

01/

Le soufre, le dioxyde de soufre et l'acide sulfurique

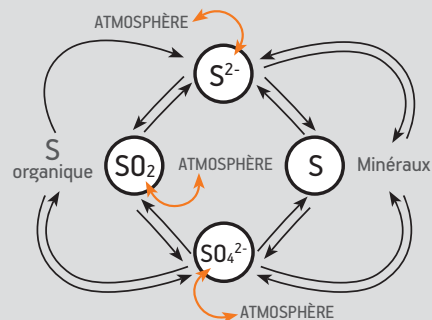


OEIL

Observatoire de
l'environnement
Province Sud
Nouvelle-Calédonie

Le soufre se combine avec de nombreux autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, le carbone, formant alors des sulfates, sulfures, thiols, acides aminés, des composés du soufre importants pour la chimie de l'environnement : acide sulfurique (H_2SO_4), sulfure de dihydrogène (H_2S), sulfure de diméthyle (DMS, il s'agit de la plus grande source de soufre atmosphérique naturel, issu des produits de dégradation du phytoplancton), oxysulfure de carbone (COS), acide sulfamique (H_3NSO_3), sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$), thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN), persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$). Mais ce sont le soufre et ses formes oxydées les plus répandues (SO_2 et H_2SO_4) que nous développerons ici.

Cycle du soufre dans l'air, les sols et les eaux de surface :



Présentation et caractéristiques générales



SOUFRE

Solide - Poudre
ou cristaux jaunes

Numéro d'enregistrement du produit
chimique - N° CAS 7704-34-9

Peu répandu à la surface du Globe (1,9 % de la masse terrestre), ce non métal se présente sous différentes formes isotopiques mais le plus répandu reste l'isotope 32 (95 % d'abondance naturelle) nommé ^{32}S .

Le soufre est un élément essentiel à la vie. Dans les plantes, on le trouve à hauteur de 0,1 % (poids sec) en moyenne, il fait partie des macro-nutriments au même titre que l'azote ou le phosphore.

- **Autres termes utilisés :** fleur de soufre, soufre sublimé
- **Nom anglais :** sulfur, sulphur
- **Densité :** entre 1,96 à 2,07 selon la forme du soufre
- **Solubilité :** soluble dans l'ammoniac et dans le disulfure de carbone (CS_2), le benzène, le toluène. Insoluble dans l'eau
- **Combustion :** forme une flamme bleue et dégage un gaz irritant et suffocant, le SO_2



DIOXYDE
DE SOUFRE

Gaz incolore non inflammable
d'odeur pénétrante perceptible
dès 1,1 ppm (partie par million).

Numéro d'enregistrement
du produit chimique
N° CAS 7446-09-5

- **Autres noms :** anhydride sulfureux
- **Nom anglais :** sulfur dioxide
- **Densité :** 2,2 (plus lourd que l'air)
- **Solubilité :** soluble dans l'eau (85 g/l à 25°C), le méthanol, l'éthanol, le chloroforme



ACIDE
SULFURIQUE

Liquide transparent

Numéro d'enregistrement du produit
chimique - N° CAS 7664-93-9

- **Autres noms :** sulfate de dihydrogène
- **Nom anglais :** sulfuric acid
- **Densité :** 1,83 (plus dense que l'eau)
- **pH :** inférieur à 1
- **Gammes de concentrations :**
 - Acide pour batterie : ~33 %
 - Qualité technique de 78 à 93 %
 - Concentré : de 96 à 100 %

Valeurs indicatives en Nouvelle-Calédonie

► Données sur le stockage et l'importation du soufre par les trois principales industries métallurgiques de Nouvelle-Calédonie :

	Vale NC	SLN	KNS
Importation 2013	180 000 T	6 000 T	pas de soufre
Capacité maximale de stockage sur site	95 750 T	7 000 T	pas de soufre

Vale NC transforme ensuite le soufre en H_2SO_4 . La grande quantité de soufre utilisée ici s'explique par la particularité de son process industriel : la lixiviation acide.

Une partie du ferronickel produit est traitée avec le soufre pour fabriquer des mattes, après élimination de la majeure partie du fer.

Pas de stockage de soufre mais d' H_2SO_4

► Données sur les concentrations atmosphériques de SO_2 sur Nouméa et le Grand Sud de la Nouvelle-Calédonie :

Valeurs seuils de références		Réseau de	Réseau de
		Nouméa	Sud
Seuil d'information et de recommandations	300 $\mu g/m^3$ en moyenne sur 1 h	●	●
Seuil d'alerte	500 $\mu g/m^3$ en moyenne sur 3h consécutives	●	●
Valeur limite horaire	350 $\mu g/m^3$ en moyenne sur 1 h à ne pas dépasser plus de 24h/an	●	●
Valeur limite journalière	125 $\mu g/m^3$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 3 jours/an	●	●
Valeur limite horaire pour la protection des écosystèmes	570 $\mu g/m^3$ en moyenne sur 1 h	●	●
Valeur limite journalière pour la protection des écosystèmes	230 $\mu g/m^3$ en moyenne journalière	●	●

Les concentrations atmosphériques de SO_2 sont mesurées par l'association Scal-Air à Nouméa et dans le Grand Sud du Territoire.

Le bilan 2013 « Scal-Air : La qualité de l'air à Nouméa et dans le Sud de la Nouvelle-Calédonie – Bilan 2013 » est disponible en ligne sur www.scalair.nc. Il est basé sur un ensemble de valeurs seuils issues de la réglementation européenne et de recommandations de l'OMS.

Caractéristiques écotoxicologiques du soufre, du SO₂ et du H₂SO₄



SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

• Comportement dans le milieu

Oxydé en SO₂ en présence d'eau, d'oxygène et de lumière. Compte tenu de sa densité (environ 2), le soufre sous forme pulvérulente, c'est-à-dire sous forme de poudre fine, peut, en stockage extérieur, s'envoler facilement. Il peut exploser dans l'air à des concentrations variant entre 35 et 1400 g/m³ sous l'effet d'une flamme.

Impacts sur les sols

- Le soufre minéral, au contact de certaines bactéries, se transforme en sulfates. Ces derniers sont ensuite absorbés par les plantes, ce qui leur permet de produire certains acides aminés soufrés. La fertilisation soufrée de certaines cultures est d'ailleurs pratiquée. Le colza est exigeant en soufre et sa culture nécessite l'apport d'engrais dès que le sol contient moins de 18 mg/kg de soufre. Mais en excès, le soufre aura un effet limitant.
- Les sulfates peuvent ensuite passer du sol vers les eaux de surface par la dissolution des minéraux. Ces mécanismes sont encore mal connus mais participent au cycle complexe du soufre.

Aucune donnée sur la persistance et la bioaccumulation n'a été portée à notre connaissance.



DIOXYDE DE SOUFRE

• Comportement dans le milieu

Oxydé en SO₃ qui, par réaction avec l'eau donne du H₂SO₄.

• Persistance

Demi-vie estimée entre 3 et 5 heures (OMS IPCS, 1979)

• Bioaccumulation

Sous forme gazeuse, il est absorbé par les feuilles des plantes. Ce processus participe activement à l'élimination du SO₂ atmosphérique (Ineris, 2011).

feuilles. D'autant que les processus de dégradation du SO₂ sont suffisamment rapides pour limiter sa bioaccumulation (Ineris, 2011).

- Une étude en Pologne sur des pins a mis en évidence une baisse de productivité primaire de 12 % lorsque la végétation est soumise de manière constante à une concentration de 23 µg/m³ de SO₂ (8 ppb), ce qui représente un dépôt de soufre de 60,3 kg/ha/an. Dans ce processus, les équilibres ioniques entre l'eau de pluie et les tissus des feuilles sont modifiés. Des mesures réalisées essentiellement en laboratoire permettent de modéliser l'impact du soufre en fonction de la plante, de sa position, de la nature du sol, de la fréquence d'exposition (Cape, 1993).
- Si le pH de l'eau de pluie (environ égal à 5,5 hors zone de pollution) est inférieur à 3,5, la structure des feuilles peut être endommagée. En général, les conifères captent plus facilement les dépôts atmosphériques soufrés que les feuillus (Ranger et Nys, 1994).
- Une étude réalisée sur les sphaignes (mousses briophytes) montre un ralentissement de la croissance à partir de 131 µg/m³ de SO₂ (Ferguson, 1978).
- Des tests de fumigation sont en cours au sein de la société Vale NC pour comprendre la nécrose foliaire qui a frappé un peuplement de chênes gommés en 2011 et l'action du SO₂ dans ce dépérissement.
- Il apparaît que l'impact sur la végétation des polluants soufrés contenus dans les pluies et brouillards est d'autant plus important que les précipitations sont intermittentes et que les arbres atteints sont situés à une altitude correspondant à la base des nuages (Cape, 1993).
- Le SO₂ semble également moins impactant en période d'obscurité ou de sécheresse, alors que les stomates des feuilles sont fermés et empêchent la pénétration du SO₂ dans la plante (Murray et Wilson, 1987).

Impacts sur la faune

• Une intoxication aiguë au SO₂ à partir de 2,6 mg/m³ produit immédiatement une constriction bronchique et à partir de 26 mg/m³ des irritations oculaires (études sur chats et rats de laboratoire – Alberta Environment, 2003). Des effets hématologiques sont également rapportés notamment lors d'exposition chronique (Ineris, 2011).

Impacts sur la végétation

- Les plantes absorbent également du soufre par le feuillage, sous forme de SO₂ pouvant causer des dommages (jaunissement, nécrose entre les nervures), mais sans effet général. Les parties intactes poursuivent leur croissance, à condition qu'elles n'aient pas subi de stress hydrique ou parasitaire entre temps.
- Bien que le SO₂ puisse devenir toxique pour les plantes, c'est essentiellement son pouvoir acidifiant qui provoque des lésions foliaires nécrotiques sur les phanérogames, un jaunissement des



ACIDE SULFURIQUE

Impacts sur les sols

- L'acidification des sols est définie comme la diminution de la capacité de neutralisation de la fraction inorganique du sol. Ce phénomène dépend de la qualité des sols, du régime climatique et du potentiel d'échangeur d'ions du sol concerné.
- L'acidification d'un sol augmente le taux des cations aluminium (Al³⁺) responsables de dégâts sur la végétation notamment sur les conifères (pluies acides).
- Les sols acides sont moins résistants à l'érosion et difficilement réhumectables s'ils s'assèchent (Pernes-Debuyser et Tessier, 2001).

Impacts sur la végétation

• On estime qu'entre 40 et 80% du soufre atmosphérique sont oxydés en H₂SO₄ et retombent sous forme de dépôts humides (essentiellement) ou secs (Doney et Mahowald, 2007). Compte tenu de la faible durée de vie du SO₂ dans l'atmosphère, les retombées acides sont concentrées autour de la source d'émission, selon le vent (Doney et Mahowald, 2007). Cependant, l'impact des retombées acides sur la

végétation peut atteindre des zones éloignées de la source d'émission, en fonction des débits de sortie et des masses d'air. En Ontario, des atteintes foliaires ont été observées sur des espaces végétalisés situés à 35 km de l'usine métallurgique de Sudbury (Winterhalder, 1996). De même, une corrélation positive entre diversité floristique et distance d'une fonderie a été démontrée dans le Queensland, au Mount Isa (Bennett, 1977; Wallis, 1983).

Impacts sur la faune

- Les mammifères exposés à des concentrations de H₂SO₄ variables sur la journée présentent des altérations importantes au niveau des alvéoles pulmonaires, impliquant une fragilisation du tractus respiratoire (études sur les lapins - Schlesinger, 1987). L'absorption est de 90 % au niveau des tissus des voies aériennes supérieures pour un lapin exposé à une concentration de 266 mg m³ (Dalhmann et Strandberg, 1961).
- La DL50 par ingestion est de 2140 mg/kg chez le rat. La CL50 par inhalation sur 4 h est de 0,375 mg/l (OCDE Sids, 2001).

Aucune donnée sur le comportement, la persistance et la bioaccumulation n'a été portée à notre connaissance.



SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

• Comportement dans le milieu

Très peu soluble dans l'eau

Impacts sur la faune

• Le soufre élémentaire n'est pas directement toxique, mais un précurseur d'effets toxiques, en cas de métabolisation préalable par exemple par voie microbienne.

Aucune donnée sur la persistance et la bioaccumulation n'a été portée à notre connaissance.



DIOXYDE DE SOUFRE

• Comportement dans le milieu

Très soluble dans l'eau (constance de solubilité $\alpha = 39,4$ à 20°C)

rend les processus de bioaccumulation marginaux chez les organismes aquatiques (Ineris, 2011).

Impacts sur la faune

• La CL₅₀ pour le bar rayé (poisson d'estuaire) exposé au SO₂ est de 0,15 g/l sur 96 h (Scharer et al, 1975).

Aucune donnée sur la persistance n'a été portée à notre connaissance.



ACIDE SULFURIQUE

• Comportement dans le milieu

Réagit immédiatement avec l'eau pour former des ions sulfates et des cations H⁺.

Impacts sur la faune

• Le H₂SO₄ étant corrosif, il peut, en grande quantité et en fonction de sa concentration, avoir de lourds impacts sur la faune. En 2009, environ 3 000 organismes marins (poissons et crustacés) avaient été retrouvés morts suite à un déversement accidentel de 3 m³ d'H₂SO₄ dans le creek de la Baie Nord en Nouvelle-Calédonie.

• Des études ont montré que la plupart des poissons d'eau douce ne survivent pas à une exposition de quelques heures à un pH inférieur à 4,5, à plus forte raison si le cours d'eau concerné est faiblement minéralisé et présente un faible pouvoir tampon (Massabuau, 1995). La CL 50 est établie entre 16 et 28 mg/l sur 96 h pour le Lepomis macrochirus (famille des perches) (OCDE-Sids, 2001). Par ailleurs, il apparaît que les poissons d'eau douce peuvent s'adapter à une acidification du milieu lorsqu'elle est chronique (Massabuau et al, 1995 - Rosseland et al, 2000).

• Pour les invertébrés, les variations de pH sont très toxiques, surtout en période de reproduction ou au stade juvénile (Massabuau, 1995). Les espèces d'insectes aquatiques les plus sensibles ne survivent pas à un pH inférieur à 5,6 (Cedre, 2006). Ce seuil correspond à la neutralité des eaux naturelles en présence de CO₂ atmosphérique ; un pH inférieur à 5,6 entraîne une mise en solution des ions aluminium, toxiques pour la faune et la flore (Probst et al, 1990).

La concentration létale de l'acide sulfurique a été établie à 29 mg/l pour les crustacés *Daphnia magna* (Cedre, 2006).

Aucune donnée sur la persistance n'a été portée à notre connaissance.

Ne se bioaccumule pas

Impacts sur les écosystèmes

• Les retombées acides issues de l'oxydation du soufre peuvent affecter les écosystèmes aquatiques, essentiellement ceux situés sur des terrains acides pauvres en calcium.

• Dans les eaux de surface, l'intensité de l'acidification dépend de la taille du bassin-versant (les cours d'eau en tête de bassin seront les plus affectés), de la nature des sols rencontrés, du degré de végétalisation et de la pente du bassin-versant. En général, les dépôts atmosphériques directs vers l'eau (sans passer par les sols) ne représentent qu'un faible pourcentage par rapport aux apports totaux.



SOUFRE ÉLÉMENTAIRE

• Comportement dans le milieu

Très peu soluble dans l'eau

Impacts sur la faune

• Les publications scientifiques relatives aux impacts du soufre élémentaire sur le milieu marin sont, à notre connaissance, limitées. Une étude tend cependant à montrer que le soufre solide serait toxique pour une bactérie luminescente (*Vibrio fischeri*) présente dans l'eau de mer et utilisée dans certains tests écotoxicologiques.

• Le soufre élémentaire n'est pas directement toxique. Il garde une activité antibactérienne et antifongique notamment au contact de la kératine (qui entre dans la composition de la peau des mammifères, et des écailles de poissons). Mais ce sont ses dérivés (H₂SO₄, H₂S, anhydride sulfureux, sulfites) qui peuvent produire des effets irritants notamment sur la faune. Certains, comme les sulfures, sont toxiques voire mortels à certaines doses. En s'oxydant dans le milieu marin, ils consomment de grandes quantités d'oxygène pouvant conduire à une hypoxie.

Aucune donnée sur la persistance et la bioaccumulation n'a été portée à notre connaissance.



DIOXYDE DE SOUFRE

• Comportement dans le milieu

Oxydé en ions sulfates dans les océans (Ineris 2011).

le DMS s'oxyde en SO₂ puis en sulfates, sous forme d'aérosols ou de SO₂. Mais les émanations de soufre issues des gaz de combustion des navires peuvent perturber le cycle du soufre en milieu marin, pouvant atteindre 60% des émissions de soufre sur les grandes voies maritimes. Les voies maritimes étant situées, à 70%, à moins de 400 km des côtes, c'est le littoral qui est alors atteint par les pollutions soufrées (Huebert, 1999).

• L'écotoxicité aiguë ou chronique du SO₂ en milieu aquatique a été peu étudiée (Ineris, 2011).

Aucune donnée sur la persistance et la bioaccumulation n'a été portée à notre connaissance.

• L'océan est un grand producteur de soufre sous forme de sulfure de diméthyle (DMS), produit essentiellement par les algues de surface. Une fois dans l'air,



ACIDE SULFURIQUE

• Comportement dans le milieu

Réagit immédiatement avec l'eau pour former des ions sulfates et des cations H⁺

Impacts sur la faune

• Le soufre fait partie des 3 éléments chimiques (avec le carbone et l'azote) impliqués dans l'acidification des océans même s'il joue un rôle minime par rapport au carbone issu des activités humaines sous forme de CO₂. Cependant le H₂SO₄ peut avoir des effets sur la viabilité à long terme des écosystèmes récifaux, des macro-invertébrés (étoiles de mer, crevettes, etc.) et du plancton par décalcification. Les retombées acides peuvent également impacter les oiseaux marins et augmenter la fragilité de leurs œufs par manque de calcium.

• Un déversement accidentel d'acide sulfurique présente un risque de diminution aiguë du pH malgré la capacité de dilution et le pouvoir tampon de l'eau de mer, fortement déminéralisée.

• La concentration létale de l'acide sulfurique a été établie à 330 mg/l pour le poisson *Pleuronectes platessa* (Cedre, 2006).

Aucune donnée sur la persistance n'a été portée à notre connaissance.

Ne se bioaccumule pas

Quelles sont les réglementations qui concernent le soufre, le SO₂ et le H₂SO₄ ?

	INTERNATIONALES	NATIONALES	LOCALES
	<ul style="list-style-type: none"> • Réglementation du transport de matières dangereuses par voies routière, maritime et aérienne Ex. : Règlement européen CLP n°1272/2008 du 16 décembre 2008 classification, étiquetage et emballage (CLP) des substances dangereuses > le soufre pulvérulent est classé dangereux 	<ul style="list-style-type: none"> • Réglementation du transport de matières dangereuses par voies routière, maritime et aérienne Ex. : Réglementation ADR transport de matières dangereuses (TMD) par voie routière > le soufre pulvérulent est classé dangereux . 	<ul style="list-style-type: none"> • Réglementation du transport de matières dangereuses par voies routière, maritime et aérienne transport par voie routière > Le soufre solide n'est soumis à aucune réglementation • Arrêtés ICPE des installations industrielles concernées stockage du soufre Ex. : arrêté n°11387-2009/ARR/DIMEN du 12 novembre 2009 (SLN) > le soufre doit être stocké sur une aire bétonnée, les eaux éventuellement chargées autour du dépôt doivent être analysées et traitées, le dispositif de protection incendie est disposé sur le stockage et l'atelier de fusion, etc.
	<ul style="list-style-type: none"> • Protocole d'Helsinki 1985 réduction des émissions atmosphériques de soufre • Recommandations de l'OMS concentrations de SO₂ dans l'air > valeur guide pour la protection de l'Homme 500 µg/m³ sur 10 minutes > valeur guide pour la protection des écosystèmes 20 µg/m³ en moyenne sur 24 heures. 	<ul style="list-style-type: none"> • Recommandations du code de l'environnement national concentrations de SO₂ dans l'air > valeurs limites pour la protection de l'Homme : 350 µg/m³ en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 24h/an 125 µg/m³ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 3 j/an • Prescription du décret français du 15 février 2002 (repris dans le code l'environnement national) qualité de l'air > valeur limite pour la protection des écosystèmes 20 µg/m³ en moyenne annuelle 	<ul style="list-style-type: none"> • Arrêtés ICPE des exploitations de la SLN, de Vale NC et de KNS Ex. : arrêté n°1467-2008/PS (Vale NC) > valeurs limites de SO₂ pour la protection des écosystèmes : 20 µg/m³ en moyenne annuelle 230 µg/m³ en moyenne journalière 570 µg/m³ sur 9 jours par an maximum • Surveillance de la qualité de l'air Exemples de valeurs de références prises par Scal-Air > seuil d'information et de recommandations : 300 µg/m³ en moyenne horaire > seuil d'alerte : 500 µg/m³ en moyenne sur 3 heures consécutives > valeurs limites pour la protection de l'Homme : 350 µg/m³ en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 24h/an 125 µg/m³ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 3 j/an
	<ul style="list-style-type: none"> • Règlement européen CLP n°1272/2008 du 16 décembre 2008 classification, étiquetage et emballage des substances dangereuses > l'acide sulfurique est classé dangereux 	<ul style="list-style-type: none"> • Règlement européen CLP n°1272/2008 du 16 décembre 2008 classification, étiquetage et emballage des substances dangereuses > l'acide sulfurique est classé dangereux • Réglementation ADR/ONU transport de matières dangereuses (TMD) par voie routière > l'acide sulfurique est classé dangereux 	<ul style="list-style-type: none"> • Arrêté modifié du 16 novembre 1982 transport de matières dangereuses en Nouvelle-Calédonie > l'acide sulfurique est classé dangereux
Autres composés	<ul style="list-style-type: none"> • Convention Marpol prévention de la pollution par les navires > la teneur en soufre des combustibles marins doit être limitée à 1,5 % en masse (navires de passagers). 	-	<ul style="list-style-type: none"> • Arrêté n°11387-2009/ARR/DIMEN du 12 novembre 2009 modifié par l'arrêté n°2366-2013/ARR/DIMEN du 20 septembre 2013 > le fuel utilisé par l'industriel doit être à basse ou très basse teneur en soufre.

Où trouver plus d'informations sur ces substances ?

- Bibliothèque numérique OEIL
- Scal-Air / Airparif / OMS
- Ineris / INRS
- Toxnet
- Oxford Journals
- On Line Library
- NSS Journal



Retrouvez une bibliographie complète
www.oeil.nc/fr/page/fiches-polluants



OEIL
Observatoire de l'environnement
Province Sud
Nouvelle-Calédonie

date de dernière mise à jour : juin 2014