

## DIOXYDE DE SOUFRE 1993

La teneur de l'atmosphère en SO<sub>2</sub> varie, en volume, de 0,03 partie par milliard (ppb) à 50 parties par million (ppm) à proximité de sites industriels polluants. Dans les Vosges, la teneur en SO<sub>2</sub> est en moyenne de 10 µg.m<sup>-3</sup> avec les pointes journalières à 300 µg.m<sup>-3</sup> en hiver par vent de nord-est. Moyennes annuelles observées, en France, en µg.m<sup>-3</sup> :

Campagne : 5 à 15                      Zone industrielle : 65  
à 120

Ville                      : 15 à 30

- Moyennes annuelles pour quelques villes françaises, en 1994, en µg.m<sup>-3</sup> : Lyon : 27, Marseille : 24, Rouen : 24, Le Havre : 24, Paris : 16.

Les émissions totales, dans le monde, de SO<sub>2</sub> sont annuellement de 150 à 200 millions de t, dont 100 à 130 millions de t dues aux émissions anthropogéniques (humaines).

Émissions naturelles : par les volcans et par les eaux côtières (par oxydation du [diméthylsulfure](#) produit par des bactéries). L'émission dans l'[atmosphère](#) par le volcan Pinatubo (Philippines), du 11 au 15 juin 1991, a été estimée à 20 millions de t de SO<sub>2</sub>.

Émissions humaines : par l'utilisation de combustibles contenant du [soufre](#) (le soufre est oxydé en dioxyde de soufre) et lors du traitement de minerais sulfurés ([galène](#), [blende](#), pyrite, [minerais de cuivre](#), [nickel](#)...). On estimait en 1978, que l'usine de traitement de minerais de cuivre et nickel de Sudbury en Ontario (Canada) rejetait environ 1 % du total des émissions naturelles et humaines, dans le monde. Depuis, la situation s'est améliorée.

Teneurs en soufre de quelques combustibles : en % pondéral.

- [Charbon](#) pauvre en S : < 1 %. Les charbons français (sauf celui de Gardanne) ou importés contiennent de 0,6 à 0,8 % de S.

- Charbon riche en S : de 2 à 5 %. 4 % pour le lignite de Gardanne (13).

- [Pétrole](#) brut moyennement riche en S (type "Arabe léger") : 2 à 2,5 %.

- [Essence](#) : < 0,15 %.

- Fuel domestique : < 0,05 % au 1<sup>er</sup> octobre 1996. Fuel lourd : 3 %.

**Quantités de SO<sub>2</sub> émises par les activités humaines** : en 1987 en Europe :

Pays	Émissions en 10 <sup>3</sup> t	en kg/habitant	en t/km <sup>2</sup>
Royaume-Uni	3 680	64,9	15,0
Espagne	3 162	82,1	6,2
Italie	2 504	43,9	8,3

ex Allemagne de l'Ouest	2 044	33,5	8,2
France	1 520	27,4	2,8
Belgique	488	49,8	16,0
Pays Bas	282	19,5	7,6

- Sur les 15 millions de t de SO<sub>2</sub> émises par l'industrie dans l'Union Européenne, la moitié provient des transformations et utilisations du pétrole.

- Émissions françaises en 1990 : 1 207 000 t, avec de 1980 à 1990 une diminution de 64 %.

**Répartition des émissions** : en 1993, en France.

Industrie, agriculture	: 22,4 %	Transport;	: 16,3 %
Procédés industriels	: 17,1 %	Résidentiel, tertiaire	: 16,0 %
Centrales électriques	: 16,7 %	Transformation de l'énergie	: 11,5 %

En 1992, au Royaume-Uni, la part due aux centrales électriques est de 69 %.

Origine du SO<sub>2</sub> présent en France :

France	: 42 à 52 %	Royaume-Uni	: 5 à 6 %
Allemagne	: 10 à 12 %	Tchécoslovaquie	: 4 %
Espagne	: 6 à 8 %	Belgique	: 3 %
Italie	: 6 à 8 %		

**Rôle de SO<sub>2</sub> sur la santé humaine** :

La présence simultanée de SO<sub>2</sub> et de fines particules (fumées noires) en suspension dans l'air, à des teneurs > 500 µg.m<sup>-3</sup> pour chacun des polluants peut causer des troubles graves de la respiration. SO<sub>2</sub> joue un rôle essentiel dans la formation des smogs acides. Ceux-ci se forment par temps calme, en présence d'un anticyclone, par inversion atmosphérique : une couche d'air chaud se place au-dessus d'une couche d'air froid polluée par de la fumée, du SO<sub>2</sub> et du brouillard. Le smog de Londres du 4 décembre 1952 a ainsi causé la mort de 4 000 à 8 000 personnes. Le smog photochimique, du type de celui de Los Angeles, se produit par beau temps et trouve son origine

dans les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azote (pollution automobile) qui produisent de l'ozone.

La pollution par le dioxyde de soufre, outre des troubles de respiration, peut entraîner des risques cardio-vasculaires pour des personnes fragiles. Une étude du réseau national de santé publique réalisée entre 1987 et 1990 en région parisienne et publiée en février 1996 indique, pour cette région, 54 décès prématurés par maladies respiratoires et 344 par maladies cardio-vasculaires dus à la pollution par le dioxyde de soufre.

Les recommandations de l'O.M.S. sont les suivantes :

- Teneurs  $< 500 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{SO}_2$  seul pendant des durées d'exposition de 10 à 15 minutes.
- Teneurs  $< 50 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{SO}_2$  associé à des fumées noires lors d'expositions permanentes.

En France, la valeur limite légale du taux moyen de  $\text{SO}_2$  est de 80 à 120  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour la valeur annuelle, selon le taux de poussières et, pour au moins 98 % des mesures, la valeur doit être inférieure à 200  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Elle est de 130 à 180  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour la moyenne hivernale dans les mêmes conditions.

A Paris, la pollution est mesurée par Airparif qui publie quotidiennement un indice allant de 1 à 10. Cet indice est un indice global sur 4 polluants ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , poussières) ne distinguant pas la contribution des divers polluants. Par ailleurs, 3 niveaux d'alerte concernent 3 polluants ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). Le niveau 1 d'alerte est situé à 200  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{SO}_2$  ou  $\text{NO}_2$  et 130  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{O}_3$ . Le niveau 3 (seuil d'alerte) à 600  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{SO}_2$ , 400  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{NO}_2$  et 360  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{O}_3$ . En 2 ans, entre 1995 et 1997, le niveau 3 a été atteint 2 fois.

### **Pluies et dépôts acides :**

La pluie et la neige sont naturellement acides (pH = 5,6, conséquence de la dissolution du [CO<sub>2</sub>](#) de l'atmosphère). Mais outre  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et les oxydes d'azote ( $\text{NO}$ , et  $\text{NO}_2$ , notés  $\text{NO}_x$ ) sont également solubles dans les fines gouttelettes d'eau de la base des nuages (celle-ci est de 3 à 30 fois plus concentrée en acides que les pluies formées).  $\text{SO}_2$  est acide en solution aqueuse et, de plus, par oxydation il donne de l'[acide sulfurique](#),  $\text{NO}_x$  donne de l'[acide nitrique](#). On considère qu'une pluie est acide lorsque son pH est inférieur à 5,6. L'acidité est en moyenne due à 65 % à  $\text{SO}_2$ , 30 % à  $\text{NO}_x$  et à un moindre degré aux [acides chlorhydrique](#) et fluorhydrique. Ces dernières années, la part due à  $\text{SO}_2$  diminue alors que celle due aux oxydes d'azote augmente.

- Un pH de 1,69 a été atteint en 1983 dans un brouillard, en Californie.
- Le pH annuel moyen de 3,78 a été enregistré en 1967 à De Bier (Pays Bas).
- En Europe, le pH moyen annuel des précipitations est compris entre 4 et 4,5.
- Dans les Vosges le pH des pluies est compris entre 3,6 et 4,8.

Outre leur présence dans la pluie,  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$  peuvent être fixés par les particules solides présentes dans l'atmosphère. On parle alors de dépôt acide.

Outre leur rôle sur l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts (voir ci-dessous), les pluies acides participent à la détérioration du [calcaire](#) des bâtiments et statues en pierre. L'[acier](#) est également attaqué avec formation de sulfate de fer soluble dans l'eau.

### **Rôle sur l'acidification des lacs :**

Les lacs d'eau douce à soubassement rocheux très siliceux (cas fréquent au Canada et en Scandinavie) ont un faible pouvoir tampon (on parle de faible capacité de neutralisation acide). Les précipitations acides sur ces lacs peuvent entraîner une diminution du pH. Lorsque le pH devient inférieur à 5, les populations de poisson diminuent considérablement ou disparaissent. Il a été calculé qu'une eau douce contenant 1,7 mg de  $\text{Ca}^{2+}/\text{L}$ , de pH 6,5, voit ses poissons disparaître lorsque la moyenne à long terme, du pH des précipitations est inférieure à 4,3.

### **Rôle sur le dépérissement des forêts :**

Lorsque les teneurs en  $\text{SO}_2$  de l'atmosphère sont très élevées, les arbres des forêts proches peuvent mourir. Cela a été le cas dans les Monts Métallifères, à la frontière Allemagne-République Tchèque : plusieurs centaines de milliers d'hectares ont été détruits par la pollution due à la combustion dans des centrales thermiques de lignite riche en soufre. En République Tchèque, les teneurs de l'air en  $\text{SO}_2$  sont de l'ordre de  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en moyenne.

Dans le cas des forêts d'Allemagne et de France,  $\text{SO}_2$ , un temps incriminé, semble ne pas être la cause directe de la défoliation des arbres. Les facteurs les plus importants semblent être : les variations de climat (sécheresse, froid), la pauvreté des sols (carences en  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ), l'action de l'ozone. L'acidité des pluies participe au dépérissement, en rendant plus fragile des arbres affaiblis par ailleurs par d'autres agressions et en entraînant les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  du sol ce qui peut occasionner des carences dans des sols acides.

### **Moyens de lutte contre les émissions de $\text{SO}_2$ :**

- Diminution de la teneur en soufre des combustibles.
- Fixation du  $\text{SO}_2$  formé, dès la combustion, en injectant dans le foyer de combustion du calcaire ou de la chaux. La technique du lit fluidisé permet, en limitant la température de combustion à  $850^\circ\text{C}$ , d'atteindre des rendements de désulfuration de l'ordre de 90 %.

#### Exemple de la centrale thermique de Gardanne (13) :

Le lignite utilisé contient : 51 % de C, 4 % de S, 32 % de cendres (constituées à 47 % de  $\text{CaO}$ ). La tranche 5 de la centrale thermique des Charbonnages de France de 600 MWe, mise en service en 1985, fonctionne en pointe (moins de 2 500 h/an). Naturellement, le rapport molaire Ca/S est de 2,2. Par ajout de  $\text{CaCO}_3$ , au charbon pulvérisé et de chaux par injection au-dessus de la flamme, un rapport molaire de 3 est atteint, qui permet un rendement de désulfuration de 60 %. La réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  est ainsi de 32 800 t/an. L'utilisation d'une combustion en lit fluidisé circulant, a permis à Pechiney, également à Gardanne, d'atteindre un taux de désulfuration de 90 % avec le même lignite. La réduction des émissions de  $\text{SO}_2$  est dans ce cas de 11 340 t/an.

- Désulfuration des fumées produites lors de la combustion par lavage humide à l'aide de calcaire ou de chaux, ou de solutions ammoniacales (voir le chapitre sulfate de calcium).
- Autres traitements des fumées, avec formation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui peut être récupéré : par oxydation catalytique (en présence de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , procédé Sulfacid) ou par oxydation à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (procédé Peracidox).

Le traitement de désulfuration des gaz de combustion est, en général, associé à une filtration qui élimine en grande partie les poussières émises. Les conséquences de ces traitements ne peuvent qu'être bénéfiques pour la santé humaine. Toutefois, la diminution importante des émissions de poussières (en général basiques) qui neutralisent l'acidité du SO<sub>2</sub> nécessite une élimination d'autant plus importante des émissions de SO<sub>2</sub> pour que celles-ci soient sans effet sur l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts. Par ailleurs, le SO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère, fixé ou non sur des poussières, a un effet bénéfique sur les cultures, en particulier sur des sols très calcaires. Les retombées atmosphériques, comptées en SO<sub>3</sub>, ont chuté, en France, de 91 à 23 kg/ha entre 1973 et 1996 ce qui a entraîné des carences en élément soufre, pour la culture du blé, dans des régions très calcaires.

### **Le dioxyde de soufre en vinification :**

En général, tous les vins sont traités à l'aide de dioxyde de soufre en cours de vinification puis pour leur conservation. SO<sub>2</sub> est antiseptique et réducteur.

- Il empêche le développement de micro-organismes (levures, bactéries) et évite ainsi diverses fermentations indésirables telles que, par exemple, la fermentation acétique.
- Il préserve les composants du vin de l'oxydation, en particulier celle de polyphénols et d'éléments de l'arôme. Il prévient la madérisation.

Au pH du vin (entre 2,8 et 3,6), en solution, SO<sub>2</sub> est principalement sous forme d'ion hydrogénosulfite HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon l'équilibre :



C'est principalement SO<sub>2</sub> "libre" qui possède des propriétés antiseptiques.

Pour un vin de pH 2,8, 10 % du SO<sub>2</sub> n'est pas ionisé en HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A pH 3,8 seulement 1 % du SO<sub>2</sub> reste "libre". Par ailleurs, une partie du SO<sub>2</sub> introduit réagit avec divers constituants du vin (éthanol, sucres...). Les vins blancs doux (par exemple le Sauternes), riches en sucre, doivent être traités par des quantités plus importantes de SO<sub>2</sub>.

Doses de SO<sub>2</sub> utilisées : en mg de SO<sub>2</sub>/L de vin.

- Vins rouges : 5 à 20.
- Vins blancs secs: 20 à 40.
- Vins blancs doux : 60 à 100.

Des doses trop fortes donnent l'odeur piquante et irritante caractéristique du SO<sub>2</sub> et neutralisent le bouquet du vin. Des doses trop faibles ne protègent pas le vin du développement de levures.

Formes d'introduction du SO<sub>2</sub> :

- Gazeuse à partir de bouteilles de SO<sub>2</sub> liquide, sous pression (3 atm à 20°C).
- En solution aqueuse de SO<sub>2</sub> : 50 à 80 g de SO<sub>2</sub>/L de solution.
- En solution aqueuse concentrée d'hydrogénosulfite de potassium (KHSO<sub>3</sub>).
- A l'aide de pyrosulfite (ou métabisulfite) de potassium solide (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

- Par combustion de plaques de [soufre](#), vieille technique du méchage des fûts en bois.

Évolution : tendance à la diminution de la teneur des vins en SO<sub>2</sub> afin de préserver au mieux le bouquet, en améliorant les conditions d'hygiène lors de la vinification afin de protéger les installations et le matériel de contaminations par des micro-organismes.