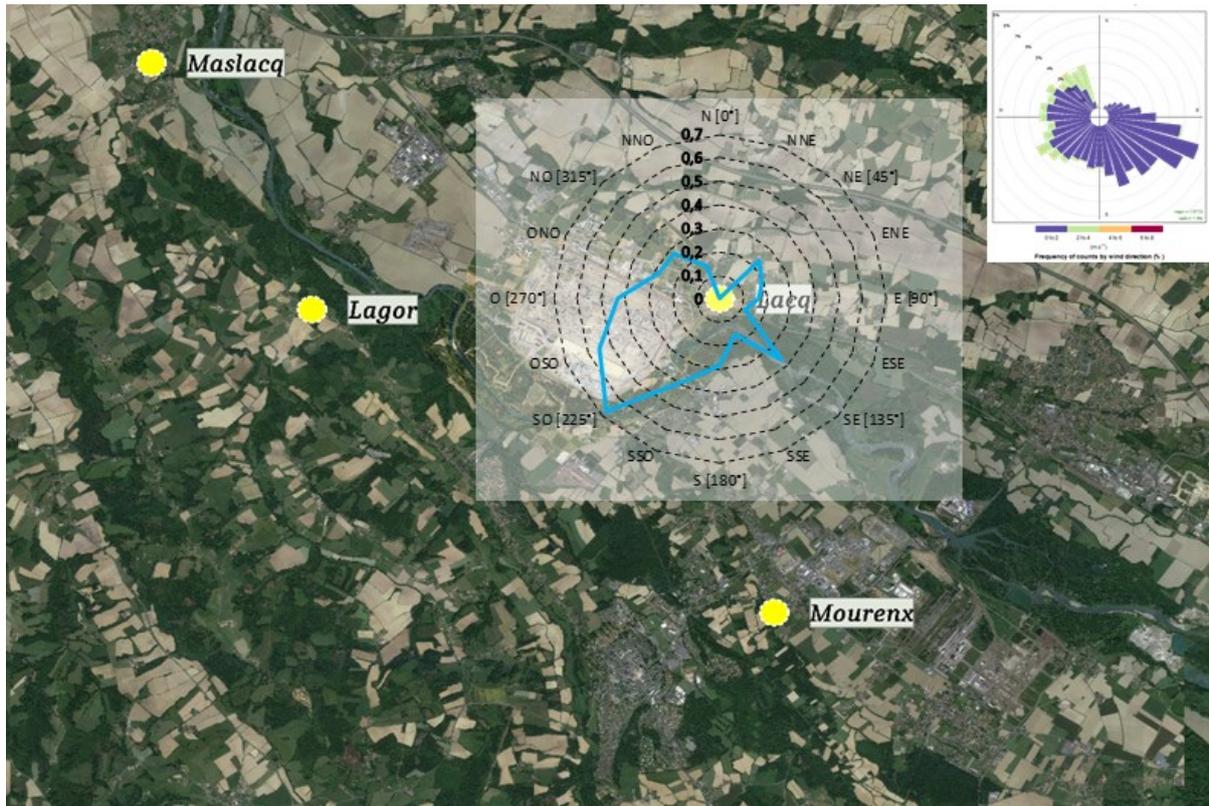


Figure 4 - Rose pollution de la station de mesure de Lacq et rose des vents

La mesure automatique en place à la station de Lacq a été réalisée tous les quarts d'heure, du 7 décembre 2016 au 31 janvier 2017. Elle a permis de déceler la présence d'hydrogène sulfuré de façon discontinue dans le temps. Le graphique ci-dessous révèle les moyennes horaires. Des pics de concentrations supérieures à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ apparaissent au cours des journées des 11, 12 et 16 décembre, et des 15, 22, 27 et 28 janvier.

La station de Lacq réalise le suivi du dioxyde de soufre, outre la mesure de H₂S. Le dioxyde de soufre résulte principalement de la combustion des énergies fossiles soufrées, c'est également le cas des procédés industriels. Les concentrations des deux polluants peuvent ainsi être mises en parallèle.

De plus, la liste des signalements d'odeurs sur la période de mesure indique des notes odorantes à caractère soufré (tableau suivant). Parmi les signalements, certains ne sont pas concomitants de concentrations, ni de H₂S, ni de SO₂ élevées : 9/01 et 10/01. Le 19 janvier, seul un niveau significatif de SO₂ est mesuré : 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Deux signalements ont été réalisés lorsque les niveaux, à la fois de H₂S et à la fois de SO₂ sont significatifs : 15 janvier et 27 janvier.

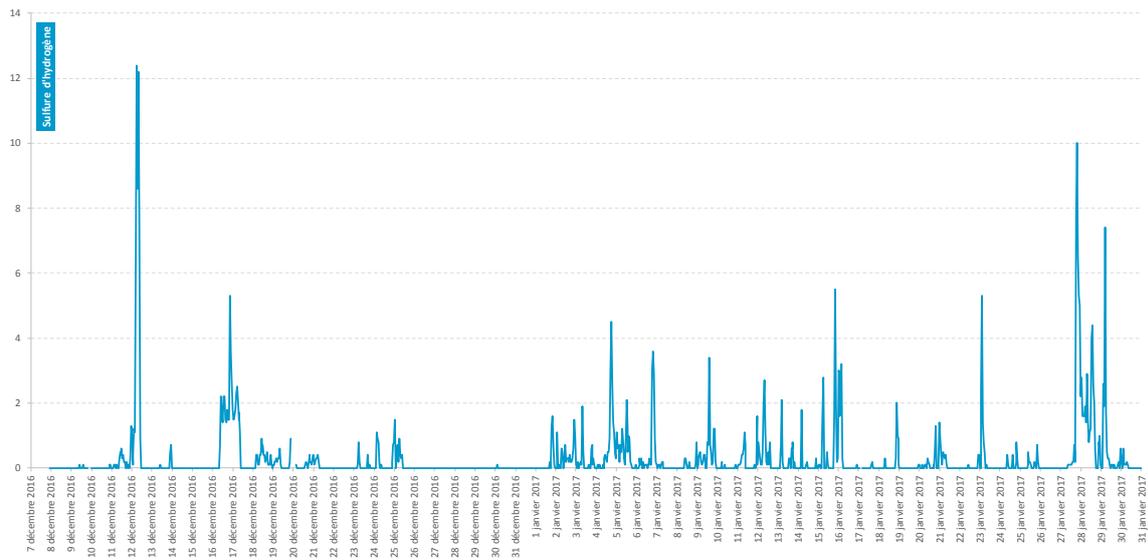


Figure 5 - Evolution temporelle des concentrations de H₂S en moyenne horaire [µg/m³].

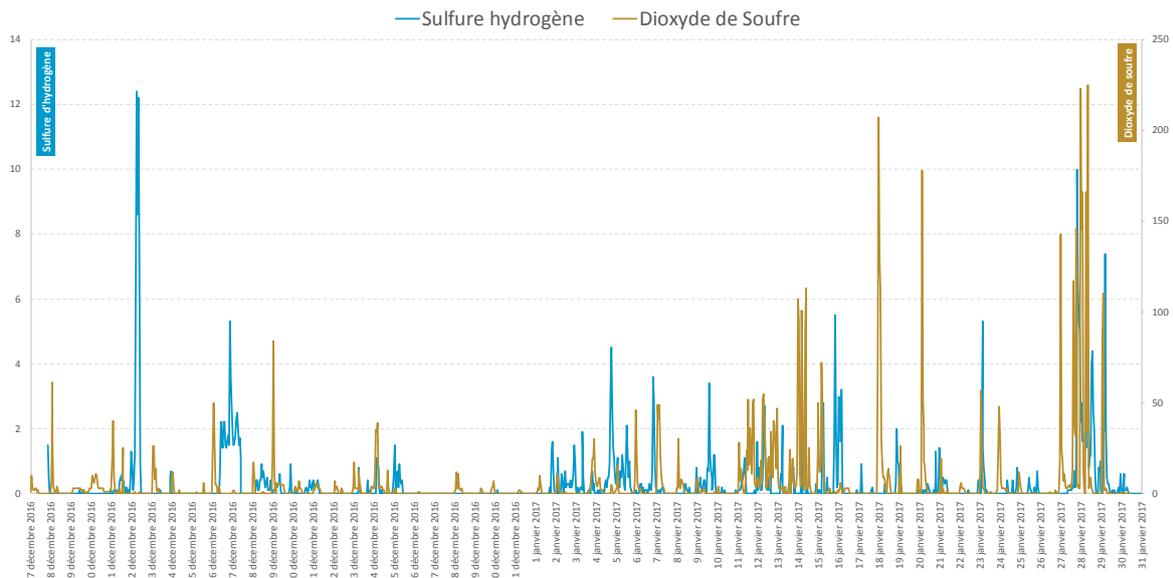


Figure 6 - Comparaison temporelle des concentrations de H₂S et SO₂ en moyenne horaire [µg/m³].

Période de signalement	Notes odorantes détectées	Concentration H ₂ S	Heures de mesure	Concentration SO ₂
09/12/16 12:55	Odeur brûlé, choux, ail ; Maux de tête, picotement des sinus et de la bouche	-	12h à 13h	1
09/01/17 15:20	Methyl mercaptan	0	15h à 16h	0
10/01/17 08:10	Odeur de brûlé	0	8h à 9h	1
15/01/17 09:20	Odeur acre ammoniac (nez sentinelle intensité 6), brûlé	1,6	9h à 10h	4
		5,5	10h à 11h	24
		2	11h à 12h	50
15/01/17 14:25	Gaz de ville, plastique fondu, brûlé	3	14h à 15h	15
		2,8	15h à 16h	72
		1,6	16h à 17h	48
19/01/17 12:05	Odeur acre, picotement des yeux	0	11h à 12h	10
		0	12h à 13h	0
		0,1	13h à 14h	26
27/01/17 13:00	Plastique brûlé	6,5	11h à 12h	143
		5,3	12h à 13h	24
		5	13h à 14h	18

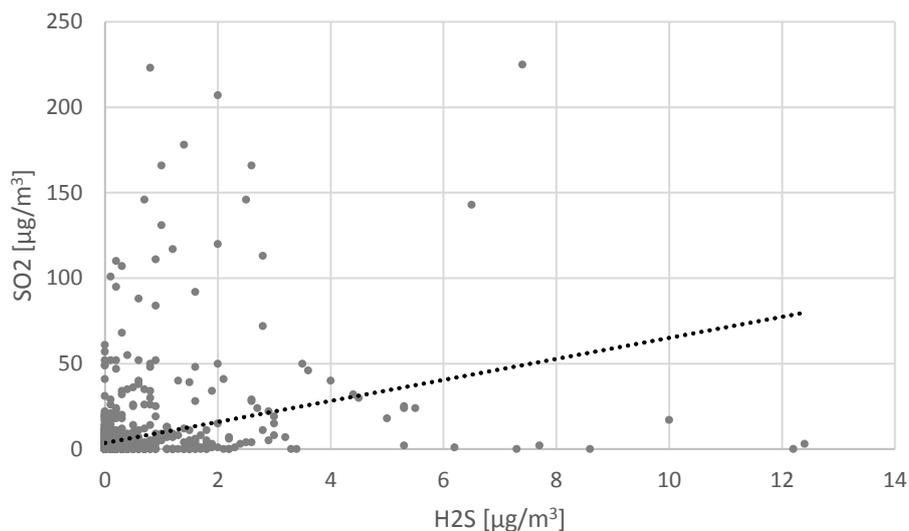


Figure 7 – Corrélation entre le H₂S et le SO₂.

Les valeurs de H₂S supérieures à 5 µg/m³ en moyenne horaire sont identifiées et comparées aux concentrations de dioxyde de soufre mesurées au même moment. Cela permet d'éclaircir sur le lien éventuel entre ces polluants. Il en ressort que les **pics de H₂S** sont apparus à la fois sous des vents de sud/sud-est et sous des vents de secteur allant du sud-ouest au nord-ouest. Ces pics de H₂S ne coïncident pas systématiquement avec des concentrations de dioxyde de soufre importantes (figure et tableau suivants).

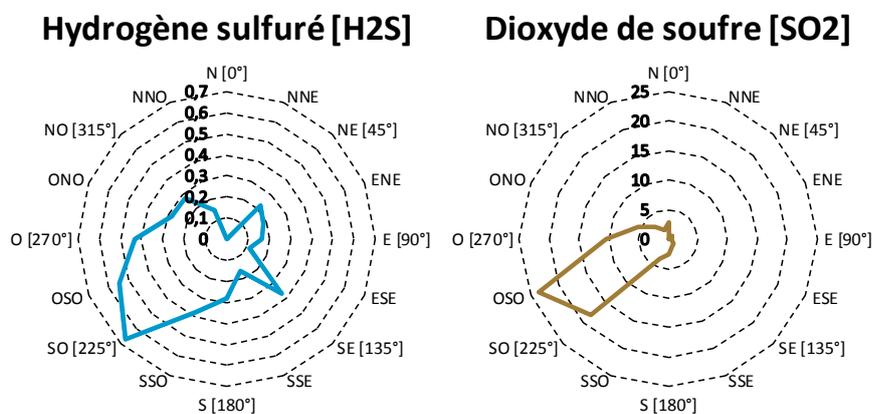


Figure 8 - Roses de pollution du H₂S et du SO₂.

Les corrélations entre les deux polluants ne sont pas marquées. Il est ainsi difficile d'affirmer un lien significatif entre la présence de H₂S et de SO₂ au niveau de la station de mesure de Lacq. Les signalements d'odeurs à caractère soufré ne sont pas systématiques de chaque pic de concentration de dioxyde de soufre.

Pics de H ₂ S (concentrations supérieures à 5 µg/m ³ en valeur horaire)		Valeur	Direction vent	Concentration de SO ₂ simultanée
11.12.2016	20h	6,2	sud à sud-est	1
11.12.2016	21h	12,4		3
11.12.2016	22h	8,6		0
11.12.2016	23h	12,2		0
12.12.2016	00h	7,3	sud à sud-ouest	0
16.12.2016	12h	5,3	ouest à nord-ouest	25
15.01.2017	11h	5,5	sud à sud-ouest	24
22.01.2017	18h	5,3	ouest à nord-ouest	2
27.01.2017	10h	7,7	sud-ouest	2
27.01.2017	11h	10	sud	17
27.01.2017	12h	6,5	sud-ouest	143
27.01.2017	13h	5,3	ouest	24
27.01.2017	14h	5	sud-ouest	18
28.01.2017	20h	7,4		225

2.2.4. Comparaison avec les valeurs de référence

Les mesures sont confrontées aux valeurs toxicologiques de référence ainsi qu'aux valeurs guides, explicitées au paragraphe 1.2.2. Les tableaux suivants regroupent les résultats.

Le seuil de détection olfactif a été dépassé 0,41% du temps. La valeur en moyenne sur 30 minutes glissantes maximale constatée est de 21,45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, au cours du 11 décembre (Figure 9 et Figure 10).

La valeur d'exposition ponctuelle pour l'absence d'effet sur la santé fixée à 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 24 heures n'a quant à elle pas été atteinte sur la zone surveillée.

Seuil de 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 30 minutes glissantes / OMS
pour ne pas générer de gêne olfactive

22 dépassements

soit 0,41 % du temps

Seuil de 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 24 heures / OMS
pour ne pas générer d'effet sur la santé

Aucun dépassement recensé

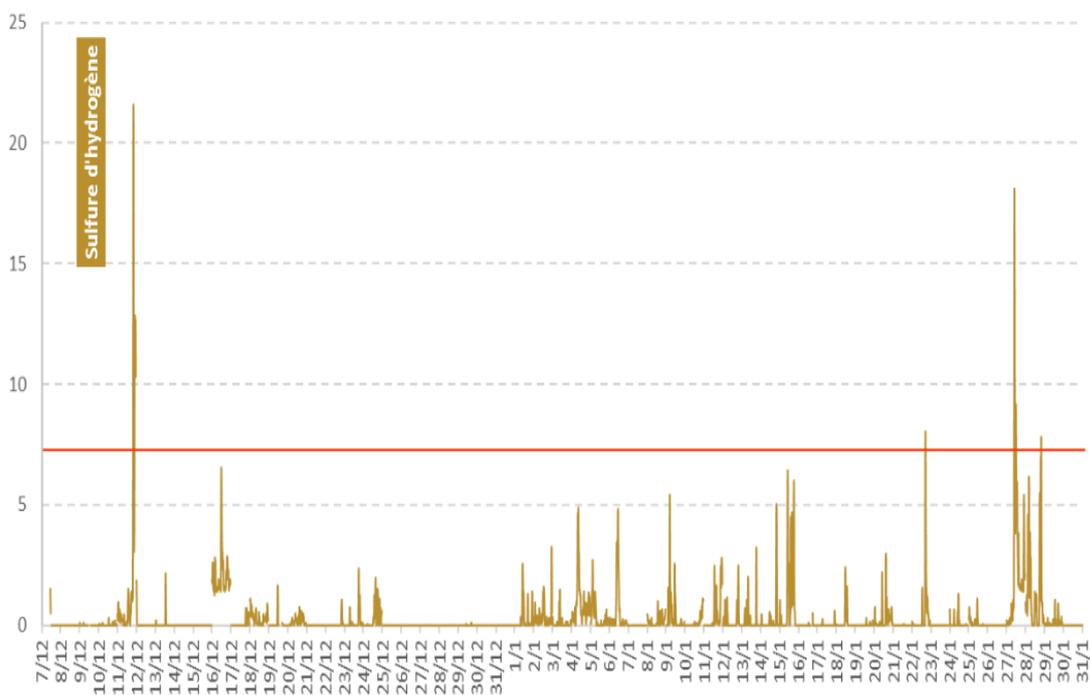


Figure 9 - Evolution temporelle des concentrations quart-horaires d' H_2S en moyennes glissantes sur 30 minutes [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]. En rouge, le seuil de gêne olfactive.

Voici un récapitulatif des périodes pour lesquelles les concentrations dépassent 7 µg/m³ sur 30 minutes d'exposition.

	nombre de dépassement
11 décembre	12
22 décembre	2
27 janvier	6
28 janvier	2

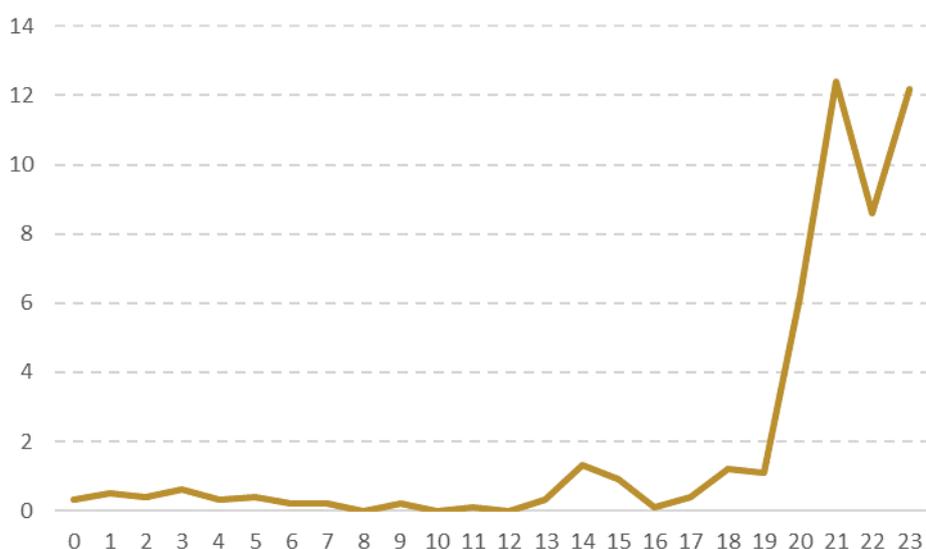


Figure 10 - Evolution horaire des concentrations de H₂S [µg/m³] au cours du 11 décembre 2016

Seules les valeurs toxicologiques de référence relatives aux expositions subchronique et aiguë de l'ATSDR et de l'OEHHA sont confrontées aux concentrations relevées, en raison des échelles temporelles comparables à l'étude. La comparaison révèle que les concentrations sont inférieures aux VTR égales à 30 µg/m³ en exposition subchronique et à 42 et 100 µg/m³ en exposition aiguë.

Valeurs de référence VTR		
Durée d'exposition	Inhalation subchronique	Inhalation aiguë
	Concentration moyenne	Concentration horaire maximale
	0,29	12,4

CONCLUSIONS

Les teneurs en hydrogène sulfuré obtenues au cours de la campagne de mesure du 7 décembre 2016 au 31 janvier 2017 sur le site de la station industrielle de Lacq, sont faibles.

La concentration moyenne sur l'intégralité de la période s'élève à $0,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Comparée à la valeur toxicologique de référence instaurée en exposition subchronique la plus pénalisante fixée à $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nous pouvons conclure que la concentration mesurée respecte largement la VTR. Les teneurs horaires maximales sont également comparées à la VTR en situation aiguë établie à $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$: la concentration horaire maximale détectée s'élève à $12,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectant ainsi la valeur de référence.

Même si les valeurs toxicologiques de référence comparables sont respectées, cela n'exclut pas la détection de concentrations suffisantes pour occasionner des gênes olfactives. En effet, le seuil à ne pas dépasser pour éviter toute gêne olfactive établie à $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 30 minutes par l'OMS a été dépassé 22 demies-heures au cours de la campagne. Le maximum atteint est de $21,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, le 11 décembre 2016.



Atmo Nouvelle-Aquitaine L'observatoire régional de l'air

Pôle de Bordeaux (siège social)

ZA Chemin Long
13 allée James Watt
CS 30016
33692 MERIGNAC CEDEX

Pôle de La Rochelle (adresse postale)

ZI Périgny / La Rochelle
12 rue Augustin Fresnel
17184 PERIGNY CEDEX

Pôle de Limoges

Parc Ester Technopole
35 rue de Soyouz
87068 LIMOGES CEDEX

Atmo Nouvelle-Aquitaine

est issue de la fusion des trois associations régionales de surveillance de l'air
Tel : 09.84.200.100 - contact@atmo-na.org