



DIOXYDE DE SOUFRE¹

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

Rédaction : MIGNE Virginie, CLAUDE Théo

Vérification : QUERON Jessica

Approbation : MORIN Anne

1. Physico-chimie^{2,3}

Le dioxyde de soufre (n° CAS : 7446-09-5), SO₂, est un gaz incolore qui dégage une odeur âcre et piquante (seuil de détection olfactif à 0,5 ppm).

Dans l'air, le dioxyde de soufre se transforme en trioxyde de soufre, SO₃, via des réactions photochimiques et chimiques. Le dioxyde de soufre est oxydé dans l'air, le jour, à une vitesse de 0,5 à 5% par heure. Sa demi-vie dans l'atmosphère est estimée à entre 3 et 5 heures. Le SO₂ se transforme, au contact de l'humidité de l'air en acide sulfurique et contribue ainsi directement au phénomène des pluies acides et, de ce fait, à l'acidification des lacs, au dépérissement forestier et à la dégradation du patrimoine bâti (monuments, matériaux...).

Dans l'atmosphère, le dioxyde de soufre se retrouve essentiellement sous forme gazeuse.

2. Valeurs de gestion dans l'air ambiant

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 30/06/2020 » (Ineris-20-200358-2190502-v 3.0 – Mai 2021) mis à jour tous les deux ans.

Les normes de qualité de l'air (valeurs de gestion de la qualité de l'air en vigueur en France dans le cadre d'une surveillance nationale air ambiant), définies par le décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010 sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Valeurs réglementaires de concentration de dioxyde de soufre dans l'air ambiant

Type de valeur	Valeur en µg/m ³	Période de référence
Objectif de qualité	50	En moyenne annuelle civile
Seuil d'information et de recommandations	300	En moyenne horaire
Seuil d'alerte	500	En moyenne horaire, sur trois heures consécutives
Valeurs limites pour la protection de la santé humaine	350	En moyenne horaire, à ne pas dépasser plus de 24 fois par année civile
	125	En moyenne journalière, à ne pas dépasser plus de trois fois par année civile
Niveau critique pour la protection de la végétation	20	En moyenne annuelle civile
	20	En moyenne sur la période du 1er octobre au 31 mars

Chaque valeur réglementaire dans l'air est associée à une référence temporelle. Il s'agit dans tous les cas de valeurs moyennes intégrées sur des périodes de référence pertinentes pour les effets considérés. Pour chaque valeur, l'expression du volume doit être ramenée aux conditions de température et de pression suivantes : 293 °K et 101,3 kPa.

Selon certaines études, une proportion d'asthmatiques voit leur fonction pulmonaire s'altérer et de symptômes respiratoires apparaître après une exposition au SO₂ de seulement 10 minutes. De ce fait, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a défini des valeurs seuils pour une exposition au SO₂ de 10 minutes et 24 heures.

Tableau 2 : Valeurs recommandées par l'OMS pour le dioxyde de soufre⁴

Concentration moyenne sur 24 heures	Concentration moyenne sur 10 minutes
40 µg/m ³	500 µg/m ³

3. Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques⁵

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles en France.

Même s'il est émis par des sources naturelles (les éruptions volcaniques et les feux de forêts), la présence du dioxyde de soufre dans l'environnement est majoritairement liée aux activités anthropiques.

Selon le CITEPA, pour la plupart des secteurs, l'évolution des émissions de SO₂ de ces dernières années est soit en légère baisse, soit constante, poursuivant la dynamique de forte baisse historique entamée depuis les années 1990 (-93% entre 1990 et 2020).

La base de données Geod'Air⁶ recense les valeurs de fond en France. Le tableau 3 présente les valeurs mesurées dans différents types d'environnements entre 2019 et 2021.

Tableau 3 : Valeurs de fond de dioxyde de soufre mesurées en France métropolitaine (2019 - 2021)

Environnements	Moyenne (µg/m ³)	Nombre de stations
Urbain	2	28
Périurbain	1,5	4
Rural	0,9	6
Industriel	2,2	63
Trafic	1,3	3

4. Méthodes de mesures des concentrations

Pour le dioxyde de soufre, la voie d'exposition aux retombées atmosphériques est l'inhalation. Dans ce cas, seules les concentrations dans l'air sont mesurées.

Les mesures du dioxyde de soufre dans l'air peuvent être réalisées par des méthodes manuelles ou par des méthodes automatiques, donnant des résultats intégrés ou en continu.

4.1. Méthodes manuelles passives

Le prélèvement passif est réalisé à l'aide de tubes à diffusion, cartouches contenant un adsorbant. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes de plusieurs jours et intègre les variations de concentration. La durée d'exposition ainsi que les conditions de température ambiante sont prises en compte pour la détermination de la concentration en composé recherché.

Les tubes radiaux sont des tubes Radiello®. La cartouche est en polyéthylène microporeux imbibé de triéthanolamine (TEA) humide. Après diffusion au travers d'un corps poreux, le dioxyde de soufre est absorbé par la TEA sous forme d'ions sulfate. L'analyse se fait ensuite par chromatographie ionique.

Le débit de piégeage du SO₂ ne change pas avec la température dans l'intervalle 263-313 K (de -10 à 40°C). Le débit de piégeage ne change pas également avec l'humidité dans l'intervalle 15-90% et avec la vitesse de l'air dans l'intervalle 0,1 et 10 m/s.

Des expositions jusqu'à 15 jours sont permises, mais une durée d'échantillonnage supérieure à 7 jours est déconseillée si l'humidité moyenne de l'air est supérieure à 70% durant toute la durée de l'échantillonnage.

La limite de détection pour une exposition de 7 jours est de 1 ppb. L'incertitude est de 9,2% pour SO₂. La limite de quantification pour une exposition de 7 jours est estimée à 0,1 µg/m³.

4.2. Méthodes automatiques

4.2.1. Fluorescence UV

Le principe de la mesure repose sur la propriété de fluorescence dans l'ultraviolet de la molécule de SO₂. Celle-ci, préalablement excitée par un rayonnement UV, réémet, lors d'un mécanisme secondaire, une radiation caractéristique en revenant à son état initial. Dans les analyseurs commercialisés, l'échantillon d'air est aspiré dans une chambre de réaction, dans laquelle il est irradié par un rayonnement ultraviolet dont la longueur d'onde est comprise entre 210 et 230 nm. La lumière UV de fluorescence, qui est dans la gamme de longueurs d'onde de 240 à 420 nm, est filtrée puis convertie en un signal électrique par un tube photomultiplicateur. Pour les teneurs en SO₂ observées dans l'air ambiant, l'intensité de la radiation de fluorescence est proportionnelle à la concentration en SO₂.

Avant l'arrivée de l'air dans la chambre de réaction, plusieurs pièges sélectifs éliminent les gaz interférents, hydrocarbures aromatiques et H₂S notamment, sans présenter aucune rétention pour SO₂. Ceci nécessite de prendre des précautions concernant la ligne d'échantillonnage et le filtre de rétention des particules qui doivent être chimiquement inertes vis-à-vis des constituants de l'air (l'utilisation de matériaux en PTFE est en général recommandée).

La fluorescence ultraviolette est la méthode normalisée (NF EN 14212⁷) actuellement utilisée par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France.

4.2.2. Méthodes de spectrométrie d'absorption

De nombreuses méthodes de spectrométrie d'absorption (ex. : DOAS, FTIR, TDLAS, DiAL) permettent la quantification du SO₂. L'avantage de ces méthodes est de fournir des données en temps réel et en continu sur de longues périodes, ce qui renforce la représentativité temporelle des campagnes de mesure. Certains dispositifs, dits « à chemin ouvert » peuvent fonctionner sans prélèvement d'air. Dans ce cas, la concentration obtenue est alors moyennée sur la longueur d'un chemin optique de quelques dizaines à quelques centaines de mètres à l'exception des techniques LiDAR. En effet, la méthode optique de télédétection LiDAR par absorption différentielle (DiAL) permet la mesure à distance de concentrations en SO₂ résolue spatialement le long du chemin optique. Cette dernière est intéressante pour le suivi de panaches ou d'émissions diffuses très étendues spatialement.

L'échantillonnage temporelle de ces techniques est relativement court (de l'ordre quelques minutes voire inférieur à la minute). Pour les plus répandues, leur faible maintenance en opération et leurs coûts de fonctionnement faibles autorisent leur déploiement sur des campagnes de longue durée voire de les installer de manière pérenne en périphérie de sites industriels.

Les problèmes rencontrés sur ces techniques sont ceux propres à l'instrumentation optique : alignement des faisceaux, sensibilité aux vibrations, ajustement de la source et du mode de détection à la nature et à la concentration des espèces à mesurer.

4.3. Synthèse

Méthodes		Normes	Résolution temporelle	Limite de détection / quantification
Mesures intégrées	Tube de diffusion (passif)	-	7 jours	3 µg/m ³ (soit 1 ppb) LQ ~ 0.1 µg/m ³
Mesures en temps réel	Fluorescence UV	NF EN 14212	15 minutes	3 µg/m ³ (soit 1 ppb)
	Spectrométrie d'absorption	Norme allemande et française pour le DOAS (VDI 4212, NF EN 16253) et norme allemande pour le FTIR (VDI 4211)	De l'ordre de la minute	3 µg/m ³ (soit 1 ppb)
	Mesures par télédétection DIAL	Norme allemande (VDI 4210)	De l'ordre de la minute	De 5 à 10 µg/m ³

5. Références

¹ <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1728>

² Ineris, 2011 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Dioxyde de soufre DRC-11-117259-10352A - Version N°2.2 (Septembre 2011)

³ ATSDR, 1998 - Toxicological Profile for Sulfur dioxide, Dec. 1998 (<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp116.pdf>)

⁴ WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization; 2021. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/346555/9789240035423-fre.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

⁵ Citepa, juin 2022. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format Secten

⁶ Données de la base Geod'Air disponibles sur <https://www.geodair.fr/donnees/consultation>

⁷ NF EN 14212 - Air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde de soufre par fluorescence UV. Janvier 2013