

## DIOXYDE DE SOUFRE 2009

La teneur de l'atmosphère en dioxyde de soufre (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. Les moyennes annuelles observées, en France, en 2009, sont de 18 µg.m<sup>-3</sup> en zone industrielle et de 11 µg.m<sup>-3</sup> en zone urbaine. Elles étaient respectivement de 54 et 20 µg.m<sup>-3</sup> en 2000. Pour l'Ile de France, la moyenne annuelle, en 2010, est de 2 µg.m<sup>-3</sup> (la valeur était de 27 µg.m<sup>-3</sup> en 1991) avec un maximum journalier de 22 µg.m<sup>-3</sup> le 15 décembre et un maximum horaire de 103 µg.m<sup>-3</sup> le 18 janvier, à Ivry-sur-Seine.

Les émissions totales, dans le monde, de SO<sub>2</sub> sont estimées, en 2005, à 135 millions de t, dont 115 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 : principalement par l'utilisation de combustibles contenant du [soufre](#) (le soufre est oxydé en dioxyde de soufre), particulièrement pour la production d'électricité, 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 nettement améliorée.

Teneurs en soufre de quelques combustibles : en % pondéral.

- [Charbon](#) pauvre en S : < 1 %.
- Charbon riche en S : de 2 à 5 %.
- [Pétrole](#) brut : varie de moins de 0,5 % pour les pétroles à très basse teneur (par exemple le pétrole algérien) à plus de 3 % pour les pétroles à très haute teneur.
- Fuel lourd : 3 %.
- [Essence](#) et carburant diesel : < 10 ppm (10 mg/kg), en France depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2009.
- Fuel domestique : < 0,10 %, en France, depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2008.
- Propane : < 0,005 %.

**Quantités de SO<sub>2</sub> émises par les activités humaines** : en 2008, en milliers de t et ( ) en kg par habitant, Union européenne : 5 865 (11,8).

Chine (est.)	33 000 (24,8)	Japon	714 (5,6)
Etats-Unis	9 573 (31,4)	Roumanie	562 (26,1)
Inde (est.)	6 000 (5,2)	Espagne	527 (11,6)
Russie	3 665 (25,8)	Royaume-Uni	512 (8,3)
Kazakhstan	3 309 (213,5)	Allemagne	527 (11,6)

Turquie	1 490 (21,0)	Grèce	448 (39,9)
Ukraine	1 386 (30,1)	Bosnie	431 (110,5)
Pologne	861 (26,3)	Serbie	419 (57,0)
Ouzbekistan	775 (28,5)	France	354 (5,5)
Bulgarie	735 (96,0)	Italie	293 (4,9)

Source : CITEPA / format Secten - avril 2011

Les émissions chinoises et indiennes sont estimées. La Chine, depuis 2005, est devenue le principal pays émetteur de dioxyde de soufre, de 2000 à 2005, ses émissions ont augmenté de 28 %.

Les émissions dues au transport maritime international sont estimées, en 2005, à 12 millions de t.

### **Evolutions :**

Après une augmentation régulière des émissions depuis la révolution industrielle, la diminution des émissions est générale depuis 1980, sauf en Chine. Dans le monde, les émissions qui sont estimées à 20 millions de t en 1900, atteignent un maximum de 131 millions de t en 1980, décroissent jusqu'à 108 millions de t, en 2000, pour remonter, sous la pression chinoise, à 116 millions de t, en 2005.

Dans l'ensemble des pays constituant actuellement l'Union européenne, à 27, les émissions sont passées de 25,4 millions de t, en 1990 à 5,0 millions de t en 2009 soit une diminution de 80 %.

En France, les émissions sont passées d'un maximum de 3 598 milliers de t, en 1973, à 1 207 milliers de t, en 1990 et 289 milliers de t en 2010.

Aux Etats-Unis, les émissions sont passées de 17,3 millions de t, en 1980, à 5,7 millions de t, en 2009.

Dans la province du Québec, au Canada, les émissions sont passées de 401,5 milliers de t, en 1990, à 168,3 milliers de t, en 2008.

### **Répartition des émissions : en 2009, en France.**

Raffinage pétrolier	24 %	Résidentiel	6,6 %
Production d'électricité	22 %	Métallurgie des métaux ferreux	5,5 %
Minéraux non métalliques et matériaux de construction	9,0 %	Tertiaire	3,5 %
Chimie	8,4 %	Agroalimentaire	3,1 %

Source : CITEPA

Pour l'Ile de France, en 2007, la production d'énergie représente 47 % des émissions, le résidentiel et tertiaire, 34 %, les industries manufacturières, 10 %, le traitement des déchets, 3 %.

Dans l'Union européenne, en 2009, la production publique d'électricité et de chaleur représente 52 % des émissions, la production d'énergie dans l'industrie, 10 %, le résidentiel, 8 %, la raffinerie pétrolière, 7 %, la sidérurgie, 3 %.

Aux Etats-Unis, en 2009, 73 % des émissions provient de la production d'électricité, principalement à partir de charbon. Les autres activités industrielles comptent pour 20 %.

Dans la province du Québec, au Canada, en 2008, sur un total de 168,3 milliers de t, les émissions industrielles comptent pour 81,2 % (industrie de l'aluminium : 32,3 %, extraction des métaux : 12,2 %, industrie de la pâte à papier : 7,1 %, raffinerie pétrolière : 7,0 %), celles par les transports, 11,7 %.

En Chine, 85 % des émissions provient de la combustion de charbon, 9 % des activités industrielles, 3 % du raffinage pétrolière, 1 % de la combustion de biomasse.

### **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 µg.m<sup>-3</sup> pour des durées d'exposition maximales de 10 minutes.
- Teneurs < 20 µg.m<sup>-3</sup> pendant des durées de 24 heures.

En France, la valeur limite légale du taux moyen de SO<sub>2</sub> est de 50 µg.m<sup>-3</sup> pour la valeur annuelle, de 350 µg.m<sup>-3</sup> pour la valeur horaire plus de 24 heures par an et de 125 µg.m<sup>-3</sup> pour la valeur journalière à ne pas dépasser plus de 3 jours/an. Le seuil d'information est situé à 300 µg.m<sup>-3</sup>, le seuil d'alerte à 500 µg.m<sup>-3</sup> plus de 3 heures consécutives.

### **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 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et les oxydes d'azote (NO, et NO<sub>2</sub>, notés NO<sub>x</sub>) 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). SO<sub>2</sub> est acide en solution aqueuse et, de plus, par oxydation il donne de l'[acide sulfurique](#), NO<sub>x</sub> donne de l'[acide nitrique](#). On considère qu'une pluie

est acide lorsque son pH est inférieur à 5,6. En 1980, en France, l'acidité était, en moyenne, due à 53 % à SO<sub>2</sub>, 23 % aux NO<sub>x</sub>, 25 % à l'[ammoniac](#) et à un moindre degré aux [acides chlorhydrique](#) et [fluorhydrique](#). Ces dernières années, en France métropolitaine, avec la diminution de la pollution par SO<sub>2</sub>, la part de ce dernier n'est plus, en 2009, que de 12 % avec 31 % pour les oxydes d'azote et 57 % pour l'ammoniac. L'acidité des pluies est comptée en équivalent acide (Aeq), avec 1 g d'Aeq correspondant à 32 g de SO<sub>2</sub>, 46 g de NO<sub>x</sub> ou 17 g de NH<sub>3</sub>. Entre 1980 et 2009, en France métropolitaine la valeur de l'Aeq est passée de 186 kt à 78 kt.

- 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).

Outre leur présence dans la pluie, SO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>x</sub> 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 Ca<sup>2+</sup>/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 SO<sub>2</sub> 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.

Dans le cas des forêts d'Allemagne et de France, SO<sub>2</sub>, 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 Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>), 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 Mg<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup> du sol ce qui peut occasionner des carences dans des sols acides.

### **Moyens de lutte contre les émissions de SO<sub>2</sub> :**

- Diminution de la teneur en soufre des combustibles.

- Fixation du SO<sub>2</sub> 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°C, d'atteindre des rendements de désulfuration de l'ordre de 90 %.
- 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 [H2SO4](#) qui peut être récupéré : par oxydation catalytique (en présence de [O2](#) et H<sub>2</sub>O, procédé Sulfacid) ou par oxydation à l'aide de [H2O2](#) (procédé Peracidox).

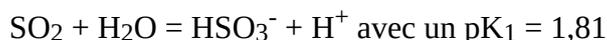
Le traitement de désulfuration des gaz de combustion est, en général, associé à une filtration qui élimine en grande partie les poussières émises. Les conséquences de ces traitements ne peuvent qu'être bénéfiques pour la santé humaine. Toutefois, la diminution importante des émissions de poussières (en 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.