

Titre: Application d'une méthode d'analyse du cycle de vie dynamique
Title: pour l'évaluation de l'impact toxique des métaux

Auteur: Fanny Lebailly
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lebailly, F. (2013). Application d'une méthode d'analyse du cycle de vie dynamique pour l'évaluation de l'impact toxique des métaux [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/1265/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1265/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Louise Deschênes, & Réjean Samson
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

APPLICATION D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE DU CYCLE DE VIE
DYNAMIQUE POUR L'ÉVALUATION DE L'IMPACT TOXIQUE DES
MÉTAUX

FANNY LEBAILLY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

APPLICATION D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE DU CYCLE DE VIE
DYNAMIQUE POUR L'ÉVALUATION DE L'IMPACT TOXIQUE DES
MÉTAUX

présenté par : LEBAILLY Fanny

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. COMEAU Yves, Ph.D., président

Mme DESCHÈNES Louise, Ph.D., membre et directrice de recherche

M. SAMSON Réjean, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme GAUDREAU Caroline, Ph.D., membre

DÉDICACE

A ceux qui ont partagé ces deux années de maîtrise avec moi

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier Louise Deschênes, Réjean Samson et Annie Levasseur pour leur encadrement et leur aide pendant toute la durée de ma maîtrise. Merci pour votre confiance, votre disponibilité et vos remarques sans lesquelles je n'aurais pas pu mener à bien ce projet et participer aux diverses activités et conférences auxquelles j'ai pu assister.

Merci Réjean de m'avoir ouvert les portes du CIRAIIG.

Je voudrais également remercier Cécile Bulle sans laquelle je n'aurais pas autant approfondi toute une partie de mon travail et qui remplit son rôle de coordinatrice scientifique avec brio.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont accordé leur support. L'entreprise Umicore pour avoir accepté de collaborer avec moi et pour leur suivi. Miriam Diamond et Nilima Gandhi pour l'attention qu'elles ont accordée à mon travail et pour leur aide précieuse.

Un grand merci à l'ensemble des membres du CIRAIIG pour leur accueil et leur gentillesse. Être parmi vous fut un véritable plaisir. J'ai su apprécier les nombreuses activités auxquelles j'ai pu participer, aussi bien quand il s'agissait de présenter mon travail que d'assister à des réunions ou encore simplement de donner un coup de main !

Enfin merci à mes collègues étudiantes de bureau d'avoir animé mes journées de travail !

RÉSUMÉ

Dans la société actuelle, l'impact toxique des substances chimiques sur la santé humaine et l'environnement est de plus en plus marqué. La complexité des mécanismes d'action des divers contaminants fait qu'il est difficile de relier les sources de pollution liées aux activités humaines et les dommages observés sur les individus et les écosystèmes, d'autant plus que ceux-ci peuvent se produire à court ou à long terme. L'analyse du cycle de vie fait partie des outils reconnus permettant d'évaluer les impacts potentiels de produits ou services. En ce qui concerne les impacts écotoxiques sur les milieux aquatiques, l'ACV s'efforce de caractériser l'effet des composés chimiques relâchés dans l'environnement en tenant compte de leur devenir et de l'exposition des différents organismes au moyen d'un facteur de caractérisation. L'écotoxicité s'avère être une catégorie de dommages particulièrement sensible aux aspects temporels, car les modes d'émissions de polluants sont très variables et leur devenir dans l'environnement dépend de phénomènes physico-chimiques dynamiques. Cependant, les modèles actuels supposent des régimes permanents. Alors que l'impact toxique des substances augmente au cours du temps à cause de leur persistance dans l'environnement, seule la valeur finale de l'impact, correspondant à une intégration pour un horizon de temps infini, est connue. Les métaux dont la durée de vie est quasi infinie obtiennent des facteurs de caractérisation très élevés qui paraissent disproportionnés par rapport à ceux obtenus pour les composés organiques.

Plusieurs travaux visent actuellement à réduire les incertitudes reliées à la variabilité temporelle en ACV, qu'il s'agisse de la phase d'inventaire des émissions ou de la phase de caractérisation. L'objectif de ce mémoire est de développer une méthode d'ACV dynamique pour l'évaluation de l'impact des métaux sur l'écosystème aquatique en ÉICV. Pour cela, de nouveaux facteurs de caractérisation dépendants du temps ont été calculés et permettent d'obtenir la distribution temporelle des impacts. La spéciation des métaux et la régionalisation ont été prises en compte dans les calculs afin de discuter de leur influence sur l'ampleur, mais aussi sur le profil, des impacts. L'étude de cas de la fertilisation à l'oxyde de zinc pour l'agriculture vise à montrer que l'adoption d'une méthodologie d'ACV dynamique apporte de nouvelles informations pertinentes pour l'interprétation des impacts. La comparaison entre ACV dynamique et ACV traditionnelle permet de mettre en évidence l'influence des aspects temporels pour la prise de décisions.

Dans un premier temps, des facteurs de caractérisation dynamiques ont été estimés pour 18 métaux (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V et Zn) en introduisant la variable temporelle dans la modélisation du devenir des substances. Les facteurs d'exposition et d'effet ont été considérés comme constants au cours du temps. Le modèle multimédia USEtox a été utilisé afin d'effectuer un bilan de masse sur l'environnement après une émission de 1 kg de chaque métal. Un système d'équations différentielles a ainsi été établi puis résolu en régime dynamique et non plus en régime permanent. La région d'émission, la dissolution et la spéciation qui sont des aspects déterminants pour le devenir des métaux sont pris en compte. Pour cela, un modèle régionalisé de USEtox, des cinétiques de dissolution et différents archéotypes d'eau ont été considérés. Deux types de facteurs de caractérisation ont été obtenus : un facteur de caractérisation instantané correspondant à l'impact au temps t écoulé depuis l'émission et un facteur de caractérisation cumulatif correspondant à l'impact total cumulé entre les temps 0 et t .

L'étude de cas de la fertilisation à l'oxyde de zinc pour la culture du maïs comprend les étapes de production, de transport et d'épandage de l'engrais. L'évaluation dynamique des impacts écotoxiques causés par les émissions de zinc repose sur la désagrégation de l'inventaire, (répartition des émissions en fonction du temps) et la caractérisation dynamique (utilisation des nouveaux facteurs de caractérisation dépendants du temps). Ces deux étapes ont permis d'obtenir la distribution des impacts du zinc au cours du temps.

L'analyse des facteurs de caractérisation dynamiques révèle que le devenir des métaux dépend du compartiment d'émission (air, eau douce, mer ou sol) et de la nature du métal. Ces deux paramètres influencent aussi bien la quantité maximale de contaminants présente dans le milieu aquatique que leur persistance. Pour des horizons de temps très élevés, les facteurs de caractérisation dynamiques et traditionnels sont égaux ce qui démontre la validité de la méthodologie. Le temps nécessaire pour que les valeurs des facteurs de caractérisation dynamiques convergent vers leur valeur non dynamique dépasse plusieurs centaines voire milliers d'années pour tous les métaux. Neuf métaux seulement produisent plus de la moitié de leur impact dans les 100 premières années suivant l'émission. La distribution des impacts en fonction du temps est significativement influencée par la région d'émission des métaux et en moindre mesure par la spéciation. Les impacts se produisent plus rapidement dans les pays caractérisés par des temps de résidence dans l'eau courts tels que le Brésil. Les résultats de l'étude de cas confirment que l'horizon de temps considéré dans une ACV est décisif. Seuls 4% des

impacts ont lieu une fois la durée totale du traitement au zinc écoulée, soit 20 ans. Leur totalité n'est atteinte qu'après 1400 ans. Le profil temporel des impacts change avec la fréquence d'épandage et la prise en compte ou non de la dissolution de l'oxyde de zinc, qui est un composé très peu soluble.

La démarche traditionnelle provoque une surestimation des impacts pour des horizons de temps courts. L'approche dynamique permet, quant à elle, de fournir des résultats de caractérisation cohérents avec la perspective temporelle choisie par l'utilisateur tout en lui apportant des informations supplémentaires concernant l'intensité et l'étendue des impacts.

Une des limites de la mise en pratique de l'approche dynamique est qu'elle demande un grand nombre de données, telles que les fréquences et les formes d'émission ou la connaissance de cinétiques de dissolution. Néanmoins, l'ensemble de ce travail confirme l'intérêt d'une telle démarche qui s'était auparavant avérée concluante pour l'évaluation des impacts sur le réchauffement climatique. Pour la catégorie d'impact de l'écotoxicité aquatique, elle paraît particulièrement appropriée pour l'étude des systèmes comportant à la fois des composés organiques et des métaux. Finalement, son application pourrait facilement être envisagée pour d'autres catégories de dommages dont la caractérisation est fortement influencée par les phénomènes dynamiques de l'environnement.

ABSTRACT

Nowadays, toxic impact of chemicals on human health and environment are more and more pronounced. Chemical mechanisms are so complicated that both environmental damages and human diseases are not easily related to the origins of pollution due to human activities. Moreover, impacts may occur in short terms as much as in long terms. Life cycle analysis is a recognized tool to assess potential impact of products and services. Regarding impacts on aquatic ecosystems, LCA resorts to a characterization factor which act as an indicator of the effect of chemical compounds released into the environment, with considering fate and exposition. Category of aquatic ecotoxicity is particularly sensitive to temporal aspects on account of the variability of emissions patterns and because fate depends on dynamic processes. However current physico-chemical models are performed under steady state assumption. Even though toxic impact of persistent contaminants increases over time, only the final value of the impact for infinite time horizon is known. Metal which are long-lived compounds get disproportionately high characterization factors compared to organic ones. Researchers are undergoing efforts to reduce temporal variability in both inventory and characterization phase.

The aim of this essay is to develop a dynamic LCA methodology to assess metal impact on aquatic ecotoxicity. New time dependant characterization factors have been calculated to provide the distribution of impact over time. Metals speciation and region of emissions have been taken into account in order to point out their influence on the intensity but also on the time extent of the impacts. A case study of fertilization by zinc oxide for agricultural purpose has been carried out to highlight relevant temporal information for the interpretation of results brought by dynamic LCA. Comparison between dynamic LCA and traditional LCA put in evidence the importance of considering time in decision making.

First, dynamic characterization factors have been assessed for 18 metals (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V et Zn) introducing time in fate calculations. Exposition factors and effect factors are assumed as constant variables. Mass balances of chemicals after 1 kg emission in the environment are based on the USEtox multimedia model. The subsequent differential system of equations has been dynamically solved instead of using steady state assumption. Parametrized version of USEtox and use of kinetic laws of dissolution and water archetypes accounts respectively for region of emission, dissolution phenomenon and speciation

which are determining fate parameters. Two types of characterization factors are obtained : an instantaneous CF providing the impact of metals at the time “t” following a pulse emission and a cumulative CF providing the total time-integrated impact since the pulse emission occurred.

Case study of zinc oxide fertilization includes production, transport and spreading of the fertilizer. Dynamic assessment of zinc ecotoxic impact is based on inventory temporal disaggregation and time-dependent characterization.

Characterization factors analysis reveals that fate of metals depends on the compartment of emission (air, freshwater, sea and soil) and on metal itself. Maximal mass reaching freshwater compartment and persistence time are particularly influenced by these two variables. Dynamic methodology is validated as dynamic and traditional characterization factors are equivalent after very long time horizons. Dynamic values of characterization factors needs hundreds of years to converge toward non dynamic ones. Only 9 metals produce more than the half of their total impact on the first 100 years that follow the emission. The path of each metal impacts is strongly correlated with the region of emission and in lesser extent with metal speciation. Impacts quickly occur in countries with short residence time of water such as Brasil. Case study results confirm that time horizon is a LCA determining parameter. Actually, only 4% of total impact take place within a time horizon of 20 years which corresponds to the total duration of zinc oxide treatment. 1400 years are required to complete the totality of the zinc impact. Change in spreading rate but also choice of kinetic laws for dissolution of zinc oxide which is a sparingly soluble fertilizer significantly modify distribution of the impacts.

Traditional LCA approach involves the overestimation of impacts for short time horizons. On the contrary, dynamic LCA approach provides exhaustive characterization results which are consistent with the selected time perspective of each users.

Implementation of dynamic LCA is currently restricted as it requires a high number of data, such as rate and form of emissions or kinetic law of dissolution. In addition to previous research concerning global warming impact assessment, this project confirm how relevant is the dynamic methodology. In the case of category of aquatic ecotoxicity, consideration of temporal aspects improve comparison between metallic and organic compounds. Eventually, dynamic LCA could be easily applied to other categories of impact which characterization is highly influenced by dynamic processes of the environment.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES FIGURES	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES	XIX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 LES MÉTAUX.....	3
1.1.1 Définition et propriétés.....	3
1.1.2 Origine naturelle des métaux.....	4
1.1.3 Origine anthropique des métaux	4
1.2 L'analyse du cycle de vie.....	8
1.2.1 Définition	8
1.2.2 Objectif et champ de l'étude	9
1.2.3 Inventaire du cycle de vie.....	9
1.2.4 Évaluation des impacts du cycle de vie.....	10
1.2.5 Tour d'horizon de l'ACV appliquée aux métaux	12
1.3 Catégorie d'impact écotoxicité aquatique.....	14
1.3.1 Chaîne de cause à effet.....	14
1.3.2 Modélisation de l'impact écotoxicité en ACV.....	15

1.3.3 Principaux modèles multimédia utilisés en ACV	15
1.3.4 Description de USEtox.....	17
1.3.5 Cas des métaux dans USEtox.....	22
1.4 Le temps en ACV	26
1.4.1 États des lieux et problématique.....	26
1.4.2 Prise en compte des aspects temporels pour la catégorie d'impact écotoxicité dans USEtox	31
1.4.3 Intérêts de l'ACV dynamique	32
CHAPITRE 2 DÉMARCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU MÉMOIRE.....	33
2.1 Objectifs	33
2.1.1 Objectif principal.....	33
2.1.2 Objectifs secondaires.....	33
2.2 Démarche générale	34
2.3 Adaptations méthodologiques afin de répondre aux objectifs secondaires.....	37
2.3.1 Méthodologie pour la prise en compte de la spéciation dans le calcul des facteurs de caractérisation dynamiques	37
2.3.2 Méthodologie permettant de prendre en compte la régionalisation des facteurs de caractérisation dynamiques	41
2.3.3 Méthodologie permettant de prendre en compte la dissolution	42
2.4 Contenu du mémoire	42
CHAPITRE 3 : ARTICLE 1 : DYNAMIC ASSESSMENT OF THE AQUATIC ECOTOXICITY IMPACT CATEGORY IN LCA	43
3.1 Introduction de l'article.....	43
3.2 Dynamic assessment of the aquatic ecotoxicity impact category in LCA	43
3.2.1 Abstract	43

3.2.2	Introduction	44
3.2.3	Material and methods	46
3.2.4	Results and discussion.....	53
3.2.5	Conclusion.....	61
3.2.6	Acknowledgments	62
3.2.7	References	62
3.3	Résultats supplémentaires concernant l'étude de cas	64
3.3.1	Impact instantané de la fertilisation au zinc par compartiment d'émissions	64
3.3.2	Interprétation des résultats	67
	CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES	70
4.1	Influence temporelle de la prise en compte de la spéciation des métaux sur la biodisponibilité.....	70
4.1.1	Calcul des coefficients de partition et du facteur de biodisponibilité	70
4.1.2	Facteur de devenir	72
4.2	Influence temporelle de la régionalisation	76
4.2.1	Facteurs de caractérisation	76
4.2.2	Régionalisation de l'étude de cas.....	80
	CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE	86
5.1	Hypothèses simplificatrices pour la modélisation :.....	86
5.1.1	Données et modèle	86
5.1.2	Résolution numérique du bilan de masse	87
	Dissolution	89
5.2	Sources potentielles d'incertitudes relatives aux résultats de l'étude de cas.....	90
5.2.1	Incertitude provenant des facteurs de caractérisation dynamique.....	90
5.2.2	Incertitude concernant les données d'inventaire	90

5.2.3	Forme de zinc émise et spéciation.....	91
5.2.4	Adsorption du zinc par les plantes	92
5.3	Méthode concernant la prise en compte de l'effet de la spéciation sur la biodisponibilité	93
5.3.1	Définition des archéotypes	93
5.3.2	Prise en compte des changements de spéciation au cours du temps	93
5.4	Prise en compte du temps en ACV.....	94
5.4.1	Retour sur l'hypothèse de recherche.....	94
5.4.2	Horizon de temps	95
5.4.3	Mise en application de l'ACV dynamique	96
	CONCLUSION	98
	BIBLIOGRAPHIE	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principaux modèles de caractérisation des impacts sur la catégorie écotoxicité	16
Tableau 2 : Coefficients de partition du zinc	24
Tableau 3 : Échelles temporelles caractéristiques de plusieurs catégories d'impact problème.....	28
Tableau 4: Archétypes d'eau de référence (Gandhi et al., 2010).....	39
Tableau 5 : Approche par défaut et approche développée par N. Gandhi(Gandhi et al., 2010)	40
Tableau 6 : Inventory data corresponding to one spreading with spreadings every three years....	51
Tableau 7 : Impact comparison for three time horizons (20, 100, and 500 years).....	59
Tableau 8 : Impact en fonction de l'archétype et du temps	74
Tableau 9 : Intensité et convergence des FC en fonction de l'archétype.....	75
Tableau 10 : Temps de séjour dans l'eau pour les 6 écozones (Kounina, 2013).....	79
Tableau 11 : Données utilisées pour régionaliser l'étude de cas	81
Tableau 12 : Intensité et étendue des impacts de l'étude de cas régionalisée.....	82
Tableau 13 : Comparaison des résultats par pays	83
Tableau 14 : Impact régionalisé en fonction de l'horizon de temps	84
Tableau 15 : Temps caractéristiques des phénomènes étudiés	88

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Domaine d'essentialité des métaux	3
Figure 2 : Cycle biogéochimique des métaux (Ester van der Voet, 2013).....	4
Figure 3 : Estimation des émissions globales de métaux d'origine anthropique et naturelle (Ester van der Voet, 2013).....	5
Figure 4 : Marché du zinc (source : CNUCED).....	6
Figure 5 : Marché de l'oxyde de zinc (source : IZA)	7
Figure 6 : Méthodologie ACV d'après la norme ISO 14040 (Iso, 2006)	9
Figure 7 : Système de produits	10
Figure 8 : Principales catégories d'impact problème étudiées en ACV	11
Figure 9 : Chaîne de cause à effet pour la catégorie écotoxicité aquatique	14
Figure 10 : Modèle USEtox (Mark Huijbregts & Tom McKone, 2010).....	17
Figure 11 : Modélisation matricielle de la chaîne de cause à effet dans USEtox (R. K. Rosenbaum et al., 2007).....	18
Figure 12 : Phénomènes d'échange et de transport considérés dans USEtox (Mark Huijbregts & Tom McKone, 2010)	19
Figure 13 : Schéma d'un modèle de niveau 3 (Mackay, 2001)	20
Figure 14 : Courbe SSD et calcul du facteur d'effet.....	22
Figure 15 : Spéciation des métaux dans l'eau (Diamond et al., 2010)	25
Figure 16 : Désagrégation de l'inventaire.....	29
Figure 17 : Facteurs de caractérisation dynamiques pour la catégorie changement climatique (Levasseur et al., 2010)	30
Figure 18 : Calcul des impacts selon la méthodologie d'ACV dynamique.....	30
Figure 19 : Méthodologie générale	35
Figure 20 : Schéma du système de produits	37
Figure 34 . Schéma pour la prise en compte de la biodisponibilité	38
Figure 21 : System boundaries for the case study of zinc fertilization	49
Figure 22 : Fate factors of Ni after urban air emission	53
Figure 23 : Instantaneous characterization factor of Ni after urba air emission	53
Figure 24 : Instantaneous CF, CFI(t), of Hg after urban air emission and continental freshwater emission.....	55

Figure 25 : Instantaneous CF, $CF_i(t)$, of Ni and Hg after an urban air emission	55
Figure 26 : Cumulative $CF(t)$ of Ni and Hg after an urban air emission	57
Figure 27 : Comparison of metal CFs for three time horizons (100, 500, and 1 000 years).....	58
Figure 28 : Time distribution of impact due to zinc fertilization	59
Figure 29 : Impacts due to zinc fertilization as a function of spreading rate	60
Figure 30 : Impact considering metal dissolution expressed as a percentage of the impact without considering dissolution. Impact is calculated for 1 spreading.	61
Figure 31 : Impact instantané causé par les émissions de zinc dans l'air	65
Figure 32 : Impact instantané causé par les émissions de zinc dans l'eau.....	66
Figure 33 : Impact instantané causé par les émissions de zinc émis dans le sol	67
Figure 35: Effet de la spéciation sur le facteur de devenir.....	72
Figure 36. Effet de la biodisponibilité sur le facteur de devenir à long terme	73
Figure 37. Effet de la spéciation sur le facteur de caractérisation instantané	74
Figure 38. Effet de la biodisponibilité sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en valeur absolue.....	75
Figure 39. Effet de la spéciation sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en pourcentage ...	76
Figure 40. Effet de la régionalisation sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en pourcentage de la valeur totale après une émission dans l'air urbain	77
Figure 41. Effet de la régionalisation sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en pourcentage de la valeur totale après une émission dans le sol	78
Figure 42. Facteurs de caractérisation cumulatifs régionalisés pour le zinc	80
Figure 43. Effet de la régionalisation sur les impacts instantanés- Étude de cas	81
Figure 44. Effet de la régionalisation sur les impacts cumulatifs - Étude de cas.....	82
Figure 45. Comparaison entre les pays - Étude de cas régionalisée	83
Figure 46. Comparaison des impacts cumulatifs entre les différents pays - Étude de cas régionalisée.....	84
Figure 47. Schéma des différentes échelles de temps	88
Figure 48 . Modélisation de la dissolution	89

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACV : Analyse du Cycle de vie

ÉICV : Évaluation des impacts du cycle de vie

SETAC : Society of Environmental Toxicology and Chemistry

IZA : International Zinc Association

ISO : International Organization for Standardization

FC : Facteur de caractérisation

FF : Facteur de devenir

XF : Facteur d'exposition

BF : Facteur de biodisponibilité

EF : Facteur d'effet

EDTA : Ethylenediaminetetraacetic acid

DOC : Dissolved Organic Content

AMI : Assessment of the Mean Impact

SSD : Species Sensitivity Distribution

PAF : Potentially Affected Fraction

K_p : Coefficient de partition eau - particules solides en suspension

K_{DOC} : Coefficient de partition eau - DOC

BCF : Facteur de bioconcentration

WHAM : Windermere Humic Aqueous Model

BLM : Biotic Ligand Model

IAEA : Agence internationale pour l'énergie atomique

EPA : Environmental Protection Agency

\bar{k} : Matrice des constantes cinétiques de USEtox

\bar{M} : Vecteur des masses de métal dans les différents compartiments de l'environnement

\bar{S} : Vecteur des émissions

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 Principaux phénomènes impliqués dans le devenir environnemental des substances toxiques	108
ANNEXE 2 : Étude de cas de la fertilisation au zinc en agriculture : paramètres clés et calcul de l'unité fonctionnelle	110
ANNEXE 3 : Étude de cas de la fertilisation au zinc en agriculture : Distribution temporelle des émissions de zinc.....	111
ANNEXE 4 : Étude de cas de la fertilisation au zinc en agriculture : Calcul de la constante cinétique de dissolution des particules de ZnO	113
ANNEXE 5 : Matrices des constantes cinétiques \vec{k} (jr^{-1}), pour le zinc.....	115
ANNEXE 6 : Analyse de contribution de chaque phase en fonction de l'horizon de temps	116
ANNEXE 7 : Niveaux de modélisation	117

INTRODUCTION

De nos jours, l'utilisation et le rejet des substances toxiques sont de mieux en mieux contrôlés. La reconnaissance du fait que certaines substances représentent un danger notoire pour l'homme est très ancienne. Ce n'est qu'à partir de la fin du 20^e siècle que notre vision s'élargit et tient compte de l'impact de ces substances sur l'environnement en général et non plus sur l'individu en particulier. L'écotoxicologie, qui fait le lien entre l'écologie et la toxicologie, fait alors son apparition. Il semble en effet nécessaire d'adopter une démarche plus globale afin d'expliquer les nombreux scandales qui marquent notre société. Dans la plupart des cas, l'exposition aux substances toxiques se fait via l'environnement comme peuvent, par exemple, en témoigner les cas de la contamination au mercure liée à l'orpaillage ou de la maladie de Minamata.

L'analyse du cycle de vie est un outil d'aide à la prise de décision qui a été développé afin d'estimer les impacts potentiels d'un produit ou d'un service sur l'environnement. L'étude des impacts écotoxicologiques en ACV permet de faire le lien entre l'émission d'une substance et son impact à l'aide de facteurs de caractérisation. Ces derniers prennent en compte le devenir, l'exposition et l'effet de la substance. Pour cela, de nombreuses hypothèses doivent être posées. Les échanges entre l'air, le sol, l'eau et la biosphère sont simplifiés. La plupart des modèles utilisés en ACV ont été développés pour caractériser les composés organiques et n'incluent pas les propriétés particulières des métaux. Or, les métaux sont des composés très persistants ce qui rend leur impact sur l'environnement difficilement évaluables. Ils peuvent être immobilisés dans l'environnement (liés à d'autres espèces qui les rendent inertes) et surtout, seule leur forme biodisponible est toxique. De plus, l'exposition aux métaux se fait à très long terme puisqu'ils ne disparaissent jamais ce qui fait que le problème est particulièrement prononcé pour cette catégorie de polluants.

En plus de dépendre de phénomènes dynamiques, le devenir des métaux dépend significativement de l'horizon de temps choisi (M. A. J. Huijbregts, J. B. Guinée, & L. Reijnders, 2001). À la différence des substances organiques qui se dégradent plus ou moins rapidement, l'effet des métaux est prolongé et augmente toujours avec le temps. Leur impact ne peut donc pas être comparé de manière pertinente à celui des substances de plus faible durée de vie ce qui entrave l'évaluation de la performance environnementale des produits étudiés et la prise de

décision finale. Dans le cadre de ce mémoire, il est donc proposé d'intégrer les aspects temporels de l'environnement en considérant les spécificités des métaux de manière appropriée.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 LES MÉTAUX

1.1.1 Définition et propriétés

Un métal est "un élément chimique brillant, ductile, malléable, généralement bon conducteur électrique et thermique et donneur d'électrons" ("Métal," 2002).

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les métaux sont tous à l'état solide à l'exception du mercure qui est liquide. Les métaux perdent facilement leurs électrons et ont une grande tendance à former des cations Me^{n+} . Ils peuvent établir des liaisons ioniques ou chimiques avec les autres espèces organiques ou inorganiques. Avec des espèces non métalliques ils forment des sels (oxyde, sulfate, carbonate...) et avec les espèces métalliques ils forment des alliages (acier, bronze, laiton...).

Certains métaux tels que le zinc sont des éléments essentiels car ils sont indispensables à la croissance et au métabolisme des organismes vivants. Leur manque entraîne des déficiences, mais ils deviennent toxiques au-dessus d'un certain seuil tel qu'indiqué dans la figure 1.

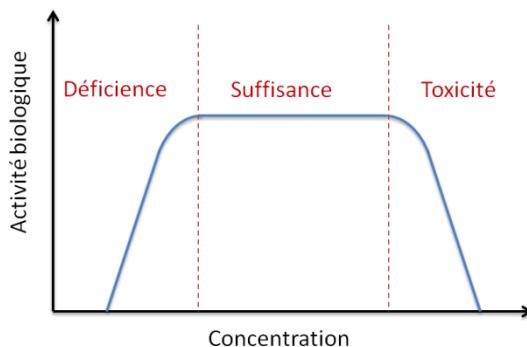


Figure 1 : Domaine d'essentialité des métaux

Il existe 16 éléments essentiels pour l'homme parmi lesquels on compte 11 métaux dont le zinc (Le Goff, 2004).

1.1.2 Origine naturelle des métaux

Sans intervention humaine, les métaux suivent un cycle biogéochimique, représenté sur la figure 2, régissant leur émission et leur circulation au sein des différents réservoirs que sont la lithosphère (croûte terrestre), l'hydroosphère, l'atmosphère et la biosphère (les organismes vivants). Les métaux sont des composés lourds naturellement présents dans la croûte terrestre où ils se concentrent dans le magma. Ils peuvent être rencontrés à la surface de la planète suite à des processus naturels ou anthropiques. Ils sont libérés de manière naturelle lors des éruptions volcaniques, par érosion, par lessivage et en moindre mesure par les incendies et les sources d'eau provenant de nappes profondes. Leur concentration naturelle c'est-à-dire la concentration de référence dans les compartiments de surface est très faible (Le Goff, 2004). Une fois émis, les métaux sont transportés dans l'environnement notamment par les cours d'eau et les précipitations. Comme ils sont peu solubles dans l'eau, les particules métalliques sédimentent et réintègrent finalement la croûte terrestre.

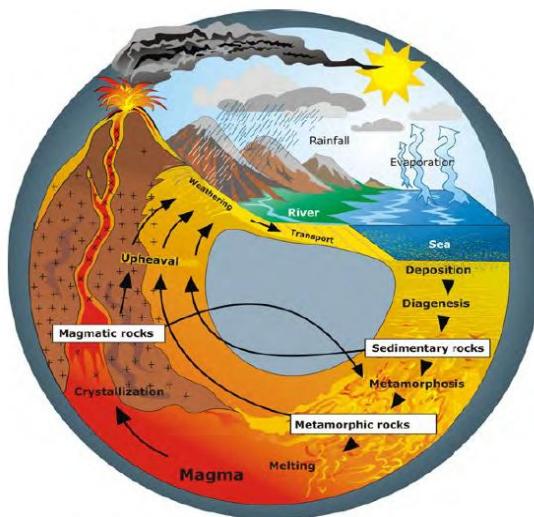


Figure 2 : Cycle biogéochimique des métaux (Ester van der Voet, 2013)

1.1.3 Origine anthropique des métaux

De nos jours, ce cycle biogéochimique est largement perturbé par les activités humaines et les concentrations ambiantes, d'origine naturelle et anthropique, observées dans l'environnement sont bien plus élevées que les concentrations naturelles (figure 3). On parle ainsi de contamination.

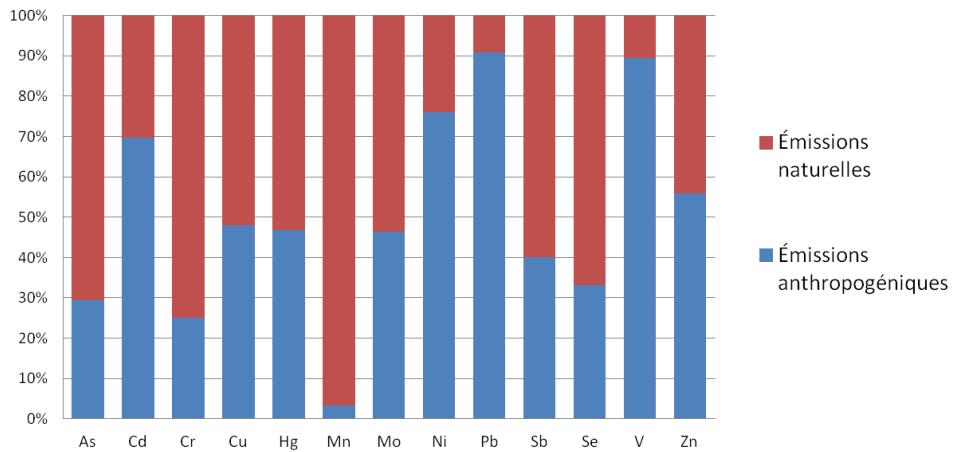


Figure 3 : Estimation des émissions globales de métaux d'origine anthropique et naturelle (Ester van der Voet, 2013)

De nombreuses activités humaines provoquent l'émission de métaux. Tout d'abord, les métaux sont extraits du sol mécaniquement dans les mines. Une fois les roches mises à nue, les minéraux sont exposés à l'air et à l'eau. Ils s'oxydent ce qui entraîne la production d'acide sulfurique contenant des métaux dissous. Les eaux peuvent alors être contaminées, ce phénomène est appelé drainage minier acide. Les activités liées à la transformation des métaux, qui ont de nombreux débouchés dans l'industrie, sont, elles aussi, responsables d'une part non négligeable des rejets métalliques atmosphériques et des rejets dans les effluents aqueux. Le secteur du transport a longtemps été source d'émission métallique à cause de la combustion d'essence contenant du plomb. La fin de vie des produits contenant des composés métalliques est également problématique et dépend de leur possibilité de recyclage. Quand le recyclage n'est pas possible, les composés métalliques deviennent alors des déchets enfouis ou incinérés. L'enfouissement des déchets présente le principal inconvénient de contaminer les sols et les nappes d'eau par lessivage et dissolution des composés métalliques toxiques. Dans le cas de l'incinération, la combustion des déchets provoque la formation de gaz et de résidus solides tels que des cendres, des scories ou des poussières contenant des composés toxiques qui ne "brûlent" pas dont les métaux. De plus, les activités agricoles et la construction d'infrastructures urbaines (transport, bâtiment) altèrent les sols. Le ruissellement de l'eau peut soit transporter les particules solides contenant des métaux soit dissoudre les métaux présents dans les différents minéraux mis à nu et provoquer leur libération. Enfin, les sols agricoles sont particulièrement exposés aux métaux suite à l'épandage

de matières fertilisantes et de produits phytosanitaires inorganiques, mais aussi de boues issues des stations d'épuration où les effluents contaminés sont traités (Ester van der Voet, 2013).

Les émissions industrielles de zinc

Les applications industrielles du zinc sont présentées dans la figure 4.

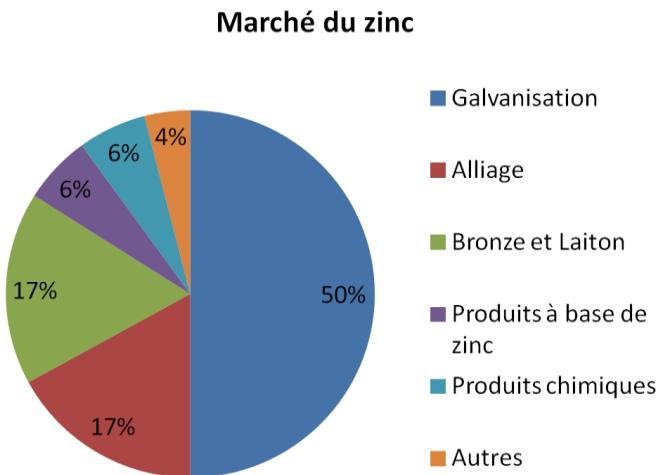


Figure 4 : Marché du zinc (source : CNUCED)

La galvanisation ainsi que la production d'alliage et de laiton apparaissent clairement comme les principaux débouchés de l'industrie du zinc. La galvanisation est un procédé de recouvrement des métaux ferreux (feuilles, tubes, câbles, fils électriques...) qui vise à protéger de la corrosion provoquée par l'air et l'eau. Les alliages et les laitons sont, eux aussi, des matériaux résistants à la corrosion. Les pièces produites sont ensuite utilisées dans les secteurs de la construction, de l'automobile, de l'industrie navale, de l'électronique, de la plomberie et des appareils électroménagers.

Ces produits chargés en métaux constituent des sources diffuses d'émissions pendant les phases d'utilisation à cause de l'usure, de la corrosion ou de la combustion. En particulier, les transports et la production d'énergie (au charbon) sont responsables des principales émissions à l'air. Et dans une moindre mesure les produits dont la surface est exposée à l'environnement (toiture, gouttière).

Le zinc restant est principalement consommé sous forme d'oxyde de zinc dont les débouchés sont très variés (figure 5).

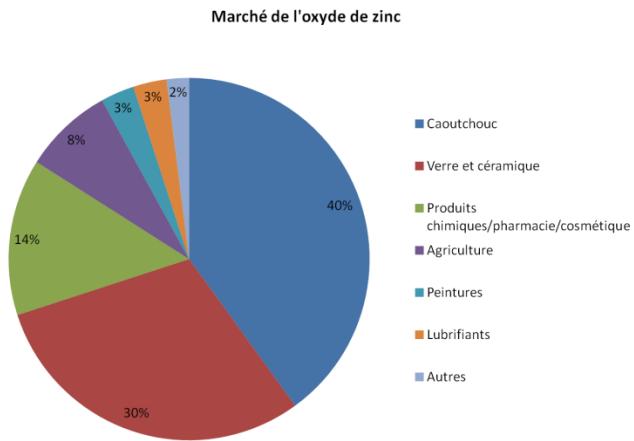


Figure 5 : Marché de l'oxyde de zinc (source : IZA)

L'utilisation de certains des produits figurant sur la figure 5 (spray, peinture, produits agricoles dont les engrains ou les pesticides) a la particularité de constituer elle-même une émission. Par exemple, l'usage d'une peinture implique que celle-ci soit au contact du milieu environnant.

Cas de l'utilisation du zinc en agriculture

Le zinc entre dans la composition de plusieurs pesticides, la plupart du temps sous forme de sels de carbamates tels que le zinèbe, le mancozèbe ou encore le zirame. Ces composés sont utilisés pour leur propriété fongicide, mais leur forte toxicité a notamment conduit l'Union Européenne à interdire leur mise sur le marché. Néanmoins, l'utilisation du zinc en agriculture connaît actuellement de nouveaux développements. En effet, le zinc figure parmi les éléments essentiels dont la déficience des sols et donc des cultures est la plus répandue à travers le monde. Cette déficience provoque de graves conséquences telles que la baisse des rendements agricoles jusqu'à 40 % et la perte des qualités nutritionnelles de la plante cultivée ce qui porte atteinte à la santé humaine. Ainsi, il est estimé qu'un tiers de la population mondiale souffre de maladies liées au manque de zinc dans l'organisme qui devrait normalement être apporté par l'alimentation (B.J. Alloway, 2008). Une des solutions envisagées pour résoudre ce problème est la fertilisation au zinc des sols déficients. L'objectif est d'augmenter la teneur en zinc des plantes cultivées jusqu'à dépasser la valeur de $30 \text{ mg}_{\text{Zn}}/\text{kg}_{\text{plante}}$ afin d'assurer des rendements acceptables et des qualités nutritionnelles suffisantes. Les principales cultures dont l'enrichissement est étudié sont celles du maïs, du riz ou encore du blé. Plusieurs composés peuvent être utilisés comme source de zinc pour les plantes : le zinc, l'oxyde de zinc (ZnO), le sulfate de zinc (ZnSO_4), le carbonate de zinc

(ZnCO_3) ou encore le zinc complexé à l'EDTA. L'application de ces fertilisants peut se faire directement au sol ou par pulvérisation pour des traitements plus rapides. Les quantités épandues ainsi que les fréquences d'application varient selon les sols. En effet, les propriétés physico-chimiques du sol ainsi que sa composition influencent fortement la disponibilité du zinc dans le sol et donc la quantité de ce micronutritant que les plantes peuvent absorber.

1.2 L'analyse du cycle de vie

1.2.1 Définition

L'analyse du cycle de vie est un outil d'aide à la décision qui vise à évaluer les impacts environnementaux potentiels d'un produit, bien ou service tout au long de son cycle de vie, de la production des matières premières à la gestion de la fin de vie (O. S. Jolliet, M. Crettaz, P. Shaked, S, 2010). La méthodologie a été développée conjointement par 3 organismes : l'Organisation internationale de normalisation (ISO), la SETAC et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) (O. S. Jolliet, M. Crettaz, P. Shaked, S, 2010). La série des normes ISO 14040 (International Organization for Standardization, 2006) publiées en 2006 décrit les principes et les lignes directrices de l'ACV permettant ainsi d'encadrer sa pratique dans un cadre politique ou entrepreneurial. L'ACV n'est pas adaptée à tous les contextes et ne peut être utilisée à n'importe quelle fin. Ces principales applications sont : l'éco-conception, la certification et l'affichage environnemental, l'élaboration de politiques publiques par les gouvernements, l'aide à la décision et les politiques internes pour les entreprises.

L'approche traditionnellement utilisée en ACV est l'approche attributionnelle dont la méthodologie est divisée en quatre phases représentées sur la figure 6 : 1) La définition des objectifs et du champ de l'étude, 2) L'inventaire du cycle de vie, 3) L'évaluation de l'impact du cycle de vie et 4) L'interprétation.

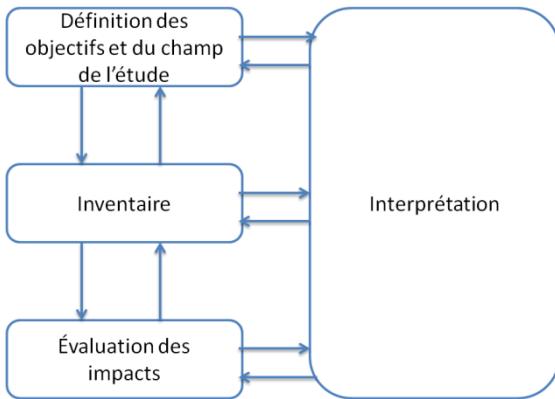


Figure 6 : Méthodologie ACV d'après la norme ISO 14040 (Iso, 2006)

1.2.2 Objectif et champ de l'étude

Il est important de souligner que l'étape de définition du système est fondamentale pour la suite de l'analyse. La fonction du système y est définie de manière qualitative, mais aussi quantitative au moyen de l'unité fonctionnelle. Bien identifier la fonction à l'étude est indispensable pour pouvoir comparer différents produits sur une base commune. Les flux de référence qui en découlent renvoient à la quantité de produit nécessaire pour remplir l'unité fonctionnelle. Souvent, des paramètres clés doivent être déterminés afin de calculer l'unité fonctionnelle : durée de vie, fréquence d'utilisation, consommation énergétique, densité de matériaux, etc. Le travail d'interprétation se fait tout au long de l'analyse. Il s'agit de tirer des conclusions quant à la performance environnementale d'un produit à partir des scores d'impact. L'interprétation nécessite sans cesse de prendre du recul sur les calculs qui ont été effectués et sur la robustesse des hypothèses qui ont été faites.

1.2.3 Inventaire du cycle de vie

L'étape d'inventaire consiste à quantifier l'ensemble des flux d'inventaire du cycle de vie. Les flux d'inventaire regroupent des flux élémentaires et des flux économiques. Les flux de matière (les ressources) et d'énergie entrant dans le système ainsi que des flux de polluants qui sont rejetés et sortent du système constituent les flux élémentaires. Quelque soit les systèmes , différents processus sont impliqués dans le cycle de vie comme le schématisé la figure 7. Ces processus sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire des flux économiques qui représentent les quantités de substances échangées.

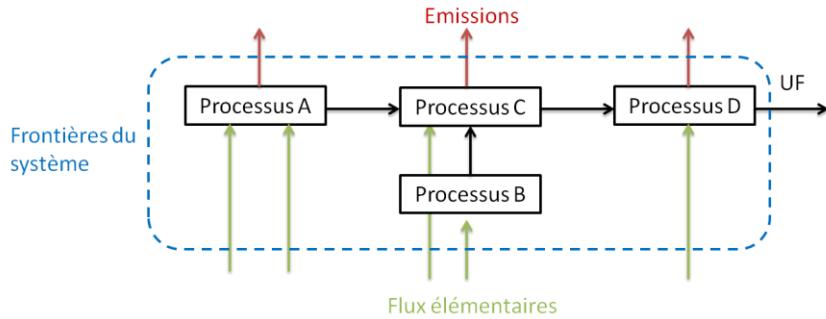


Figure 7 : Système de produits

La comptabilisation de tous les flux élémentaires émis dans l'environnement requiert un grand nombre d'informations. La quantité de chaque processus utilisé et des émissions qu'ils provoquent dépend de l'unité fonctionnelle et doit être mise à l'échelle. Il faut connaître le nombre de processus utilisés pour réaliser l'unité fonctionnelle, mais aussi les émissions occasionnées par chacun de ces processus. Plusieurs solutions sont généralement utilisées pour trouver des données, la majorité provenant de bases de données.

Une fois tous les flux d'inventaire identifiés, ils sont additionnés afin d'obtenir une quantité émise totale pour chaque substance. Cette étape d'agrégation permet de faciliter la suite de l'analyse. En revanche, elle ne permet pas de distinguer les différents lieux et dates d'émission.

1.2.4 Évaluation des impacts du cycle de vie

Comme son nom l'indique, cette 3^e phase de l'ACV vise à déterminer de manière quantitative les impacts potentiels sur l'environnement des substances émises ou extraites qui ont été dénombrées lors de l'inventaire. En pratique, l'évaluation des impacts permet le passage de données d'inventaire aux dommages causés aux aires de protection. Les aires de protection correspondent aux entités de l'environnement affectées que l'on souhaite préserver. Il s'agit de la santé humaine, de la préservation des ressources et de la santé des écosystèmes. Des mécanismes environnementaux permettent de décrire le cheminement d'un polluant dans l'environnement, les voies d'exposition ainsi que les conséquences induites sur les aires de protection. L'ensemble des mécanismes environnementaux constitue la chaîne de cause à effet. À quantité égale, chaque substance ne produit pas le même effet sur l'environnement. Cela est dû à des différences entre les cibles affectées, le mode d'action, le type de dommage, etc. L'étape d'évaluation des impacts est donc nécessaire pour comparer l'impact des différentes substances entre elles. Elle commence

avec la sélection des différentes catégories d'impact étudiées. Dans un premier temps les catégories de problème telles que le changement climatique, la destruction de l'ozone stratosphérique, le smog, l'acidification ou encore l'écotoxicité et ensuite les catégories de dommages affectant les quatre grandes aires de protection qui sont le changement climatique, les écosystèmes, la santé humaine et les ressources. L'étape suivante est la caractérisation. Elle permet de calculer un score d'impact unique par catégorie problème puis dommage. L'importance relative de chaque contaminant est donnée par les facteurs de caractérisation en référence à des indicateurs de catégorie représentant une grandeur caractéristique de l'impact sur l'environnement. Par exemple pour la catégorie écotoxicité, l'indicateur peut être une augmentation de concentration d'une substance toxique dans le milieu terrestre ou aquatique et le facteur de caractérisation renseignera sur le pourcentage des espèces qui est affecté par cette augmentation.

Pour chaque catégorie, les impacts n'ont pas forcément lieu à la même échelle spatiale. On peut les classer en catégories globales pour lesquelles l'effet touche toute la planète, en catégories régionales et en catégories locales pour lesquelles l'effet est restreint à une petite zone. Les principales catégories étudiées en ACV sont répertoriées dans la figure 8.

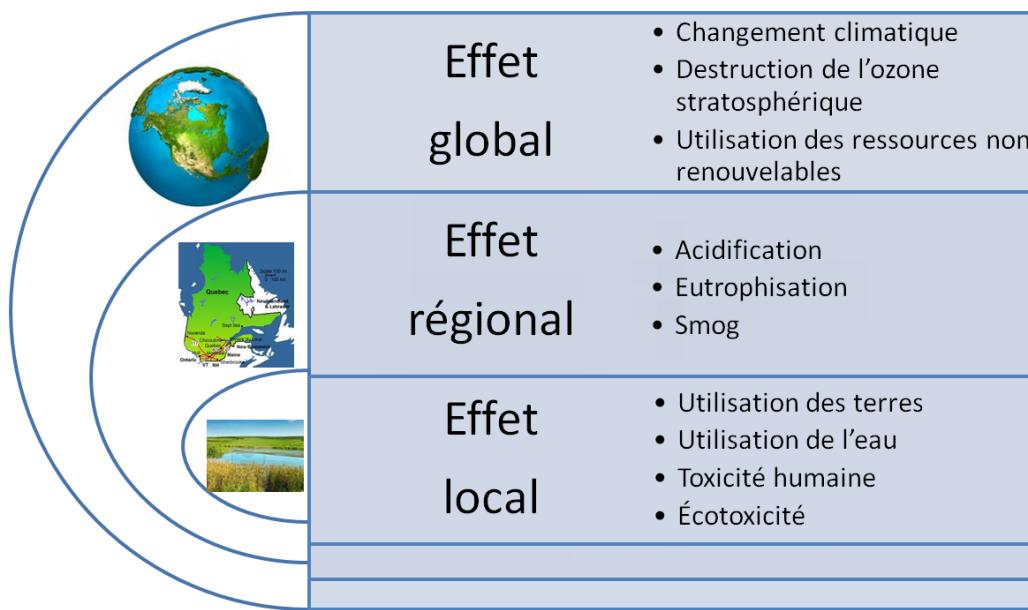


Figure 8 : Principales catégories d'impact étudiées en ACV

Longtemps, les aspects spatiaux n'ont pas été pris en compte lors de l'évaluation des impacts ce qui pose problème pour les catégories régionales et locales que l'on peut qualifier de spécifiques

au site .Pour ces catégories, la caractérisation des impacts dépend de paramètres locaux, par exemple des propriétés physico-chimiques du sol (ph, DOC, alcalinité...), de la population et des espèces végétales et animales présentes. Alors qu'auparavant, le calcul des impacts était basé sur des moyennes globales pour ces grandeurs et produisait des résultats génériques avec une grande incertitude, les efforts de recherche actuels tendent à régionaliser l'évaluation des impacts. Deux approches sont possibles (M. Hauschild, 2006). Il est tout d'abord possible de fragmenter le territoire et de calculer des facteurs de caractérisation pour chaque petite zone. La résolution spatiale doit pouvoir refléter suffisamment les variations locales de l'environnement. La seconde possibilité est d'identifier des paramètres importants du milieu et d'établir des zones de référence en faisant varier ces paramètres. Les différentes zones sont appelées archétypes et la zone d'étude peut ensuite être rattachée à l'archétype qui lui correspond. Le choix des paramètres et de leur plage de variation doit pouvoir représenter toute la diversité de sites rencontrés. De nombreuses publications ont été réalisées pour les catégories de l'épuisement de l'eau (Boulay, Bulle, Bayart, Deschênes, & Margni, 2011; Tolle, 1997), de l'eutrophisation (Helmes, Huijbregts, Henderson, & Jolliet, 2012; M. J. Huijbregts & Seppälä, 2000; Tolle, 1997), de la toxicité humaine (Manneh, Margni, & Deschênes, 2010), de l'acidification (Potting, Schöpp, Blok, & Hauschild, 1998; Tolle, 1997), des particules en suspension et du smog (Tolle, 1997) en ce qui concerne la régionalisation des impacts.

1.2.5 Tour d'horizon de l'ACV appliquée aux métaux

Les études de cas publiées dans la littérature font ressortir des points récurrents en ce qui concerne l'évaluation des impacts du cycle de vie associés à l'émission de métaux dans l'eau (Björklund, 2002; Yellishetty, Ranjith, Tharumarajah, & Bhosale, 2009). En effet, les métaux sont rarement pris en compte lors de la phase d'inventaire. Lorsqu'ils sont pris en compte les auteurs font remarquer l'incertitude liée à l'estimation des quantités rejetées. Les catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicité sont les catégories pour lesquelles on retrouve des impacts très élevés dû à la présence des métaux. Or l'impact des métaux sur ces catégories est souvent non caractérisé contrairement aux impacts concernant le changement climatique, l'utilisation des ressources, l'eutrophisation ou l'acidification. Certaines secteurs ou produits semblent être davantage problématiques et sont fréquemment cités :

- Secteur agricole

Les métaux sont présents en quantité non négligeable dans les fertilisants et les pesticides. C'est notamment le cas du cadmium apporté par les engrains phosphatés et du cuivre qui est un fongicide largement utilisé (Komárek, Čadková, Chrastný, Bordas, & Bollinger, 2010). L'épandage de boues d'épuration et de purin est également reconnue pour être à l'origine d'émissions de métaux dans les sols. La principale difficulté rencontrée par les utilisateurs d'ACV est de distinguer et d'évaluer la quantité de métal qui s'accumule dans le sol, la quantité qui est absorbée par les cultures et enfin la quantité qui est lessivée par les eaux d'arrosages. (Brentrup, Küsters, Kuhlmann, & Lammel, 2004; Cederberg & Mattsson, 2000; Mattsson, Cederberg, & Blix, 2000).

- Traitement de fin de vie de produits contenant des métaux

Quel que soit le traitement envisagé, le plus souvent enfouissement ou incinération, la quantité de métaux libérés dans l'environnement est très incertaine (Cherubini, Bargigli, & Ulgiati, 2009; Corbière-Nicollier et al., 2001; Pettersen & Hertwich, 2008). En effet, le contenu métallique des différents produits industriels est difficilement estimable. De plus, les émissions liées au lessivage des déchets enfouis sont étroitement reliées à l'horizon de temps considéré puisque ce phénomène se produit à très long terme (Finnveden, Johansson, Lind, & Moberg, 2005; Mendes, Aramaki, & Hanaki, 2004).

- Secteur de l'énergie

Des impacts liés aux métaux sont identifiés pour les systèmes recourant aux énergies fossiles. En effet, des métaux sont libérés lors de la combustion du charbon, des essences ou du gaz (Gagnon, Bélanger, & Uchiyama, 2002).

Finalement, quelque soit le secteur la quantité de substance réellement libérée, par combustion d'essence ou de déchets ou encore par épandage, est difficilement accessible. Ce problème affecte plus spécifiquement la phase d'inventaire. Les limites concernant le lessivage et l'absorption des métaux par les plantes touchent, quant à elle, à la phase de caractérisation des impacts.

La question du temps est plus rarement abordée. Dans le cas des ACV réalisées dans le secteur de l'agriculture, les impacts se font le plus souvent par l'épandage de produits phytosanitaires tels que les fongicides au cuivre et dépendent donc fortement des fréquences d'application et du climat. En pratique, les quantités de substances émises sont adaptées à chaque saison et varient

significativement d'une année à une autre ce qui modifie l'impact du système dans le temps (Vázquez-Rowe, Villanueva-Rey, Moreira, & Feijoo, 2012). Lorsqu'elle est mentionnée, la question de l'horizon de temps concerne la caractérisation des émissions en fin de vie. En effet, il est souvent nécessaire de fixer une limite temporelle au-delà de laquelle les émissions sont négligées (Pettersen & Hertwich, 2008).

1.3 Catégorie d'impact écotoxicité aquatique

1.3.1 Chaîne de cause à effet

La chaîne de cause à effet modélisant les impacts écotoxiques peut être représentée de la manière suivante (figure 9).

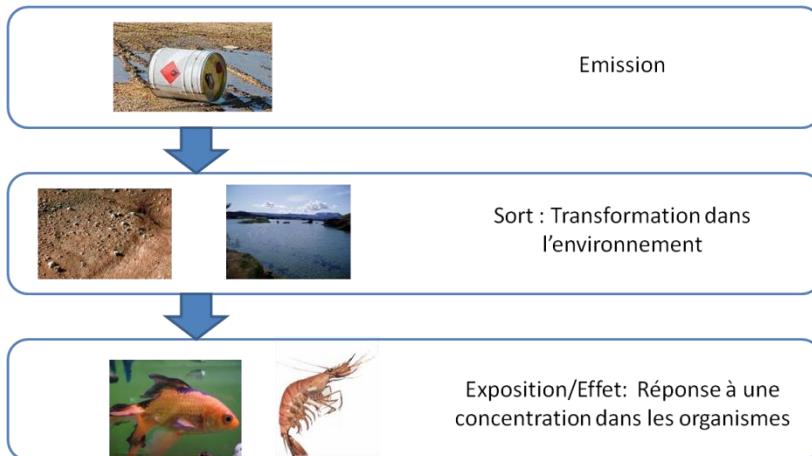


Figure 9 : Chaîne de cause à effet pour la catégorie écotoxicité aquatique

Après avoir été émis, les contaminants cheminent à travers les différents compartiments de l'environnement tels que l'air, l'eau douce, le sol, la mer ou les sédiments. Leur devenir obéit à un grand nombre de processus de transfert et de transport décrits dans l'annexe 1. La présence des polluants dans l'environnement entraîne leur exposition à différents organismes vivants, végétal ou animal. L'exposition peut se faire selon plusieurs voies; le contact, l'ingestion ou l'inhalation; et à différentes fréquences. On parle d'exposition aiguë quand l'exposition est courte par rapport à la durée de vie de l'être vivant et d'exposition chronique quand l'exposition est plus longue et/ou répétée. La frontière entre exposition aiguë et chronique est assez difficile à situer et dépend de l'organisme considéré. Une fois qu'ils ont pénétré dans l'organisme les polluants peuvent atteindre les organes cibles qu'ils affectent. C'est l'étape d'effet.

1.3.2 Modélisation de l'impact écotoxique en ACV

Comme cela a été cité précédemment, en ACV l'évaluation des impacts est réalisée grâce à l'utilisation de facteurs de caractérisation.

Pour la catégorie écotoxicité terrestre et aquatique le facteur de caractérisation, FC (en PAF.m³.jr.kg⁻¹), est exprimé selon la formule suivante :

$$FC = FF \times XF \times EF$$

Où FF est le facteur de devenir représentant la quantité et la persistance du contaminant dans l'environnement (en jr). XF est le facteur d'exposition donnant la part de contaminant affectant les êtres vivants (en kg_{dissous}.kg⁻¹). EF est le facteur d'effet faisant le lien entre la concentration d'exposition et le dommage produit sur les écosystèmes (en PAF.m³.kg⁻¹). L'inclusion des facteurs de devenir, d'exposition et d'effet est jugée essentielle aux yeux de la communauté scientifique (Haes et al., 1999). Plusieurs méthodes et modèles ont été développés en analyse du cycle de vie afin de calculer ces différents facteurs.

1.3.3 Principaux modèles multimédia utilisés en ACV

La majorité des méthodes d'évaluation des impacts écotoxiques est associée à un modèle multimédia afin d'estimer le sort, l'exposition et l'effet des contaminants sur les écosystèmes. Les principaux modèles historiques ainsi que leurs caractéristiques sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principaux modèles de caractérisation des impacts sur la catégorie écotoxicité

Méthode	CML et ReCiPe	TRACi	EDIP 2003	Impact 2002+	
Modèle	USES LCA (USES 2.0)	Caltox	EDIP 2003	Impact 2002	USEtox
Type d'écotoxicité	Terrestre - Aquatique - Marine - Sédiment	Terrestre - Aquatique	Terrestre -Aquatique	Terrestre - Aquatique	Aquatique
Approche	Prévision des concentrations dans l'environnement	Prévision des concentrations dans l'environnement	Propriétés clés des composés (biodisponibilité, adsorption, sédimentation toxicité)	Prévision des concentrations dans l'environnement	Prévision des concentrations dans l'environnement
Indicateur	Problème et Dommage	Problème	Problème	Problème et Dommage	Problème
Contexte	Europe	États-Unis	Europe (Différenciation spatiale)	Europe	Monde (différenciation spatiale possible)
Horizon de temps	Infini	Infini	Infini	Infini	Infini
Auteur et référence	Huijbregts (M. A. J. Huijbregts et al., 2000)	Bare (Bare, 2002)	Hauschild (Michael Hauschild, 2005)	Jolliet (O. Jolliet et al., 2003)	Huijbregts & Tom McKone, 2010)

La nécessité de développer un nouveau modèle harmonisé a été mise en évidence par plusieurs études comparatives (Pant et al., 2004; Pizzol, Christensen, Schmidt, & Thomsen, 2011) qui révélaient que les résultats obtenus par les différentes méthodes n'étaient pas équivalents. Ainsi, le modèle USEtox est né de l'initiative conjointe de la SETAC (Society of Environmental Toxicity and Analysis Chemistry) et du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) dans le cadre de la "Life Cycle Initiative" (R. Rosenbaum et al., 2008). Il est le fruit d'un consensus entre les quatre modèles Caltox, USES LCA, Impact 2002 et EDIP. USEtox est actuellement le modèle recommandé par la communauté scientifique et a donc été adopté dans le cadre de cette maîtrise (R. Rosenbaum et al., 2008).

1.3.4 Description de USEtox

USEtox fournit des facteurs de caractérisation pour la catégorie écotoxicité aquatique pour les substances organiques et inorganiques. La modélisation est réalisée à deux niveaux, continental et global. Les compartiments considérés sont l'air, l'eau douce, la mer, le sol naturel et le sol agricole. Ils sont considérés homogènes c'est-à-dire que les substances chimiques y sont réparties uniformément. Les compartiments sont imbriqués tels que décrits dans la figure 10:

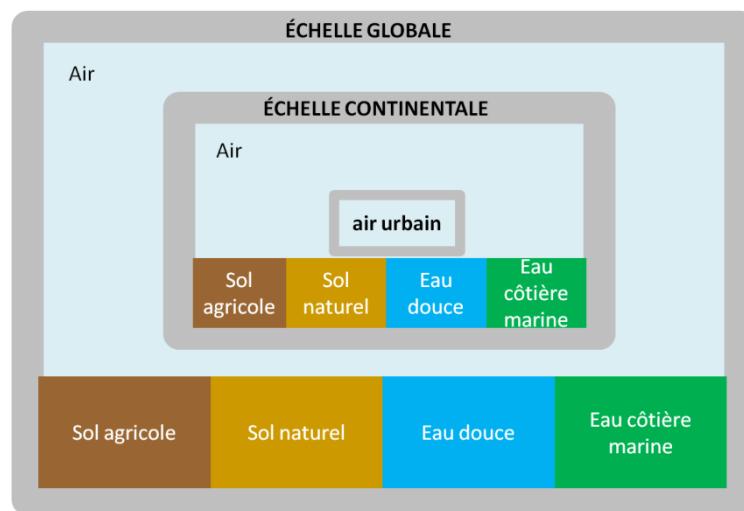


Figure 10 : Modèle USEtox (Mark Huijbregts & Tom McKone, 2010)

Dans USEtox la chaîne de cause à effet est modélisée de façon matricielle (R. K. Rosenbaum, Margni, & Joliet, 2007). La figure 11 présente les différentes matrices utilisées.

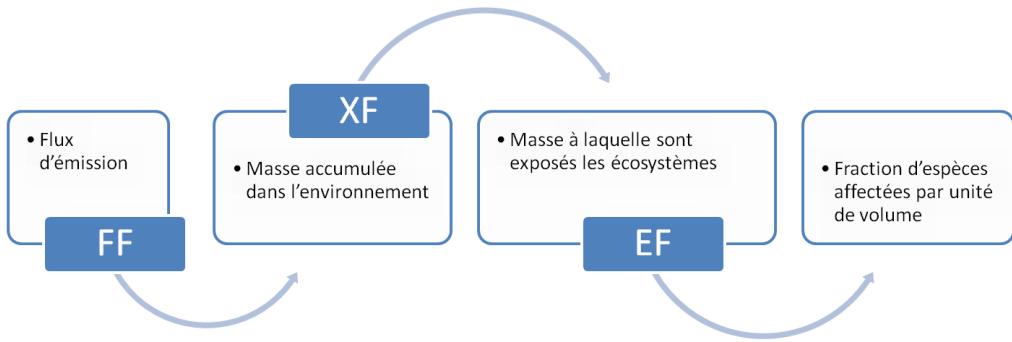


Figure 11 : Modélisation matricielle de la chaîne de cause à effet dans USEtox (R. K. Rosenbaum et al., 2007)

Où \overline{FF} , \overline{XF} et \overline{EF} sont des matrices.

Modélisation du sort

La matrice de sort \overline{FF} relie la masse émise dans l'environnement exprimée en kg.jr^{-1} à la masse présente dans chaque contaminant en kg. Les facteurs de sort sont exprimés en jour. En pratique $FF_{i,j}$ est égal au temps de résidence dans le compartiment j du contaminant émis dans le compartiment i . \overline{FF} est de dimension 11×11 afin de prendre en compte les 11 compartiments potentiellement émetteurs ou récepteurs.

La matrice de devenir représente les phénomènes de transferts et de transport entre les différents compartiments. Elle est obtenue en réalisant un bilan de matière sur le système. Les différents phénomènes de transfert considérés dans Usetox sont présentés dans la figure 12 ci-dessous.

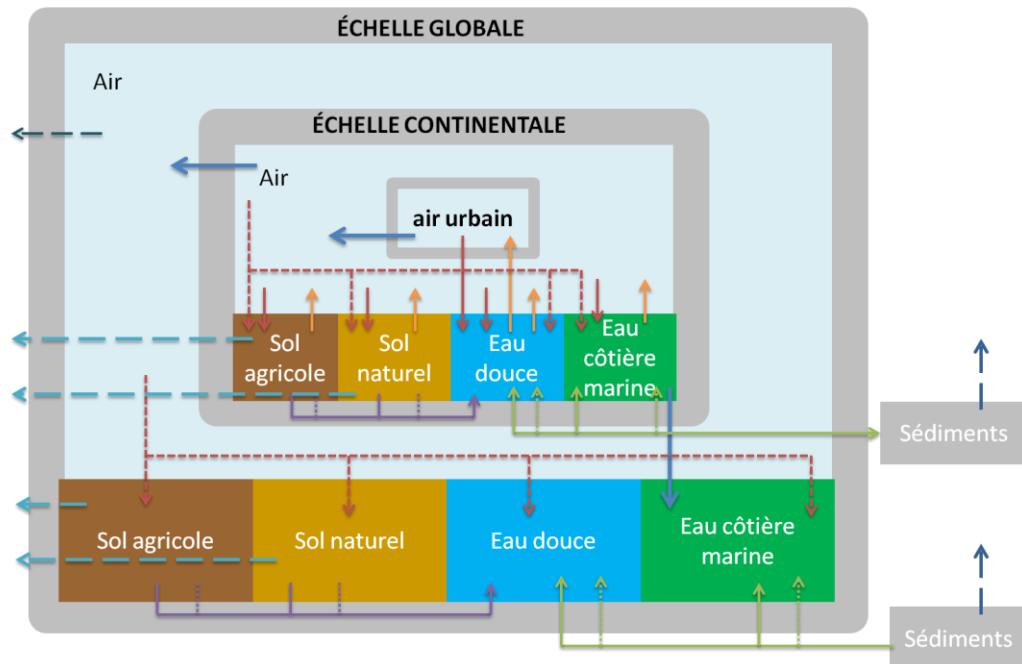


Figure 12 : Phénomènes d'échange et de transport considérés dans USEtox (Mark Huijbregts & Tom McKone, 2010)

- Advection
- Absorption
- Déposition sèche ou humide
- Volatilisation
- Ruissellement
- Erosion
- ↔ Sédimentation/Resuspension
- Lessivage
- Échappement atmosphérique
- Enterrement des sédiments

La valeur des coefficients de transfert dépend fortement de chaque contaminant au travers de propriétés clés spécifiées dans le modèle (coefficients de partition, solubilité, constante de Henry....). Les coefficients de transfert dépendent également d'un certain nombre de données de "paysage" tels que les temps de résidence dans l'eau et dans l'air, la vitesse du vent, la sédimentation... Ces données sont définies par défaut et sont identiques pour l'ensemble des contaminants. En plus des échanges mentionnés ci-dessus, la dégradation des substances chimiques est prise en compte dans chacun des compartiments au moyen du temps de demi-vie.

USEtox est un modèle de niveau 3, c'est-à-dire que les facteurs de devenir sont calculés pour un système en régime permanent avec des entrées et des sorties de l'environnement comme

schématisé sur la figure 13. A la différence des modèles de niveaux 1 et 2, il permet de considérer des systèmes qui ne se trouvent pas immédiatement à l'équilibre. Seul le niveau 4 ne positionne pas en régime stationnaire. Les quatres différents modèles sont détaillés en annexe 7.

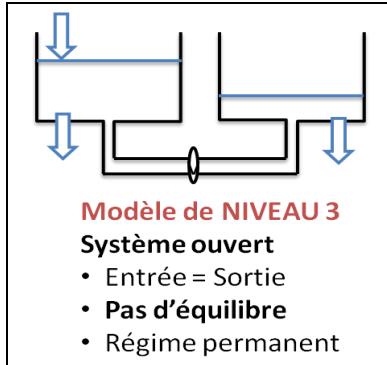


Figure 13 : Schéma d'un modèle de niveau 3 (Mackay, 2001)

La matrice de sort est obtenue en prenant l'inverse de la matrice des coefficients de transferts \vec{k} exprimé en jr^{-1} . En effet, d'après le bilan de matière on a :

$$\vec{S} = \vec{k} \times \vec{M} + \frac{d\vec{M}}{dt}$$

Où \vec{S} est le terme d'entrée représentant les émissions, $\vec{k} \times \vec{M}$ représente le terme de sortie et $\frac{d\vec{M}}{dt}$ le terme d'accumulation.

Ce qui donne en régime permanent :

$$\vec{S} = \vec{k} \times \vec{M}$$

$$\vec{M} = \vec{k}^{-1} \times \vec{S}$$

Un principe fondamental pour la modélisation du sort est que la masse de polluant accumulée dans l'environnement pour un horizon de temps infini après une émission ponctuelle est égale à la masse de polluant en régime permanent pour une émission continue (Pennington, Margni, Payet, & Jolliet, 2006). Les facteurs de devenir de USEtox sont calculés en régime permanent pour une

émission continue de 1 kg.jr^{-1} , ils peuvent donc être utilisés dans le cadre de l'ACV afin de caractériser des émissions ponctuelles.

Modélisation de l'exposition

La matrice d'exposition \underline{XF} relie la masse de substance chimique dissoute à la masse de substance chimique totale dans le compartiment aquatique considéré. Elle permet de tenir uniquement compte de la fraction de contaminant disponible pour les espèces vivantes qui aura un effet écotoxique.

Les facteurs d'exposition tiennent compte des phénomènes de partition entre l'eau et les particules en suspension et entre l'eau et la matière organique ainsi que de la bioaccumulation du contaminant dans les poissons. L'exposition est supposée constante au cours du temps.

De même que pour les facteurs de sort, les facteurs d'exposition dépendent fortement de la substance chimique.

Modélisation de l'effet

La matrice d'effet relie l'augmentation de concentration en contaminant dans l'environnement (en kg.m^{-3}) au pourcentage d'espèces affectées par le contaminant, dont l'unité est le PAF, dans un volume environnemental limité (en m^3). Les facteurs d'effet sont calculés à partir de courbes SSD (Species Sensitivity Distribution) telles que présentées à la figure 14. Ces courbes décrivent la probabilité que X% d'espèces soient affectées au delà d'une concentration seuil. Ce seuil est associé à un effet toxique spécifique. Dans USEtox, le facteur d'effet est estimé par la méthode AMI (Assessment of the Mean Impact) (Payet, 2004). Les concentrations toxiques étudiées sont les EC50 produisant un effet sur plus de 50 % de la population d'une espèce. La valeur, pour laquelle 50% des espèces sont affectées au-delà de leur EC50, est appelée HC50. Elle est exprimée en kg.m^{-3} . En pratique un dépassement de HC50 signifie que 50 % des espèces du milieu aquatique seront touchées.

Le facteur d'effet est ensuite calculé selon l'équation suivante (figure 14): $EF = \frac{0.5}{HC50}$

Il est exprimé en $\text{PAF.m}^3.\text{kg}^{-1}$. L'effet écotoxique évalué par cette méthode est un effet en terme de biodiversité.

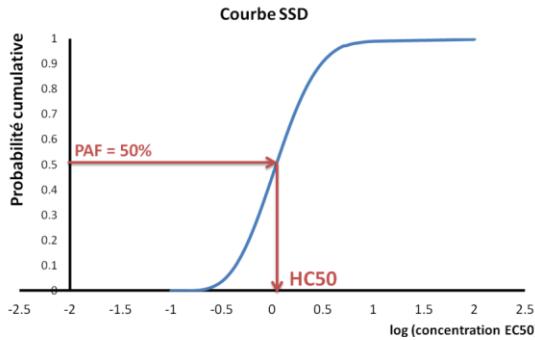


Figure 14 : Courbe SSD et calcul du facteur d'effet

1.3.5 Cas des métaux dans USEtox

USEtox propose des facteurs de caractérisation pour 18 métaux dont le zinc. Historiquement les modèles multimédia ont été développés pour les composés organiques. Il est largement reconnu par la communauté scientifique (Diamond et al., 2010; Peijnenburg & Jager, 2003) que les modèles doivent être adaptés pour les métaux. En effet, ceux-ci ont des propriétés physico-chimiques bien différentes de celles des organiques.

Les métaux ont la grande particularité de ne pas se dégrader dans l'environnement, ils ont un temps de résidence dans l'environnement très élevé. Ils sont également non volatils et présents dans l'environnement sous différentes formes ce qui modifie leur biodisponibilité. La biodisponibilité d'une substance est définie comme la part de substance qui est réellement absorbable par les organismes vivants (Peijnenburg & Jager, 2003) et qui produit un effet toxique. La biodisponibilité dépend à la fois des équilibres de partition et de spéciation. La répartition du métal entre les différents compartiments environnementaux est appelée partition. La distribution entre les différentes espèces sous lesquelles un composé chimique est présent dans l'environnement est appelée spéciation (DM TEMPLETON, 2000). Par exemple, le Zn peut se distribuer entre les différentes espèces chimiques suivantes : Zn - ZnOH⁺ - Zn(OH)₂ - ZnSO₄ - ZnCO₃, etc. Enfin, la dissolution des particules contenant des métaux émises dans l'environnement n'est pas immédiate mais dépend de la forme et de la taille du composé émis.

Biodégradabilité

La valeur de la constante cinétique de dégradation est de 10-20 j⁻¹ pour les métaux dans USETOX. Cette très faible valeur exprime la non biodégradabilité des métaux; la valeur nulle était impossible.

Volatilité

Dans USEtox, la valeur de la constante de Henrya été fixée à 10^{-20} Pa.m³.mol⁻¹. La valeur nulle étant impossible afin que le logiciel fonctionne correctement.

Dissolution

Dans USEtox, les métaux sont considérés comme directement émis sous leur forme soluble dans l'environnement. Or, ce n'est pas le cas de la plupart des rejets industriels. Les composés émis peuvent être de plusieurs formes : neutre Me, ionique Meⁿ⁺, sous forme de sels ioniques (tels que les carbonates, les oxydes, les sulfates...) ou encore complexés à des composés organiques. Chaque forme ayant sa propre cinétique de dissolution. Seuls les composés ioniques entrent immédiatement dans le système. Certains sels très solubles se dissolvent rapidement dans le milieu aquatique. C'est le cas de la plupart des carbonates et des sulfates. En revanche les oxydes sont considérés comme très faiblement solubles tel que défini par l'Union Européenne (OECD, 2011). Les constantes cinétiques de dissolution sont très variées et difficilement accessibles (James L. Palandri, 2004; Sverjensky, 1992). Les lois de vitesse décrites dans la littérature suggèrent une grande influence de la taille des particules émises (Skeaff, Delbeke, Van Assche, & Conard, 2000; Tinke, Vanhoutte, De Maesschalck, Verheyen, & De Winter, 2005; Vogelsberger, 2003).

Le fait que les vitesses cinétiques de dissolution ne soient pas prises en compte dans les modèles multimédia tels que USEtox est actuellement critiqué (Diamond et al., 2010).

Partition

Différentes phases sont présentes dans les compartiments aquatiques. Usetox inclut l'eau, les particules en suspension et la matière organique dissoute. Les équilibres sont modélisés à l'aide des coefficients de partition :

$$K_p = \frac{\text{Concentration en métal dans les particules en suspension} \left(\frac{\text{kg Me}}{\text{kg particules}} \right)}{\text{Concentration en métal total dans le compartiment aquatique} \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}} \right)}$$

$$K_{DOC} = \frac{\text{Concentration en métal dans la matière organique } (\frac{kg\ Me}{kg\ DOC})}{\text{Concentration en métal total dans le compartiment aquatique } (\frac{kg}{L})}$$

Par l'intermédiaire de la matrice d'exposition \overline{XF} , USEtox permet d'isoler la fraction soluble de composé chimique :

$$\overline{XF} = \frac{1}{1 + (K_p \times SUSP + K_{DOC} \times DOC + BCF \times BIOMASS)}$$

Où : K_p est le coefficient de partition entre les particules en suspension et l'eau en $L\cdot kg^{-1}$, $SUSP$ est la concentration en matière en suspension en $kg\cdot L^{-1}$, K_{DOC} est le coefficient de partition entre la matière organique dissoute et l'eau, BCF est le facteur de bioconcentration dans les poissons en $L\cdot kg^{-1}$, et $BIOMASS$ est la concentration en poisson dans l'eau en $kg\cdot L^{-1}$.

Dans le cas du zinc on obtient les grandeurs suivantes (Tableau 2).

Tableau 2 : Coefficients de partition du zinc

$K_p (L\cdot kg^{-1})$	$K_{DOC} (L\cdot kg^{-1})$	$XF (kg_{dissous}\cdot kg_{total}^{-1})$
1.26×10^5	5×10^2	0.61

Spéciation et biodisponibilité des métaux dans USEtox

La biodisponibilité des métaux est un problème récurrent pour la détermination de la toxicité des composés inorganiques (Diamond et al., 2010; Peijnenburg & Jager, 2003; Williem J. Adams, 2003). Jusqu'à aujourd'hui, seule la quantité totale de composé chimique était considérée dans les évaluations d'impacts. Or, certaines formes ne pénètrent pas l'organisme et n'ont aucun effet. L'important est donc de connaître les différentes espèces de métaux présentes dans le milieu puis d'identifier celles qui ont un effet toxique. Bien que la question soit grandement discutée, la communauté scientifique semble s'accorder sur le fait que seul l'ion libre est biodisponible (Peijnenburg, Posthuma, Eijsackers, & Allen, 1997). Sur la figure 15, les différentes formes de

métal pouvant être observées sont représentées en bleu et la fraction d'ions libres biodisponibles est entourée en rouge.

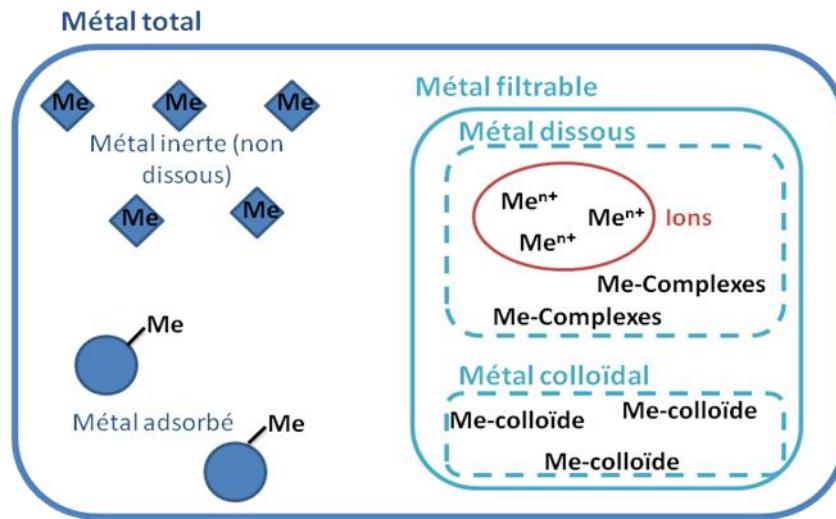


Figure 15 : Spéciation des métaux dans l'eau (Diamond et al., 2010)

La dénomination métal filtrable signifie que la taille des particules considérées est inférieure à 1 μm . La frontière entre métal colloïdal et métal dissous se situe quant à elle à 10 nm.

La prise en compte de la biodisponibilité pourrait éviter de surestimer les impacts des métaux et est appelée à être intégrée dans les méthodes d'ÉICV. Même si la matrice d'exposition permet de considérer la partition des métaux, elle ne permet pas d'isoler la fraction d'ions libres. Récemment des solutions ont été développées afin d'y remédier. Il est possible de recourir à des logiciels de spéciation afin de pouvoir connaître le devenir d'une substance en termes d'ions libres et non de métal total. Ces logiciels permettent de modéliser les équilibres chimiques à partir des propriétés du milieu considéré (pH, DOC et alcalinité...) et de la quantité émise de chaque métal. Les logiciels Visual MINTEQ, PHREEQCC et WHAM en sont des exemples. Le logiciel WHAM a déjà fait l'objet de couplage avec le logiciel USEtox (Gandhi et al., 2010) pour l'étude du zinc, du cuivre et du nickel. Dans ce cas, le facteur de sort a été calculé au moyen de USEtox dans lequel le facteur d'exposition avait été remplacé par un facteur de biodisponibilité calculé au moyen de WHAM. Quand les logiciels de spéciation ne sont pas directement utilisables, il est également possible d'appliquer des relations empiriques afin de connaître les coefficients de partitions entre les différentes espèces de métal présentes (Owsiania, Rosenbaum, Huijbregts, & Hauschild, 2013; Sauvé, Hendershot, & Allen, 2000)

Dans les deux cas, un nouveau facteur de biodisponibilité est introduit afin de faire le lien entre la concentration en ions libres et la concentration en métal total. Ces travaux semblent démontrer que la biodisponibilité est bien un facteur déterminant qui modifie de plusieurs ordres de grandeur les facteurs de caractérisation. Il faut toutefois préciser que la réduction des FC de plusieurs ordres de grandeur doit être comparée à l'incertitude sur les modèles qui est, elle aussi, de plusieurs ordres de grandeur. Ce type d'approche doit être couplé à une modification du facteur d'effet. Ainsi, celui ci ne peut plus être exprimé en référence à une concentration totale de métal mais à une concentration biodisponible en kg d'ions libres afin que le calcul du FC soit cohérent. La grande majorité des données écotoxiques disponibles dans la littérature ne sont donc pas adaptées. La solution la plus courante est de recourir modèle du ligand biotique, BLM (*The Biotic Ligand Model Windows Interface, Version 2.2.3: User's Guide and Reference Manual*, 2005). Ce logiciel encore en développement permet de prédire la toxicité aquatique de 7 métaux (Zn, Cu, Al, Cd, Ni, Ag et Pb) en fonction des propriétés chimiques du milieu.

1.4 Le temps en ACV

1.4.1 États des lieux et problématique

La non-prise en compte des aspects temporels est une source d'incertitude bien reconnue en analyse du cycle de vie (A. Zamagni, 2008; Herrchen, 1998; Owens, 1997a) . Elle est mentionnée comme une source de biais au sein même de la norme ISO 14040 (International Organization for Standardization, 2006). La problématique temporelle a deux grandes origines correspondant à deux grandes étapes du calcul des impacts du cycle de vie présentées précédemment : l'inventaire et la caractérisation.

Comme cela a déjà été mentionné, lors de la phase d'inventaire, seule l'émission ponctuelle et agrégée de tous les flux d'inventaire se produisant à différentes étapes du cycle de vie est considérée. Autrement dit, toutes les émissions sont supposées se produire simultanément, de même que les impacts qui s'ensuivent. La phase d'inventaire entraîne une perte d'informations temporelles significative car les détails sur la date, la durée et la fréquence des émissions sont exclus (Owens, 1997a). Cet aspect est particulièrement problématique dans le cas de l'étude des systèmes à longue durée de vie comme les infrastructures minières, les bâtiments, les produits agricole, etc. Ces produits sont caractérisés par des émissions qui ont habituellement lieu de

manière progressive et à très long terme lors de la fin de vie (M. Z. Hauschild, 2005; Pettersen & Hertwich, 2008) ce qui est incompatible avec l'hypothèse précédente. Pour pallier cette lacune, certaines méthodes d'évaluation des impacts classent les émissions en deux catégories : les émissions à court terme et les émissions à long terme (Weidema B P, 2013). Dans la plupart des cas, les émissions à court terme concernent les émissions qui ont lieu dans les 100 premières années du cycle de vie et les émissions à long terme concernent les émissions ultérieures. La limite entre court terme et long terme est définie de manière à distinguer les émissions directement issues de la phase opératoire du cycle de vie et les émissions résultant de la fin de vie c'est-à-dire provenant des matières toxiques contenues dans les déchets. Il est clair que le choix de la frontière temporelle du système est décisif bien qu'aucune valeur définitive n'ait été admise par la communauté scientifique jusqu'à maintenant.

La phase de caractérisation est, elle aussi, étroitement reliée à la question du temps en ACV.

Les dynamiques environnementales ne sont que très peu considérées en ACV. Alors que les impacts sont fondamentalement dépendants du temps, les modèles environnementaux sont le plus souvent élaborés en régime permanent (Reap, Roman, Duncan, & Bras, 2008). L'agrégation de l'inventaire implique que, même si des modèles dynamiques existaient, ils ne pourraient être appliqués ou demanderaient des données d'entrée plus détaillées. Les changements d'état des milieux environnementaux et les phases de transitions ne sont pas connus. Finalement, les résultats de l'évaluation des impacts sont divulgués sous la forme d'une valeur unique regroupant une multitude d'impacts se déroulant sur des périodes données. L'obtention de ce score unique implique l'hypothèse d'additivité de la toxicité (Owens, 1997a). Or, l'émission répétée d'une petite quantité de contaminants n'aura pas le même effet que son émission brutale en plus grande quantité. En conséquence, la réponse des écosystèmes, c'est-à-dire l'effet produit, n'est appréhendée que de manière globale et moyenne (Reap et al., 2008). Pour de nombreuses catégories d'impact l'effet n'est pas immédiat : il peut être dilué dans le temps, périodique (évolution journalière, saisonnière) ou survenir seulement au-delà d'une certaine période ou d'une concentration en polluant seuil dans l'environnement. Owens (Owens, 1997b) donne un classement des différentes catégories en fonction de leur échelle temporelle.

Tableau 3 : Échelles temporelles caractéristiques de plusieurs catégories d'impact problème

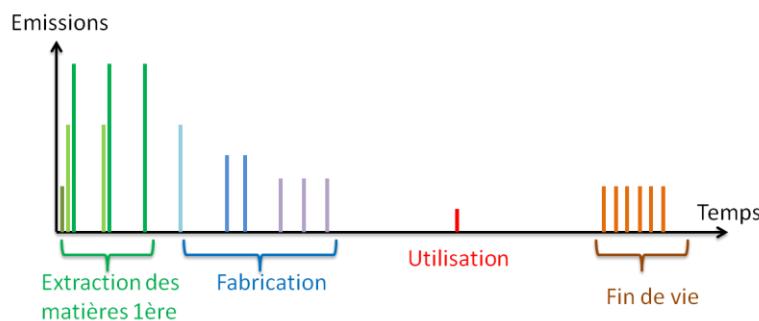
Catégorie	Échelle temporelle
Changement climatique	Siècle-Décennies
Destruction de la couche d'ozone stratosphérique	Siècle-Décennies
Eutrophisation	Années
Acidification	Années
Smog	Heures-jours
Toxicité humaine	Années
Écotoxicité	Années

Le choix de l'horizon de temps pour le calcul des impacts n'est pas fixé et peut varier d'une catégorie à une autre (J. B. G. Guinée, M.; Heijungs, R.; Huppes, G.; Kleijn, R.; Koning, A. de; Oers, L. van; Wegener Sleeswijk, A.; Suh, S.; Udo de Haes, H.A.; Bruijn, H. de; Duin, R. van; Huijbregts, M.A.J, 2002). Or, il a une influence certaine sur l'ampleur des impacts (van Zelm et al., 2007). L'utilisateur décide de la perspective qu'il souhaite adopter. Une évaluation à court terme met l'emphase sur les conséquences auxquelles les utilisateurs vont être directement confrontés, mais revient à négliger les impacts ayant lieu après une certaine date. Un argument soutenant ce point de vue est que les développements technologiques à venir pourraient permettre de remédier aux dommages environnementaux dans le futur (A. Zamagni, 2008). Une évaluation à long terme n'est pas forcément préférable. Elle a le grand avantage de renseigner sur la totalité des impacts, mais accorde le même poids aux impacts qui vont concrètement toucher les utilisateurs et aux impacts qui surviendront dans le futur. De plus, prétendre prédire des impacts pour des horizons de temps très lointains ne semble pas très réaliste en l'état actuel des connaissances. En effet, par manque de preuves, la justesse des modèles environnementaux est fréquemment remise en cause. Une alternative à ces deux possibilités est le "discounting" des impacts en fonction du temps (S. Hellweg, T. Hofstetter, & K. Hungerbuhler, 2003). Cette

approche consiste à attribuer un poids plus ou moins lourd aux impacts en fonction du temps et vise communément à diminuer l'importance des impacts ayant lieu à long terme tout en permettant de les comptabiliser.

En ACV, certaines méthodologies permettent d'étudier les impacts liés à des évolutions de politiques ou de technologies en se basant sur des scénarios prospectifs à plus ou moins long terme. Ces méthodes évaluent une différence entre deux états d'un système dont l'inventaire demeure agrégé et la caractérisation est réalisée pour un horizon de temps fixe. Seule l'ACV dynamique inclut les changements temporels au sein même des phases d'inventaire et de caractérisation (A. Zamagni, 2008).

La méthode d'ACV dynamique repose sur les travaux réalisés par Annie Levasseur (Levasseur, Lesage, Margni, Deschênes, & Samson, 2010) pour la catégorie des changements climatiques. Cette approche combine la désagrégation de l'inventaire et le développement de facteurs de caractérisations dépendants du temps. La désagrégation de l'inventaire consiste à associer chaque flux élémentaire correspondant à une des étapes du cycle de vie à sa date d'émission. De cette manière, le cycle de vie est divisé en différents intervalles de temps et le profil des émissions est obtenu dans le temps (figure 16).



Les facteurs de caractérisation dynamiques sont obtenus en résolvant l'équation du forçage radiatif qui est l'indicateur de catégorie pour les changements climatiques. La résolution est effectuée pour chaque pas de temps écoulé depuis la date de l'émission (figure 17).

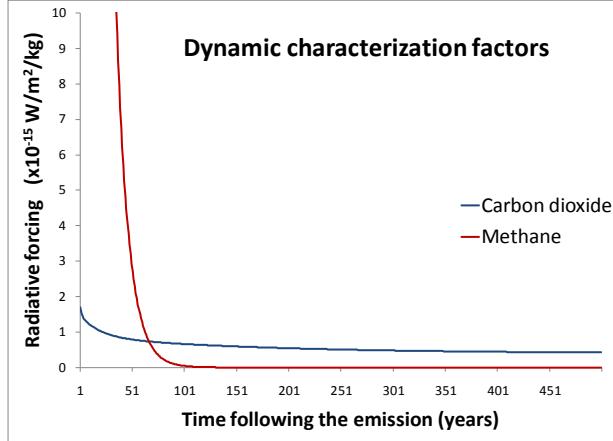


Figure 17 : Facteurs de caractérisation dynamiques pour la catégorie changement climatique
(Levasseur et al., 2010)

Les impacts sont ensuite calculés selon l'expression suivante :

$$I(t) = \sum_{k=0}^t E(k) \times FC(t-k)$$

Où FC est le facteur de caractérisation et E est la quantité de polluant émise. k représente la date de l'émission et est obligatoirement compris entre 0 et t. De cette manière, l'impact à l'instant t regroupe l'ensemble des impacts induits par toutes les émissions antérieures et actuelles à l'instant t.

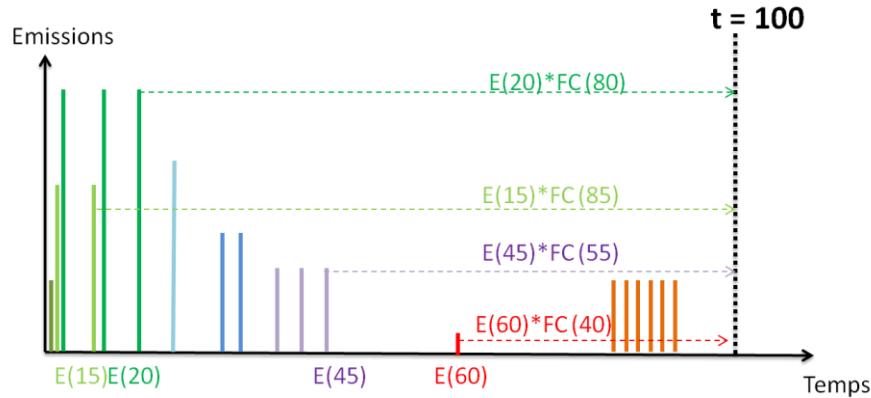


Figure 18 : Calcul des impacts selon la méthodologie d'ACV dynamique

L'utilisation de facteurs de caractérisation dépendants du temps est très avantageuse car elle permet de connaître l'impact d'une émission en fonction du temps. Ce type d'ACV permet

d'obtenir la distribution temporelle des impacts. Pour les catégories dans lesquelles le devenir des contaminants doit être évalué, il est donc possible d'interpréter le profil des impacts en fonction des processus dynamiques identifiés dans la chaîne de cause à effet. Les facteurs de caractérisation des substances ne sont pas intégrés à l'infini ce qui, dans le cas de l'impact des métaux sur les écosystèmes, pourrait éviter d'aboutir à un impact démesuré.

1.4.2 Prise en compte des aspects temporels pour la catégorie d'impact écotoxicité dans USEtox

De manière générale, l'agrégation des données dans le temps et l'espace est particulièrement problématique dans le cas des impacts toxiques et écotoxiques. Elle rend impossible l'estimation des concentrations ambiantes et empêche l'application de seuils d'effet (Owens, 1997b; Yellishetty et al., 2009). L'évaluation des impacts se fait donc selon un scénario générique. En effet, il n'est pas possible de connaître le niveau de toxicité atteint en fonction du temps ni les concentrations de fond. Dans le cas où la concentration en métal observée dans le milieu aquatique se situe dans la partie linéaire de la courbe SSD, seule la toxicité induite par le métal total peut-être renseignées. Dans le cas où la concentration en métal observée dans le milieu aquatique se situe aux extrémités de la courbe SSD, aucune estimation de l'effet causé par la contamination n'est possible.

Tous les résultats de USEtox sont estimés en régime permanent et ne sont donc valables que pour un horizon de temps infini. Les métaux ne disparaissent jamais de l'environnement, leurs facteurs de caractérisation sont donc très élevés.

Dans USEtox, les temps de demi-vie permettent de caractériser la dégradation des substances. Ils ont été fixés à 10^{20} jours pour tous les métaux. Le caractère alternatif des précipitations est également pris en compte au moyen d'un algorithme. Aucun autre aspect temporel n'est considéré. Or, les temps nécessaires pour que les équilibres chimiques s'établissent peuvent être très longs et doivent être comparés aux temps de résidence des substances dans les différents compartiments. Par exemple, les phénomènes de dissolution des roches métalliques sont extrêmement lents (U.S.GeologicalSurvey, 2004). Dans l'idéal tous les phénomènes de transport et de transformation devraient donc être modélisés de manière dynamique. Les équilibres de

spéciation modifient les quantités de métal échangées au travers des compartiments d'eau ainsi que l'exposition, ils sont donc décisifs.

1.4.3 Intérêts de l'ACV dynamique

Construire l'avenir et innover sont parmi les principales préoccupations des preneurs de décision, qu'ils soient politiciens ou entrepreneurs (A. Zamagni, 2008). L'analyse de cycle de vie se voulant un outil d'aide à la prise de décision, il est donc crucial d'y intégrer les aspects temporels. Combler ce manque pourrait notamment améliorer la phase d'interprétation des impacts du cycle de vie. La prise en compte du temps pourrait apporter de nombreuses informations pertinentes dans le contexte de l'ACV :

- Étendue et intensité des impacts,
- Temps de compensation (plantation de biomasse visant à contrebalancer les émissions de GES, temps nécessaire pour que le bénéfice amené par les énergies renouvelables dépasse les dommages découlant de la production des infrastructures)
- Comparaison de deux produits ou services (temps au bout duquel une solution devient meilleure qu'une autre)

CHAPITRE 2 DÉMARCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU MÉMOIRE

2.1 Objectifs

2.1.1 Objectif principal

L'objectif principal de ce mémoire est d'adapter la méthodologie d'ACV dynamique à l'évaluation de l'impact des métaux pour la catégorie d'impact écotoxicité aquatique. Cette approche implique le développement de nouveaux facteurs de caractérisation dépendants du temps et devra permettre d'établir le profil temporel des impacts. À travers l'étude de cas de la fertilisation au zinc en agriculture, il sera possible de mettre en évidence l'importance de l'horizon de temps sur l'ampleur des impacts écotoxiques, mais aussi la valeur des informations supplémentaires apportées par une telle démarche pour l'interprétation des résultats d'ACV et des conclusions qui en découlent.

Hypothèses de recherche :

Alors que l'ACV traditionnelle ne fournit de résultats que pour des horizons de temps infinis, l'ACV dynamique permet à l'utilisateur de choisir l'horizon de temps.

L'ACV dynamique évite de surestimer l'impact potentiel des métaux sur les écosystèmes aquatiques pour des horizons courts.

2.1.2 Objectifs secondaires

Afin d'améliorer la justesse des modèles, des axes de travail complémentaires ont été explorés.

- Prendre en compte la dissolution des particules métalliques

Les métaux sont souvent émis dans l'environnement sous forme de poussières ou adsorbés à d'autres composés chimiques et la contamination du milieu n'a vraiment lieu qu'une fois les particules dissoutes. Or la dissolution a lieu progressivement dans le temps selon des lois cinétiques spécifiques. Dans le cadre de ce mémoire, il a été choisi de modéliser la dissolution des particules solides dans la phase d'inventaire en considérant une émission échelonnée dans le temps des métaux contenus dans les particules.

- Considérer les effets d'un changement de spéciation sur la biodisponibilité des métaux

La spéciation des métaux implique des équilibres chimiques et est donc naturellement reliée au devenir dans l'environnement. La spéciation intervient dans le calcul de la quantité de contaminant qui est transportée d'un compartiment à un autre à chaque pas de temps. Par exemple, les espèces métalliques liées à des particules solides dans l'eau sédimentent et disparaissent du milieu aquatique. Il semble donc indispensable d'analyser le lien entre les phénomènes dynamiques de transport dans les compartiments environnementaux et la spéciation. L'influence de la spéciation sur la biodisponibilité même des métaux est considérée par l'intermédiaire du facteur d'exposition.

- Vérifier la pertinence de la régionalisation des impacts

Le fait de considérer les spécificités locales de l'environnement modifie significativement les impacts sur les écosystèmes en valeur absolue. Toutefois, aucune étude n'a encore évalué le lien entre les aspects spatiaux et temporels. La prise en compte de la régionalisation dans ce mémoire vise donc à identifier les éventuelles différences de comportement d'un métal dans le temps en fonction de la région où ont lieu les impacts.

2.2 Démarche générale

La méthode de travail générale de ce projet se divise en 3 étapes successives (figure 19).

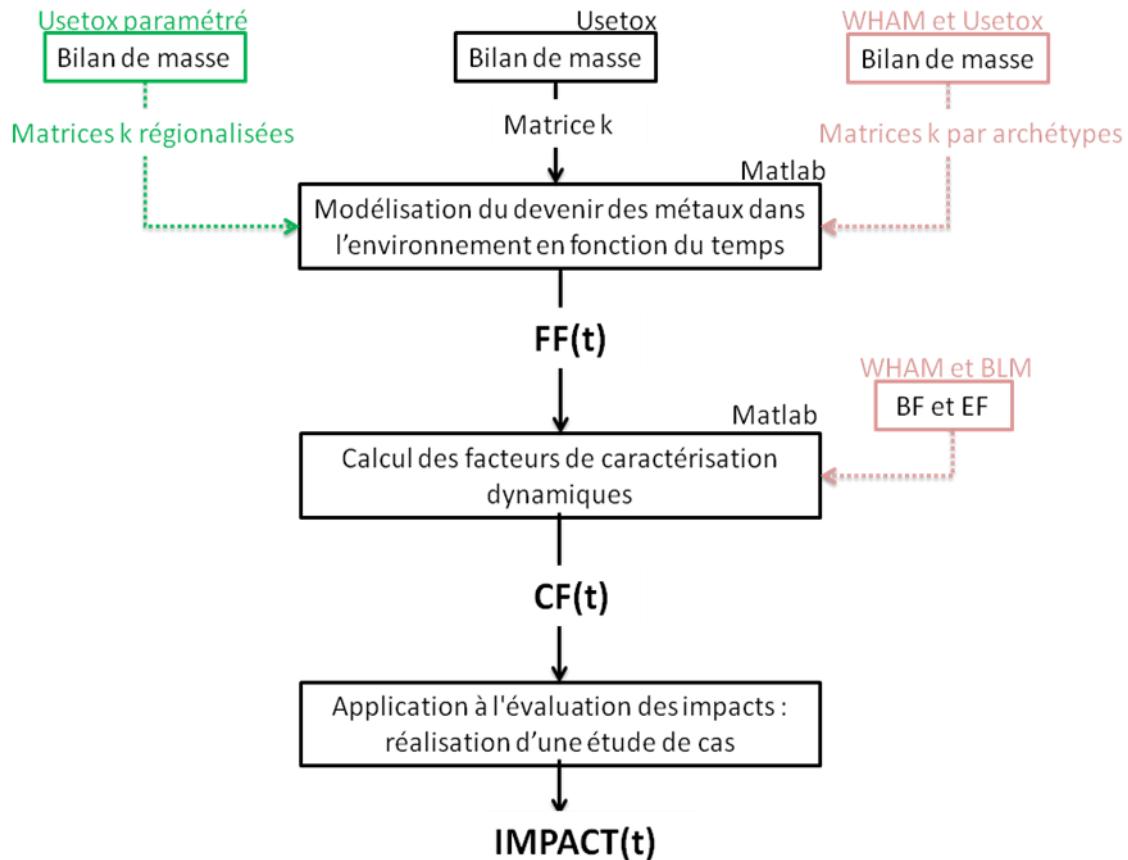


Figure 19 : Méthodologie générale

A. Modélisation du devenir des métaux dans l'environnement en fonction du temps

Le devenir des métaux est modélisé en s'appuyant sur le modèle USEtox. Le facteur de devenir est considéré comme étant la seule variable dépendant du temps. Les facteurs d'exposition et d'effet sont considérés comme constants au cours du temps. Cette hypothèse permet de simplifier les modélisations numériques tout en répondant aux principaux problèmes rencontrés en ACV; en lien avec les phénomènes dynamiques de l'environnement et les horizons de temps. L'hypothèse utilisée en ACV non dynamique, selon laquelle la masse accumulée dans l'environnement pour un horizon de temps infini après une émission ponctuelle est égale à la masse observée dans l'environnement à l'état stationnaire pour une émission continue, ne peut plus être utilisée. Le facteur de devenir est modifié afin d'exprimer la masse de métal présente dans le milieu en tout temps. Le système d'équations différentielles exprimant la masse de polluant dans

l'environnement obtenu grâce à la matrice des constantes cinétiques \bar{k} est résolu de manière dynamique.

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = \bar{k} \cdot \bar{M} + \bar{S}$$

\bar{M} est la matrice des masses de métal dans l'environnement (kg), \bar{k} est la matrice des constantes cinétiques de transfert dans l'environnement (j^{-1}) et \bar{S} est le vecteur des émissions (kg).

La matrice utilisée pour la caractérisation du zinc est fournie à titre d'exemple en annexe 5. La résolution est effectuée au moyen du logiciel de calcul numérique Matlab.

B. Calcul des facteurs de caractérisation dynamiques

Un facteur de caractérisation instantané est calculé selon l'expression générique utilisée pour les impacts sur l'écotoxicité [10] en introduisant le nouveau facteur de devenir FF(t) :

$$FC_i(t) = FF(t) \times XF \times EF$$

Ce facteur représente les impacts à l'instant t après une émission au temps t = 0.

Un facteur de caractérisation cumulatif, comptant pour l'ensemble des impacts ayant eu lieu entre t = 0 et t, est calculé selon l'expression :

$$FC_c(t) = \int_0^t FF(t) \times XF \times EF$$

Pour un horizon de temps très grand les valeurs des facteurs de caractérisation cumulatifs devrait converger vers la valeur des facteurs de caractérisation non dynamiques afin de valider la modélisation.

C. Application à l'évaluation des impacts : réalisation d'une étude de cas

L'ACV de la fertilisation agricole au zinc est réalisée en couplant les facteurs de caractérisation dynamiques à un inventaire dynamique. Le système considéré comprend la production du fertilisant (l'oxyde zinc) à partir de résidus métalliques contenant du zinc, son transport et son épandage sur les sols agricoles tel que représenté sur la figure 20 :



Figure 20 : Schéma du système de produits

L'unité fonctionnelle étudiée est la production d'une tonne de maïs pendant 20 ans. Seul l'impact du zinc, qui est le métal le plus émis dans ce système, a été évalué. Les données d'émission sont fournies par l'entreprise Umicore concernant la production de l'oxyde de zinc et par l'IZA concernant l'épandage du fertilisant (B.J. Alloway, 2008). Les données d'émission concernant le transport sont issues de la base de données écoinvent. La caractérisation des impacts est effectuée au moyen des facteurs de caractérisation dynamiques développés à partir de USEtox.

Tout au long du projet, une attention particulière est accordée à la comparaison entre ACV traditionnelle et ACV dynamique aussi bien en ce qui concerne les valeurs des facteurs de caractérisation que les résultats de l'étude de cas.

2.3 Adaptations méthodologiques afin de répondre aux objectifs secondaires

2.3.1 Méthodologie pour la prise en compte de la spéciation dans le calcul des facteurs de caractérisation dynamiques

La méthodologie de prise en compte de la biodisponibilité est résumée dans la figure 34:

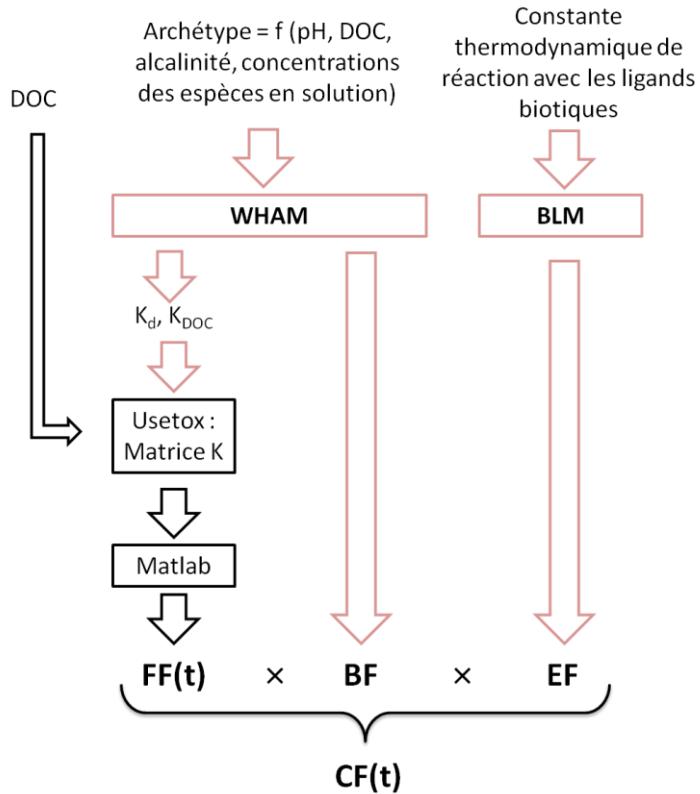


Figure 21 . Schéma pour la prise en compte de la biodisponibilité

La biodisponibilité est étudiée à l'aide de la méthode développée par N. Gandhi de l'Université de Toronto (Gandhi et al., 2010). Cette méthode repose sur la définition d'archétypes d'eau caractérisés par leur pH, leur DOC et leur alcalinité. Les 12 archétypes d'eau européens étudiés sont détaillés dans le tableau 4.

Tableau 4: Archétypes d'eau de référence (Gandhi et al., 2010)

Archétype d'eau	pH	DOC (mg.L^{-1})	Alcalinité ($\text{mg}_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$)
Archétype 1	7.4	18.2	224
Archétype 2	8.1	8.4	221
Archétype 3	7.6	6.1	132
Archétype 4	8.1	2.0	190
Archétype 5	8.2	1.7	169
Archétype 6	8.2	2.5	48
Archétype 7	7.3	17.8	165
Archétype 8	6.7	2.2	78
Archétype 9	6.4	1.6	28
Archétype 10	5.5	10.3	8
Archétype 11	5.9	8.9	10
Archétype 12	6.3	2.72	10
Archétype de Usetox par défaut	4 < pH < 10	1 - 5	

Pour les archétypes 1 à 12, les concentrations de bruit de fond sont égales à $1\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu et Ni et $10\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Zn. Dans USEtox, les concentrations de bruit de fond sont considérées comme nulles.

La répartition des espèces étant différente d'un archétype à un autre, il est possible de mettre en évidence les effets de la spéciation. En pratique, la prise en compte de la biodisponibilité et de la spéciation se fait à deux niveaux : le devenir et l'exposition.

Devenir

Tout d'abord, la spéciation contrôle la répartition des diverses espèces au sein de la phase aqueuse et a une influence certaine sur la valeur des coefficients de partition K_D et K_{DOC} . Or, ces coefficients sont impliqués dans le calcul du devenir par l'intermédiaire de la matrice \bar{k} lors du bilan de masse dans Usetox.

Il est donc nécessaire de connaître les coefficients de partition, K_D et K_{DOC} , spécifiques à chaque archétype et la concentration en DOC correspondante pour pouvoir estimer les différents facteurs de devenir. Ces données ont été déterminées en utilisant le logiciel WHAM. Ce logiciel, déjà utilisé par N. Gandhi et recommandé par la communauté scientifique, semble le plus adapté à une démarche ACV (Diamond et al., 2010).

Exposition

La spéciation et donc la biodisponibilité sont directement reliées au facteur d'exposition. En effet, seule la fraction d'ion libre est assimilable par les organismes vivants et ne doit pas être considérée. La solution proposée par N. Gandhi est de changer le facteur d'exposition par un facteur de biodisponibilité (tableau 5).

Tableau 5 : Approche par défaut et approche développée par N. Gandhi(Gandhi et al., 2010)

Approche par défaut	Approche développée par N.Gandhi
$\overline{XF} = \frac{\text{Quantité de métal dissoute}}{\text{Quantité de métal total}}$	$\overline{BF} = \frac{\text{Quantité dions libres}}{\text{Quantité de métal total}}$
en $\text{kg}_{\text{Me dissous}}/\text{kg}_{\text{Metotal}}$	en $\text{kg}_{\text{Me ion}}/\text{kg}_{\text{Metotal}}$

Une hypothèse importante est qu'une fois l'archétype d'eau fixé, les propriétés physico-chimiques de l'eau et donc la biodisponibilité n'évoluent plus au cours du temps.

La connaissance de la fraction d'ions libres est obtenue avec le logiciel WHAM qui permet de d'estimer la concentration des différentes espèces de métal dans le système. Le facteur d'effet doit être exprimé par rapport à la concentration en ions libres et non plus par rapport à la concentration en métal total. Les facteurs d'effets calculés par N. Gandhi (Gandhi et al., 2010) au moyen du modèle du ligand biotique, également recommandé par la communauté scientifique (Diamond et al., 2010), ont été utilisés.

Les logiciels WHAM et BLM sont encore en développement, ils ne permettent de caractériser qu'un nombre limité de métaux : Cu, Zn et Ni. Seul le cas du zinc a été étudié dans ce mémoire afin de révéler l'importance de la biodisponibilité sur les aspects dynamiques de l'environnement.

2.3.2 Méthodologie permettant de prendre en compte la régionalisation des facteurs de caractérisation dynamiques

Une nouvelle version de USEtox a été créée très récemment dans le cadre des travaux sur la spatialisation. Cette version paramétrée permet de calculer les facteurs de caractérisation spécifiques à 16 grandes écozones du monde : l'Argentine, le Brésil, l'Amérique centrale, la Chine, l'Asie du sud-est, l'Europe, l'Inde, l'Indochine, le Japon, le nord de l'Afrique, le nord de l'Australie, le nord de l'Europe et du Canada, le sud de l'Afrique, le sud de l'Australie, les États-Unis et l'ouest de l'Asie.

Chacune de ces zones est définie par des paramètres spécifiques:

- Surface et volume des compartiments
- Vitesse du vent et précipitations
- Ruissellement de l'eau
- Population humaine
- Consommation de produits végétaux, de viande et de poisson

Les paramètres caractérisant les substances chimiques sont, quant à eux, identiques pour chaque écozone et égaux à ceux de la version par défaut. En particulier, les coefficients de partition ne changent pas d'une zone à une autre.

Les facteurs de caractérisation dynamiques par région sont calculés en suivant exactement la même méthodologie que pour la version par défaut de USEtox, mais en mettant à jour les paramètres spécifiques à chaque région. Aucune adaptation supplémentaire n'est nécessaire.

2.3.3 Méthodologie permettant de prendre en compte la dissolution

La dissolution des particules métalliques est prise en compte au travers de l'inventaire en considérant une succession de petites émissions progressives de composé au cours du temps. Pour cela il est nécessaire de connaître la constante cinétique de dissolution qui permet de calculer la masse dissoute, c'est-à-dire la masse qui entre dans le système, en fonction du temps. Une loi cinétique de premier ordre a été utilisée dont la constante cinétique de dissolution a été calculée à partir des résultats obtenus par Umicore sur la base du protocole de transformation dissolution de l'Union européenne (EuropeanUnion, 2004). Le détail des calculs est présenté en annexe 4.

2.4 Contenu du mémoire

Les facteurs de caractérisation dynamiques ainsi que les principaux résultats de l'étude de cas de la fertilisation au zinc sont présentés dans le chapitre 3 de ce mémoire constitué par l'article "Dynamic assessment of the aquatic ecotoxicity impact category in LCA" soumis à l'International Journal of LCA. L'ensemble des travaux exposés dans cet article a été accompli selon la méthodologie de base afin de mettre en évidence les différences et les améliorations apportées par l'approche dynamique par rapport à l'approche traditionnelle. Ils ne prennent en compte ni la biodisponibilité ni la régionalisation. Des résultats supplémentaires concernant l'étude de cas sont également présentés dans ce chapitre.

Le chapitre 4 de ce mémoire présente les résultats complémentaires correspondants aux objectifs secondaires.

Une discussion générale portant sur l'ensemble des résultats forme le chapitre 5. Enfin, le chapitre 6 constitue la conclusion de ce mémoire et souligne les points clés qui se dégagent de ce projet de recherche.

CHAPITRE 3 : ARTICLE 1 : DYNAMIC ASSESSMENT OF THE AQUATIC ECOTOXICITY IMPACT CATEGORY IN LCA

3.1 Introduction de l'article

L'article qui est présenté dans ce chapitre reprend en détail la méthodologie dynamique développée dans le cadre de ce mémoire. Il est intitulé " Dynamic assessment of the aquatic ecotoxicity impact category in LCA" et a été coécrit avec Annie Levasseur, Réjean Samson et Louise Deschênes. Cet article décrit, dans un premier temps, les hypothèses de modélisation, les différentes étapes du calcul des facteurs de caractérisation ainsi que le système défini pour l'étude de cas. Dans un second temps, les facteurs de caractérisation obtenus sont analysés en fonction du compartiment d'émissions et de la nature des métaux. Le profil des impacts de la fertilisation au zinc est ensuite détaillé.

3.2 Dynamic assessment of the aquatic ecotoxicity impact category in LCA

3.2.1 Abstract

Temporal variability is a major source of uncertainty in current life cycle assessment (LCA) practice. In this paper, the recently developed dynamic LCA approach is adapted to assess the aquatic ecotoxicity impacts of metals. The objective is to provide relevant information regarding the distribution and magnitude of metal impacts over time and show that the dynamic approach can significantly influence the conclusions of an LCA. An LCA of zinc fertilization in agriculture was therefore carried out.

Dynamic LCA is based on the temporal disaggregation of the inventory, which is then assessed using time-dependent characterization factors. The USEtox multimedia fate model is used to develop dynamic characterization factors for the aquatic ecotoxicity impacts of 18 metals. Mass balance equations are solved dynamically to obtain fate factors as a function of time, providing both instantaneous (impact at time t following a pulse emission) and cumulative (total time-integrated impact following a pulse emission) characterization factors (CFs).

Dynamic characterization factors for aquatic ecotoxicity depend on the emission compartment and the metal itself. The two variables clearly influence metal fate aspect such as the maximum mass loading reaching freshwater and the persistence time of metals into this compartment. The time needed to reach the total impact for each metal may exceed thousands of years, so the time horizon used in the analysis constitutes a determining factor. The case study reveals that the results of a classical LCA are always higher than those obtained from a dynamic LCA, especially for short time horizons. For instance, at the end of a 20-year fertilization treatment, only 4% of the impacts obtained through traditional LCA occurred. Results show that dynamic and classical steady state CFs may differ by over ten orders of magnitude depending on the metal and chosen time horizon. The relative impact of metals is overestimated, except for extended time horizons, which are not necessarily relevant to decision makers.

Keywords

Aquatic ecotoxicity, metals, dynamic LCA, time horizon, fate, multimedia model.

3.2.2 Introduction

Life cycle assessment (LCA) is a recognized tool to assess the potential environmental impacts of products or services, and researchers are investing efforts to reduce the uncertainty of the outcomes. Temporal variability is a major source of uncertainty associated with the inventory and impact characterization phases (International Organization for Standardization, 2006).

Inventory accounts for all the emissions from the product system to carry out the defined functional unit. Although the different life cycle stages or processes cause emissions of varying amounts of pollutants at specific times throughout the entire life cycle, the result of the inventory phase is an aggregated value for each elementary flow (Owens, 1997a). This leads to a first bias in life cycle impact assessment (LCIA) since a major emission does not have the same impact as a smaller, repeated one. Time boundaries are especially discussed when dealing with long-lived products that involve long-term emissions. For instance, landfill emissions (Pettersen & Hertwich, 2008) extend over a long period of time after the end of the operational stage, so some LCA software (Weidema B P, 2013) differentiate between the short and long term emissions. However, the choice of specific time boundaries remains open to discussion (Zamagni et al., 2008).

The LCIA characterization phase is also problematic when time is not considered in environmental models (Reap et al., 2008). Since the inventory is aggregated, only continuous loading and simultaneous emissions effects can be taken into account. Fate models of chemicals in the environment are solved at steady state (Reap et al., 2008). Consequently, impacts on the area of protection can only be regarded as an average (Owens, 1997a).

Moreover, characterization factor calculations are based on the integration of impacts during a given time period. The choice of the integration time frame depends on the stakeholder's perspective and may actually vary from one impact category to another (De Schryver et al., 2011). Many arguments have been put forward to support the use of finite or infinite time horizons or suggest discounting methods to weight impacts over time, but there has yet to be a consensus (Haes et al., 1999), (S. Hellweg, T. B. Hofstetter, & K. Hungerbuhler, 2003). Changing the time horizon significantly modifies the characterization factors, as is the case for climate change (Forster et al., 2007).

The ecotoxicity impact category is particularly sensitive to time since dynamic processes drive the fate of contaminants. Traditionally in LCA, the mass of a pollutant released in the environment (i.e. inventory result) is proportionally linked to its corresponding impact by a constant characterization factor, but time-dependent processes such as mass transfer phenomena and chemical reactions are responsible for transitory states and induce the non-linear distribution of the impact over time (Reap et al., 2008)

Ecotoxic impacts are integrated over an infinite time horizon so that long-lived pollutants that theoretically never disappear from the environment, such as metals, have very high characterization factors (R. Rosenbaum et al., 2008). In recent years, the need to improve metals characterization has been better defined (Diamond et al., 2010). Existing models developed for organic contaminants and requiring chemical properties including half-life time and partition coefficients are not suitable to describe inorganic contaminants. Recently, following recommendations set out as part of an expert workshop, (Diamond et al., 2010) research was carried out to include complex mechanisms such as speciation, bioavailability and particle dissolution (Farley et al., 2011; Gandhi et al., 2010). It was shown that characterization factors significantly depend on the time horizon selected for integration and on the residence time in the

different environmental compartments (M. Huijbregts, Thissen, Jager, Van de Meent, & Ragas, 2000).

In this paper, a dynamic framework initially developed for the climate change impact category (16) is adapted to address the case of the aquatic ecotoxicity impacts of metals. First, time-dependent characterization factors were developed to provide instantaneous contaminant loading in all the environmental media after an initial emission. The fate of 18 metals for emissions to air, freshwater, sea and soil was evaluated based on the USEtox multimedia model. Then, the distribution of impacts over time was calculated using a case study of zinc fertilization in agriculture. Fertilization was deemed relevant since it involves a product system with a relatively long time horizon. The fact that zinc is spread directly on agricultural soil makes it a major contributor to the aquatic ecotoxicity LCIA impact category. This case study highlights relevant temporal information brought by the dynamic approach to the decision making process.

3.2.3 Material and methods

3.2.3.1 Development of dynamic characterization factors

3.2.3.1.1 Assumptions

Description of the multimedia fate model

UNEP-SETAC (M. Z. Hauschild et al., 2008; R. Rosenbaum et al., 2008) reached a scientific consensus on the USEtox multimedia model, and it was therefore chosen to calculate the fate of metals in the environment. The 18 metals studied are Ag(I), As(III), As(V), Ba(II), Be(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Hg(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Sb(V), Se(IV), Sn(II), Tl(I), V(V) and Zn(II). USEtox is a nested multimedia fate model consisting of five compartments (air, freshwater, sea, natural and agricultural soil) at two geographical scales (continental and global scale) with a compartment for urban air.

Both removal and intermedia transport processes are included in the model. Fate calculations in USEtox already include time-related data such as intermittent rain and residence times, which are inherent to the environment, and chemical-specific half-lives to account for degradation. Even if metals never degrade (half-lives are set to very high values), sinks enable them to leave the system (marine sediment burial, stratospheric escape, leaching, etc.), thus avoiding excessive

characterization factors. Particular partition coefficients between solids, water, organic complexes and particles are specified in USEtox to describe metals properties and assess the dissolved fraction of substance in freshwater. However, metals characterization in USEtox still requires improvement (R. Rosenbaum et al., 2008), (M. Z. Hauschild et al., 2008).

In USEtox, the characterization factors (CF) for ecotoxicity are expressed according to the common equation:

$$CF = FF \times XF \times EF \text{ (eq 1)}$$

where FF is the fate factor (day), XF is the exposure factor (kg dissolved / kg total) and EF is the effect factor (PAF.m³/kg dissolved). CF (PAF.m³.day/kg) represents the potentially affected fraction of species due to a pulse emission of 1kg over an infinite time horizon.

Time-dependent parameter selection

The fate factor is assumed to be the only time-dependent parameter to consider. Indeed, exposure and effect factors are presumed constant so that the effect of the contaminant on ecosystems always remains the same over time. This decisive assumption appears quite consistent since the complexity of the model is maintained at an acceptable level and the two temporal issues mentioned previously—the dynamic aspects of the environment and the integration time horizon—are addressed.

3.2.3.1.2 Modification of USEtox fate factors

In traditional LCA, multimedia models such as USEtox are solved using the steady state assumption. The input parameter for metal characterization is a pulse emission Δm (in kg). Common multimedia fate models as defined by Mackay (Mackay. D, 1999) assess continuous emission fluxes (in kg.hr⁻¹ or kg.day⁻¹) but were proven valid for LCA (Heijungs, 1995). Indeed, it was demonstrated that the cumulative mass load of a pulse emission over an infinite time is equal to the steady state mass load of an equivalent continuous emission (Pennington et al., 2006). From now on, this simplification cannot be used in a dynamic perspective. To develop dynamic characterization factors, the mass of metals in each environmental compartment must be known at every time step so that mass balance equations are solved dynamically.

A system of differential equations providing the mass variation in each compartment is set using the matrix of mass balance rate constants found in USEtox (R. K. Rosenbaum et al., 2007) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{k} \cdot \vec{M} + \vec{S} \quad (\text{eq2})$$

Where \vec{k} is the matrix of mass balance rate constants from USEtox (day⁻¹), \vec{M} is the mass matrix of metal in the environment (kg) and \vec{S} is the vector of emissions to the environment (i.e. inventory result). Matrix \vec{k} is a chemical-specific matrix that represents the transfers occurring in the environment.

This model is solved with time-integration software (e.g. MATLAB or Python). Bioavailability and metal forms of emission (that follow specific particulate dissolution processes) are responsible for metals toxicity (Diamond et al., 2010). In this paper, a succession of small pulse emissions over time was considered to account for dissolution. Indeed, when a metal particle is released, impacts do not occur immediately since the particle must first be dissolved. If the dissolution kinetics are available for the particular form of compound studied, the mass of metal entering the system at each time step may be calculated, and a new emission vector \vec{S} is obtained. Then, a basic dynamic model can be applied. Bioavailability was not considered here but an existing approach (Gandhi et al., 2010) was implemented in the current framework to improve the accuracy of the results. Unlike steady state fate factors, new time-dependant fate factors are expressed in kg Me_{freshwater}/kg emitted.

3.2.3.1.3 Dynamic characterization factors

Instantaneous characterization factors (CFi(t) PAF.m3.jr/kg_{emitted}) were developed to introduce time into the general formula:

$$\text{CF i}(t) = \text{FF}(t) \times \text{XF} \times \text{EF} \quad (\text{eq 3})$$

where FF(t) is the time-dependent fate factor (kg/kg_{emitted}).

This instantaneous CFi(t) accounts for the impact occurring at time t caused by the initial pulse emission of 1 kg of metal.

Cumulative fate factors called $CFc(t)$ are obtained according to equation 4:

$$CF c(t) = \int_0^t FF(t) \times XF \times EF \quad (\text{eq 4})$$

Cumulative CFs account for the sum of impacts from $t=0$ (immediately after the initial pulse emission) to time t . CFs are expected to converge towards traditional USEtox CFs, which are calculated under the steady state assumption. Indeed, in this case, time actually tends to infinity.

3.2.3.2 Application: zinc fertilization

3.2.3.2.1 System, functional unit and definition of inventory data

Some metals qualified as essential elements are necessary for living organisms. The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) recently identified zinc as the most deficient micronutrient in agricultural soil (International.Zinc.Association., 2010). Lack of zinc in soil leads to a decrease in crop yields and affects human health since zinc concentrations in grains are not sufficient to supply zinc through food. Zinc fertilizers are touted as promising solutions to soil deficiency. Different forms of zinc, such as zinc sulfate, zinc oxide and zinc-EDTA chelate, are usually spread on crops. The case study herein pertains to the fertilization required to produce 1T per year of corn with satisfactory zinc content for 20 years. Zinc oxides are used for fertilization.

The product system goes from zinc oxide secondary production to fertilizer spreading, as represented in Figure 21:

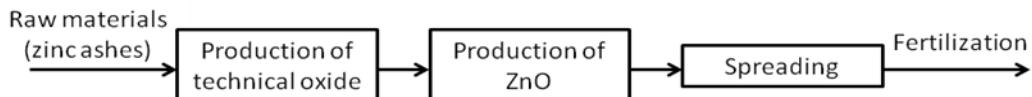


Figure 22 : System boundaries for the case study of zinc fertilization

The three processes are supposed to take place in the same year for each fertilizer application.

Materials technology corporation Umicore provided the annual data for the production of technical oxide and zinc oxide in 2010.

With regards to spreading, soils were assumed to be zinc deficient, and a common application rate of $9\text{kg}.\text{ha}^{-1}$ every three years was used (Brian J Alloway, 2004). Zinc deficiency and transfer

to plant depend on many parameters, including soil properties (pH, alkalinity, etc.) and local agricultural management. Despite the variability of the data used in this work, impact interpretations are consistent since the aim is to compare dynamic and non-dynamic results.

Transportation between locations was assessed using the ecoinvent processes *Transport, lorry >28t, fleet average/CH U* for road and *Transport, transoceanic tanker/OCE U* for sea. Umicore provided raw materials transport distances, and an average distance between locations was used to estimate other transportation steps related to final product distribution (6 300 km by sea and 1 200 km by road; USA-Illinois delivery location was used as reference).

Inventory data for one spreading is presented in Tableau 6. The same mass loadings are then repeated every three years. Zinc emissions take several forms: ion oxides, carbonate and zinc. Three compartments are involved: air, water and soil. In the current context, the corresponding USEtox compartments were allocated to urban air, continental freshwater and agricultural soil.

Tableau 6 : Inventory data corresponding to one spreading with spreadings every three years

Processes	Mass loading (kg)		
	Air	Water	Soil
Raw materials transport	$3.94 \cdot 10^{-8}$	$1.87 \cdot 10^{-8}$	$7.72 \cdot 10^{-10}$
	Zn	Zn ion	Zn
Technical oxide production	$1.43 \cdot 10^{-6}$		
	ZnCl ₂		
Technical oxide transport	$1.44 \cdot 10^{-8}$	$7.39 \cdot 10^{-10}$	$4.42 \cdot 10^{-11}$
	Zn	Zn ion	Zn
Direct process	$2.60 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	
	ZnO	Zn	
Fertilizer transport	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-8}$
	Zn	Zn ion	Zn
Spreading			1.26.
			ZnO

The emissions of zinc, zinc ion and zinc chloride were assumed to be immediately available. Zinc oxide is a sparingly soluble compound and therefore may require some time to dissolve. Moreover, once dissolved, zinc is submitted to speciation equilibriums that were not considered in this publication. As such, the effect of speciation on fate cannot be assessed using the present methodology. Spreading application rates appeared to be highly variable, and a sensitivity

analysis was performed. The results were recalculated for three spreading rates: 3kg.ha⁻¹ every year, 9kg.ha⁻¹ every three years and 18 kg.ha⁻¹ every six years. The amount of fertilizer that was spread was adjusted so that the total amount of zinc applied over the 20-year period remained the same in each case. Rate variation intervals seemed realistic, as verified in the literature (Brian J Alloway, 2004). Zinc oxide dissolution kinetics are scarcely detailed in the literature and depend on particle size. Since the influence of dissolution was expected to be significant, two series of calculations were conducted. The first ignored zinc oxide dissolution (as if it were instantaneous), and the second accounted for it. A first order kinetic model was used to calculate the amount of zinc released in soil as a function of time in order to update the inventory emissions profile. The rate constant was based on dissolution tests conducted under the European Union risk assessment programme (EuropeanUnion, 2004). The objective of this second calculation is to highlight the importance of the dissolution effect on the temporal distribution of the impact.

3.2.3.3 Impact assessment calculations

Impacts are calculated by coupling the dynamic inventory with time-dependent characterization factors, as proposed by Levasseur et al. (Levasseur et al., 2010). Calculations are carried out for each time step of the life cycle. Emissions to urban air, continental freshwater and agricultural soil are treated separately with their corresponding CFs and then added. Hence, impacts at time t sum all the impacts generated by the emissions taking place between time 0 and time t: emission at time t is multiplied by CF at time 0 at release; emission at time t-1 is multiplied by CF at time 1 at metal release after one time step and so on. Eventually, emission at time 0 is multiplied by CF at time t and the metal has remained in the environment since the initial point. Thus, total impact I(t) is expressed as such in the general equation:

$$I(t) = \sum_{k=0}^t E(k) \times CF(t-k) \quad (\text{eq 5})$$

Instantaneous and cumulative impacts can be calculated according to the type of CF used: CF_i(t) or CF_c(t).

3.2.4 Results and discussion

3.2.4.1 Characterization factors

3.2.4.1.1 Instantaneous characterization factors

Since instantaneous CFs ($CF_i(t)$) and fate factors ($FF(t)$) are proportional, the variables evolve in exactly the same way. The correlation between the two is highlighted in Figure 22 and 23.

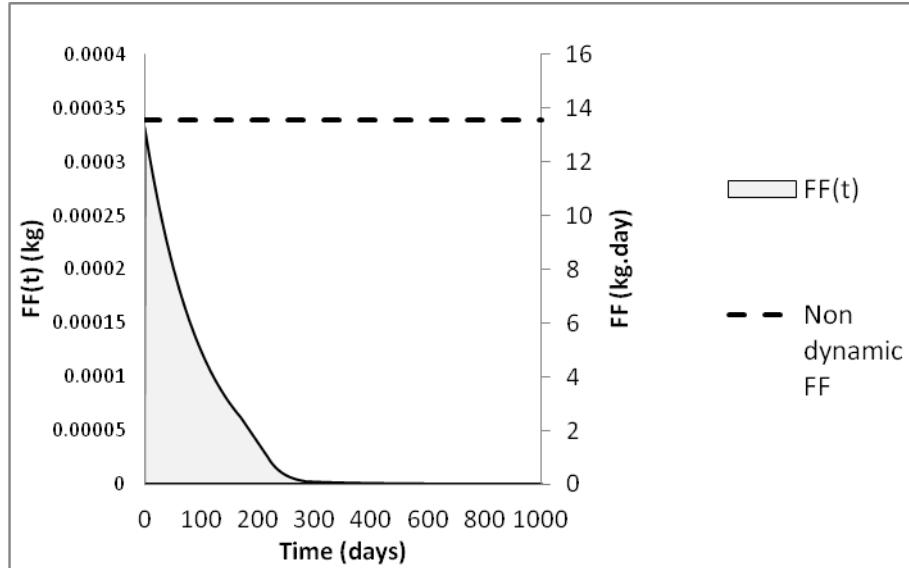


Figure 23 : Fate factors of Ni after urban air emission

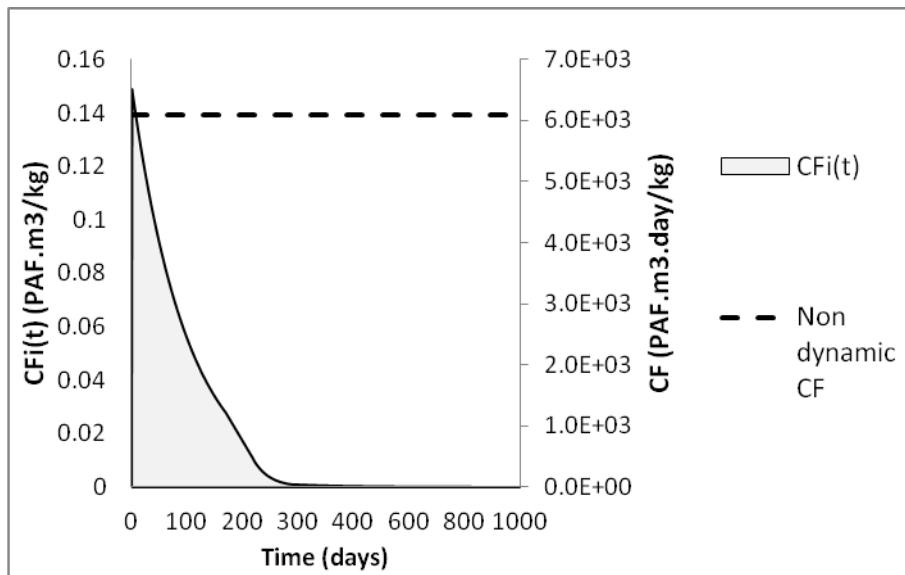


Figure 24 : Instantaneous characterization factor of Ni after urban air emission

Non-dynamic FFs, which are related to the accumulated mass of pollutant at steady state, are obtained by the time integration of $FF(t)$ over an infinite time horizon and are represented by the hatched area under the curve in Figure 22.

Instantaneous characterization factors and fate factors evolve similarly. Instantaneous impact is influenced by two important parameters: the compartment of emission and the nature of the metal.

Compartment of emission

The compartment of emission significantly influences the instantaneous CFs, especially from a dynamic point of view, since it determines the appearance and convergence speed of the CFIs.

For a freshwater emission, the metals are in direct contact with aquatic ecosystems and the impacts therefore take place immediately. The maximum amount of metal reaching the compartment corresponds to the mass released. The extent of the impacts on aquatic ecosystems thus depends on each metal's ability to leave the freshwater compartment.

With regards to the indirect emissions such as emissions to air and soil (urban air, continental air, agricultural soil and natural soil in USEtox), the maximum amount of metal reaching freshwater is lower. Metals are submitted to diffusive and convective transport mechanisms that disperse contaminants between several intermediary compartments. Moreover, the time required to pass through freshwater is correlated with the characteristic times of input inter-media transfers. Considering that metals are not volatile, transfer from air to water is fast. In contrast, metals runoff from soil is a slow process that occurs over a long period of time since soil retains contaminants, limiting transfers to freshwater. An example of a mercury emission to freshwater and air is presented in Figure 24.

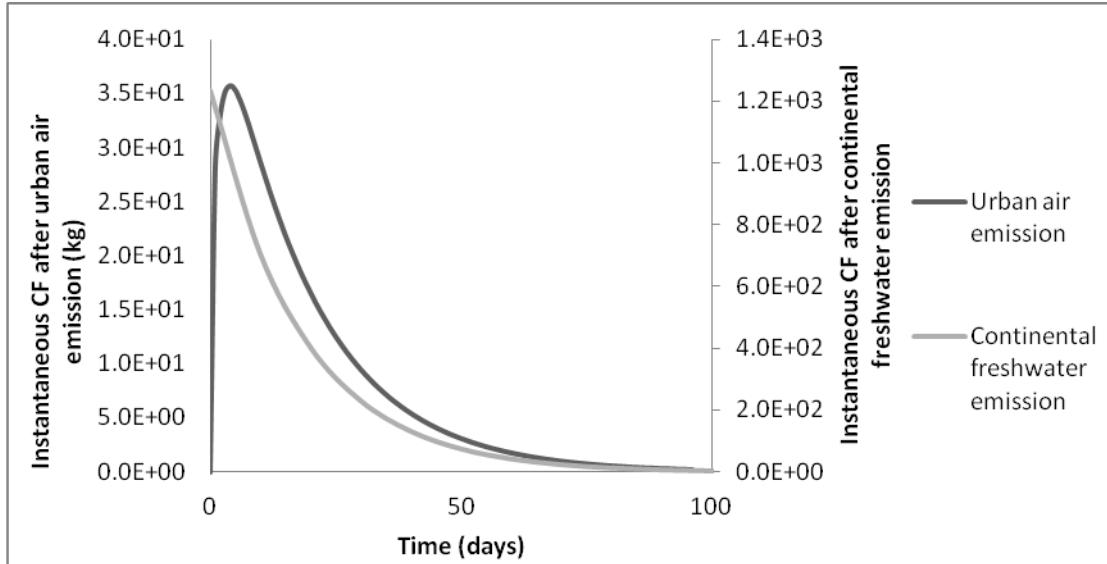


Figure 25 : Instantaneous CF, $CF_i(t)$, of Hg after urban air emission and continental freshwater emission

Metal nature

The behaviour of instantaneous CFs over time differs for each metal. The case of nickel and mercury emitted to urban air is illustrated in Figure 25.

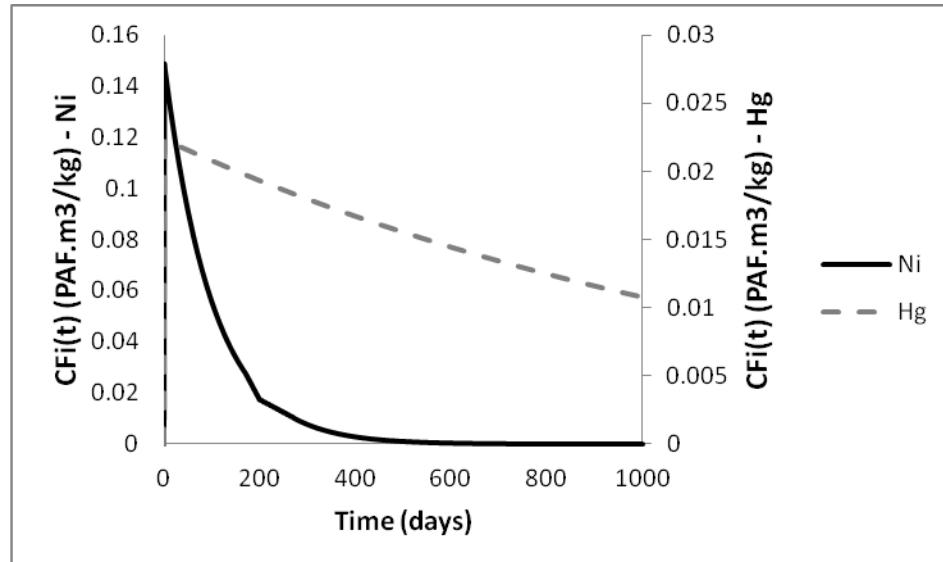


Figure 26 : Instantaneous CF, $CF_i(t)$, of Ni and Hg after an urban air emission

Persistence time and the maximum mass of metal reaching the freshwater compartment depend on the nature of the metal. An analysis of the matrix of mass balance rate constants for metals in USEtox reveals that removal processes and inter-media transfers between soil and water are chiefly responsible for the variation. These processes depend on landscape properties and chemical-specific properties such as partition coefficients between water and particle (K_d) and partition coefficients between organic complexes and water ($K_{d\text{oc}}$).

These coefficients control the quantity of the metal linked to the solid particle, explaining why certain metals tend to be adsorbed on soil particles or sediments. Indeed, partition coefficients of mercury are several orders of magnitude higher than nickel ones: $K_d = 2.10^5 \text{ L.kg}^{-1}$ and $K_{d\text{oc}} = 1.10^2 \text{ L.kg}^{-1}$ for Ni as compared to $K_d = 2.5.10^4 \text{ L.kg}^{-1}$ and $K_{d\text{oc}} = 2.51.10^5 \text{ L.kg}^{-1}$ for Hg, confirming that nickel ends up in freshwater faster whereas mercury remains linked to particles. Regarding the removal processes, metals with greater affinity to sediments escape from the freshwater compartment faster. In addition, the adsorption of metals on solid particles increases their accumulation in soils, which is an intermediary compartment, and can act as a temporary reservoir.

3.2.4.2 Cumulative characterization factors

The cumulative CF converges towards the non-dynamic CF value for each metal, thus validating the calculations. Impacts are clearly spread out over time. In the case of indirect emissions (in compartments other than freshwater), the CFs may only converge after thousands of years—the totality of the impact over an infinite horizon. In the case of a direct emission to freshwater, cumulative CFs reach their final value within one year. These time spans are consistent with previous observations by Guinée (J. B. Guinée et al., 1999), who reported minimum times between 200 years for cadmium and 80 000 years for lead to reach steady state. Guinée's work also confirmed fate variations between direct and indirect emissions.

Time horizon

As indicated in Figure 26, the time horizon constitutes a critical parameter.

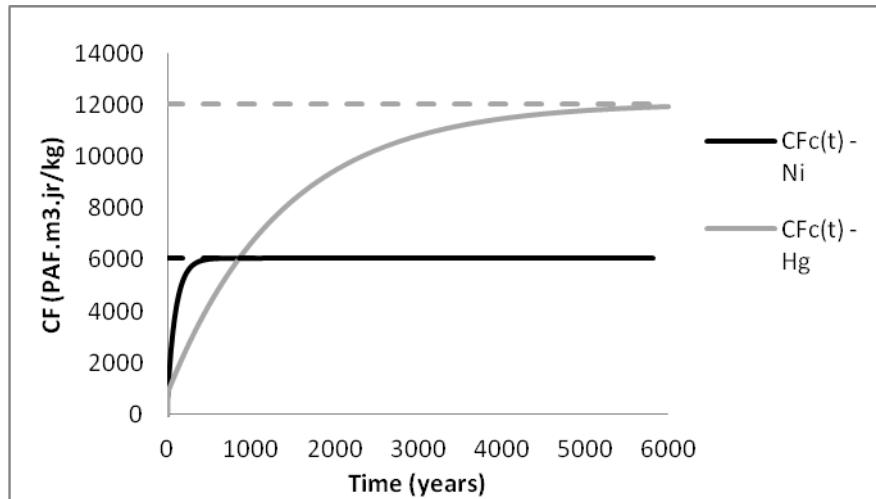


Figure 27 : Cumulative CF(t) of Ni and Hg after an urban air emission

For nickel and zinc, the cumulative CF values after one hundred years are, respectively, two and three times lower than the cumulative CF value for an infinite time horizon. Differences induced by the choice of time horizon are observed for most of the USEtox metals, as illustrated in Figure 27. Nine metals do not reach 50% of their final impact within 100 years, and three (Be, Hg and Pb) take over 500 years. Such CF variations based on the time horizon support the results related by Huijbregt (M. Huijbregts, J. Guinée, & L. Reijnders, 2001), which evoke differences of several orders of magnitude.

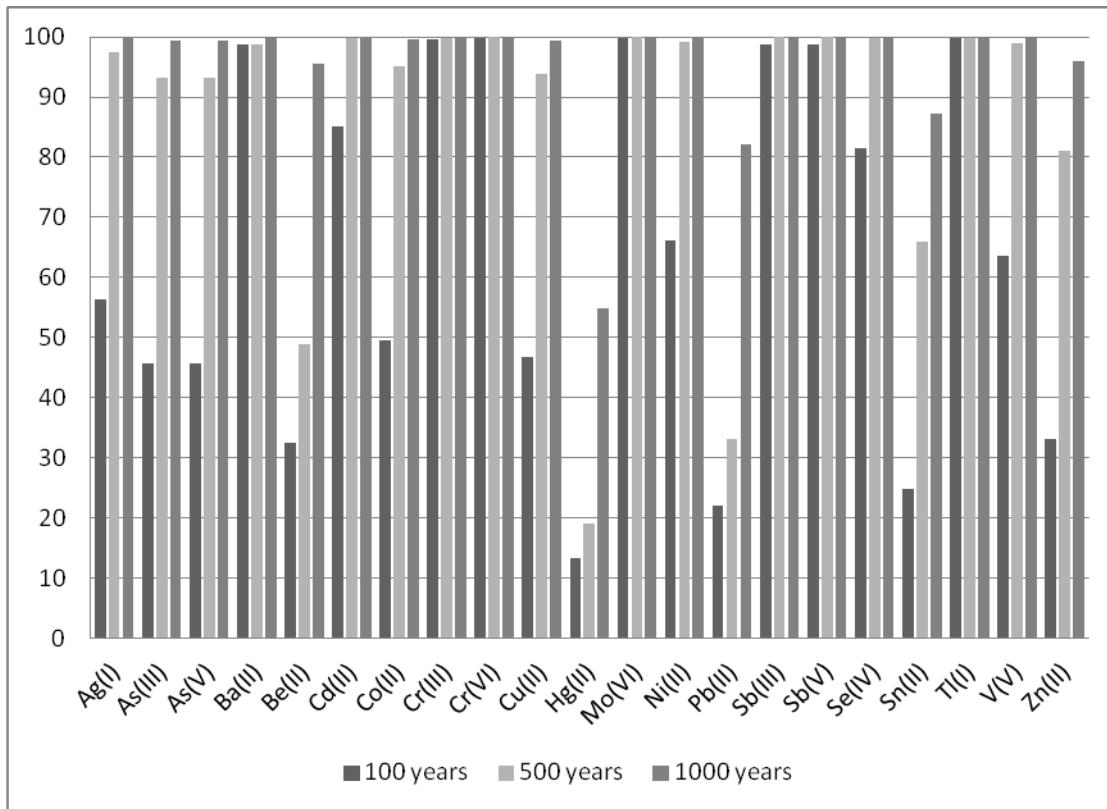


Figure 28 : Comparison of metal CFs for three time horizons (100, 500, and 1 000 years)

The integration of impacts over an infinite time frame to assess the aquatic ecotoxicity of metals may need to be reconsidered. Short-term impacts are likely to be overestimated when using traditional CF values. Non-dynamic values are only compatible with quasi-infinite time horizons when adopting a conservative approach. In the case of persistent contaminants such as metals, the dynamic approach questions the ability of common multimedia models to predict fate over such long time frames.

3.2.4.3 Case study

Figure 28 compares the cumulative impact of zinc fertilization on aquatic ecotoxicity calculated with traditional and dynamic approaches. Two curves are presented: the black one considers inventory desegregation and dynamic characterization (full dynamic LCA approach), and the grey one shows the dynamic characterization of an aggregated inventory.

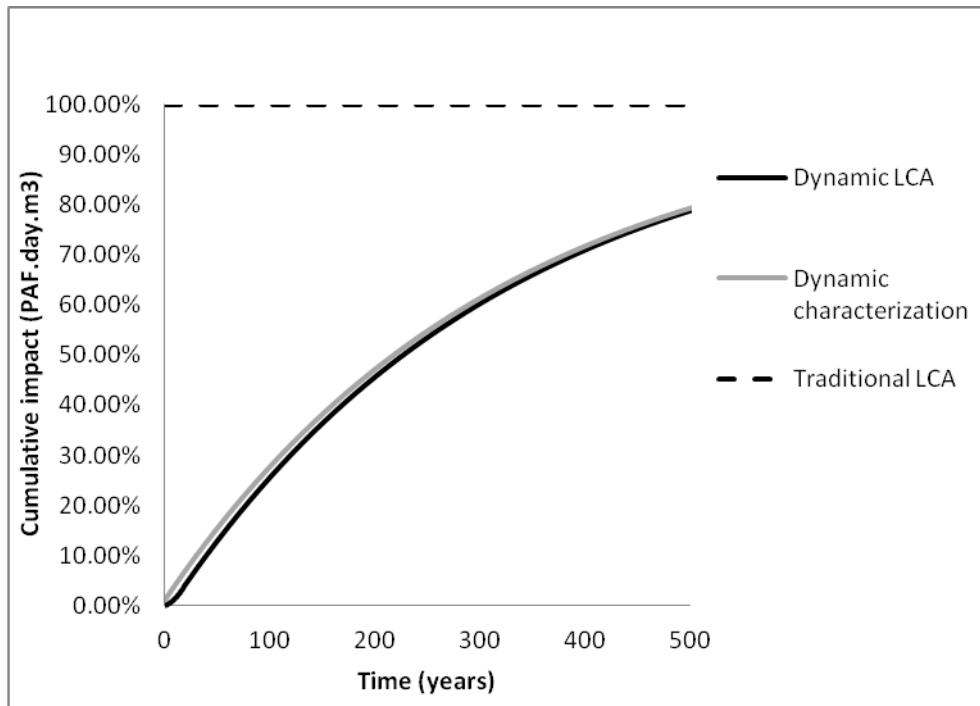


Figure 29 : Time distribution of impact due to zinc fertilization

Dynamic LCA results are always lower than classical ones. Figure 8 shows minor differences between the results of the dynamic characterization of an aggregated inventory and the full dynamic LCA approach so that, for this particular case study, the use of time dependent $CFc(t)$ and $CFi(T)$ plays an important role. Zinc fertilization was studied for a 20-year treatment. Thus, the influence of inventory desegregation on the temporal impacts profile is limited to the first 20 years. As shown previously, time-dependent CFs do not converge before hundreds of years, and the impact of dynamic characterization dominates over inventory disaggregation, especially for short time horizons. The results for aggregated emissions are higher for any finite time horizon since the pollutants are considered released earlier.

Tableau 7 presents the ratio between the dynamic and classical LCA results for three time horizons.

Tableau 7 : Impact comparison for three time horizons (20, 100, and 500 years)

Time horizon (years)	20	100	500	1 400
Impact (% of total value)	4	25	79	99.99...

Only 4% of the total impact actually takes place during the life cycle time frame (20 years). For a 100-year time horizon, the impact is divided by four as compared to a non-dynamic approach. Finally, for a 500-year time horizon, the calculated impact is 21% less.

Over 99% of the impacts are due to the use phase of the fertilizer, and the spreading rate therefore appeared to be a determining parameter. As a result, a sensitivity analysis was carried out. Figure 29 shows that the impacts depend on the spreading rate. Rate modification changes the profile of the results over many years. Once again, the more aggregated the emission, the greater the impacts. Users should take note of this sensitive parameter.

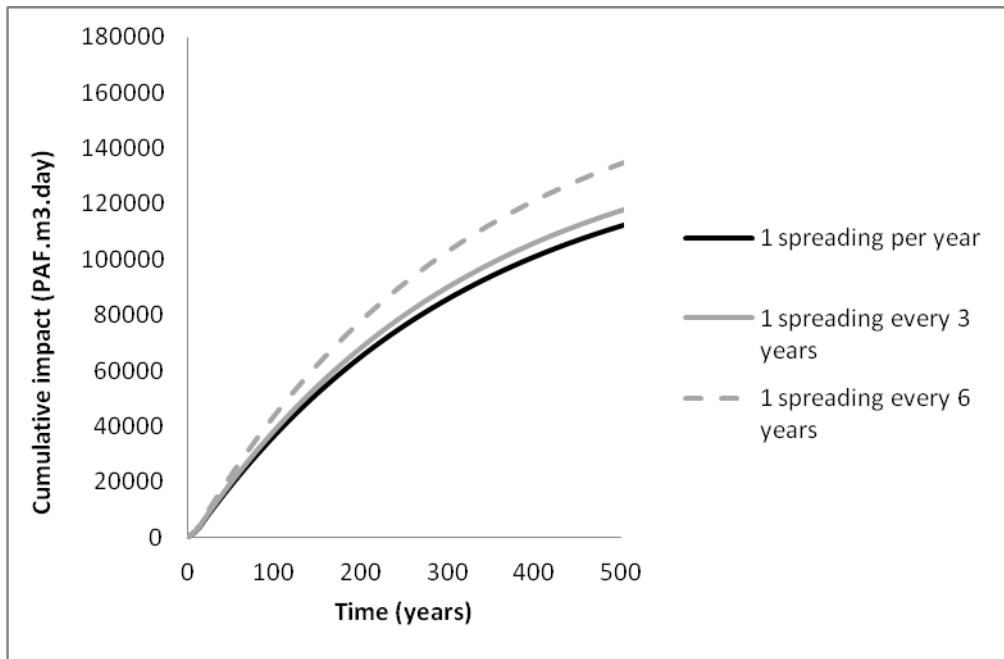


Figure 30 : Impacts due to zinc fertilization as a function of spreading rate

Influence of dissolution

Figure 30 shows the influence of metal dissolution over time. The quantitative effect of dissolution seems weak and is limited to the first year, which is relatively restricted as compared to the duration of the impact. Considering that zinc oxide dissolves almost instantaneously, the assumption is acceptable. But this is not necessarily the case for all particles and depends on the characteristic time of the first decay kinetic. In this case, the characteristic time was less than 365

days, which corresponds to the calculations time step. However, the influence of dissolution could be significant with characteristic times greater than one year.

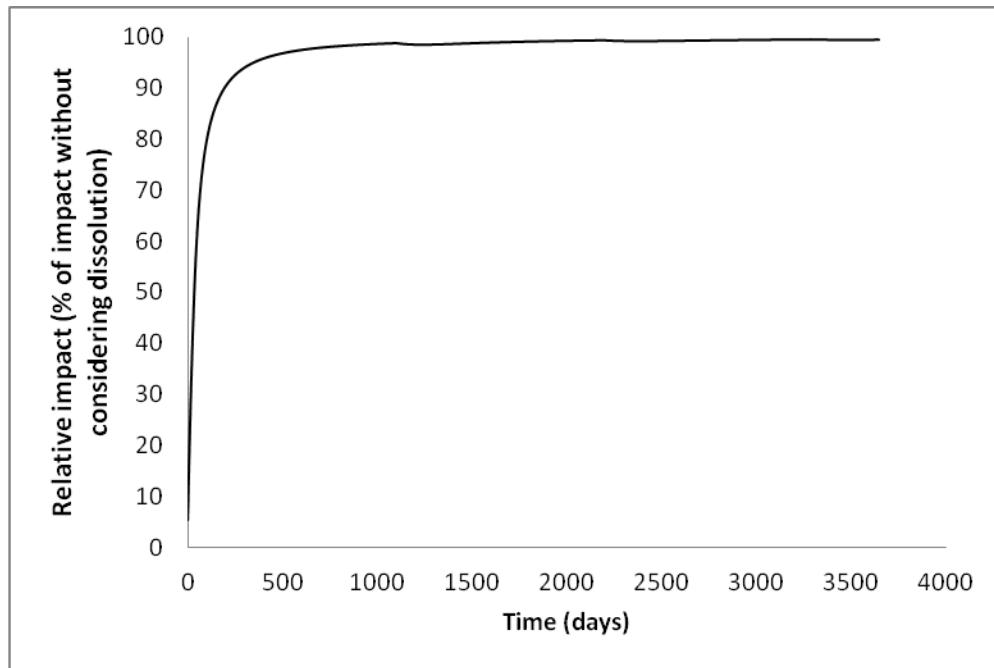


Figure 31 : Impact considering metal dissolution expressed as a percentage of the impact without considering dissolution. Impact is calculated for 1 spreading.

3.2.5 Conclusion

The dynamic approach provides relevant information on the intensity, extent and frequency of the impacts for the aquatic toxicity of metals. Dynamic processes depend on the nature of the metals and the compartments of emission. Other environmental mechanisms such as speciation could also have a significant impact on fate and will be studied in the future.

Traditional LCA appears to give disproportionate significance to metal impacts as compared to other pollutants since thousands of years are required to produce the totality of the potential impacts. Metals ecotoxicity must be assessed in reference to a specific time horizon. A change in time horizon automatically involves a change in the magnitude of the cumulative impact.

The case study shows that the use of dynamic CFs considerably reduces the magnitude of the impacts over a finite time horizon by delaying it over time. Coupling a temporal inventory with dynamic CFs is likely to become essential in order to confront the time boundary of the system

and time horizon of the impact. This will be particularly valuable when studying systems with long operational times such as infrastructures, agriculture processes or end of life management.

The implementation of dynamic LCA requires supplementary data that may significantly alter the results. With the same approach, dynamic CFs could be developed for other impact categories whose characterization involves fate factors. Indeed, certain environmental mechanisms responsible for eutrophication, for example, require several decades to completely occur even in the case of organic compounds.

3.2.6 Acknowledgments

The authors would like to thank Umicore for its inputs to the project. The International Life Cycle Chair (a research unit of the CIRAIG) would like to acknowledge the financial support of its industrial partners: ArcelorMittal, , Bombardier, , Hydro-Québec, , LVMH, Michelin, Mouvement des caisses Desjardins, Nestlé, RECYC-QUÉBEC, , RONA, SAQ, Solvay, Total, Umicore and Veolia Environnement.

3.2.7 References

- Alloway, B. J. (2004). *Zinc in soils and crop nutrition*: International Zinc Association Brussels, Belgium.
- De Schryver, A. M., van Zelm, R., Humbert, S., Pfister, S., McKone, T. E., & Huijbregts, M. A. J. (2011). Value Choices in Life Cycle Impact Assessment of Stressors Causing Human Health Damage. *J Ind Ecol*, 15(5), 796-815. doi:10.1111/j.1530-9290.2011.00371.x
- Diamond, M., Gandhi, N., Adams, W., Atherton, J., Bhavsar, S., Bulle, C., . . . Vijver, M. (2010). The clearwater consensus: the estimation of metal hazard in fresh water. *Int J Life Cycle Assess*, 15(2), 143-147. doi:10.1007/s11367-009-0140-2
- EuropeanUnion. (2004). *European risk assessment report zinc oxide*. Tiré de European Chemical Bureau.
- Farley, K. J., Carbonaro, R. F., Fanelli, C. J., Costanzo, R., Rader, K. J., & Di Toro, D. M. (2011). TICKET-UWM: A coupled kinetic, equilibrium, and transport screening model for metals in lakes. *Environ Toxicol Chem*, 30(6), 1278-1287. doi:10.1002/etc.518
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., . . . Myhre, G. (2007). Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. *Clim change*, 20.
- Gandhi, N., Diamond, M. L., van de Meent, D., Huijbregts, M. A. J., Peijnenburg, W. J. G. M., & Guinée, J. (2010). New Method for Calculating Comparative Toxicity Potential of Cationic Metals in Freshwater: Application to Copper, Nickel, and Zinc. *Environ Sci Technol*, 44(13), 5195-5201. doi:10.1021/es903317a
- Guinée, J. B., van den Bergh, J. C., Boelens, J., Fraanje, P. J., Huppes, G., Kandelaars, P., . . . Udo de Haes, H. (1999). Evaluation of risks of metal flows and accumulation in economy and environment. *Ecological Economics*, 30(1), 47-65.

- Haes, H. U., Jolliet, O., Finnveden, G., Hauschild, M., Krewitt, W., & Müller-Wenk, R. (1999). Best available practice regarding impact categories and category indicators in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess*, 4(2), 66-74. doi:10.1007/bf02979403
- Hauschild, M. Z., Huijbregts, M., Jolliet, O., Macleod, M., Margni, M., van de Meent, D., . . . McKone, T. E. (2008). Building a Model Based on Scientific Consensus for Life Cycle Impact Assessment of Chemicals: The Search for Harmony and Parsimony. *Environ Sci Technol*, 42(19), 7032-7037. doi:10.1021/es703145t
- Heijungs, R. (1995). Harmonization of methods for impact assessment. *Environ Sci Pollut Res*, 2(4), 217-224. doi:10.1007/bf02986769
- Hellweg, S., Hofstetter, T. B., & Hungerbuhler, K. (2003). Discounting and the environment should current impacts be weighted differently than impacts harming future generations? *Int J Life Cycle Assess*, 8(1), 8-18.
- Huijbregts, M., Guinée, J., & Reijnders, L. (2001). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. III: Export of potential impact over time and space. *Chemosphere*, 44(1), 59-65.
- Huijbregts, M., Thissen, U., Jager, T., Van de Meent, D., & Ragas, A. (2000). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part II: assessing parameter uncertainty and human variability in the calculation of toxicity potentials. *Chemosphere*, 41(4), 575-588.
- International.Zinc.Association. (2010). Zinc Fact Sheets: Zinc Fertilizer. http://www.zinc.org/crops/resources/fact_sheets
- Iso, I. (2006). 14040 Environmental management-life cycle assessment-principles and framework. London: British Standards Institution.
- Levasseur, A., Lesage, P., Margni, M., Deschênes, L., & Samson, R. (2010). Considering Time in LCA: Dynamic LCA and Its Application to Global Warming Impact Assessments. *Environ Sci Technol*, 44(8), 3169-3174. doi:10.1021/es9030003
- Mackay, D. S. R. (1999). The role of mass balance modelling in impact assessment and pollution prevention. In D. U. Sikdar SK (dir.), *Tools and methods for pollution prevention*. (pp. 157-179): Kluewer academic publisher.
- Owens, J. W. (1997). Life-Cycle Assessment in Relation to Risk Assessment: An Evolving Perspective. *Risk Anal*, 17(3), 359-365. doi:10.1111/j.1539-6924.1997.tb00874.x
- Pennington, D. W., Margni, M., Payet, J., & Jolliet, O. (2006). Risk and Regulatory Hazard-Based Toxicological Effect Indicators in Life-Cycle Assessment (LCA). *Hum Ecol Risk Assess Int J*, 12(3), 450-475. doi:10.1080/10807030600561667
- Pettersen, J., & Hertwich, E. G. (2008). Critical Review: Life-Cycle Inventory Procedures for Long-Term Release of Metals. *Environ Sci Technol*, 42(13), 4639-4647. doi:10.1021/es702170v
- Reap, J., Roman, F., Duncan, S., & Bras, B. (2008). A survey of unresolved problems in life cycle assessment. *Int J Life Cycle Assess*, 13(5), 374-388. doi:10.1007/s11367-008-0009-9
- Rosenbaum, R., Bachmann, T., Gold, L., Huijbregts, M. J., Jolliet, O., Juraske, R., . . . Hauschild, M. (2008). USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess*, 13(7), 532-546. doi:10.1007/s11367-008-0038-4

- Rosenbaum, R. K., Margni, M., & Jolliet, O. (2007). A flexible matrix algebra framework for the multimedia multipathway modeling of emission to impacts. *Environ Int*, 33(5), 624-634.
- Weidema B P, B. C., Hischier R, Mutel C, Nemecek T, Reinhard J, Vadenbo C O, Wernet G. (2013). *Overview and methodology Data quality guideline for the ecoinvent database version 3 (final)*. Tiré de Ecoinvent center, Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- Zamagni, A., Buttol, P., Porta, P., Buonamici, R., Masoni, P., Guinée, J., . . . Bienkowska, A. (2008). *Critical review of the current research needs and limitations related to ISO-LCA practice*.

3.3 Résultats supplémentaires concernant l'étude de cas

3.3.1 Impact instantané de la fertilisation au zinc par compartiment d'émissions

Émission à l'air :

Les émissions dans l'air ont lieu lors des processus de transport et lors de la production de l'oxyde de zinc, aussi bien lors de l'étape de transformation des résidus de zinc en oxyde technique que lors de la production de l'oxyde de zinc lui-même. La masse de zinc émise à l'air avant chaque épandage est égale à $2,78 \cdot 10^{-5}$ kg. L'épandage étant réalisé tous les 3 ans, les impacts instantanés dus au zinc émis dans l'air ont pu être calculés. La figure 31 représente les résultats obtenus en utilisant l'ACV dynamique (inventaire désagrégé et caractérisation dynamique), la caractérisation dynamique uniquement (inventaire agrégé et émission ponctuelle) et l'ACV traditionnelle.

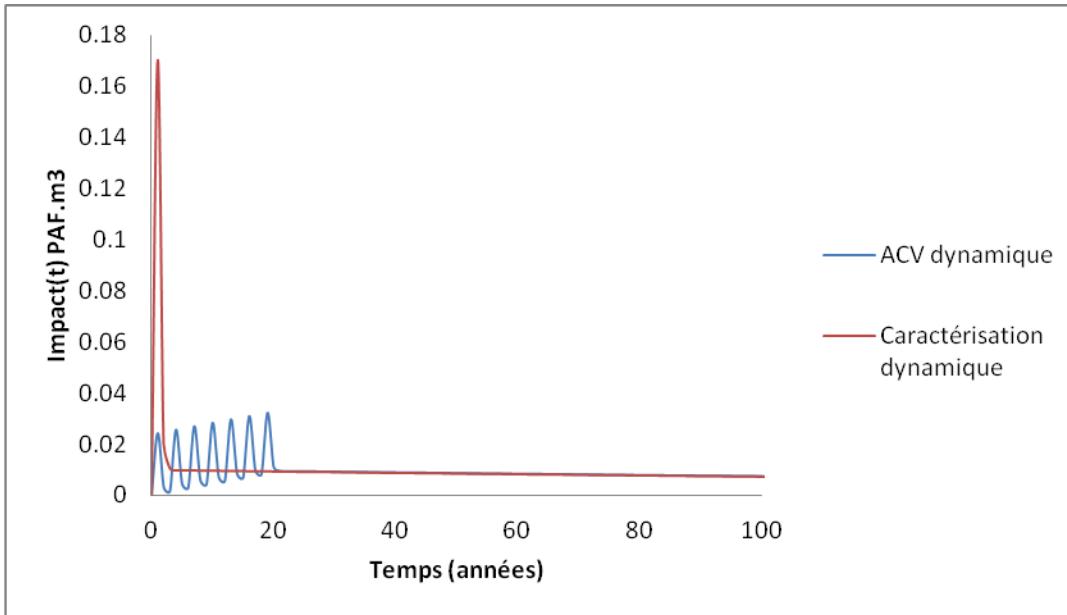


Figure 32 : Impact instantané causé par les émissions de zinc dans l'air

Les années d'épandage peuvent clairement être identifiées, elle provoquent des pics au cours desquels les impacts augmentent ponctuellement. Avec un inventaire agrégé, la masse totale libérée ponctuellement est bien plus élevée que lorsque les émissions sont réparties dans le temps. Par conséquent, l'intensité maximale des impacts diminue lorsque l'on considère la désagrégation de l'inventaire.

Émission dans l'eau

Les émissions dans l'eau ont lieu lors des processus de transport et lors de la production de l'oxyde de zinc au cours du procédé direct. La masse de zinc émise dans l'eau avant chaque épandage est égale à $1,33 \cdot 10^{-5}$ kg. L'épandage étant réalisé tous les 3 ans, les impacts instantanés dus au zinc émis dans l'eau ont pu être calculés. De la même manière que pour les émissions à l'air, la figure 32 représente les résultats obtenus en utilisant l'ACV dynamique (inventaire désagrégé et caractérisation dynamique), la caractérisation dynamique uniquement (inventaire agrégé et émission ponctuelle) et l'ACV traditionnelle.

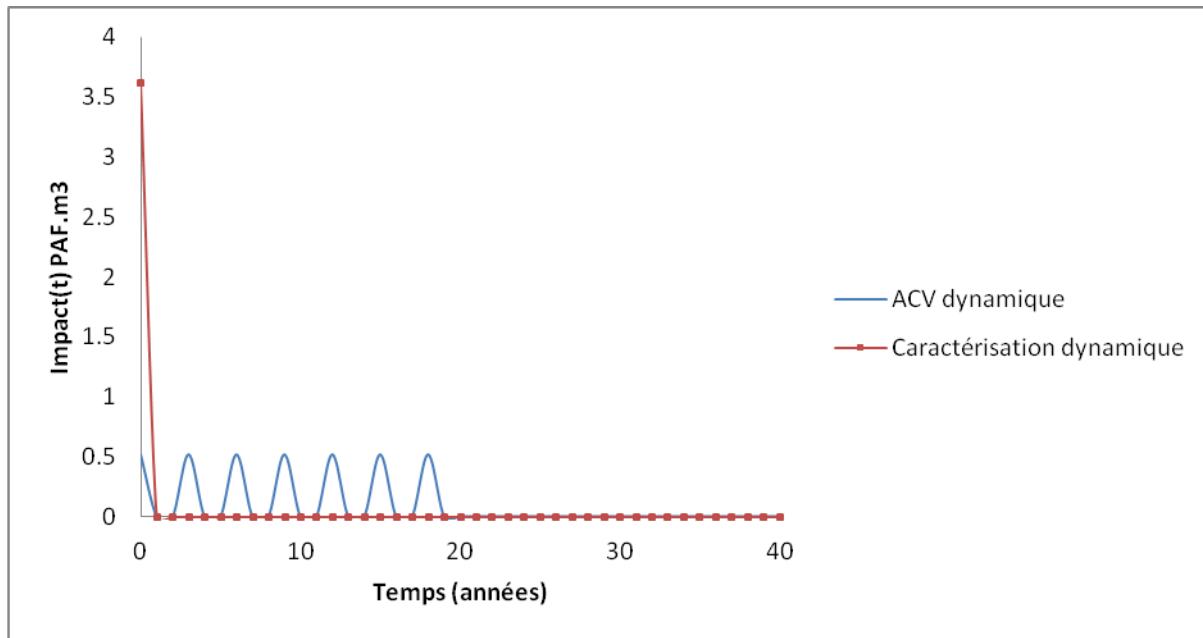


Figure 33 : Impact instantané causé par les émissions de zinc dans l'eau

Les commentaires concernant l'impact instantané causés par les émissions à l'eau sont du même type que ceux causés par les émissions dans l'air. Chaque épandage provoque un pic au cours duquel l'impact augmente très brutalement. Comme cela a pu être souligné dans l'article, l'impact des émissions dans l'eau est particulièrement rapide. Avec un inventaire agrégé, la masse totale libérée de manière ponctuelle est bien plus élevée que lorsque les émissions sont réparties dans le temps. Par conséquent, l'intensité maximale des impacts diminue lorsque l'on considère la désagrégation de l'inventaire.

Émissions dans le sol

Les émissions dans le sol ont lieu lors des processus de transport et lors de l'épandage au sol de l'oxyde de zinc. La masse de zinc émise dans le sol pour chaque épandage est égale à 1,01 kg. Cette quantité, correspondant en majorité au zinc appliqué au sol pour la fertilisation, est largement supérieure à celle émise dans les autres compartiments. L'épandage étant réalisé tous les 3 ans, les impacts instantanés dus au zinc émis dans le sol ont pu être calculés. De la même manière que pour les émissions dans l'air et dans l'eau, la figure 33 représente les résultats obtenus en utilisant l'ACV dynamique (inventaire désagrégé et caractérisation dynamique), la caractérisation dynamique uniquement (inventaire agrégé et émission ponctuelle) et l'ACV traditionnelle.

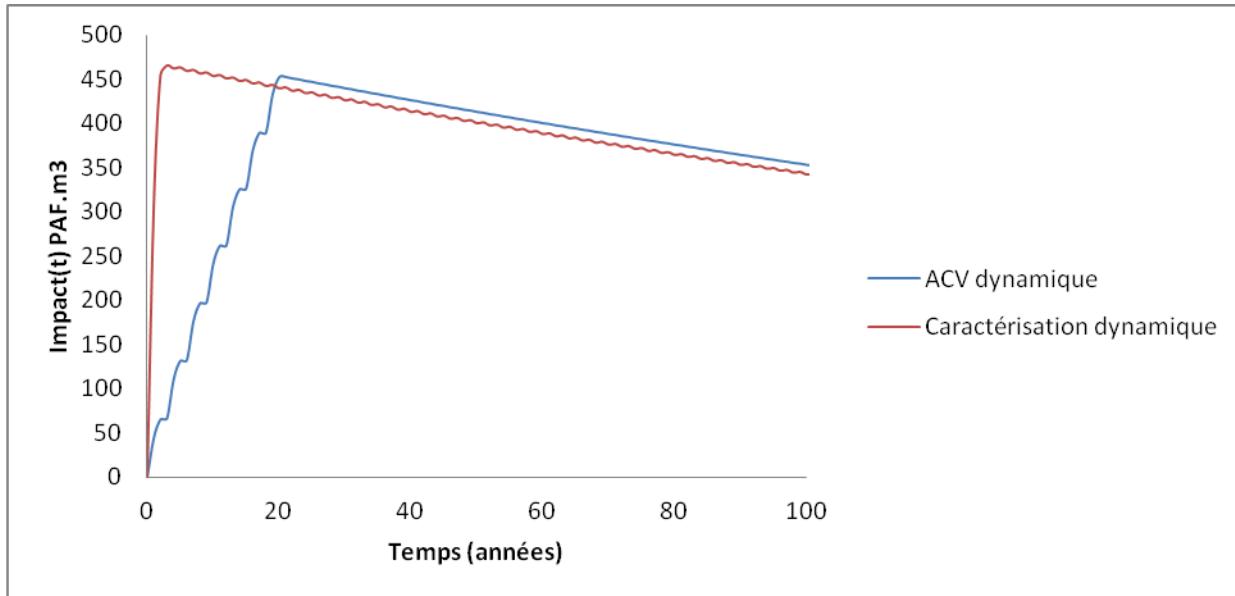


Figure 34 : Impact instantané causé par les émissions de zinc émis dans le sol

Les années d'épandage peuvent être identifiées, mais ne provoquent plus des pics d'impact aussi marqués que pour les émissions dans l'air et dans l'eau. En effet, la vitesse de convergence des facteurs de caractérisation dynamiques après une émission au sol est bien plus faible, c'est-à-dire que les impacts se produisent moins vite.

L'intensité maximale atteinte par l'impact instantané est de l'ordre de 450 PAF.m³, que l'inventaire soit désagrégé ou non. En revanche le moment auquel ce pic est atteint varie. Avec un inventaire agrégé, les impacts instantanés sont maximaux dès la première année alors que si l'on désagrège l'inventaire, les impacts instantanés sont maximaux à l'issue de la durée du traitement, après 20 ans.

3.3.2 Interprétation des résultats

Analyse de contribution

Les quantités de zinc libérées dans l'environnement au cours de la production du fertilisant et des différentes étapes de transport représentent 0.004 % des émissions et sont très minimes par rapport au zinc émis dans le sol lors de l'épandage qui totalise 99.996% des émissions. Cette observation est tout à fait cohérente avec le fait que l'utilisation même du fertilisant réside dans son épandage au sol, qui est en soi une émission.

Le pourcentage de contribution de chaque phase du cycle de vie à l'impact total cumulatif du système est fortement lié au pourcentage de contribution de chaque phase à l'inventaire. Cependant, les impacts ne se produisent pas à la même vitesse selon le compartiment d'émission. Le pourcentage de contribution aux impacts de chaque phase a donc été calculé pour différents horizons de temps et sont fournis en annexe 6. Quel que soit l'horizon de temps, plus de 99.9 % des impacts sont provoqués par l'épandage du zinc au sol pour l'agriculture.

Ampleur des impacts

Les impacts cumulés à l'infini, dans la catégorie écotoxicité aquatique, provoqués par la fertilisation au zinc du maïs sont de l'ordre de 149 000 PAF.m³.jr. Ils peuvent être comparés aux impacts dus à la culture complète du maïs sans fertilisation particulière au zinc. Dans la base de données Écoinvent, le processus "Corn at farm" décrit la culture du maïs en incluant l'approvisionnement en matières premières (dont les grains de maïs), les semis et l'entretien des cultures ainsi que l'épandage de pesticides. Les impacts de ce processus pour la catégorie écotoxicité aquatique sont égaux à 1 463 PAF.m³.jr pour la production d'une tonne de maïs. Cette valeur est très inférieure à celle obtenue pour la fertilisation au zinc. Il est a priori très complexe de comparer ces deux résultats sans plus de documentation sur les systèmes de produits considérés et surtout en tenant compte du fait que l'évaluation de l'impact des pesticides est, à ce jour, fréquemment remise en cause. Toutefois, l'impact de la fertilisation au zinc sur les écosystèmes semble loin d'être négligeable et questionne la pertinence du traitement des déficiences en zinc chez l'être humain par la voie de l'enrichissement des cultures. Pour un horizon de temps de 20 ans, l'impact causé par la fertilisation au zinc est estimé à 6 672 PAF.m³.jr. Cette valeur est comparable à celle des impacts causés par la culture complète du maïs. Très peu de métaux étant comptabilisés dans l'inventaire fourni par écoinvent pour le processus "Corn at farm", il est très probable que les impacts de ce processus soient équivalents pour un horizon de temps court de 20 ans et pour un horizon de temps infini. Pour un horizon de temps court l'impact de la fertilisation au zinc ne paraît donc pas disproportionné.

Finalement, il est clair que la prise en compte des impacts dus à la contamination du sol lors de la fertilisation au zinc est nécessaire et doit être resituée dans un contexte d'agriculture et d'épandage de produits phytosanitaires qui ont, eux aussi, un impact sur l'environnement. Afin d'élaborer des politiques pertinentes pour répondre aux problèmes de la déficience en zinc dans la

population et des maladies qu'elle occasionne, il faudrait comparer la performance environnementale des différentes solutions possibles.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

4.1 Influence temporelle de la prise en compte de la spéciation des métaux sur la biodisponibilité

4.1.1

4.1.1 Calcul des coefficients de partition et du facteur de biodisponibilité

Le tableau 8 contient les valeurs de K_d , K_{DOC} , les facteurs de biodisponibilité obtenus grâce aux logiciels WHAM et les facteurs d'effet provenant des travaux réalisés par N. Gandhi (Gandhi et al., 2010). Les facteurs de biodisponibilité ont été calculés selon la formule citée précédemment.

Tableau 8 : Coefficients de partitions, facteurs de biodisponibilité et facteurs d'effet du zinc estimés pour chaque archéotype d'eau

Archéotype d'eau	K_D	K_{DOC}	BF	EF
Archéotype 1	$3.4 \cdot 10^4$	$1.56 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$3.9 \cdot 10^3$
Archéotype 2	$6.32 \cdot 10^4$	$1.97 \cdot 10^5$	$1.43 \cdot 10^{-1}$	$6.55 \cdot 10^3$
Archéotype 3	$6.47 \cdot 10^4$	$9.80 \cdot 10^4$	$1.43 \cdot 10^{-1}$	$5.75 \cdot 10^3$
Archéotype 4	$9.93 \cdot 10^4$	$5.00 \cdot 10^5$	$2.29 \cdot 10^{-1}$	$6.77 \cdot 10^3$
Archéotype 5	$1.02 \cdot 10^5$	$1.34 \cdot 10^5$	$3.35 \cdot 10^{-1}$	$7.83 \cdot 10^3$
Archéotype 6	$1.08 \cdot 10^5$	$2.15 \cdot 10^5$	$3.10 \cdot 10^{-1}$	$1.36 \cdot 10^4$
Archéotype 7	$3.54 \cdot 10^5$	$4.31 \cdot 10^4$	$1.73 \cdot 10^{-1}$	$4.65 \cdot 10^3$
Archéotype 8	$6.03 \cdot 10^4$	$1.29 \cdot 10^5$	$1.20 \cdot 10^{-1}$	$4.29 \cdot 10^3$
Archéotype 9	$5.91 \cdot 10^4$	$1.54 \cdot 10^5$	$4.76 \cdot 10^{-1}$	$4.72 \cdot 10^3$
Archéotype 10	$2.05 \cdot 10^4$	$4.36 \cdot 10^4$	$5.02 \cdot 10^{-1}$	$3.36 \cdot 10^3$
Archéotype 11	$6.34 \cdot 10^4$	$5.97 \cdot 10^4$	$3.07 \cdot 10^{-1}$	$4.39 \cdot 10^3$
Archéotype 12	$1.13 \cdot 10^5$	$3.61 \cdot 10^5$	$4.05 \cdot 10^{-1}$	$5.62 \cdot 10^3$
Archéotype de USEtox par défaut	$5.00 \cdot 10^2$	$1.26 \cdot 10^5$	$6.09 \cdot 10^{-1}$	$4.75 \cdot 10^2$

Plus le pH est faible, plus la part d'ion libre et donc le BF sont élevés. Une DOC élevée fait diminuer la biodisponibilité du zinc puisqu'elle entraîne la complexation d'une partie des ions

libres. L'augmentation de l'alcalinité a le même effet, dû à la libération d'ions CO_3^{2-} capables de former des précipités avec les ions positifs métalliques.

Afin de limiter la durée des modélisations, seuls les archétypes 1 et 12 ont été retenus pour la suite des calculs. En effet, ces deux archétypes fournissent les coefficients de partition les plus extrêmes et devraient donc permettre d'estimer l'étendue des effets de la spéciation sur la biodisponibilité dans le calcul des facteurs de caractérisation.

4.1.2 Facteur de devenir

Les facteurs de devenir ont été calculés pour le zinc. La figure 35 représente les facteurs de devenir en fonction du temps avec la version par défaut de USEtox et en incluant la spéciation du zinc avec les archétypes 1 et 12. Ces facteurs de devenir sont calculés pour une émission dans l'air continental.

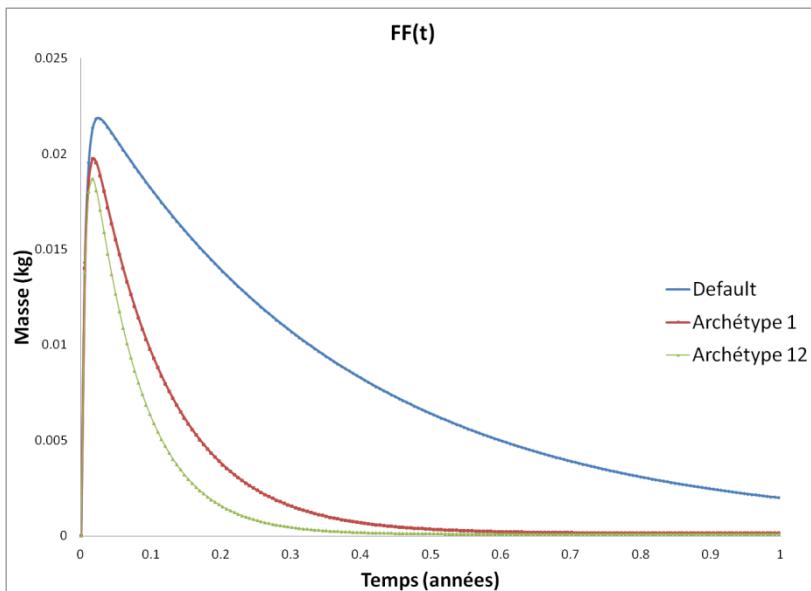


Figure 35: Effet de la spéciation sur le facteur de devenir

La masse de zinc présente dans le milieu aquatique varie différemment en fonction du temps selon l'archétype ce qui confirme que la spéciation a une influence sur le devenir des composés métalliques. La masse maximale de zinc qui atteint les compartiments d'eau douce est plus faible dans le cas de l'archétype d'eau 12 qui a un K_D élevé et plus élevée dans le cas de la version par défaut de USEtox qui a le K_D le plus faible. En effet, un K_D élevé signifie qu'une quantité significative de métal sera liée aux particules solides en suspension et sera évacuée plus

rapidement vers les sédiments, sortant ainsi du système. Les variations de composition du compartiment d'eau douce sont plus fortes dans le cas de l'archétype 1 et plus étalées dans le cas de l'archétype par défaut de USEtox. La persistance du zinc est plus élevée dans le cas de l'archétype par défaut de USEtox qui possède les coefficients de partition les plus faibles et limite la liaison du zinc avec d'autres particules .Comme le montre la figure 36 ce comportement est encore vrai à plus long terme.

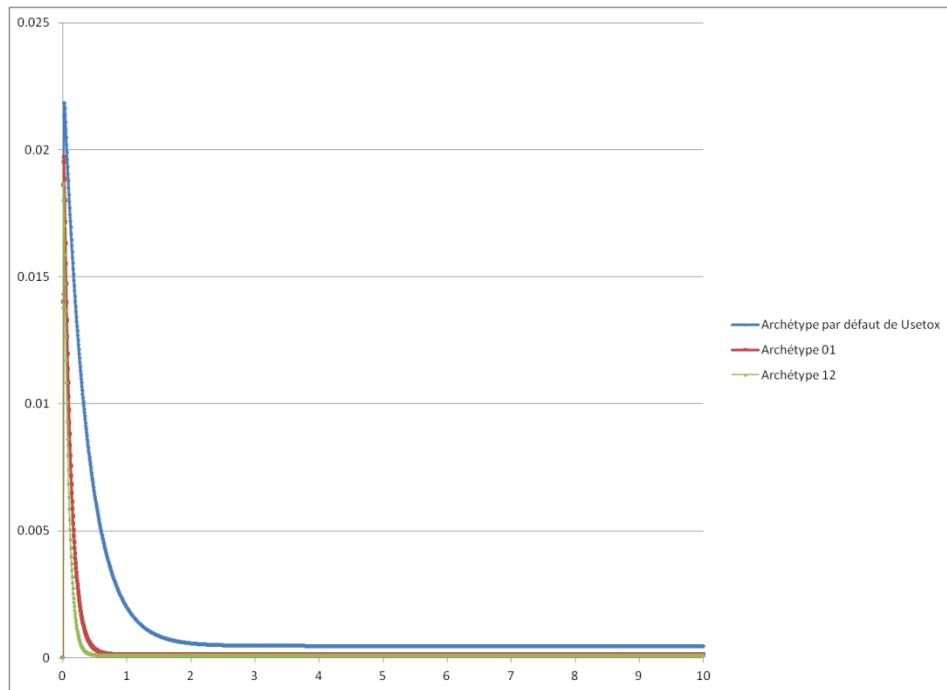


Figure 36. Effet de la biodisponibilité sur le facteur de devenir à long terme

Facteurs de caractérisation

Les facteurs de caractérisation instantanés et cumulatifs ont été calculés pour le zinc. La figure 37 compare les FC instantanés obtenus avec la version par défaut de USEtox et les FC obtenus en incluant la spéciation avec les archétypes 1 et 12.

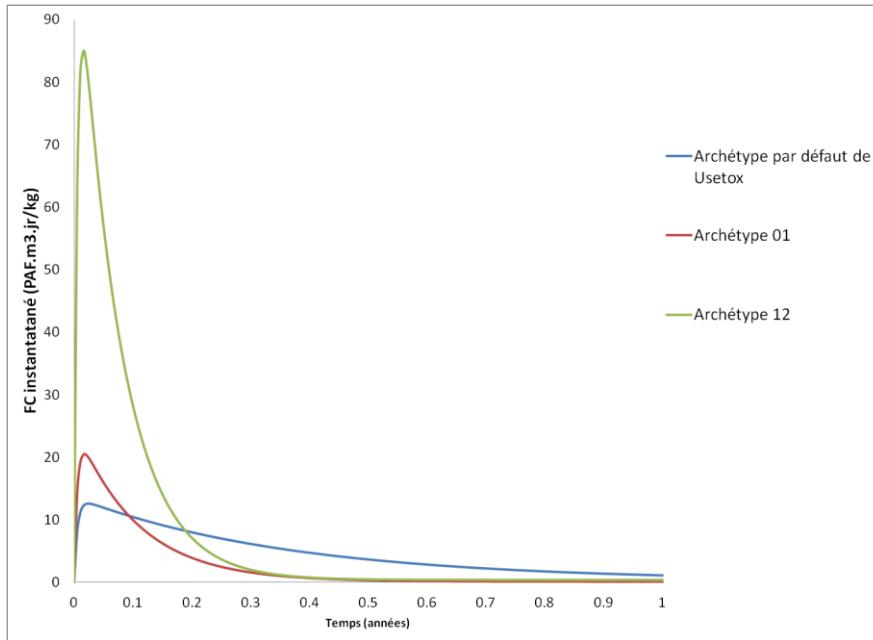


Figure 37. Effet de la spéciation sur le facteur de caractérisation instantané

L'ordre et l'intensité des facteurs de caractérisation instantanés varient au cours du temps comme résumé dans les tableaux 9 et 10.

Tableau 8 : Impact en fonction de l'archétype et du temps

Temps	Impact le plus élevé par ordre décroissant d'archétype
Entre 0 et 34 jours	Archétype 12 > Archétype 1 > Usetox par défaut
Entre 35 et 68 jours	Archétype 12 > Usetox par défaut > Archétype 1
68 jours et plus	Usetox par défaut > Archétype 12 > Archétype 1

Tableau 9 : Intensité et convergence des FC en fonction de l'archéotype

Archéotype	Archéotype 01	Archéotype 12	Archéotype par défaut de USEtox
Valeur maximale du FC instantané ($PAF.m^3.kg^{-1}$)	21	85	13
Temps nécessaire pour atteindre cette valeur maximale (jours)	6	6	8

L'archéotype 12 provoque un impact instantané près de 4 fois supérieur à celui de l'archéotype 1 et de l'archéotype par défaut car son facteur de biodisponibilité et son facteur d'effet sont bien plus grand (tableau 8). Toutefois, d'un point de vue temporel, le temps nécessaire à chaque archéotype pour atteindre cette valeur maximale est sensiblement le même dans les trois cas. La spéciation ne semble donc pas un paramètre décisif sur le plan dynamique. L'archéotype par défaut de USEtox possède les impacts instantanés les plus élevés à long terme. Cette observation est en accord avec la plus grande persistance du zinc dans ce type d'eau.

La figure 38 représente les FC cumulatifs en valeur absolue alors que la figure 39 les représente en pourcentage de la valeur finale à l'infini afin de mettre en évidence les effets du temps.

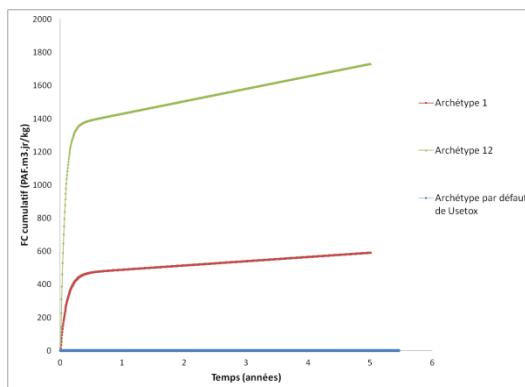


Figure 38. Effet de la biodisponibilité sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en valeur absolue

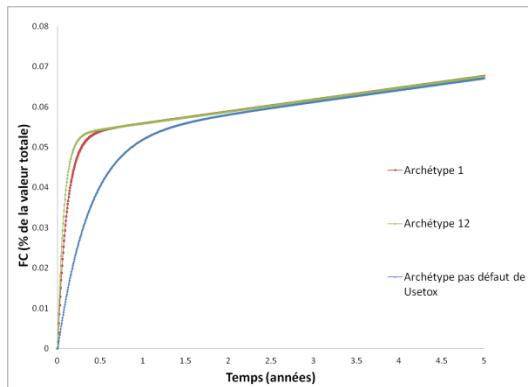


Figure 39. Effet de la spéciation sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en pourcentage

Comme le mentionne N.Gandhi (Gandhi et al., 2010), la valeur absolue des facteurs de caractérisation est grandement modifiée par la spéciation. Cette conclusion ne s'applique pas quand il s'agit des aspects dynamiques. L'écart entre les facteurs de caractérisation est maximal dans la première année suivant l'émission puis se réduit rapidement. Le paramétrage par défaut de USEtox conduit aux impacts les plus délayés dans le temps, les différences entre l'archétype 1 et 12 sont minimes. Au bout de deux ans, la différence entre les différents archétypes ne semble plus significative.

4.2 Influence temporelle de la régionalisation

4.2.1 Facteurs de caractérisation

Les graphiques 40 et 41 fournissent les facteurs de caractérisation cumulatifs pour un horizon de temps de 100 ans pour les 16 zones après une émission dans l'air urbain et dans le sol agricole respectivement. Chaque série représente un métal et chaque axe une région. Les facteurs de caractérisation sont exprimés proportionnellement à leur valeur finale correspondant à un horizon de temps infini. Si la valeur est égale à 100% alors le FC traditionnel est atteint en moins de 100 ans, si la valeur est faible alors le FC à 100 ans est encore très inférieur au FC traditionnel. Cette représentation permet de bien mettre en évidence les aspects dynamiques de la caractérisation régionalisée.

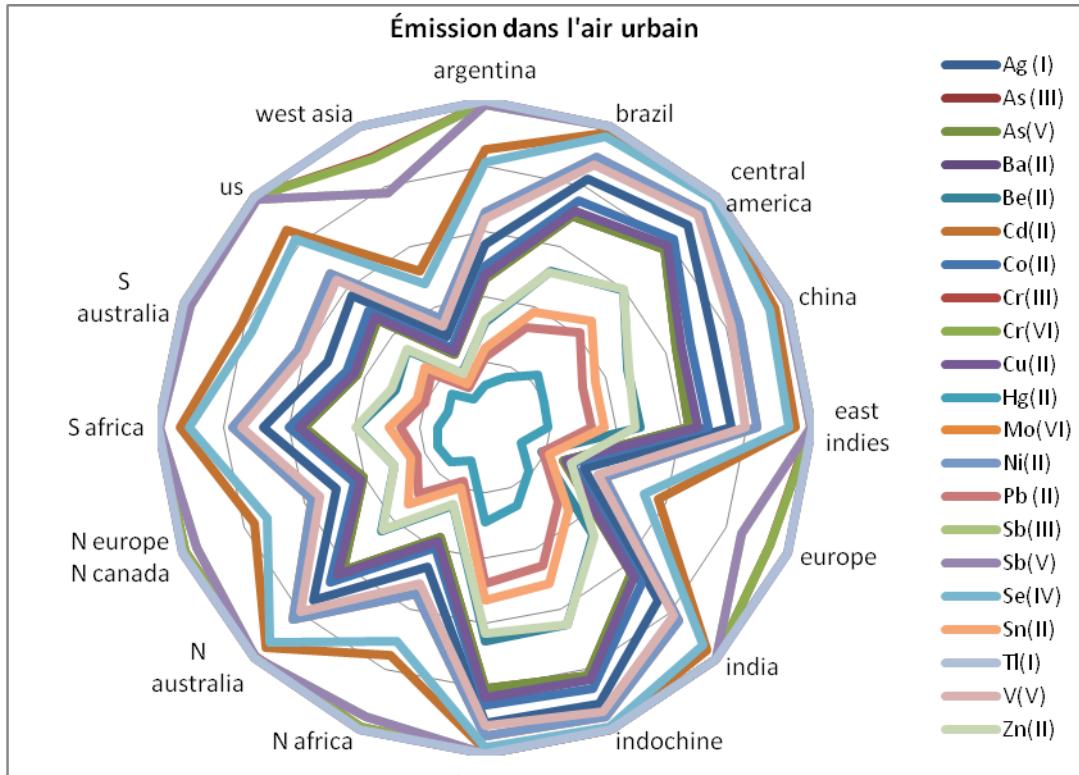


Figure 40. Effet de la régionalisation sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en pourcentage de la valeur totale après une émission dans l'air urbain

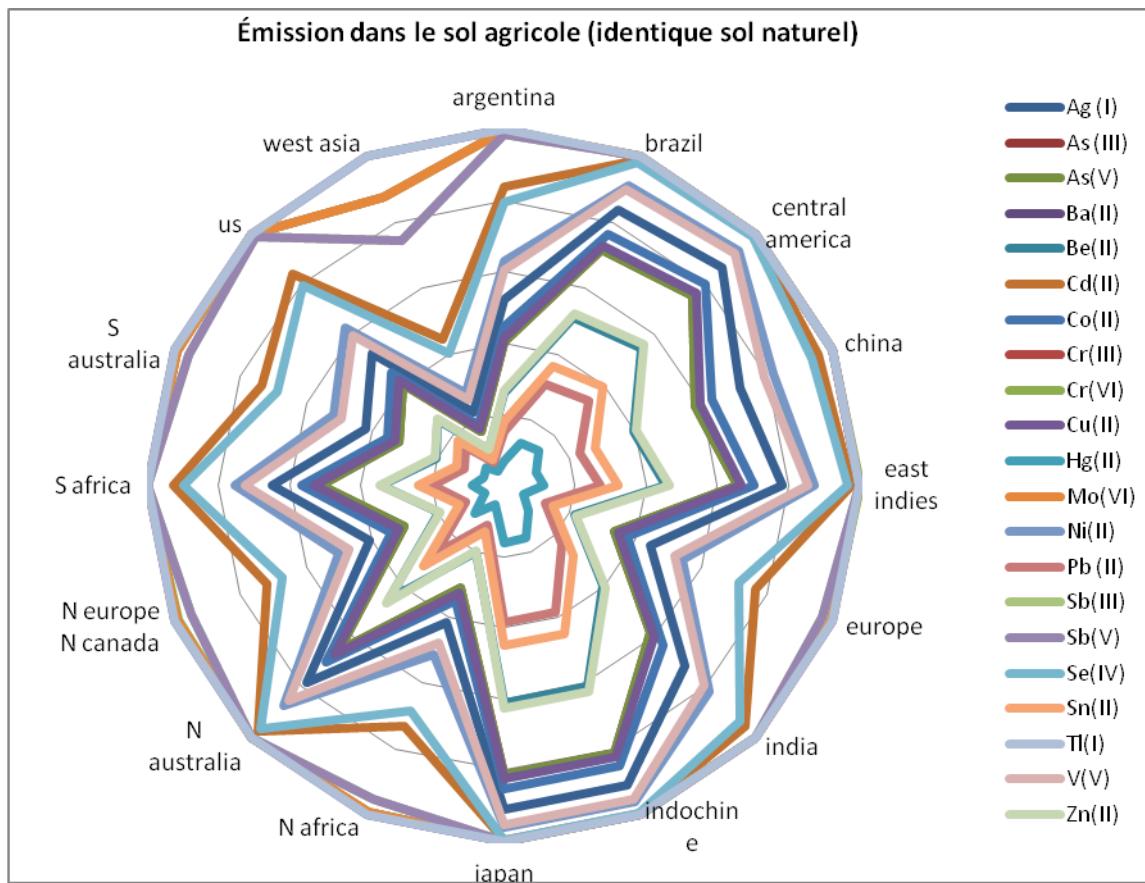


Figure 41. Effet de la régionalisation sur les facteurs de caractérisation cumulatifs en pourcentage de la valeur totale après une émission dans le sol

Le pourcentage des impacts totaux atteint pour un horizon de temps de 100 ans varie d'une zone à une autre pour un même métal. La vitesse de convergence des FC est donc très sensible à la régionalisation des impacts. Quel que soit le comportement d'émission de grandes tendances se dégagent de ses graphiques :

- Les métaux dont l'impact est le plus limité pour un horizon de temps de 100 ans sont le mercure, le plomb et l'étain
- Les métaux dont l'impact est le plus élevé pour un horizon de temps de 100 ans sont le tantale, l'antimoine (V) et le molybdène
- Les régions dans lesquelles les impacts se produisent le plus vite sont le Brésil, l'Amérique centrale, l'Indochine et le Japon
- Les régions dans lesquelles les impacts se produisent le moins vite sont l'Europe, le nord de l'Afrique, le nord du Canada et de l'Europe et l'ouest de l'Asie

Une étude des matrices des coefficients de transfert permet d'expliquer ces observations. En effet, la rapidité de convergence des facteurs de caractérisation semble corrélée aux temps de séjour dans les compartiments comme le montre le tableau 10.

Tableau 10 : Temps de séjour dans l'eau pour les 6 écozones (Kounina, 2013)

	Brésil	Indochine	Japon	Amérique Centrale	Europe	Chine	Ouest de l'Asie	N Canada - N Europe
Temps caractéristique de séjour dans l'eau douce continentale (jours)	54	260	310	480	610	620	1300	2100

Il paraît logique que, plus le temps passé dans le milieu aquatique est long plus les impacts se produisent sur une plage temporelle élevée. Néanmoins, rien ne garantit que le temps de résidence soit le seul facteur expliquant ces observations.⁷

Le graphique 42 compare la variation des facteurs de caractérisation du zinc pour une émission dans l'air continental en fonction du temps pour 6 régions du monde.

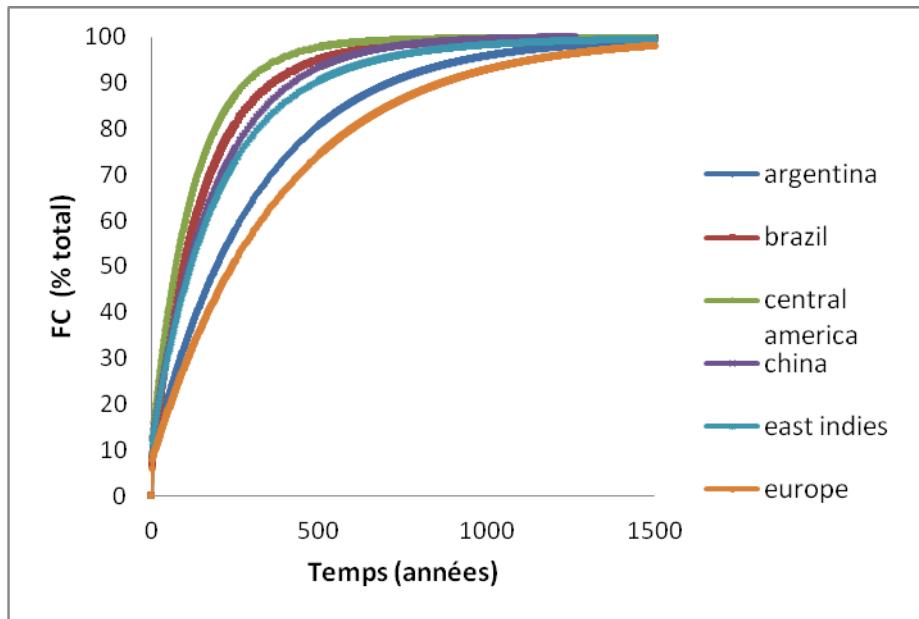


Figure 42. Facteurs de caractérisation cumulatifs régionalisés pour le zinc

Les impacts ont lieu le plus rapidement en Europe alors qu'en Amérique centrale ils se produisent bien plus lentement ce qui confirme les observations précédentes. L'utilisation de l'approche dynamique semble ici décisive.

4.2.2 Régionalisation de l'étude de cas

Afin d'illustrer de manière concrète la relation entre dynamique environnementale et régionalisation, l'étude de cas de la fertilisation au zinc a été refaite pour un épandage dans 3 régions du monde de culture du maïs où des déficiences en zinc sont avérées : Les États-Unis, la Chine et le Brésil.

Les étapes allant de la collecte des matières premières secondaires à la production de l'oxyde de zinc sont identiques dans les 3 cas. Seule la région de livraison et d'épandage du fertilisant est modifiée. L'épandage est la seule étape du cycle de vie dont la caractérisation a été régionalisée dans cette étude. Les distances de transport ont été calculées à partir du site internet "Sea distance Voyage calculator" (sea-distances.com) et sont détaillées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Données utilisées pour régionaliser l'étude de cas

Données	États-Unis	Chine	Brésil
Distance de transport			
en bateau vers le pays d'épandage (km)	6024	19904	9761
Facteurs de caractérisation utilisés			
	États-Unis	China	Brésil

Les résultats de l'évaluation des impacts de l'étape d'épandage sont présentés dans les graphiques 43 et 44.

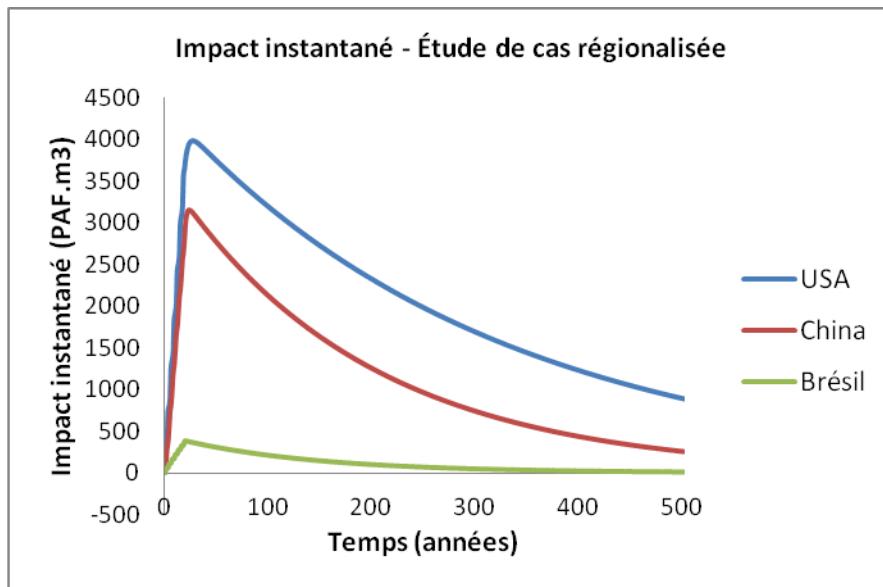


Figure 43. Effet de la régionalisation sur les impacts instantanés- Étude de cas

Les impacts instantanés aux États-Unis et en Chine dépassent ceux du Brésil de plusieurs ordres de grandeur. Quel que soit le temps considéré, ils sont maximaux aux États-Unis et minimaux au Brésil. Les impacts instantanés augmentent continuellement durant la période d'épandage, se stabilisent puis diminuent. La valeur maximale des impacts instantanés varie d'un pays à un autre et n'est pas atteinte à la même date (tableau 12).

Tableau 12 : Intensité et étendue des impacts de l'étude de cas régionalisée

Pays	États-Unis	Chine	Brésil
Valeur maximale des impacts instantanés (PAF.m ³)	4	3.15	0.38
Temps nécessaire pour atteindre cette valeur maximale (années)	27	23	20

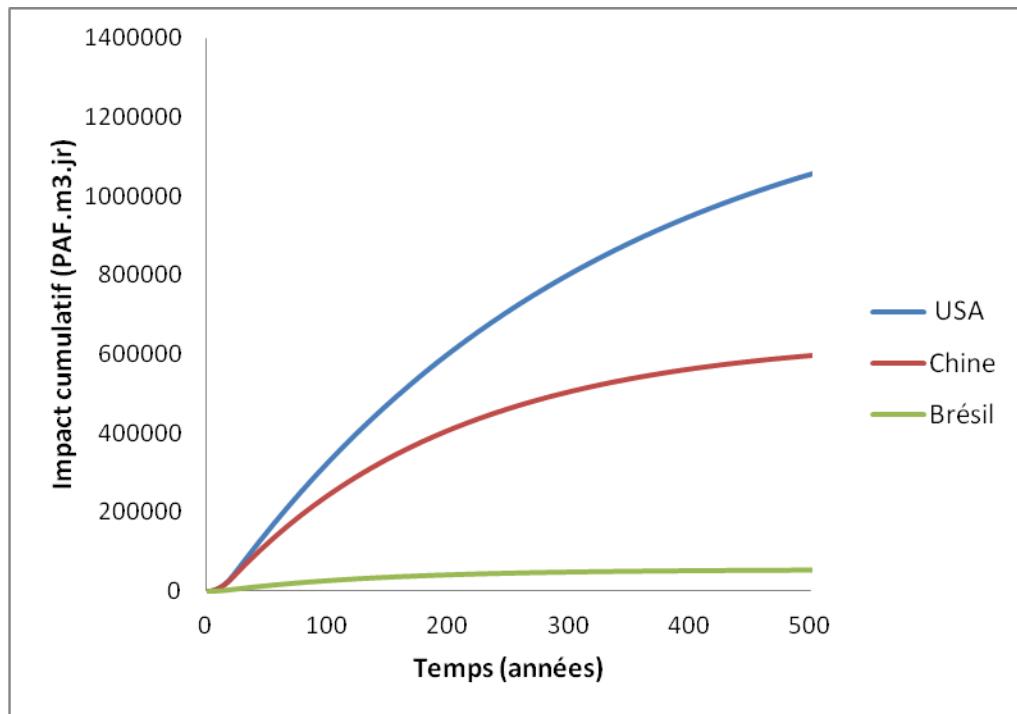


Figure 44. Effet de la régionalisation sur les impacts cumulatifs - Étude de cas

Les impacts cumulatifs augmentent continuellement dans le temps même après l'arrêt des émissions. De même que les impacts instantanés, à long terme, ils sont maximaux aux États-Unis et minimaux au Brésil. En revanche, ce classement varie dans les 20 premières années du cycle de vie qui correspondent à la période d'opération. La figure 46 présente les impacts cumulatifs, dus à l'épandage, exprimés en fonction des impacts aux États-Unis.

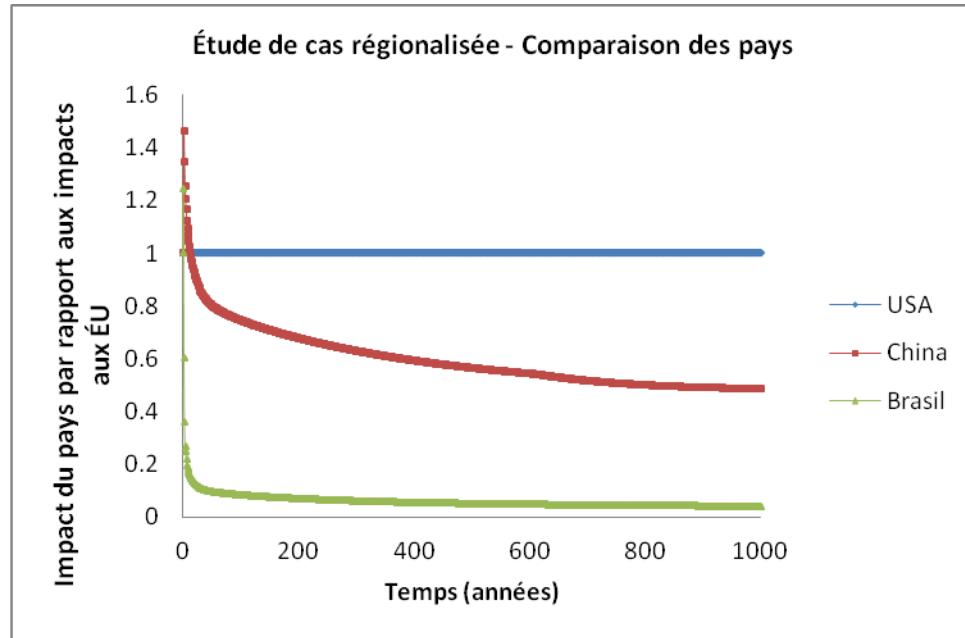


Figure 45. Comparaison entre les pays - Étude de cas régionalisée

Tableau 13 : Comparaison des résultats par pays

Temps	Impact le plus élevé par ordre décroissant de pays
$t < 1$ an	Brésil > Chine > États-Unis
1 an $< t < 12$ ans	Chine > États-Unis > Brésil
12 ans $< t$	États-Unis > Chine > Brésil

Les impacts relatifs d'un pays par rapport aux autres sont fonction du temps. De plus, la vitesse à laquelle les impacts se produisent est, elle aussi, fonction du temps. La figure 46 représente l'évolution des impacts au cours du temps par rapport à l'impact cumulatif total. Cet impact total est atteint pour un horizon de temps infini et correspond à l'impact estimé en ACV traditionnelle non dynamique.

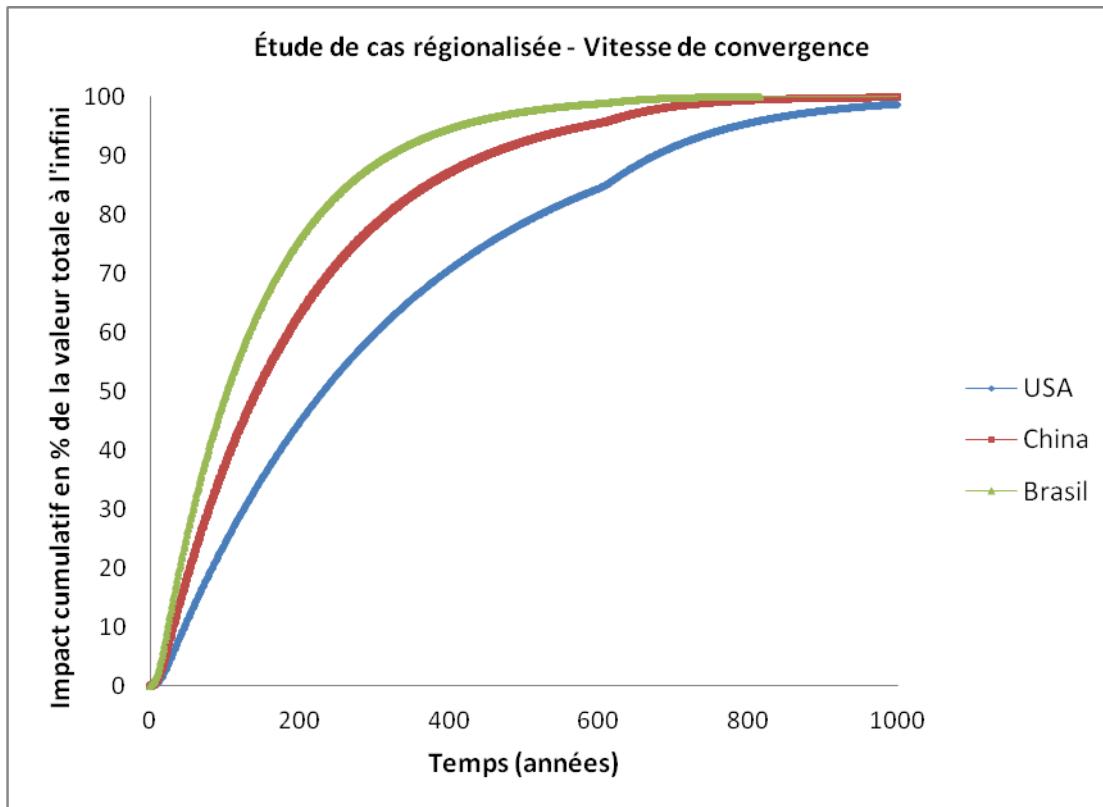


Figure 46. Comparaison des impacts cumulatifs entre les différents pays - Étude de cas régionalisée

Les impacts ont lieu beaucoup plus rapidement au Brésil et en Chine. À horizon de temps fixé, la part des impacts atteints dans chaque pays n'est pas la même (tableau 14).

Tableau 14 : Impact régionalisé en fonction de l'horizon de temps

Horizon de temps	100 ans	500 ans	1000 ans
États-Unis	24	79	99
Chine	38	92	99.99....
Brésil	49	98	99.999....

Le calcul de facteurs de caractérisation régionalisé met en évidence une modification de la vitesse de convergence vers la valeur finale de chaque FC d'une écozone à une autre. De plus, le choix

d'une zone régionalisée d'épandage pour l'étude des cas fait varier le profil des impacts de manière significative. Ainsi, la régionalisation des impacts écotoxiques modifie la valeur absolue des impacts mais aussi leur dynamique.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

5.1 Hypothèses simplificatrices pour la modélisation :

5.1.1 Données et modèle

La méthode de développement des facteurs de caractérisation dynamiques repose sur la modélisation du devenir des contaminants dans l'environnement. Cette étape est donc déterminante pour l'ensemble du travail. Le calcul du facteur de devenir a été effectué à partir de la matrice des constantes cinétiques \bar{k} de Usetox obtenue en réalisant un bilan de masse sur le système. L'utilisation de cette matrice présente deux limitations : le choix des phénomènes de transfert considérés lors du bilan de masse et la quantification de ces phénomènes. Dans le cas particulier des métaux, il est difficile d'appliquer des formules établies pour les composés organiques, c'est pourquoi les coefficients de partitions ont été introduits. Toutefois la variabilité associée à leurs valeurs est relativement élevée. Deux sources de données sont utilisées dans Usetox : l'Agence internationale pour l'énergie atomique (IAEA) et l' Environmental Protection Agency aux États-Unis (US EPA). Les données provenant de ces organismes sont issues de revues de littérature dans le cas des K_D et obtenues à l'aide du logiciel de spéciation MINTEQA2 en ce qui a trait aux K_{DOC} . L'utilisation du modèle MINTEQA2 pose plusieurs questions :

- Le paramétrage du logiciel est relativement complexe et demande un grand nombre de spécifications telles que le pH, la DOC, l'alcalinité, la concentration en particules en suspension, les concentrations de fond en éléments métalliques dans l'eau, la température... En pratique, trois plages de valeurs ont été utilisées par l'US EPA pour le pH et la DOC, et les autres grandeurs ont été fixées.
- Le choix même de MINTEQA2 plutôt qu'un autre modèle est discutable. Des comparaisons entre les modèles de spéciation montrent que leurs résultats peuvent différer; notamment les concentrations en métal et la répartition des espèces (Bhavsar et al., 2008). De plus, l'utilisation de WHAM pour l'étude de la biodisponibilité peut paraître contradictoire avec la présence de données issues de MINTEQA2 dans USEtox.
- Le choix de la valeur retenue pour les coefficients de partition est arbitraire. En effet, l'utilisation d'une plage de valeurs pour le pH et la DOC entraîne l'obtention d'une plage

de valeurs pour les coefficients de partition. Dans les faits, la valeur moyenne a été utilisée, mais l'écart entre valeur minimale et maximale peut dépasser 3 ordres de grandeurs en fonction du métal considéré.

L'utilisation de données provenant de la littérature n'est pas sans risque. La plupart du temps les données correspondent à un milieu spécifique où a eu lieu l'étude expérimentale. L'idéal étant de s'assurer que les conditions dans lesquelles les différentes données ont été obtenues sont similaires les unes aux autres et correspondent aux conditions de terrain.

5.1.2 Résolution numérique du bilan de masse

Le bilan de masse permettant d'estimer le facteur de devenir est : $\frac{\overline{dM}}{dt} = \bar{k} \cdot \bar{M} + \bar{S}$

La résolution de ce système d'équations différentielles se fait par intégration numérique au moyen d'une fonction du logiciel Matlab. Cette opération requiert un paramétrage précis :

- Chargement des matrices des constantes cinétiques \bar{k} de USEtox . Chaque métal a sa propre matrice.
- Définition de l'intervalle d'intégration. Cette étape est fondamentale car elle détermine l'horizon de temps des facteurs de caractérisation. Celui-ci doit être suffisamment élevé pour que les FC convergent vers les valeurs non dynamiques de USEtox.
- Définition des conditions aux limites, c'est-à-dire spécification du vecteur d'émission initiale \bar{S}_0 . Chacune des 11 lignes correspondant à un compartiment de USEtox est composée de zéro, excepté la ligne correspondant au compartiment d'émission qui est affectée de la valeur 1. Ce vecteur est égal à zéro tout le reste du temps.
- Définition du pas d'intégration et appel à la fonction.

Le choix du pas d'intégration est primordial pour assurer la convergence des valeurs des facteurs de caractérisation vers une limite finie égale à la valeur de USEtox (pour un état stationnaire).

L'unité des constantes cinétiques de la matrice \bar{k} dans Usetox est le jour. Le pas d'intégration a donc été exprimé en jour. L'étude des temps caractéristiques des différents phénomènes

gouvernant le devenir, présentés dans le tableau 15, démontre que cette unité est cohérente avec les phénomènes qui ont été retenus dans le bilan de masse.

Tableau 15 : Temps caractéristiques des phénomènes étudiés

Phénomènes	Temps caractéristiques (jours)
Temps de résidence de l'eau dans le compartiment eau douce continentale	9.17
Sédimentation	1
Enterrement des sédiments	20181
Dissolution des particules	10^{-7} - 10^5
Désorption	0.1-2
Spéciation	< 5

Un phénomène est retenu si son temps caractéristique est supérieur au pas de temps d'intégration (figure 47). En effet, si le temps caractéristique d'un phénomène est inférieur au pas de temps d'intégration alors l'équilibre physico-chimique est atteint et aucun changement d'état du système n'est observé. C'est l'hypothèse faite dans le cas de la spéciation ce qui justifie l'utilisation de modèles d'équilibre (WHAM, MINEQL+...).

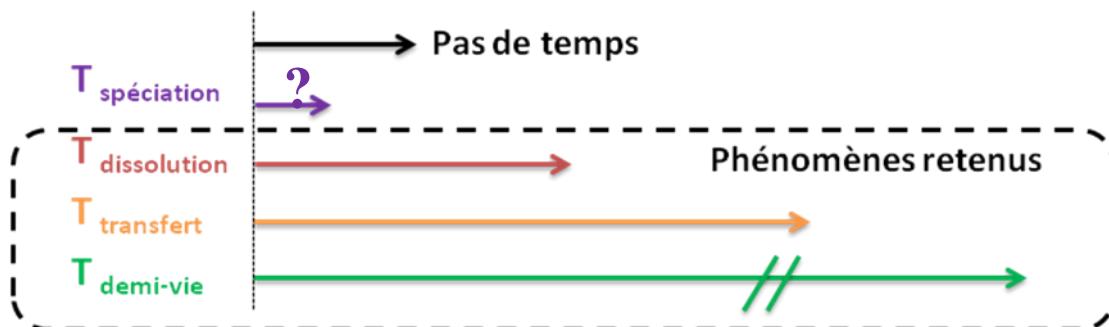


Figure 47. Schéma des différentes échelles de temps

Lors des différentes simulations numériques effectuées avec Matlab, il a été constaté que plus le temps passe plus l'on s'approche des équilibres et qu'alors les variations d'état du système

deviennent minimes. Ainsi il a été possible d'augmenter le pas de temps au cours de l'intégration afin de limiter la durée du calcul.

Dissolution

Comme cela a été présenté, l'étude de la dissolution de l'oxyde de zinc se fait en décomposant l'émission initiale en une succession de petites émissions réparties dans le temps comme cela est visible sur la figure 48 selon les lois cinétiques de dissolution disponibles.

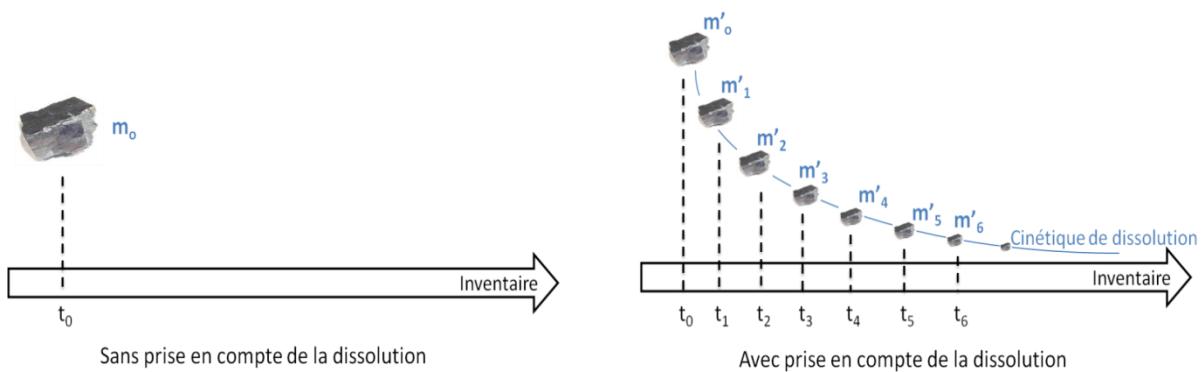


Figure 48 . Modélisation de la dissolution

Cette approche s'accorde avec les travaux réalisés par Tom N. Lighthart qui considère également le fait qu'une particule de métal est relâchée sous une forme inerte et ne peut pas être comptée comme une émission, car ce n'est qu'une fois dissoute qu'elle entre dans le système (Lighthart, Jongbloed, & Tamis, 2010). Cependant la question de la dissolution ne devrait pas se limiter à l'inventaire. En effet, elle est fondamentalement liée à la caractérisation des impacts et en particulier au devenir. Bien qu'elle soit inerte, la particule une fois émise voyage dans l'environnement. Il est donc incorrect de considérer que le compartiment d'émission reste constant au cours du temps. En pratique, les particules métalliques ne peuvent se dissoudre que dans les compartiments où de l'eau est présente en quantité suffisante. En ce qui concerne l'étude de cas, la dissolution du fertilisant dans le sol est intrinsèque à sa fonction et l'on peut donc considérer que la dissolution a effectivement lieu. En règle générale, l'étude est plus complexe. Par exemple, dans le cas d'émission de poussières métalliques dans l'air, la dissolution ne se fera probablement pas dans l'air qui est pourtant le compartiment d'émission. Les particules ont leur propre devenir et retombent au sol et dans l'eau. Elles peuvent soit se dissoudre selon des lois

cinétiques propres à la forme émise et aux propriétés du milieu soit être à nouveau transportées dans les différents compartiments sous forme inerte. Et ainsi de suite.

Une solution possible serait de considérer deux processus de devenir bien distincts, (celui de la particule inerte et celui du métal dissous) mais liés par les cinétiques de dissolution. Pour cela, il faudrait former de nouvelles matrices dans USEtox.

5.2 Sources potentielles d'incertitudes relatives aux résultats de l'étude de cas

Plusieurs sources d'incertitudes sur les résultats peuvent-être mentionnées.

5.2.1 Incertitude provenant des facteurs de caractérisation dynamique

Une partie de l'incertitude due au facteur de caractérisation provient du modèle USEtox et est intrinsèque à la valeur traditionnelle des facteurs de caractérisation. Cette incertitude n'est pas associée à ce projet de recherche en tant que tel. L'incertitude amenée par la méthodologie dynamique est uniquement reliée au passage du régime stationnaire au régime dynamique pour la modélisation du devenir des métaux. La résolution numérique du bilan de masse, et donc le choix de la fonction et du pas de temps d'intégration, apparaissent comme une source potentielle d'incertitude. Néanmoins la validité des facteurs de caractérisation dynamiques est assurée par le fait que leur valeur converge bien, pour des horizons de temps très long, vers leur valeur traditionnelle non dynamique. En effet, les modélisations ont été exécutées jusqu'à ce que les valeurs des FC dynamiques atteignent plus de 99.98% de la valeur traditionnelle. La différence de 0.2 % étant jugée acceptable pour assurer la justesse des résultats tout en limitant la durée des simulations numériques.

5.2.2 Incertitude concernant les données d'inventaire

Les données d'inventaire concernant l'étude de cas sont relativement variables.

Les distances de transport de matériaux ont été établies de manière à être cohérentes avec le lieu d'épandage mais restent très approximatives. Cependant, les pourcentages de contribution des différentes phases de transport étant très faibles, l'incertitude qui leur est reliée peut-être considérée comme négligeable par rapport à l'incertitude totale. Les données concernant la

production de l'oxyde de zinc ont été fournies par l'entreprise Umicore et sont issues de mesures de terrain récentes. Leur fiabilité est donc jugée satisfaisante. Seule la quantité de zinc émise par le procédé même de production peut être remise en cause car le point de mesure des émissions est situé à proximité d'un autre site industriel lui aussi émetteur de zinc. De plus, ces émissions se font sous forme de poussières et il est difficile d'estimer le contenu en zinc qui est réellement libéré dans l'environnement. La quantité de zinc impliquée dans cette étape étant encore une fois très faible par rapport à la quantité totale de zinc émise, le niveau d'incertitude finale n'est pas jugée significatif.

Seule l'incertitude liée à la quantité de zinc émis dans le sol pour l'épandage semble significative. La fertilisation au zinc des cultures pour palier le problème de la déficience des sols est assez récente et encore à l'étude. Les taux d'application de zinc dépendent du type de fertilisant utilisé (oxyde, carbonate, sulfate, etc.), mais aussi du lieu d'épandage et des propriétés relatives au sol qui lui est associé (pH, alcalinité, composition, etc.), des cultures considérées et enfin de la gravité de la déficience en élément zinc dans le sol.

En pratique, le taux d'application d'oxyde de zinc a été choisi de manière à se situer dans les intervalles de valeur trouvées dans la littérature. La quantité de fertilisant épandue semble être la grandeur la plus variable. La valeur choisie dans le cadre de ce mémoire est de 9 kg.ha^{-1} pour un épandage de zinc tous les 3 ans, mais elle peut dépasser la valeur de 25 kg.ha^{-1} épandus tous les 3 ans dans certains pays où la population souffre particulièrement de déficience en élément zinc. Cette donnée, même si elle est très variable, n'a toutefois aucune influence sur le profil temporel des impacts. Seule la fréquence d'épandage influence la dynamique des impacts. C'est pourquoi une analyse de sensibilité à ce paramètre a été réalisée.

5.2.3 Forme de zinc émise et spéciation

L'incertitude concernant la modélisation du devenir des contaminants augmente dès lors que le zinc n'est pas émis dans l'environnement sous sa forme ionique; qu'il s'agisse des poussières de zinc émises lors de la production de l'oxyde de zinc ou de l'oxyde de zinc appliqué au sol. La dissolution des particules d'oxyde de zinc constituant le fertilisant a été étudiée et a provoqué une modification notable du profil des impacts. La constante cinétique utilisée est issue de mesures expérimentales (annexe 4) qui ont incontestablement été réalisées dans des conditions différentes de celle de l'épandage et pour des particules d'oxyde de zinc pas forcément semblables (en taille

et en forme). De plus, les constantes cinétiques de dissolution citées dans la littérature varient de plusieurs ordres de grandeur ce qui montre la grande variabilité de cette grandeur. Une amélioration certaine serait de pouvoir réaliser les tests dissolution avec les particules de fertilisant elles-mêmes et dans le même milieu environnemental ce qui paraît pour le moins complexe.

L'adaptation de la méthodologie de manière à prendre en compte la spéciation permet à l'utilisateur de choisir un archétype de sol. Or, ce choix n'a pu être optimisé dans cette étude car les propriétés des sols associés aux zones d'émission sont inconnues. Une réflexion concernant la méthodologie adoptée afin de prendre en compte la spéciation et son influence sur la biodisponibilité, est proposée dans une section ultérieure de ce chapitre

5.2.4 Adsorption du zinc par les plantes

Dans l'étude de cas, la totalité du zinc épandu au sol agricole est comptabilisée comme une émission. Or il est possible qu'une partie du zinc soit absorbée par les racines des plantes et soit assimilée par elles. Cela est même très probable étant donné que l'objectif même de la fertilisation est d'enrichir les cultures. Le problème de l'estimation des quantités de métaux absorbées par les végétaux est connu en ACV. Dans la base de données écoinvent, il existe des flux d'inventaires négatifs pour certains processus associés aux cultures agricoles. L'emploi d'un flux négatif signifie que le contaminant considéré est prélevé dans le sol. Par exemple, la culture du palmier à huile entraîne le prélèvement de 3.94 mg de zinc et de 3.98 mg de cuivre par kg de fruits de palmier récoltés. Aucune méthode n'est actuellement recommandée pour prévoir la quantité de micronutriments qui est assimilée par les plantes. Aucun flux de zinc n'est comptabilisé dans la base de données écoinvent en ce qui concerne la culture du maïs. Sachant qu'une concentration de 30 mg de Zn par kg de plantes est jugée satisfaisante par la communauté scientifique, il est possible d'estimer la quantité de zinc prélevée par la culture d'une tonne de maïs. Ainsi seulement 30g des 1.01 kg de zinc épandu au sol seraient absorbés par le maïs ce qui semble réellement négligeable dans notre cas.

5.3 Méthode concernant la prise en compte de l'effet de la spéciation sur la biodisponibilité

5.3.1 Définition des archétypes

L'étude des 12 archétypes européens caractérisés dans cette maitrise démontre que la spéciation des métaux peut influencer la dynamique des impacts. Les différences constatées entre les 12 archétypes restent cependant assez faibles et limitées dans le temps. Plusieurs commentaires peuvent être faits concernant la définition des archétypes. En effet les domaines de pH et de DOC pourraient être élargis et d'autres paramètres pourraient être intégrés (matière en suspension...). De nouveaux archétypes seraient alors créés afin de refléter toute la diversité des eaux présentes à la surface de la planète. Pour évaluer les domaines de variabilité des propriétés physico-chimiques des eaux de surface et définir les nouveaux archétypes, des bases de données internationales sont disponibles.

5.3.2 Prise en compte des changements de spéciation au cours du temps

Jusqu'ici, le choix d'archétypes fixes empêche les utilisateurs de pouvoir faire varier la spéciation des métaux dans le temps. Or, il est probable que les propriétés physico-chimiques d'une étendue d'eau ou d'un cours d'eau soient modifiées au cours du temps ou que par advection le métal change de type d'eau. Des couplages dynamiques entre les modèles multimédia et les modèles de spéciation ont ainsi été proposés (Bhavsar et al., 2008; Farley et al., 2011). Plutôt que de calculer séparément les coefficients de partition, ces travaux proposent d'utiliser des approches itératives : équilibres de spéciation et biodisponibilité des espèces sont estimés à chaque pas de temps. Un tel couplage semblait relativement complexe pour être appliqué dans le contexte de cette maitrise. Toutefois, une adaptation de la méthodologie est envisagée.

L'amélioration porterait sur la modification de l'archétype d'eau en fonction du temps parmi la liste d'archétypes de référence, par exemple les 12 archétypes européens. Pour cela, il suffirait de définir la matrice \bar{k} comme une variable de la fonction d'intégration et de charger la matrice correspondant à l'archétype souhaité pour chaque intervalle de temps.

5.4 Prise en compte du temps en ACV

5.4.1 Retour sur l'hypothèse de recherche

L'ACV dynamique a permis d'estimer des facteurs de caractérisation dynamiques permettant de connaître les impacts causés par les métaux quelque soit la perspective temporelle adoptée par l'utilisateur. En particulier, l'ACV dynamique rend possible l'évaluation des impacts pour des horizons de temps court, de l'ordre de la dizaine d'années.

Pour un horizon de temps non infini, les résultats révèlent que les facteurs de caractérisation utilisés en ACV traditionnelle sont trop élevés et provoquent la surestimation des impacts causés par les métaux. L'étude de cas confirme elle aussi que le recours à l'ACV dynamique permet d'éviter de surestimer les impacts d'au moins 4 ordres de grandeurs pour un horizon de temps inférieur à 100 ans.

Ce mémoire a ainsi contribué à :

- Fournir des facteurs de caractérisation dynamiques pour les métaux pour la catégories écotoxicité aquatique. Par la suite, ces facteurs ont pu être intégrés dans la méthode d'évaluation des impacts IMPACT World+, les rendant ainsi utilisable par les utilisateurs
- Aider les utilisateurs dans leur prise de décision en leur fournissant des informations temporelles jusqu'alors inaccessibles. Notamment, les utilisateurs peuvent choisir l'horizon de temps et évaluer les évolutions au cours du temps des dommages créés par leur système.
- Prendre en compte et évaluer l'effet de la spéciation des métaux ainsi que de la régionalisation des émissions lors de la caractérisation des impacts.
- Améliorer, en conséquence, la justesse des résultats obtenus.

5.4.2 Horizon de temps

Paramètre décisif

Alors que l'ACV traditionnelle ne fournit une estimation des facteurs de caractérisation qu'une fois l'état stationnaire du système atteint pour une intégration à l'infini des impacts, l'intérêt de l'ACV dynamique est d'apporter des informations sur leur évolution au cours du temps. De l'émission du métal à l'atteinte du régime permanent. Dans le cas des métaux, on constate que les facteurs de caractérisation varient significativement, et ce, sur des intervalles de temps étendus. À la différence des composés organiques qui se dégradent plus ou moins rapidement, le temps nécessaire pour que les FC dynamiques et les FC traditionnels non dynamiques convergent est élevé et dépasse souvent plusieurs centaines d'années. Jusqu'à maintenant, l'utilisation des FC traditionnels était indissociable de l'adoption d'un horizon de temps infini. Dans le cadre d'une étude à court terme, utiliser les FC non dynamiques revenait à surestimer les impacts des métaux. L'ACV dynamique a l'avantage de laisser à l'utilisateur le choix d'un horizon de temps et de lui fournir les FC adaptés.

Choix de l'horizon de temps

La caractérisation dynamique des métaux rend possible le choix de l'horizon de temps. Une évaluation à court terme permet de mettre l'emphase sur les impacts observables dans l'environnement et contre lesquelles on peut lutter concrètement. Cependant elle ne permet pas de saisir toute l'étendue des impacts dus aux métaux car la plupart d'entre eux auront lieu dans le futur. L'approche la plus conservatrice reste d'estimer la totalité des impacts et donc de considérer un horizon de temps infini. Cependant la capacité des modèles à prédire sur le long terme le comportement des métaux dans l'environnement peut être critiquée. Les phénomènes pris en compte dans les modèles n'incluent pas tous les "puits" de métaux possibles : immobilisation, formation de complexes inertes, intervention humaine... Il est donc possible que les métaux "disparaissent" du système plus tôt que prévu.

Plutôt que de choisir un horizon de temps unique, ce qui est forcément subjectif, le plus pertinent semble encore être de calculer les impacts pour plusieurs horizons de temps ou de réaliser une analyse de sensibilité. En particulier si les métaux sont responsables d'une part importante des

impacts. Dans le cas où ils sont prédominants, il peut être intéressant de les caractériser séparément de manière dynamique et ainsi d'obtenir le profil complet des impacts.

Finalement, le choix de l'horizon de temps peut être fait de manière à s'accorder aux autres catégories considérées pour lesquelles on ne dispose pas forcément de facteurs de caractérisation dépendant du temps.

5.4.3 Mise en application de l'ACV dynamique

Limites

Le couplage entre l'inventaire désagrégé et la caractérisation dynamique des impacts est assez complexe. Il est nécessaire de connaître la date de chacune des émissions et d'unifier les différents pas de temps. Par exemple si l'on dispose de données d'émissions annuelles pour un procédé et de données journalières pour un autre procédé, il faut fixer une échelle commune. Sans détails sur la régularité des émissions il semble préférable de conserver l'intervalle de temps le plus long. De plus, le pas de temps retenu pour la désagrégation de l'inventaire doit aussi correspondre au pas de temps utilisé pour la caractérisation. Le cas le plus problématique étant de ne pas disposer de données d'émissions avec une résolution suffisante (Levasseur, 2011). Il faut notamment remarquer que les bases de données n'intègrent aucune spécification temporelle sur le déroulement des processus et de leurs émissions. L'ACV dynamique ne peut donc être appliquée que si l'utilisateur dispose de données primaires.

Recommandations

L'étude de cas de la fertilisation au zinc prouve que les résultats de l'évaluation des impacts sont significativement influencés par la variable temporelle ce qui justifie l'usage de l'ACV dynamique. Cependant, cela ne signifie pas que l'ACV dynamique doit être utilisée systématiquement. Au vu de l'ensemble des résultats il est recommandé de l'utiliser dans certains cas :

- Système à longue durée de vie où la désagrégation de l'inventaire est déterminante.
- Système où les métaux (en particulier le plomb, le mercure et l'étain) dominent l'inventaire. La démarche doit être compléter auparavant par une ÉICV traditionnelle afin

de confirmer que les métaux sont effectivement les composés qui contribue le plus aux impacts du système auquel cas la caractérisation dynamique est réellement pertinente.

- Système où les métaux sont émis en majorité dans le sol et l'air. Les impacts après une émission dans l'eau douce sont immédiats et ceux après une émissions dans la mer sont très faibles.
- Système où les métaux sont émis sous forme de particules solides peu solubles afin d'évaluer l'étendue du temps nécessaire à la dissolution et son influence sur le profil des impacts..

L'ACV dynamique pourrait également être utilisée de manière pertinente pour la comparaison de systèmes ou produits. Par exemple pour comparer deux produits à la fonctionnalité équivalente, mais dont l'un serait constitué en majorité de métal et l'autre en majorité de composés organiques (ou tout autre composé ne contenant pas de métaux). Les profils d'impacts de tels systèmes risquent d'être complètement différents et les conclusions modifiées en fonction de la perspective adoptée.

CONCLUSION

L'approche d'ACV dynamique permet de tenir compte de la grande variabilité temporelle du devenir de ces substances dans l'environnement. Telles que les hypothèses ont été définies dans ce mémoire, ACV dynamique et ACV traditionnelle s'accordent en ce qui concerne l'impact potentiel total de chaque métal après un horizon de temps infini. Il est toutefois intéressant de remarquer que l'ACV dynamique fournirait des résultats différents s'il était possible de faire varier davantage de paramètres au cours du temps dont notamment les propriétés du milieu ou les conditions climatiques. L'ACV dynamique révèle que les valeurs des facteurs de caractérisation non dynamiques ne sont réellement atteintes qu'après plusieurs milliers d'années. De plus, elle fournit des informations supplémentaires pertinentes pour l'interprétation des impacts telle que la connaissance de la distribution des impacts en fonction du temps, aussi bien de manière instantanée que cumulative. La possibilité de faire varier l'horizon de temps autorise le preneur de décision à adopter plusieurs perspectives, aussi bien à court terme qu'à long terme. La prise en compte de la spéciation dans la démarche dynamique témoigne de la volonté générale d'améliorer la justesse des modèles caractérisant les métaux, mais est également tout à fait cohérente avec le reste du travail puisque le devenir est en partie contrôlé par la spéciation. L'ensemble du travail exposé dans cette maîtrise laisse envisager des pistes de recherche à approfondir :

- Raffiner les données d'émissions afin d'intégrer les fréquences et les formes d'émission pour à terme désagréger l'inventaire
- Utiliser des lois cinétiques de dissolution si elles sont disponibles
- Améliorer la prise de compte de la spéciation notamment en faisant varier les archétypes d'eau en fonction du temps
- Établir des archétypes d'eau de référence capables de rendre compte simultanément de la régionalisation et de la spéciation
- Réaliser une analyse statistique afin de mieux expliquer les variations de la vitesse de convergence des facteurs de caractérisation d'une zone spatiale à une autre lors de la régionalisation des impacts. Cette étude pourrait permettre d'identifier les facteurs ayant une influence significative sur la dynamique des impacts.

Définiment, l'ACV dynamique répond aux problématiques rencontrées par les entreprises et les divers utilisateurs vis-à-vis des métaux. En effet, elle se présente comme une alternative

prometteuse afin de reconSIDérer ces contaminants qui sont parfois ignorés dans les analyses de cycle de vie car leur impact est souvent disproportionné et éclipse celui des autres contaminants. En particulier, le choix de l'horizon de temps est déterminant en ce qui concerne l'ampleur des impacts et est donc directement relié à cette problématique. Plutôt que d'ignorer totalement les métaux, un utilisateur pourrait donc décider d'adopter une perspective à court terme qui, à défaut d'être irréprochable, fournirait une image relativement représentative de la contribution aux impacts des différents processus et polluants et indiquerait si il est nécessaire d'accorder une plus grande attention aux métaux. Les métaux sont des substances importantes en ACV aussi bien en terme d'émission que d'impact. Leur particularité est d'affecter plusieurs catégories d'impact, dont l'écotoxicité, la toxicité humaine et l'épuisement des ressources abiotiques qui sont des catégories directement reliées à des problématiques temporelles auxquelles l'ACV dynamique se propose justement de répondre.

BIBLIOGRAPHIE

- A. Zamagni, A. B., P. Porta, P.L. Buonamici, R. Masoni, P. Guinée, J. Heijungs, R. Ekvall, T. Bersani, R. Bieńkowska, A. and Pretato, U. . (2008). *Critical review of the current research needs and limitations related to ISO-LCA practice*: ENEA, The Italian National Agency on new Technologies, Energy and the Environment.
- Alloway, B. J. (2004). *Zinc in soils and crop nutrition*: International Zinc Association Brussels, Belgium.
- Alloway, B. J. (2008). *Zinc in Soils and Crop Nutrition* (Second Edition^e éd.). Brussels, Belgium and Paris, France: International Zinc Association (IZA), IFA.
- Bare, J. C. (2002). Traci. *Journal of Industrial Ecology*, 6(3-4), 49-78. doi:10.1162/108819802766269539
- Bhavsar, S. P., Gandhi, N., Diamond, M. L., Lock, A. S., Spiers, G., & de la Torre, M. C. A. (2008). Effects of estimates from different geochemical models on metal fate predicted by coupled speciation-fate models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(5), 1020-1030. doi:10.1897/07-406.1
- The Biotic Ligand Model Windows Interface, Version 2.2.3: User's Guide and Reference Manual*. (2005).
- Björklund, A. (2002). Survey of approaches to improve reliability in lca. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 7(2), 64-72. doi:10.1007/bf02978849
- Boulay, A.-M., Bulle, C., Bayart, J.-B., Deschênes, L., & Margni, M. (2011). Regional Characterization of Freshwater Use in LCA: Modeling Direct Impacts on Human Health. *Environmental Science & Technology*, 45(20), 8948-8957. doi:10.1021/es1030883
- Brentrup, F., Küsters, J., Kuhlmann, H., & Lammel, J. (2004). Environmental impact assessment of agricultural production systems using the life cycle assessment methodology: I. Theoretical concept of a LCA method tailored to crop production. *European Journal of Agronomy*, 20(3), 247-264. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1161-0301\(03\)00024-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1161-0301(03)00024-8)
- Cederberg, C., & Mattsson, B. (2000). Life cycle assessment of milk production — a comparison of conventional and organic farming. *Journal of Cleaner Production*, 8(1), 49-60. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0959-6526\(99\)00311-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0959-6526(99)00311-X)
- Cherubini, F., Bargigli, S., & Ulgiati, S. (2009). Life cycle assessment (LCA) of waste management strategies: Landfilling, sorting plant and incineration. *Energy*, 34(12), 2116-2123. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.023>
- Corbière-Nicollier, T., Gfeller Laban, B., Lundquist, L., Leterrier, Y., Månon, J. A. E., & Joliet, O. (2001). Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in

- plastics. *Resources, Conservation and Recycling*, 33(4), 267-287. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449\(01\)00089-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00089-1)
- De Schryver, A. M., van Zelm, R., Humbert, S., Pfister, S., McKone, T. E., & Huijbregts, M. A. J. (2011). Value Choices in Life Cycle Impact Assessment of Stressors Causing Human Health Damage. *J Ind Ecol*, 15(5), 796-815. doi:10.1111/j.1530-9290.2011.00371.x
- Diamond, M., Gandhi, N., Adams, W., Atherton, J., Bhavsar, S., Bulle, C., . . . Vijver, M. (2010). The clearwater consensus: the estimation of metal hazard in fresh water. *Int J Life Cycle Assess*, 15(2), 143-147. doi:10.1007/s11367-009-0140-2
- DM TEMPLETON, F. A., Rita Cornelis UGent, LG DANIELSSON, H MUNTAU, HP VAN LEEUWEN and R LOBINSKI. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and applied chemistry*, 72(8), 1453-1470.
- Ester van der Voet, R. S., Matthew Eckelman, Terry Norgate, Gavin Mudd, Roland Hischier, Job Spijker, Martina Vijver, Olle Selinus, Leo Posthuma, Dick de Zwart, Dik van de Meent, Markus Reuter, Ladji Tikana, Sonia Valdivia, Patrick Wäger, Michael Hauschild, Arjan de Koning. (2013). *Environmental Risks and Challenges of Anthropogenic Metals Flows and Cycles*. Tiré de UNEP International Ressource Panel.
- EuropeanUnion. (2004). *European risk assessment report zinc oxide*. Tiré de European Chemical Bureau.
- Farley, K. J., Carbonaro, R. F., Fanelli, C. J., Costanzo, R., Rader, K. J., & Di Toro, D. M. (2011). TICKET-UWM: A coupled kinetic, equilibrium, and transport screening model for metals in lakes. *Environ Toxicol Chem*, 30(6), 1278-1287. doi:10.1002/etc.518
- Finnveden, G., Johansson, J., Lind, P., & Moberg, Å. (2005). Life cycle assessment of energy from solid waste—part 1: general methodology and results. *Journal of Cleaner Production*, 13(3), 213-229. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.02.023>
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., . . . Myhre, G. (2007). Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. *Clim change*, 20.
- Gagnon, L., Bélanger, C., & Uchiyama, Y. (2002). Life-cycle assessment of electricity generation options: The status of research in year 2001. *Energy Policy*, 30(14), 1267-1278. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0301-4215\(02\)00088-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-4215(02)00088-5)
- Gandhi, N., Diamond, M. L., van de Meent, D., Huijbregts, M. A. J., Peijnenburg, W. J. G. M., & Guinée, J. (2010). New Method for Calculating Comparative Toxicity Potential of Cationic Metals in Freshwater: Application to Copper, Nickel, and Zinc. *Environ Sci Technol*, 44(13), 5195-5201. doi:10.1021/es903317a

- Guinée, J. B., van den Bergh, J. C., Boelens, J., Fraanje, P. J., Huppes, G., Kandelaars, P., . . . Udo de Haes, H. (1999). Evaluation of risks of metal flows and accumulation in economy and environment. *Ecological Economics*, 30(1), 47-65.
- Guinée, J. B. G., M.; Heijungs, R.; Huppes, G.; Kleijn, R.; Koning, A. de; Oers, L. van; Wegener Sleeswijk, A.; Suh, S.; Udo de Haes, H.A.; Bruijn, H. de; Duin, R. van; Huijbregts, M.A.J (dir.). (2002). *Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Haes, H. U., Jolliet, O., Finnveden, G., Hauschild, M., Krewitt, W., & Müller-Wenk, R. (1999). Best available practice regarding impact categories and category indicators in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess*, 4(2), 66-74. doi:10.1007/bf02979403
- Hauschild, M. (2006). Spatial Differentiation in Life Cycle Impact Assessment: A decade of method development to increase the environmental realism of LCIA. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 11(1), 11-13. doi:10.1065/lca2006.04.005
- Hauschild, M. Z. (2005). Assessing Environmental Impacts in a Life-Cycle Perspective. *Environmental Science & Technology*, 39(4), 81A-88A. doi:10.1021/es053190s
- Hauschild, M. Z., Huijbregts, M., Jolliet, O., Macleod, M., Margni, M., van de Meent, D., . . . McKone, T. E. (2008). Building a Model Based on Scientific Consensus for Life Cycle Impact Assessment of Chemicals: The Search for Harmony and Parsimony. *Environ Sci Technol*, 42(19), 7032-7037. doi:10.1021/es703145t
- Heijungs, R. (1995). Harmonization of methods for impact assessment. *Environ Sci Pollut Res*, 2(4), 217-224. doi:10.1007/bf02986769
- Hellweg, S., Hofstetter, T., & Hungerbuhler, K. (2003). Discounting and the environment should current impacts be weighted differently than impacts harming future generations? *Int J Life Cycle Assess*, 8(1), 8-18. doi:10.1007/bf02978744
- Hellweg, S., Hofstetter, T. B., & Hungerbuhler, K. (2003). Discounting and the environment should current impacts be weighted differently than impacts harming future generations? *Int J Life Cycle Assess*, 8(1), 8-18.
- Helmes, R. K., Huijbregts, M. J., Henderson, A., & Jolliet, O. (2012). Spatially explicit fate factors of phosphorous emissions to freshwater at the global scale. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 17(5), 646-654. doi:10.1007/s11367-012-0382-2
- Herrchen, M. (1998). Perspective of the systematic and extended use of temporal and spatial aspects in LCA of long-lived products. *Chemosphere*, 37(2), 265-270. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00045-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00045-9)
- Huijbregts, M., Guinée, J., & Reijnders, L. (2001). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. III: Export of potential impact over time and space. *Chemosphere*, 44(1), 59-65.

- Huijbregts, M., Thissen, U., Jager, T., Van de Meent, D., & Ragas, A. (2000). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part II: assessing parameter uncertainty and human variability in the calculation of toxicity potentials. *Chemosphere*, 41(4), 575-588.
- Huijbregts, M. A. J., Guinée, J. B., & Reijnders, L. (2001). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. III: Export of potential impact over time and space. *Chemosphere*, 44(1), 59-65. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00349-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00349-0)
- Huijbregts, M. A. J., Thissen, U., Guinée, J. B., Jager, T., Kalf, D., van de Meent, D., . . . Reijnders, L. (2000). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: Calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA. *Chemosphere*, 41(4), 541-573. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00030-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00030-8)
- Huijbregts, M. J., & Seppälä, J. (2000). Towards region-specific, european fate factors for airborne nitrogen compounds causing aquatic eutrophication. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 5(2), 65-67. doi:10.1007/bf02979719
- International Organization for Standardization. (2006). Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework.
- International.Zinc.Association. (2010). Zinc Fact Sheets: Zinc Fertilizer. http://www.zinc.org/crops/resources/fact_sheets
- Iso, I. (2006). 14040 Environmental management-life cycle assessment-principles and framework. London: British Standards Institution.
- James L. Palandri, Y. K. K. (2004). *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling*. Tiré de U.S. GEOLOGICAL SURVEY.
- Jolliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G., & Rosenbaum, R. (2003). IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 8(6), 324-330. doi:10.1007/bf02978505
- Jolliet, O. S., M. Crettaz, P. Shaked, S. (2010). *Analyse du cycle de vie - Comprendre et réaliser un écobilan* (2^e éd.): Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Komárek, M., Čadková, E., Chraštný, V., Bordas, F., & Bollinger, J.-C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*, 36(1), 138-151. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005>
- Kounina, A. M., M. Shaked, S. Bulle, C. Joilliet, O. (2013). Spatial analysis of toxic emissions in LCA: a sub-continental nested USEtox model with freshwater archetypes. *Environment International*.

- Le Goff, F. B. V. (2004). *Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM*. Tiré de INERIS.
- Levasseur, A. (2011). *Développement d'une méthode d'analyse du cycle de vie dynamique pour l'évaluation des impacts sur le réchauffement climatique*. École Polytechnique de Montréal.
- Levasseur, A., Lesage, P., Margni, M., Deschênes, L., & Samson, R. (2010). Considering Time in LCA: Dynamic LCA and Its Application to Global Warming Impact Assessments. *Environ Sci Technol*, 44(8), 3169-3174. doi:10.1021/es9030003
- Lighthart, T., Jongbloed, R., & Tamis, J. (2010). A method for improving Centre for Environmental Studies (CML) characterisation factors for metal (eco)toxicity — the case of zinc gutters and downpipes. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(8), 745-756. doi:10.1007/s11367-010-0208-z
- Mackay, D. (2001). Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, second edition.
- Mackay, D. S. R. (1999). The role of mass balance modelling in impact assessment and pollution prevention. In D. U. Sikdar SK (dir.), *Tools and methods for pollution prevention*. (pp. 157-179): Kluewer academic publisher.
- Manneh, R., Margni, M., & Deschênes, L. (2010). Spatial Variability of Intake Fractions for Canadian Emission Scenarios: A Comparison between Three Resolution Scales. *Environmental Science & Technology*, 44(11), 4217-4224. doi:10.1021/es902983b
- Mark Huijbregts, M. H., Olivier Joliet, Manuele Margni,, & Tom McKone, R. K. R., Dik van de Meent. (2010). USEtox TM User manual.
- Mattsson, B., Cederberg, C., & Blix, L. (2000). Agricultural land use in life cycle assessment (LCA): case studies of three vegetable oil crops. *Journal of Cleaner Production*, 8(4), 283-292. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0959-6526\(00\)00027-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0959-6526(00)00027-5)
- Mendes, M. R., Aramaki, T., & Hanaki, K. (2004). Comparison of the environmental impact of incineration and landfilling in São Paulo City as determined by LCA. *Resources, Conservation and Recycling*, 41(1), 47-63. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2003.08.003>
- . Métal. (2002)la dir. de.), *Office québécois de la langue française*.
- Michael Hauschild, J. P. (2005). *Spatial differentiation in Life Cycle impact assessment - The EDIP2003 methodology*. Tiré de Danish minitry of environment - Environmental protection agency.
- OECD. (2011). *Document d'orientation sur la transformation/dissolution des métaux et des composés métalliques en milieu acqueux*.

- Owens, J. W. (1997a). Life-Cycle Assessment in Relation to Risk Assessment: An Evolving Perspective. *Risk Anal*, 17(3), 359-365. doi:10.1111/j.1539-6924.1997.tb00874.x
- Owens, J. W. (1997b). Life-Cycle Assessment: Constraints on Moving from Inventory to Impact Assessment. *Journal of Industrial Ecology*, 1(1), 37-49. doi:10.1162/jiec.1997.1.1.37
- Owsianik, M., Rosenbaum, R. K., Huijbregts, M. A. J., & Hauschild, M. Z. (2013). Addressing Geographic Variability in the Comparative Toxicity Potential of Copper and Nickel in Soils. *Environmental Science & Technology*, 47(7), 3241-3250. doi:10.1021/es3037324
- Pant, R., Hoof, G., Schowanek, D., Feijtel, T. J., Koning, A., Hauschild, M., . . . Rosenbaum, R. (2004). Comparison between three different LCIA methods for aquatic ecotoxicity and a product environmental risk assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 9(5), 295-306. doi:10.1007/bf02979419
- Payet, J. (2004). *Assessing toxic impacts on aquatic ecosystems in life cycle assessment (LCA)*. EPFL. Tiré de <http://infoscience.epfl.ch/record/33581>
- Peijnenburg, W. J. G. M., & Jager, T. (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56(1), 63-77. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00051-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00051-4)
- Peijnenburg, W. J. G. M., Posthuma, L., Eijsackers, H. J. P., & Allen, H. E. (1997). A Conceptual Framework for Implementation of Bioavailability of Metals for Environmental Management Purposes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37(2), 163-172. doi:<http://dx.doi.org/10.1006/eesa.1997.1539>
- Pennington, D. W., Margni, M., Payet, J., & Jolliet, O. (2006). Risk and Regulatory Hazard-Based Toxicological Effect Indicators in Life-Cycle Assessment (LCA). *Hum Ecol Risk Assess Int J*, 12(3), 450-475. doi:10.1080/10807030600561667
- Pettersen, J., & Hertwich, E. G. (2008). Critical Review: Life-Cycle Inventory Procedures for Long-Term Release of Metals. *Environ Sci Technol*, 42(13), 4639-4647. doi:10.1021/es702170v
- Pizzol, M., Christensen, P., Schmidt, J., & Thomsen, M. (2011). Impacts of “metals” on human health: a comparison between nine different methodologies for Life Cycle Impact Assessment (LCIA). *Journal of Cleaner Production*, 19(6-7), 646-656. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.05.007>
- Potting, J., Schöpp, W., Blok, K., & Hauschild, M. (1998). Site-Dependent Life-Cycle Impact Assessment of Acidification. *Journal of Industrial Ecology*, 2(2), 63-87. doi:10.1162/jiec.1998.2.2.63
- Reap, J., Roman, F., Duncan, S., & Bras, B. (2008). A survey of unresolved problems in life cycle assessment. *Int J Life Cycle Assess*, 13(5), 374-388. doi:10.1007/s11367-008-0009-9

- Rosenbaum, R., Bachmann, T., Gold, L., Huijbregts, M. J., Jolliet, O., Juraske, R., . . . Hauschild, M. (2008). USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess*, 13(7), 532-546. doi:10.1007/s11367-008-0038-4
- Rosenbaum, R. K., Margni, M., & Jolliet, O. (2007). A flexible matrix algebra framework for the multimedia multipathway modeling of emission to impacts. *Environ Int*, 33(5), 624-634. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2007.01.004>
- Sauvé, S., Hendershot, W., & Allen, H. E. (2000). Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 34(7), 1125-1131. doi:10.1021/es9907764
- Skeaff, J., Delbeke, K., Van Assche, F., & Conard, B. (2000). A critical surface area concept for acute hazard classification of relatively insoluble metal-containing powders in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(6), 1681-1691. doi:10.1002/etc.5620190627
- Sverjensky, D. A. (1992). Linear free energy relations for predicting dissolution rates of solids. *Nature*, 358(6384), 310-313.
- Tinke, A. P., Vanhoutte, K., De Maesschalck, R., Verheyen, S., & De Winter, H. (2005). A new approach in the prediction of the dissolution behavior of suspended particles by means of their particle size distribution. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 39(5), 900-907. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2005.05.014>
- Tolle, D. (1997). Regional scaling and normalization in LCIA. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2(4), 197-208. doi:10.1007/bf02978416
- U.S.GeologicalSurvey. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling.
- van Zelm, R., Huijbregts, M. A. J., van Jaarsveld, H. A., Reinds, G. J., de Zwart, D., Struijs, J., & van de Meent, D. (2007). Time Horizon Dependent Characterization Factors for Acidification in Life-Cycle Assessment Based on Forest Plant Species Occurrence in Europe. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 922-927. doi:10.1021/es061433q
- Vázquez-Rowe, I., Villanueva-Rey, P., Moreira, M. T., & Feijoo, G. (2012). Environmental analysis of Ribeiro wine from a timeline perspective: Harvest year matters when reporting environmental impacts. *Journal of Environmental Management*, 98(0), 73-83. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.12.009>
- Vogelsberger, W. (2003). Thermodynamic and Kinetic Considerations of the Formation and the Dissolution of Nanoparticles of Substances Having Low Solubility. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(36), 9669-9676. doi:10.1021/jp030347z

- Weidema B P, B. C., Hischier R, Mutel C, Nemecek T, Reinhard J, Vadenbo C O, Wernet G. (2013). *Overview and methodology Data quality guideline for the ecoinvent database version 3 (final)*. Tiré de Ecoinvent center, Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- Williem J. Adams, P. M. C. (dir.). (2003). *Assessing the Hazard of Metals and Inorganic Metal Substances in Aquatic and Terrestrial Systems* (CRC Press éd.). Pensacola Beach: SETAC.
- Yellishetty, M., Ranjith, P. G., Tharumarajah, A., & Bhosale, S. (2009). Life cycle assessment in the minerals and metals sector: a critical review of selected issues and challenges. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 14(3), 257-267. doi:10.1007/s11367-009-0060-1
- Zamagni, A., Buttol, P., Porta, P., Buonamici, R., Masoni, P., Guinée, J., . . . Bienkowska, A. (2008). *Critical review of the current research needs and limitations related to ISO-LCA practice*.

ANNEXE 1 Principaux phénomènes impliqués dans le devenir environnemental des substances toxiques

Phénomène	Définition
Advection	Déplacement des masses d'eau et d'air
Diffusion	Migration d'espèces chimiques dans un milieu
Lixiviation	Dissolution des substances chimiques suite à la percolation de l'eau dans les sols
Adsorption	Création de liaison entre les espèces chimiques et un solide à la surface du solide
Complexation	Création de liaisons entre des espèces chimiques (souvent un métal) sous forme ionique et un ligand par échange d'électrons
Précipitation	Formation d'un sel solide dans un liquide saturé
Volatilisation	Passage de l'état liquide à l'état gazeux
Absorption	Incorporation d'une espèce chimique gazeuse dans tout le volume d'un solide
Bioaccumulation	Absorption et accumulation des substances chimiques dans les tissus des organismes vivants. L'absorption peut se faire par ingestion de proie contaminées

Bioconcentration	Absorption directe à partir du milieu des substances chimiques par les organismes vivants à une concentration supérieure à celle de l'environnement
Biodégradation	Décomposition des substances chimiques par les microorganismes
Déposition	Retombée au sol ou dans l'eau des particules de substances chimiques présentes dans l'atmosphère

ANNEXE 2 : Étude de cas de la fertilisation au zinc en agriculture : paramètres clés et calcul de l'unité fonctionnelle

Paramètres clés	Valeur
Dose (kg Zn.ha^{-1})	9
Contenu massique en zinc ($\text{kg Zn.kg fertilisant}^{-1}$)	0.8
Durée pour 1 application au sol (an.app $^{-1}$)	3
Rendement (T.ha^{-1})	8.92

Calcul de l'unité fonctionnelle :

Masse de ZnO nécessaire à la production d'1 T de maïs par an (kg ZnO)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{Dose (kg Zn/ha)}}{\text{Rendement (T maïs/ha)} \times \text{Contenu massique en zinc (kg Zn / kg ZnO)}} \\
 &= 1.26 \text{ kg ZnO}
 \end{aligned}$$

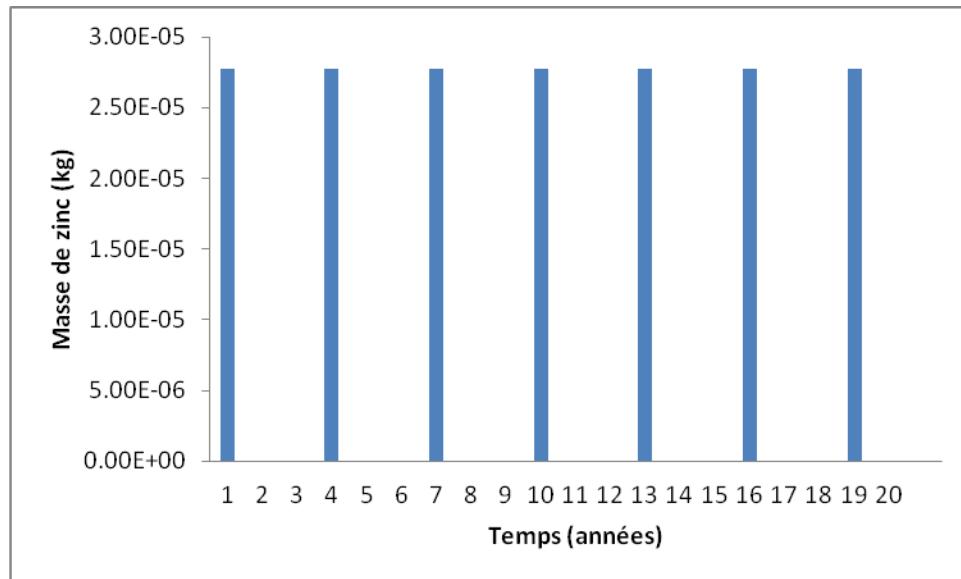
Et pour un traitement d'une durée totale de 20 ans

Masse de ZnO nécessaire à la production d'1 T de maïs pendant 20 ans (kg ZnO)

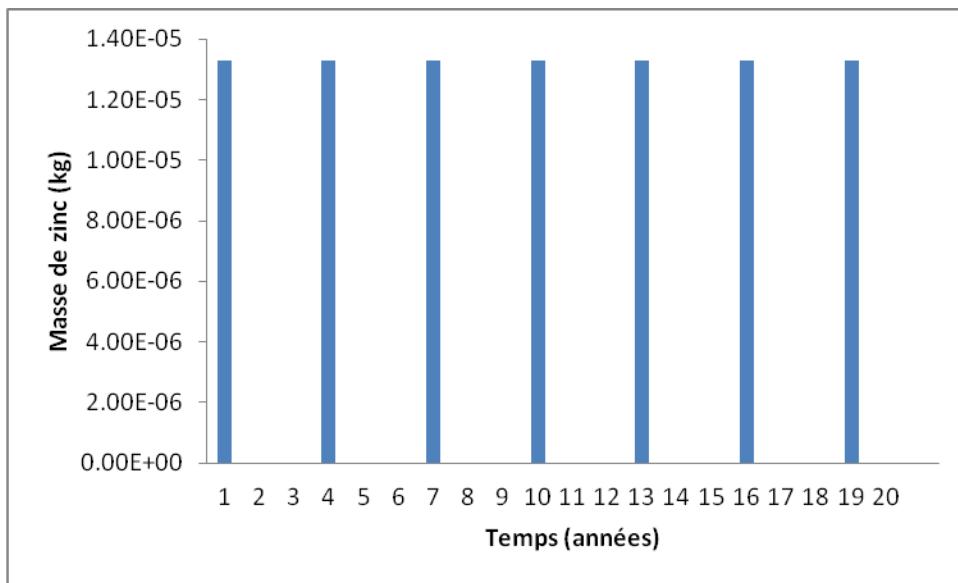
$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{Masse de ZnO nécessaire à la production d'1 T de maïs par an (kg ZnO)} \times 20 \text{ ans}}{\text{Durée d'effet d'une application } \left(\frac{\text{ans}}{\text{app}} \right)} \\
 &= 8.41 \text{ kg ZnO}
 \end{aligned}$$

ANNEXE 3 : Étude de cas de la fertilisation au zinc en agriculture : Distribution temporelle des émissions de zinc

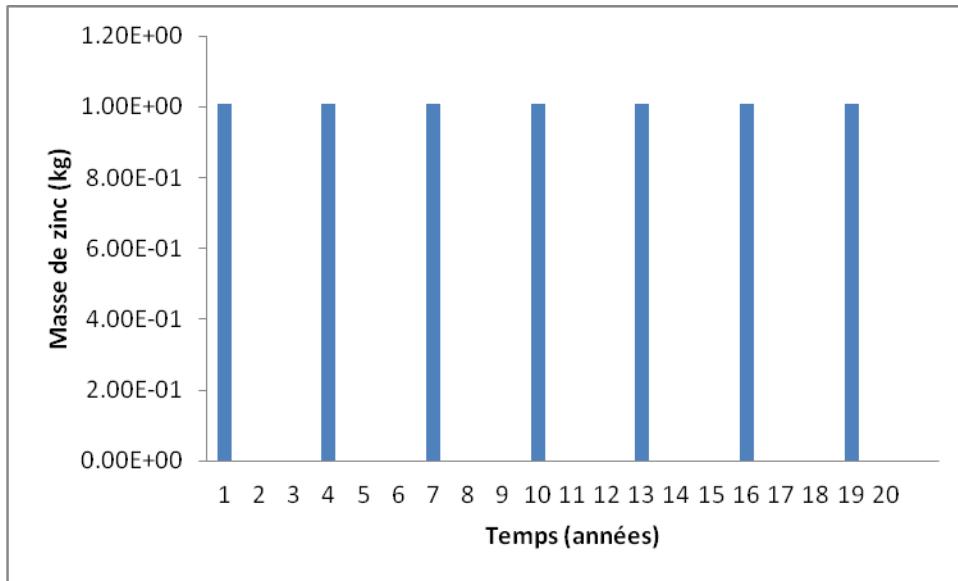
- Distribution temporelle des émissions dans l'air



- Distribution temporelle des émissions dans l'eau



- Distribution temporelle des émissions dans sol



ANNEXE 4 : Étude de cas de la fertilisation au zinc en agriculture : Calcul de la constante cinétique de dissolution des particules de ZnO

Les tests ont été effectués pour une charge massique en zinc de 10mg.L^{-1} .

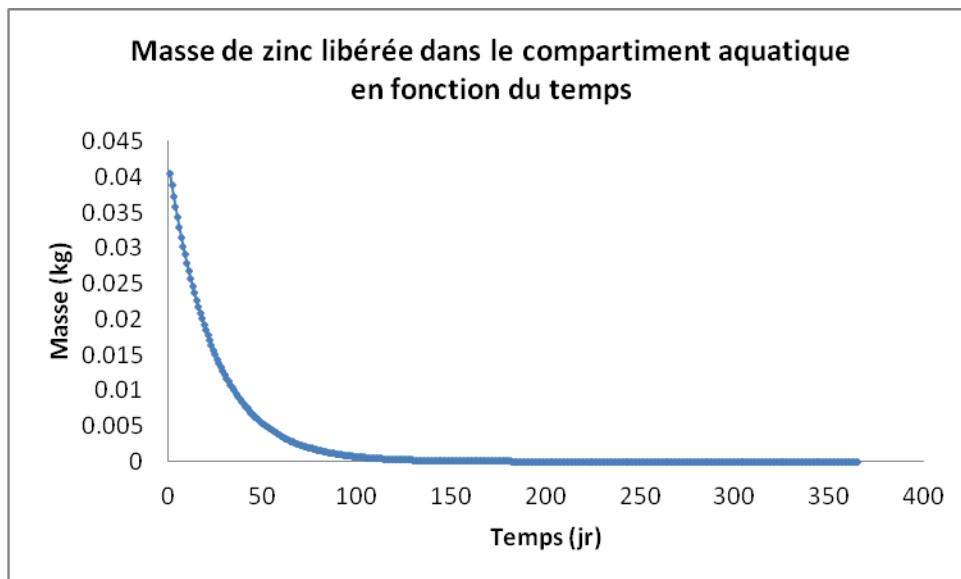
Temps (jours)	Concentration en zinc dissous (mg Zn.L^{-1})
0	0.0000
0.23	0.0078
1	0.0167
4	0.0750
7	0.1250
14	0.2167

D'après une loi cinétique de premier ordre la concentration en zinc au cours du temps peut être exprimée selon l'expression suivante :

$$C(t) = C_0 \times (1 - e^{-k \times t})$$

Où C_0 est la solubilité des particules (mg.L^{-1}), k est la constante cinétique de dissolution (jr^{-1}) et t le temps (en jr). En utilisant le solveur sous excel on trouve que k est égal à 0.041 jr^{-1} .

La loi cinétique a ensuite été appliquée à l'oxyde de zinc épandue par application (1.26 kg de ZnO épandu équivaut à une contenu en zinc de 1.01 kg). La masse de Zn qui se dissout dans l'eau à chaque pas de temps de 1 jour est donc connue :



Au bout d'un an, 99.9% de la masse de zinc émise a effectivement été dissoute dans l'eau.

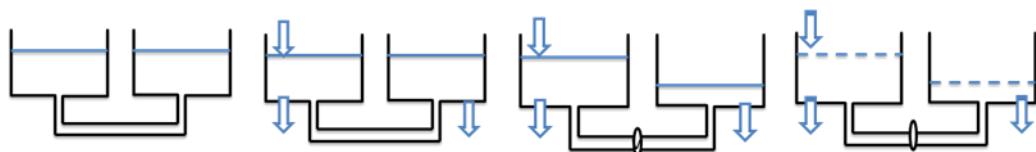
ANNEXE 5 : Matrices des constantes cinétiques \vec{k} (jr^{-1}), pour le zinc

		Compartiments émetteurs										
		air urbain	air continental	eau douce continentale	mer continentale	sol naturel continental	sol agricole continental	air global	eau douce globale	mer globale	sol naturel globale	sol agricole globale
Compartiments récepteurs	air urbain	$-1.95 \cdot 10^1$	$1.07 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	
	air continental	$1.86 \cdot 10^1$	$-5.28 \cdot 10^{-1}$	$2.54 \cdot 10^{-22}$	$9.24 \cdot 10^{-24}$	$1.51 \cdot 10^{-24}$	$1.51 \cdot 10^{-24}$	$2.37 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	
	eau douce continentale	$3.05 \cdot 10^{-1}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$-7.49 \cdot 10^{-3}$	0	$4.70 \cdot 10^{-6}$	$4.70 \cdot 10^{-6}$	0	0	0	0	
	mer continentale	0	$4.13 \cdot 10^{-2}$	$6.97 \cdot 10^{-3}$	$-2.76 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	$4.16 \cdot 10^{-6}$	0	0	
	sol naturel continental	0	$1.83 \cdot 10^{-1}$	0	0	$-8.59 \cdot 10^{-6}$	0	0	0	0	0	
	sol agricole continental	0	$1.83 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0	0	0	0	0	
	air global	0	$1.09 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0	$-4.21 \cdot 10^{-1}$	$2.55 \cdot 10^{-22}$	$4.62 \cdot 10^{-24}$	$1.51 \cdot 10^{-24}$	
	eau douce globale	0	0	0	0	0	0	$3.85 \cdot 10^{-3}$	$-7.50 \cdot 10^{-3}$	0	$4.70 \cdot 10^{-6}$	
	mer globale	0	0	0	$2.76 \cdot 10^{-3}$	0	0	$2.90 \cdot 10^{-1}$	$6.97 \cdot 10^{-3}$	$-1.39 \cdot 10^{-5}$	0	
	sol naturel globale	0	0	0	0	0	0	$6.22 \cdot 10^{-2}$	0	0	$-8.59 \cdot 10^{-6}$	
	sol agricole globale	0	0	0	0	0	0	$6.22 \cdot 10^{-2}$	0	0	$-8.59 \cdot 10^{-6}$	

ANNEXE 6 : Analyse de contribution de chaque phase en fonction de l'horizon de temps

Phase du cycle de vie	Pourcentage de contribution aux impacts total du système (%)		
	Horizon de temps de 20 ans	Horizon de temps de 100 ans	Horizon de temps infini
Transport des matières premières	$5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$
Production de l'oxyde technique	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$
Transport de l'oxyde technique	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-7}$
Production de l'oxyde de zinc	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
Transport de l'oxyde de zinc	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
Épandage	99.96	99.991	99.997

ANNEXE 7 : Niveaux de modélisation



NIVEAU 1

Système fermé

- Pas d'entrée et pas de sortie
- Équilibre
- Régime permanent

NIVEAU 2

Système ouvert

- Entrée = Sortie
- Équilibre
- Régime permanent

NIVEAU 3

Système ouvert

- Entrée = Sortie
- Pas d'équilibre
- Régime permanent

NIVEAU 4

Système ouvert

- Entrée \neq Sortie
- Pas d'équilibre
- Pas de régime permanent