

**Titre:** Influence des mélanges complexes organiques sur le sort des dioxines et furanes : implications dans le développement de facteurs de caractérisation en analyse du cycle de vie  
**Title:**

**Auteur:** Éric Taing  
**Author:**

**Date:** 2014

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Taing, É. (2014). Influence des mélanges complexes organiques sur le sort des dioxines et furanes : implications dans le développement de facteurs de caractérisation en analyse du cycle de vie [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1399/>  
**Citation:**

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

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/1399/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Louise Deschênes, & Cécile Bulle  
**Advisors:**

**Programme:** Génie chimique  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

INFLUENCE DES MÉLANGES COMPLEXES ORGANIQUES SUR LE SORT  
DES DIOXINES ET FURANES : IMPLICATIONS DANS LE  
DÉVELOPPEMENT DE FACTEURS DE CARACTÉRISATION EN ANALYSE  
DU CYCLE DE VIE

ÉRIC TAING

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

AVRIL 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

INFLUENCE DES MÉLANGES COMPLEXES ORGANIQUES SUR LE SORT  
DES DIOXINES ET FURANES : IMPLICATIONS DANS LE  
DÉVELOPPEMENT DE FACTEURS DE CARACTÉRISATION EN ANALYSE  
DU CYCLE DE VIE

présenté par : TAING Éric

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

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

M.SAVADOGO Oumarou, D. d'état, président

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

Mme BULLE Cécile, Ph.D., membre et codirectrice de recherche

M.MARGNI Manuele, Doct., membre

## DÉDICACE

*À mes parents qui ont tant sacrifié pour nous*

## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier Louise Deschênes et Cécile Bulle qui m'ont accompagné tout au long de cette maîtrise. Vos conseils ont été très précieux, votre fascinante capacité de prise de recul m'a été très utile, et je retiendrai qu'à chaque fin de réunion, j'en ressortais plein d'énergie et de motivation. Oui la bonne humeur est communicative ! J'ai beaucoup appris à vos côtés, merci aussi de m'avoir offert cette possibilité de diriger les TD de 6313 et de partir à la SETAC de Nashville, ce fut très enrichissant. Faire ce voyage avec toi Cécile a été très agréable, si l'on m'avait dit que je partagerais un jour mes histoires de famille avec ma co-directrice et qu'inversement elle en ferait de même... ! Cette remarquable envie de casser les distances entre les étudiants et les directeurs au Québec a été déstabilisante au début mais tellement appréciée. Très tôt, Louise, quand je te disais « Bonjour Madame, vous allez bien ? », tu m'avais dit que je pouvais te tutoyer... à quoi je t'ai répondu « ok Madame ! ».

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes du CIRAIG qui m'ont aidé de près ou de loin. C'est une chance incroyable d'évoluer dans cet environnement dynamique mais aussi et surtout familial. Merci à Manuele pour ses explications, certains points sont devenus plus clairs et plus précis avec ton aide. Merci également à Gaël qui m'aura permis de démonter et remonter (heureusement !) à plusieurs reprises mon projet à la fin, c'est très formateur. Mention spéciale à François qui m'aura accueilli le premier au CIRAIG lors du cours de 6313 et qui m'aura même aidé à la fin, merci pour toute ton aide et tes conseils tout au long de ma maîtrise.

J'aimerais également remercier toutes les personnes avec qui j'ai passé d'excellents moments durant ces deux années et demie, parmi lesquelles je ne citerai que Tonio, Puch, les coloc JT et Appleton, PO, Laura, Charlotte, Papuche, JB, Gloria, Nathan (et al. !). Je remercie également Emilie et Greg pour leurs précieux conseils.

Je n'oublie pas tous mes amis en France qui sont restés en contact avec moi, AC, Lucie, Frédo, Max, Pichoninho, Sengsei, Martin (et al. !), votre inestimable soutien me va droit au cœur.

Je remercie également Mines Nantes et Valérie Kirion pour m'avoir permis de vivre cette fabuleuse expérience de double diplôme à Polytechnique Montréal.

Je remercie également les partenaires industriels du CIRAIG, à savoir ArcelorMittal, Bombardier, Le Mouvement Desjardins, Hydro-Québec, LVMH, Michelin, Nestlé, RECYC-QUÉBEC, RONA, SAQ, Solvay, Total, Umicore et Véolia Environnement, pour leur soutien financier.

Je terminerai par remercier ma famille : mes oncles, tantes et grands-parents pour leur soutien, mes cousins et cousines cinq étoiles, mon frère Thur et ma sœur Tine pour tout le bonheur que vous m'apportez, et finalement, les plus importants, mes parents car vous êtes ma première source de motivation.

## RÉSUMÉ

Les dioxines et furanes ou polychlorodibenzo-p-dioxines et -furanes (PCDD/Fs) s'échappant des poteaux en bois traités à l'huile au pentachlorophénol (PCP) ont un devenir environnemental modifié par l'huile. Les interactions entre co-contaminants, qui existent pour de multiples autres polluants contenus dans des mélanges, ont été montrées dans des contextes spécifiques d'analyse de risque mais n'ont jamais été intégrées pour des contextes plus génériques comme celui de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV).

Cet outil d'aide à la décision fait appel à des Facteurs de Caractérisation (FC) afin d'estimer les impacts potentiels d'une quantité émise d'un polluant dans diverses catégories d'impacts comme l'écotoxicité aquatique ou la toxicité humaine. Or pour ces deux catégories d'impact par exemple, les FC sont calculés à partir d'une chaîne de cause à effet modélisant le devenir environnemental, l'exposition et les effets du polluant (chacune des étapes étant représentée respectivement par une matrice de devenir FF, d'exposition XF, et d'effet EF), ce qui veut dire qu'une modification du devenir des PCDD/Fs par l'huile au PCP engendre nécessairement une modification de leurs FC.

Ainsi, la question de recherche est la suivante : « *En Analyse du Cycle de Vie des Impacts (ACVI), dans quelles proportions les impacts potentiels des PCDD/Fs pour l'écotoxicité aquatique et pour la toxicité humaine changeront-ils lorsque l'influence d'un mélange complexe organique sur leur devenir est prise en compte?* »

L'objectif principal du projet est donc de développer des FC pour les PCDD/Fs quand leur devenir dans l'environnement est influencé par l'huile au PCP afin de les comparer avec les FC des PCDD/Fs sans huile au PCP pour les catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité humaine. Pour ce faire, il s'agira tout d'abord de proposer une approche mathématique afin de représenter la nouvelle distribution environnementale des PCDD/Fs en présence de l'huile, puis à partir de cette nouvelle distribution, une nouvelle matrice FF' des PCDD/Fs est calculée pour obtenir ces nouveaux FC'. Les FF' et FC' sont alors comparés aux FF et FC des PCDD/Fs sans huile. Finalement, les impacts potentiels (éco)toxiques des émissions canadiennes de PCDD/Fs sont calculés avec l'utilisation des nouveaux FC' des PCDD/Fs en présence de l'huile au PCP.

D'une part, le 2,3,7,8-TCDD a été choisi comme proxy pour représenter les PCDD/Fs contenus dans le PCP et d'autre part, 17 fractions organiques issues de la littérature ont été choisies pour représenter l'huile. La modélisation de la nouvelle répartition du 2,3,7,8-TCDD avec l'huile s'est

basée sur les résultats de la littérature qui indiquent que les PCDD/Fs ont une très forte affinité pour l'huile de telle sorte qu'ils sont transportés dans son devenir jusqu'à sa dégradation quand ils se retrouvent ensemble dans le sol. Du fait de la très forte lipophilicité des PCDD/Fs, ce comportement de vecteur transport de l'huile a alors été extrapolé pour tous les compartiments environnementaux. L'approche se divise en deux étapes : à la première étape, le 2,3,7,8-TCDD suit exactement la distribution environnementale de l'huile, et une fraction de 2,3,7,8-TCDD s'élimine avec l'huile, tandis qu'à la deuxième étape, la fraction de 2,3,7,8-TCDD non éliminée se redistribue dans l'environnement sans la présence de l'huile avant de s'éliminer ultimement. Le modèle multimédia USEtox permet de savoir comment le 2,3,7,8-TCDD (sans huile) et chacune des fractions organiques se répartissent dans l'environnement. À chaque étape, il est possible de connaître la fraction de 2,3,7,8-TCDD qui a été éliminée des compartiments environnementaux que ce soit par un mécanisme d'enlèvement (lixiviation, transfert vers la stratosphère, sédimentation) qui fait sortir le polluant du système ou par un mécanisme de dégradation. On définit alors  $D'_{TCDD,i,j}$  la fraction totale d'élimination du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile pour une émission dans  $i$  et une réception et une élimination dans  $j$ , soit la somme des fractions de 2,3,7,8-TCDD éliminées aux deux étapes. En déterminant  $D'_{TCDD}$ , il est possible d'en déduire la nouvelle matrice de devenir  $FF'_{TCDD}$  du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile. Ce projet négligeant toute influence de l'huile sur l'exposition et les effets du 2,3,7,8-TCDD, la multiplication des matrices  $FF'$ ,  $XF$  et  $EF$  (ces deux dernières étant données par USEtox pour le 2,3,7,8-TCDD sans huile) permet de déterminer les  $FC'$  du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile pour les catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité humaine. L'approche est appliquée au 2,3,7,8-TCDD pour chacune des 17 fractions organiques influentes en les considérant séparément les unes des autres. Une analyse de sensibilité sur la base de deux scénarios a ensuite été proposée afin de tester l'influence des hypothèses de modélisation les moins robustes en proposant des hypothèses possiblement plus proches de la réalité d'après la littérature. Le premier scénario concerne la cinétique de dégradation du 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile puisque des études ont montré qu'elle pouvait changer lorsque les PCDD/Fs se trouvaient dans des solvants organiques alors que le modèle de base ne tient pas compte de cette influence de l'huile sur la cinétique de biodégradation faute de données disponibles pour quantifier l'ampleur de cette influence. Les constantes de dégradation du 2,3,7,8-TCDD dans l'air et dans l'eau ont donc été augmentées de 50% tandis que celle dans le sol a été diminuée de 50%. Le deuxième scénario s'intéresse à



l'entraînement du 2,3,7,8-TCDD vers l'air par l'huile car les résultats montrent que ce mécanisme est non négligeable selon le modèle, mais la littérature ne permet ni de confirmer ni d'infirmer que ce mécanisme a bel et bien lieu dans les faits. Les constantes de transfert des compartiments non-aériens vers les compartiments aériens des fractions organiques ont alors été divisées par deux afin de simuler un moindre entraînement des PCDD/Fs par les fractions organiques. Les FC engendrés par ces scénarios sont comparés à ceux du scénario avec les hypothèses par défaut. La démarche proposée avec les hypothèses par défaut a ensuite été réappliquée au 1,2,3,6,7,8-HexaCDD, une dioxine présente dans le PCP, afin de s'assurer de la cohérence du choix du 2,3,7,8-TCDD comme proxy. Finalement, ces nouveaux FC' du 2,3,7,8-TCDD tenant compte de l'influence de l'huile ont été appliqués à l'inventaire des émissions de PCDD/Fs du Canada en 2001 comme cas d'application.

Ainsi, si on ne s'intéresse qu'à une émission dans l'air, l'eau douce et le sol naturel à l'échelle continentale, les fractions totales d'élimination du 2,3,7,8-TCDD change significativement. Dans les trois cas, on remarque une augmentation du pourcentage de 2,3,7,8-TCDD se transférant et s'éliminant dans l'air continental du fait de l'entraînement par les fractions organiques vers ce compartiment : pour une émission dans l'air continental, les fractions organiques augmentent la fraction totale de 2,3,7,8-TCDD s'éliminant dans l'air continental de 29% à 49% au plus. Pour une émission dans l'eau douce continentale, le devenir du 2,3,7,8-TCDD est influencé par deux groupes de fractions organiques: les plus légères qui se volatilisent vers l'air continental – la fraction totale d'élimination du 2,3,7,8-TCDD dans le compartiment d'air continental passant de 2% à 35% –, et les plus lourdes qui dans le compartiment d'émission s'enlèvent principalement par sédimentation – augmentant la fraction totale de 2,3,7,8-TCDD s'éliminant dans l'eau douce continentale de 87% à 96% au plus. Enfin pour une émission dans le sol naturel, seules les fractions aliphatiques et les oléfines augmentent la fraction totale de 2,3,7,8-TCDD s'éliminant dans l'air continental (jusqu'à 28%) au détriment des 99% de 2,3,7,8-TCDD censés s'éliminer dans le sol naturel quand l'huile est absente. Pour une même fraction organique influençant le devenir du 2,3,7,8-TCDD, les  $FC'_{tox}$  et  $FC'_{eco}$  du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile pour une émission dans l'eau douce continentale sont les plus élevés (jusqu'à  $1,2E+07$  PAF.m<sup>3</sup>.j/kg et 227 cas/kg respectivement) alors que ceux pour une émission dans le sol naturel continental sont les moins élevés (respectivement  $5,3E+04$  PAF.m<sup>3</sup>.j/kg et 24,3 cas/kg). Les résultats du premier scénario indiquent une diminution de l'ordre de -20% des FC' du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile par rapport aux FC' du scénario par

défaut pour toute émission. Le deuxième scénario engendre des changements non significatifs pour une émission dans l'air continental, mais une augmentation de 20% en moyenne de tous les FC' pour une émission dans l'eau douce continentale et une diminution de l'ordre de -25% pour une émission dans le sol naturel continental comparé aux FC' du scénario par défaut. L'application de la démarche sur le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD donne des résultats similaires dans la variation des fractions totales d'élimination et des FC avec l'intégration de l'huile en comparaison avec les variations pour le 2,3,7,8-TCDD. Cela étant, si les variations des FC suivent les mêmes tendances (augmentation des FC pour une émission dans le sol naturel continental par exemple), la plus faible volatilité du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD entraîne des ratios plus élevés entre les FC' intégrant l'influence de l'huile et les FC sans huile. Enfin, la variation des impacts potentiels en écotoxicité aquatique et en toxicité humaine des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 à l'aide des FC du 2,3,7,8-TCDD sans huile et des FC' du 2,3,7,8-TCDD avec huile est négligeable car la variation des FC ne vient pas contrebalancer la faible contribution des poteaux traités au PCP dans les émissions globaux de PCDD/Fs.

Ainsi une approche a été proposée pour reproduire le comportement de vecteur transport de l'huile vis-à-vis des PCDD/Fs. Les impacts potentiels des PCDD/Fs en présence d'huile en écotoxicité aquatique et en toxicité humaine changent jusqu'à deux ordres de grandeur dépendamment du compartiment émetteur (excepté l'eau de mer et l'océan). Le 2,3,7,8-TCDD étant l'un des polluants les plus toxiques, ces changements sont significatifs en ACV. Pour analyser la validité des résultats du modèle, il est recommandé de mener des expériences en laboratoire sur la volatilisation des PCDD/Fs avec l'huile. Par ailleurs, il peut être intéressant d'intégrer l'influence du PCP sur le devenir des PCDD/Fs, mais aussi l'influence de tout contaminant sur l'exposition et ses effets. Afin de rendre les FC' utilisables, il faudrait alors pondérer d'un côté les 17 FC' pour l'écotoxicité aquatique et d'un autre côté les 17 FC' pour la toxicité humaine pour avoir un unique FC pour chacune des deux catégories d'impact, mais la méconnaissance et la variabilité de la composition de l'huile rendent difficile cette pondération. Faute de mieux, il est suggéré de faire une moyenne arithmétique des FC'. Finalement, il est possible de refaire cette démarche pour d'autres polluants connus pour être transportés par un mélange complexe organique afin d'avoir une caractérisation plus juste de leurs impacts.

## ABSTRACT

The environmental fate of dioxins and furans, or polychlorodibenzo-p-dioxins and -furans (PCDD/Fs), leaching from wood poles treated with pentachlorophenol (PCP) oil is modified by the presence of oil. Interactions between co-contaminants, which also exist for other pollutants within the mixtures, were shown in the specific context of risk analysis, but have never been taken into account for the generic context of life cycle assessment (LCA).

This decision-making tool relies on characterization factors (CF) to estimate the potential impacts of an emitted amount of a pollutant in different impact categories such as aquatic ecotoxicity and human toxicity. For these two impact categories, CFs are calculated from a cause-effect chain that models the environmental fate, exposure and effects of the pollutant (represented by a matrix of fate FF, exposure XF and effect EF, respectively), meaning that a modification of PCDD/Fs fate induces a change in PCDD/Fs CFs.

The research question is therefore as follows: *In life cycle impact assessment (LCIA), to what extent would the potential impacts of PCDD/Fs on aquatic ecotoxicity and human toxicity change when taking into account the influence of a complex organic mixture on PCDD/Fs fate?*

Thus, the main objective is to develop CFs of PCDD/Fs when their fate is influenced by PCP oil and compare them with the CFs of PCDD/Fs without oil for the aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories. A mathematic approach is established to determine the new environmental distribution of PCDD/Fs in the presence of oil and a new FF' matrix is calculated from this new distribution to obtain new CFs' integrating oil influence. FF' and CF' are then compared to FF and CF of PCDD/Fs without the oil. Finally, potential (eco)toxic impacts of the PCDD/F Canadian emissions are calculated with the new CFs' of PCDD/Fs in presence of oil.

First, 2,3,7,8-TCDD is selected as a proxy to represent the PCDD/Fs contained in the PCP, and 17 organic fractions from the literature are chosen to represent the oil. The approach is based on a literature review that indicated that, due to their strong affinity for oil, PCDD/Fs are carried by the oil until oil degradation in the soil. The carrier behaviour of the oil is extrapolated to all environmental compartments. The approach is divided into two steps: in the first step, 2,3,7,8-TCDD follows exactly the oil distribution, and a fraction of 2,3,7,8-TCDD is eliminated with the oil, and in the second step, the fraction of non-eliminated 2,3,7,8-TCDD redistributes in the environment without the oil before being eliminated ultimately. The USEtox multimedia model is

used to assess the environmental distribution of 2,3,7,8-TCDD (without the oil) and of the organic fractions. At each step, it is possible to determine the fraction of 2,3,7,8-TCDD eliminated in each compartment by removal (which takes the pollutant out of the system: lixiviation, transfer to stratosphere or sedimentation) or degradation mechanisms. Thus,  $D'_{TCDD,ij}$  is defined as the overall elimination fraction of 2,3,7,8-TCDD emitted in  $i$  and eliminated (removed or degraded) in  $j$ , meaning the sum of the fractions of 2,3,7,8-TCDD eliminated in the two steps. By determining the  $D'_{TCDD}$  matrix, it is possible to calculate the new fate factor  $FF'_{TCDD}$  matrix of 2,3,7,8-TCDD in presence of oil. This project does not take into account the influence of the oil on PCDD/Fs exposure and effects, so  $FF'$  is multiplied by  $XF$  and  $EF$  (all from USEtox for 2,3,7,8-TCDD without oil) to obtain the  $CF'$  of 2,3,7,8-TCDD in the presence of oil for the aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories. The approach is applied to each influencing organic fraction, since they are considered independently. Two scenarios were then created to test assumptions that better reflect reality based on the literature review. The first scenario changes the 2,3,7,8-TCDD degradation kinetics in the presence of oil since studies showed they could be modified when PCDD/Fs are in organic solvents while the default model does not take into account this influence of oil on biodegradation kinetic because of a lack of data to quantify this influence. The 2,3,7,8-TCDD degradation constants in air and water have been raised by 50% and the degradation constant in soil has been decreased by 50%. The second scenario sets a transfer constant that is 50% lower from non-aerial to aerial compartments to model a lower transfer of 2,3,7,8-TCDD into air via the organic fractions because the results indicated that the transfer of 2,3,7,8-TCDD to air appears to be non-negligible and PCDD/Fs are known to have low volatility, and no study supports or invalidates the assumption that oil also behaves as a carrier for transfers into air.  $CF$  from these two scenarios were compared to those of the scenario with the default assumptions. The approach with the default assumptions was then applied to 1,2,3,6,7,8-HexaCDD, a dioxin contained in PCP, to assess the consistency of the choice of proxy. The new  $FCs'$  of 2,3,7,8-TCDD accounting for the influence of the oil are applied to the Canadian PCDD/F emissions inventory of 2001 as a case study.

By only focusing on the results for an emission into air, freshwater and natural soil on a continental scale, the overall elimination fractions of 2,3,7,8-TCDD changed significantly. For the three emissions, organic fractions increased the overall elimination fraction of 2,3,7,8-TCDD into the continental air compartment, induced by a higher volatility of organic fractions than 2,3,7,8-TCDD:

for an emission into continental air, organic fractions increased the overall elimination fraction of 2,3,7,8-TCDD in the continental air from 29% to 49% at most. For an emission into continental freshwater, 2,3,7,8-TCDD fate was mainly influenced by two groups of organic fractions: the lightest ones that volatilize into continental air (overall elimination fraction of 2,3,7,8-TCDD increasing from 2% to 35%) and the heaviest ones that are removed by sedimentation ( $D_{TCDD, fwC, fwC}$  from 87% up to 96%). For an emission into natural soil, only aliphatic and sulfur compound fractions increased the overall elimination fraction of 2,3,7,8-TCDD transferring into continental air (up to 28%) and decreased the overall elimination fraction of 2,3,7,8-TCDD staying in the natural soil. For a same organic fraction influencing 2,3,7,8-TCDD fate,  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$  of 2,3,7,8-TCDD for an emission into continental freshwater were still the highest ones (respectively  $1,2E+07$  PAF.m<sup>3</sup>.d/kg and 227 cases/kg at most), whereas those for an emission into continental natural soil are the lowest ones ( $5,3E+04$  PAF.m<sup>3</sup>.d/kg and 24,3 cases/kg at most). For an emission into continental air, the presence of oil slightly diminished the CF of 2,3,7,8-TCDD for the aquatic ecotoxicity impact category ( $\div 1.7$  at most) and slightly increased the CF for the human toxicity impact category ( $\times 1.5$  at most). The assumptions of the first scenario induced a decrease of around -20% of all CFs' of the emission compartments as compared to the CFs' of the default scenario. The second scenario led to minor changes for an emission into continental air, an increase of approximately 20% in both CFs' for an emission into continental freshwater and a decrease of some -25% in both CFs' for an emission into continental natural soil, as compared to the default scenario. The application of the approach to 1,2,3,6,7,8-HexaCDD yielded certain similarities with 2,3,7,8-TCDD in the changes of overall elimination fractions and CF when integrating oil influence (e.g. both CFs for emission into continental natural soil increased). But the lower volatility of 1,2,3,6,7,8-HexaCDD induced a higher ratio than for 2,3,7,8-TCDD between CF' with oil influence and CF without. The potential aquatic ecotoxicity and human toxicity impacts of PCDD/Fs emitted in Canada in 2001 varied very little with the new CFs' of 2,3,7,8-TCDD with the oil and the CF of the 2,3,7,8-TCDD without the oil because the variation in the CF, when taking oil influence into account, does not overbalance the low contribution of the treated poles to the overall PCDD/Fs emissions. However, the contribution of poles to the ecotoxic and toxic impacts of PCDD/F emissions into soil increased from 47% to over 90% when integrating oil influence.

Therefore, an approach has been proposed to represent the carrier behaviour of the oil for PCDD/Fs. PCDD/F potential impacts in aquatic ecotoxicity and human toxicity change in a range

up to two orders of magnitude depending on the emitting compartment (except for the seawater and ocean compartments). As 2,3,7,8-TCDD is one of the most toxic pollutant, this changing is significant in LCA. To assess the validity of the model's result, it is recommended to carry out laboratory experiments on the PCDD/F volatilization with oil. In addition, it could be interesting to integrate the influence of PCP on PCDD/Fs fate and, more broadly, the influence of all co-contaminants on PCDD/Fs exposure and effects. Moreover having a unique  $CF_{eco}$  and  $CF_{tox}$  via a weighting of the 17  $CF'_{eco}$  and the 17  $CF'_{tox}$ , respectively, is necessary for a use in LCA. Unfortunately the variability of the composition makes the weighting difficult, so it is suggested to calculate the mean  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$ . Finally this research could be carried out on other pollutants whose fate is known to be modified by a complex organic mixture in an effort to ensure that impact characterization better reflects reality.

## TABLE DES MATIÈRES

|  |       |
|--|-------|
| DÉDICACE.....  | III   |
| REMERCIEMENTS .....  | IV    |
| RÉSUMÉ.....  | VI    |
| ABSTRACT .....   | X     |
| TABLE DES MATIÈRES .....   | XIV   |
| LISTE DES TABLEAUX.....  | XIX   |
| LISTE DES FIGURES .....  | XXI   |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....   | XXIII |
| LISTE DES ANNEXES .....  | XXV   |
| INTRODUCTION.....  | 1     |
| CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE .....  | 4     |
| 1.1 Les dioxines et furanes .....  | 4     |
| 1.1.1 Caractéristiques générales .....   | 4     |
| 1.1.2 Les dioxines et furanes dans l’huile de traitement des poteaux en bois au PCP .....  | 8     |
| 1.2 L’analyse du Cycle de Vie .....  | 15    |
| 1.2.1 Définition .....   | 15    |
| 1.2.2 Méthodologie .....   | 16    |
| 1.2.3 Limites de l’ACV .....   | 21    |
| 1.3 La caractérisation des impacts en toxicité humaine et en écotoxicité aquatique des PCDD/Fs dans un mélange complexe organique en ACV ..... | 22    |
| 1.3.1 Définition des catégories d’impact.....  | 22    |
| 1.3.2 Caractérisation à l’aide de USEtox .....   | 24    |
| 1.3.3 La modélisation du devenir des mélanges complexes organiques en ACVI .....   | 33    |

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1.3.4   | Les lacunes de la caractérisation des impacts des co-contaminants en ACV .....   | 37 |
| CHAPITRE 2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS .....   |  | 38 |
| 2.1   | Problématique.....   | 38 |
| 2.2   | Question de recherche .....  | 39 |
| 2.3   | Objectifs du projet de recherche.....  | 39 |
| CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE .....   |  | 40 |
| 3.1   | Sélection d'un proxy pour les PCDD/Fs contenus dans le PCP .....   | 40 |
| 3.2   | Définition des fractions organiques.....   | 41 |
| 3.3   | Modélisation de l'influence du devenir de l'huile sur celui du 2,3,7,8-TCDD.....   | 42 |
| 3.4   | Calcul des facteurs de devenir FF' du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP...46                                      |    |
| 3.5   | Calcul des FC' pour le 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile et comparaison avec les FC du 2,3,7,8-TCDD sans huile.....         | 46 |
| 3.6   | Analyse de scénarios .....   | 47 |
| 3.7   | Application de la démarche pour le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD .....   | 47 |
| 3.8   | Intégration de l'influence de l'huile dans la caractérisation des impacts des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 ..... | 48 |
| CHAPITRE 4 ARTICLE 1 – INCLUDING ORGANIC MIXTURE INFLUENCE ON DIOXINS AND FURANS FATE FOR TOXIC IMPACT ASSESSMENT IN A LIFE CYCLE CONTEXT ..... |  | 49 |
| 4.1   | Abstract .....   | 49 |
| 4.2   | Introduction .....   | 50 |
| 4.3   | Methods.....   | 53 |
| 4.3.1   | Choice of proxy substance for the PCDD/F mixture .....   | 53 |
| 4.3.2   | Modeling the influence of the oil on the fate of PCDD/Fs .....   | 54 |



|            |  |    |
|------------|--|----|
| 4.3.3      | New $CF'_{eco}$ and $CF'_{tox}$ matrices for aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories.....                                       | 58 |
| 4.3.4      | Scenario analysis .....  | 58 |
| 4.4        | Results and Discussion.....  | 59 |
| 4.4.1      | Modelling the oil's influence on PCDD/Fs' fate .....   | 59 |
| 4.4.2      | New $CF'_{eco}$ and $CF'_{tox}$ matrices for aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories.....                                       | 62 |
| 4.4.3      | Scenario analysis .....  | 65 |
| 4.5        | Conclusions .....  | 66 |
| 4.6        | Acknowledgements .....   | 67 |
| 4.7        | Reference.....   | 67 |
| 4.8        | Supporting Information (SI).....   | 71 |
| 4.8.1      | SI 1 – Calculation of X, TCDD degradation percentage when 99% of the oil is degraded .....   | 71 |
| 4.8.2      | SI 2 – Physico-chemical properties of the 17 organic fractions and TCDD .....  | 73 |
| 4.8.3      | SI 3 – Exposure factor XF, toxic and ecotoxic effect factor $EF_{tox}$ and $EF_{eco}$ matrices of TCDD from the conventional USEtox model.....   | 75 |
| 4.8.4      | SI 4 – Characterization factors for TCDD per influencing organic fraction and TCDD without oil for the aquatic ecotoxicity impact category ..... | 78 |
| 4.8.5      | SI 5 – Characterization factors for TCDD per influencing organic fraction and TCDD without oil for the human toxicity impact category .....      | 80 |
| CHAPITRE 5 | RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES .....  | 82 |
| 5.1        | Fractions totales d'élimination des fractions organiques et du 2,3,7,8-TCDD sans huile .<br>.....  | 82 |
| 5.2        | Résultats avec le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD .....  | 85 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 5.2.1  | Modélisation de l'influence du devenir de l'huile sur celui du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD..                                 | 85  |
| 5.2.2  | Calcul des FC' pour le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD en présence de l'huile  | 86  |
| 5.3  | Intégration de l'influence de l'huile dans la caractérisation des impacts des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 | 88  |
| CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE   |  | 91  |
| 6.1  | Sélection d'un proxy pour les PCDD/Fs contenus dans le PCP   | 91  |
| 6.2  | Définition des fractions organiques  | 91  |
| 6.3  | Modélisation de l'influence du devenir de l'huile sur celui des PCDD/Fs  | 92  |
| 6.3.1  | Incertitude sur la définition de la fraction totale d'élimination pour le 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile           | 93  |
| 6.3.2  | Incertitude sur les cinétiques de dégradation du 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile                                    | 93  |
| 6.3.3  | Incertitudes sur l'affinité des PCDD/Fs pour l'huile dans sa distribution environnementale                           | 94  |
| 6.4  | Calcul des facteurs de caractérisation pour le 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile                                   | 96  |
| 6.5  | Limites sur l'applicabilité des FC' du 2,3,7,8-TCDD tenant compte de l'influence de l'huile                          | 97  |
| CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS  |  | 98  |
| BIBLIOGRAPHIE  |  | 100 |
| ANNEXE 1 – TENDANCE HISTORIQUE DES ÉMISSIONS DE PCDD/FS AU CANADA (ENVIRONNEMENT CANADA, 2013)                                       |  | 110 |
| ANNEXE 2 – DONNÉES NÉCESSAIRES À LA CARACTÉRISATION SOUS USETOX DU 2,3,7,8-TCDD ET DU 1,2,3,6,7,8-HEXACDD                            |  | 111 |
| ANNEXE 3 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES FRACTIONS ALIPHATIQUES AU COURS DU TEMPS DANS L'AIR, L'EAU ET LE SOL |  | 112 |

|   |     |
|---|-----|
| ANNEXE 4 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES FRACTIONS AROMATIQUES AU COURS DU TEMPS DANS L’AIR, L’EAU ET LE SOL .....                             | 113 |
| ANNEXE 5 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES OLÉFINES AU COURS DU TEMPS DANS L’AIR, L’EAU ET LE SOL .....  | 114 |
| ANNEXE 6 – CONVERSION DES ÉMISSIONS DE PCDD/FS DE G-ITEQ EN G-OMS05TEQ .....  | 115 |
| ANNEXE 7 – AFFINITÉ DES FRACTIONS ORGANIQUES ET DES PCDD/FS POUR LES PHASES AIR, EAU ET OCTANOL EN UTILISANT UN GRAPHIQUE $K_{OW}$ - $K_H$ (GOUIN ET AL., 2000) ..... | 116 |
| ANNEXE 8 – MATRICE FF’( 2,3,7,8-TCDD) PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE .....  | 117 |
| ANNEXE 9 – FC(2,3,7,8-TCDD) POUR L’ECOTOXICITE AQUATIQUE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....   | 126 |
| ANNEXE 10 – FC(2,3,7,8-TCDD) POUR LA TOXICITE HUMAINE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....  | 127 |
| ANNEXE 11 – FC(HEXACDD) POUR L’ECOTOXICITE AQUATIQUE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....   | 128 |
| ANNEXE 12 – FC(HEXACDD) POUR LA TOXICITE HUMAINE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....   | 129 |

## LISTE DES TABLEAUX

|   |    |
|---|----|
| Tableau 1-1 : Teneur en PCDD/Fs dans le PCP, TEF et EEF de ces PCDD/Fs .....  | 10 |
| Tableau 1-2 : Schématisation d'une matrice FF (en jour) .....   | 28 |
| Tableau 1-3 : Schématisation d'une matrice des k (en jour <sup>-1</sup> ) .....   | 29 |
| Tableau 1-4 : Schématisation d'une matrice XF (en jour <sup>-1</sup> ) .....  | 31 |
| Tableau 1-5 : Schématisation de la matrice EF <sub>tox</sub> (en cas/kg).....   | 31 |
| Tableau 1-6 : Schématisation de la matrice EF <sub>ecotox</sub> (PAF.m <sup>3</sup> /kg) .....  | 32 |
| Tableau 3-1: Comparaison des propriétés physico-chimiques entre les six principaux congénères de PCDD/Fs dans le PCP et le 2,3,7,8-TCDD (Mackay et al., 2006a, 2006b; Rosenbaum et al., 2008; Van den Berg et al., 2006).....   | 41 |
| Tableau 3-2: Émissions de PCDD/Fs à partir de poteaux en bois au Canada en 2001 suivant différentes méthodes de quantification (CCME, 2004) .....   | 48 |
| Table 4-1 Lowest, highest and mean variations of CF' <sub>eco</sub> (TCDD with the oil) for the scenario analysis on the degradation constants k <sub>deg</sub> of TCDD and the transfer constant of organic fractions from non-aerial compartments to aerial compartments..... | 65 |
| Table 4-2 Lowest, highest and mean variations of CF' <sub>tox</sub> (TCDD with the oil) for the scenario analysis on the degradation constants k <sub>deg</sub> of TCDD and the transfer constant of organic fractions from non-aerial compartments to aerial compartments..... | 66 |
| Table 4-3 TCDD degradation percentage per compartment for each organic fraction influence ..  | 72 |
| Table 4-4 XF matrix of TCDD (day <sup>-1</sup> ) .....  | 75 |
| Table 4-5 Toxic Effect EF <sub>tox</sub> matrix (case/kg <sub>intake</sub> ).....   | 76 |
| Table 4-6 Ecotoxicity Effect EF <sub>eco</sub> matrix (PAF.m <sup>3</sup> /kg) .....  | 77 |
| Tableau 5-1 : Principales fractions totales pour une émission dans l'air continental (airC) pour des fractions aromatiques, aliphatiques et d'oléfinés et pour le 2,3,7,8-TCDD sans huile. *airG = air global, snC = sol naturel continental, ocG = océan global .....          | 83 |

|   |    |
|---|----|
| Tableau 5-2 : Principales fractions totales d'élimination pour une émission dans l'eau douce continentale (eauC) pour des fractions aromatiques, aliphatiques et d'oléfines et pour le 2,3,7,8-TCDD sans huile..... | 83 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| Tableau 5-3 : Principales fractions totales pour une émission dans le sol naturel (snC) pour des fractions aromatiques, aliphatiques et d'oléfines et pour le 2,3,7,8-TCDD sans huile..... | 84 |
|--|----|

## LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure 1-1 : Formule topologique des PCDD et des PCDF (Fiedler, 2003) .....  | 5  |
| Figure 1-2 : Répartition des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 par rapport aux<br>compartiments environnementaux (CCME, 2004) .....   | 9  |
| Figure 1-3 : Les quatre phases de l'ACV (Jolliet et al., 2005) .....   | 16 |
| Figure 1-4: Schématisation des échanges entre la technosphère, l'écosphère et le système de<br>produits (adaptée de Jolliet et al. (2005)) .....   | 17 |
| Figure 1-5: Catégories d'impact intermédiaires et de dommage prises en compte dans la méthode<br>IMPACT2002+ (Jolliet et al., 2003) .....  | 20 |
| Figure 1-6: Chaîne de cause à effet pour les catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité<br>humaine (Pennington et al., 2006) et représentation du calcul des FC selon le modèle USEtox<br>(Rosenbaum et al., 2008).....   | 23 |
| Figure 1-7 : Schématisation des compartiments et des échanges pris en compte sous USEtox<br>(Rosenbaum et al., 2008).....  | 26 |
| Figure 4-1 Illustration of TCDD transfers between compartment A and compartment B. In bold are<br>the sub-steps in which TCDD is considered transferred from compartment A to compartment<br>A for final elimination (removal and degradation) in the determination of the overall transfer<br>.....   | 55 |
| Figure 4-2 $D_{TCDD}$ and $D'_{TCDD}$ values of TCDD relative to the influence of the organic fraction for<br>an emission into the continental (a) air, (b) freshwater, (c) natural soil compartments. The<br>fractions with the lowest and highest $D'$ for the aliphatic and aromatic fractions are specified<br>.....   | 60 |
| Figure 4-3 Comparison of the values in logarithmic scales of TCDD CF without oil and minimum<br>and maximum TCDD CF' influenced by organic fractions for three emission compartments<br>for the (a) aquatic ecotoxicity impacts category, (b) human toxicity impacts category and ratio<br>of minimum and maximum TCDD CF' influenced by organic fractions and TCDD CF without<br>oil..... | 63 |

- Figure 5-1 : Fraction totale d'élimination D du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD (%) sans huile et suivant différentes fractions organiques influentes pour une émission dans a) l'air continental, b) l'eau douce continentale, c) le sol naturel continental. Les fractions aromatiques et aliphatiques indiquées sont celles ayant les NCE le plus faible et le plus élevé. ....86
- Figure 5-2 : FC du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD sans huile et FC' minimum et maximum du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD avec huile pour une émission dans l'air continental, l'eau douce continentale et le sol naturel continental pour les catégories d'impact a) écotoxicité aquatique (échelle logarithmique), b) toxicité humain (échelle non logarithmique) .....87
- Figure 5-3 : Impacts potentiels des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 avec les FC du 2,3,7,8-TCDD sans l'influence de l'huile et avec les FC' minimum et maximum du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP pour les catégories d'impact a) écotoxicité aquatique, b) toxicité humaine.....89
- Figure 5-4 : Impacts potentiels des émissions dans le sol de PCDD/Fs au Canada en 2001 avec les FC du 2,3,7,8-TCDD sans l'influence de l'huile et avec les FC' minimum et maximum du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP pour les catégories d'impact a) écotoxicité aquatique, b) toxicité humaine .....90

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

|  |  |
|--|--|
| ACV                                    | Analyse du Cycle de Vie  |
| ACVI                                   | Analyse du Cycle de Vie des Impacts  |
| D, D'                                  | Fraction totale d'élimination d'un polluant d'un compartiment émetteur à un compartiment récepteur   |
| EF                                     | <i>Effect Factor</i> (Facteur d'Effet)   |
| F                                      | Fraction totale  |
| f                                      | Fraction directe   |
| FC <sub>eco</sub> , FC' <sub>eco</sub> | Facteur de Caractérisation pour la catégorie d'impact écotoxicité aquatique                          |
| FC <sub>tox</sub> , FC' <sub>tox</sub> | Facteur de Caractérisation pour la catégorie d'impact toxicité humaine                               |
| FF, FF'                                | <i>Fate Factor</i> (Facteur de Devenir)  |
| HBM                                    | <i>Hydrocarbon Block Method</i> (Méthode de Bloc d'Hydrocarbure)                                     |
| iF, iF'                                | <i>intake Fraction</i> (Fraction prise)  |
| INRP                                   | Inventaire National des Rejets de Polluants  |
| ISO                                    | <i>International Organization for Standardization</i> (Organisation Internationale de Normalisation) |
| LCA                                    | Life Cycle Assessment  |
| LCIA                                   | Life Cycle Impact Assessment   |
| NCE                                    | Nombre de Carbone Equivalent   |
| OMS                                    | Organisation Mondiale de la Santé  |
| PCDD/F                                 | Polychlorodibenzo-p-dioxine et -furane   |
| PCP                                    | Pentachlorophénol  |
| QSAR                                   | <i>Quantitative Structure-Activity Relationship</i> (Relation Quantitative Structure-Activité)       |
| TEF                                    | <i>Toxicity Equivalent Factor</i> (Facteur Équivalent de Toxicité)                                   |



|                |  |
|----------------|--|
| TEQ            | <i>Toxicity Equivalency</i> (Equivalence en Toxicité)  |
| TPHWG          | <i>Total Petroleum Hydrocarbon Working Group</i> (Groupe de Travail sur les Hydrocarbures Pétroliers Totaux) |
| X <sub>j</sub> | Pourcentage de dégradation du 2,3,7,8-TCDD dans le compartiment j quand 99% de l'huile s'est dégradée        |
| XF             | <i>Exposition Factor</i> (Facteur d'Exposition)  |

## LISTE DES ANNEXES

|   |     |
|---|-----|
| ANNEXE 1 – TENDANCE HISTORIQUE DES ÉMISSIONS DE PCDD/FS AU CANADA (ENVIRONNEMENT CANADA, 2013) .....  | 110 |
| ANNEXE 2 – DONNÉES NÉCESSAIRES À LA CARACTÉRISATION SOUS USETOX DU 2,3,7,8-TCDD ET DU 1,2,3,6,7,8-HEXACDD .....   | 111 |
| ANNEXE 3 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES FRACTIONS ALIPHATIQUES AU COURS DU TEMPS DANS L’AIR, L’EAU ET LE SOL .....                  | 112 |
| ANNEXE 4 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES FRACTIONS AROMATIQUES AU COURS DU TEMPS DANS L’AIR, L’EAU ET LE SOL .....                   | 113 |
| ANNEXE 5 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES OLÉFINES AU COURS DU TEMPS DANS L’AIR, L’EAU ET LE SOL .....                                | 114 |
| ANNEXE 6 – CONVERSION DES ÉMISSIONS DE PCDD/FS DE G-ITEQ EN G-OMS05TEQ .....  | 115 |
| ANNEXE 7 – AFFINITÉ DES FRACTIONS ORGANIQUES ET DES PCDD/FS POUR LES PHASES AIR, EAU ET OCTANOL EN UTILISANT UN GRAPHIQUE KOW-KH (GOUIN ET AL., 2000) ..... | 116 |
| ANNEXE 8 – MATRICE FF’( 2,3,7,8-TCDD) PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE .....  | 117 |
| ANNEXE 9 – FC(2,3,7,8-TCDD) POUR L’ECOTOXICITE AQUATIQUE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....   | 126 |
| ANNEXE 10 – FC(2,3,7,8-TCDD) POUR LA TOXICITE HUMAINE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....  | 127 |
| ANNEXE 11 – FC(HEXACDD) POUR L’ECOTOXICITE AQUATIQUE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....   | 128 |
| ANNEXE 12 – FC(HEXACDD) POUR LA TOXICITE HUMAINE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE .....   | 129 |

## INTRODUCTION

Les PCDD/Fs sont des polluants organiques persistants (POP) très dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement (Fiedler, 2003). En 2001, plus d'une centaine de pays ont ratifié la Convention de Stockholm qui exige la réduction et l'élimination totale des émissions de PCDD/Fs (Stockholm Convention, 2001, 2008). Ceux-ci proviennent en général de procédés de combustion comme dans les incinérateurs, de procédés de fabrication et/ou de l'utilisation de produits chlorés comme ce fut le cas pour l'industrie des pâtes et papiers. Certains produits chimiques chlorés comme l'huile de traitement des poteaux en bois au PCP contiennent des traces de PCDD/Fs, mais leur utilisation massive et dispersée entraîne une pollution importante et difficile à traiter. En Amérique du Nord par exemple, entre les années 1940 et les années 1990, l'huile au PCP était utilisée majoritairement pour traiter les poteaux de services publics en bois. Les derniers chiffres indiquent qu'en 1999, 40% des poteaux au Canada étaient traités au PCP (Morris & Wang, 2006). Pouvant durer plus de 30 ans, ces poteaux deviennent d'importants réservoirs émetteurs de PCDD/Fs au cours du temps. En 2001, le CCME (2004) estimait qu'au Canada près de la moitié des émissions de PCDD/Fs dans le sol était due à ces poteaux (9 g-ITEQ sur 19,3 g-ITEQ). En 2004, la Chine quant à elle chiffrait la quantité de PCDD/Fs dans des produits chimiques à 174 gTEQ sur 10 kgTEQ d'émissions totales (The People's Republic of China, 2007).

Le devenir environnemental des dioxines et furanes est un paramètre très important à connaître afin d'évaluer le plus correctement possible les risques de pollution. Cette famille de polluant s'adsorbe fortement à la matière organique du sol, aux sédiments et est très peu volatile et soluble. Arrivés dans les sols par exemple, les PCDD/Fs restent plutôt à la surface, difficilement lixiviable par les pluies du fait de leur forte adsorption à la matière organique des sols. Or des études en analyse de risque ont justement montré qu'au pied des poteaux en bois traités au PCP, la fuite de l'huile entraînait les PCDD/Fs plus en profondeur dans le sol, synonyme de risques de contamination des eaux souterraines (Bulle, 2007; Cui & Ruddick, 2001; Pereira et al., 1985). D'autres études ont également montré une plus grande affinité des PCDD/Fs pour l'huile que pour le sol ou pour l'eau (Jackson & Bisson, 1990).

Ce changement dans le devenir est très important à modéliser en Analyse du Cycle de Vie (ACV) pour avoir une estimation plus juste des impacts potentiels. En effet, cet outil d'aide à la décision, qui a pour but de comparer les impacts potentiels d'un produit ou d'un service et/ou, fait appel à

des Facteurs de Caractérisation (FC) permettant d'estimer les impacts potentiels dans différentes catégories comme la toxicité humaine et l'écotoxicité aquatique à partir de la quantité émise d'un polluant. Or dans le cas des deux catégories d'impact précédemment citées, les modèles permettant de calculer ces FC se basent sur une chaîne de cause à effet représentant le devenir, l'exposition et les effets du polluant. Ainsi une modification de son devenir environnemental entraîne inévitablement une modification de ses FC et donc de l'estimation de ses impacts.

Les modèles de caractérisation fournissent des FC pour plus de 3000 substances chimiques en écotoxicité aquatique et en toxicité humaine (European Commission & Joint Research Center, 2010). Malheureusement, on compte plusieurs dizaines de milliers de produits chimiques existants aujourd'hui et la majorité de ces produits chimiques ne sont pas un unique composé pur mais comportent plutôt une multitude de co-polluants. Or ces modèles n'ont jusqu'à présent jamais intégré les interactions entre co-contaminants dans le développement de leur FC. Guinée et al. (2001) estimaient notamment qu'il s'agit d'une limite difficile à résoudre du fait d'un manque flagrant de données expérimentales.

L'huile de traitement des poteaux en bois est un cas idéal pour proposer une première approche. En effet, d'une part, des études ont été faites en analyse de risque à propos de l'influence de l'huile sur le devenir des PCDD/Fs, montrant que ces derniers suivent son devenir dans le sol (Bulle et al., 2010; Cui & Ruddick, 2001; Jackson & Bisson, 1990; Pereira et al., 1985), et d'autre part, le devenir environnemental de certains PCDD/Fs (sans huile ni PCP) est déjà modélisé par les modèles de caractérisation et de précédents travaux en ACV ont également permis de modéliser le devenir de cette huile au PCP (sans prendre en compte la présence du PCP) (Bamard et al., 2011). Ainsi, il serait intéressant de connaître dans quelles proportions les impacts des PCDD/Fs changeraient si on intègre l'influence de l'huile sur leur devenir.

Ce mémoire commence par une revue de littérature permettant d'abord de mieux comprendre la problématique des dioxines et furanes et des influences de l'huile sur les PCDD/Fs contenus l'huile de traitement des poteaux en bois au PCP. La revue présentera également l'ACV et ses limites en lien avec le projet. La caractérisation des impacts en toxicité humaine et en écotoxicité aquatique par le modèle USEtox utilisé dans ce projet sera ensuite expliquée. Enfin, les travaux ayant déjà permis de modéliser le devenir d'un mélange complexe organique comme l'huile au PCP seront présentés avant de terminer par les lacunes des modèles de caractérisation ayant justifié ce projet.

Après cette revue de littérature, la problématique du projet, la question de recherche et les objectifs permettant de répondre à la question seront explicités. Le chapitre suivant expliquera la méthodologie adoptée pour satisfaire les différents objectifs. On verra entre autres la définition du concept de fraction totale d'élimination, l'approche mathématique permettant de connaître la nouvelle distribution environnementale des PCDD/Fs en présence de l'huile et le calcul des FC. Le Chapitre 4 donne les résultats du projet à travers l'article soumis au *International Journal of Life Cycle Assessment*. Les autres résultats n'ayant pu être intégrés à l'article sont présentés au chapitre suivant. S'ensuivra une discussion générale sur la méthodologie et les résultats, et ce mémoire se terminera par une conclusion et une série de recommandations.

## **CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE**

Cette revue de littérature met en évidence la problématique de la caractérisation des impacts toxiques et écotoxiques des polychlorodibenzo-p-dioxines et -furanes (PCDD/Fs) contenus dans un mélange d'hydrocarbures dans le contexte de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV). Elle commence par une présentation générale du polluant en question en évoquant ses propriétés physico-chimiques, les principales voies d'exposition de l'homme, leurs effets sur l'homme et les écosystèmes aquatiques et leurs sources d'émission. Elle s'orientera ensuite vers le cas des PCDD/Fs présents dans l'huile de traitement des poteaux en bois au pentachlorophénol (PCP). Après une brève description du produit, les études en analyse de risque sur l'influence de l'huile sur le sort des PCDD/Fs seront notamment explicitées. La revue de littérature expliquera alors ce qu'est l'ACV et surtout les lacunes qui ont justifié ce projet. On s'intéressera aux deux catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicité aquatique et au modèle multimédia USEtox qui permet de caractériser les impacts de ces deux catégories et qui a été utilisé dans ce projet. Finalement s'agissant de modéliser l'influence du devenir de l'huile sur celui des PCDD/Fs, on s'arrêtera sur les méthodes permettant de représenter théoriquement un mélange complexe organique comme l'huile au PCP dans un contexte d'ACV. On terminera par le constat qu'aucune étude en ACV n'a jusqu'à présent tenté de caractériser les impacts toxiques et écotoxiques d'un polluant contenu dans un mélange complexe organique qui modifie son devenir environnemental, justifiant l'intérêt de ce projet.

### **1.1 Les dioxines et furanes**

#### **1.1.1 Caractéristiques générales**

##### **1.1.1.1 Propriétés physico-chimiques**

Les dioxines et furanes (PCDD/Fs) forment une famille de molécules chlorées produites en quantité trace de manière involontaire en général lors de procédés de combustion ou de production de produits chimiques chlorés. Ces molécules chlorées comportent deux cycles benzéniques reliés entre eux par une ou deux liaison(s) oxydée(s) (voir Figure 1-1). Sur les 75 congénères de PCDD et 135 congénères de PCDF, 17 sont jugés toxiques du fait de la présence d'un atome de chlore sur les positions 2, 3, 7 et 8 de la molécule (INRS, 2006).

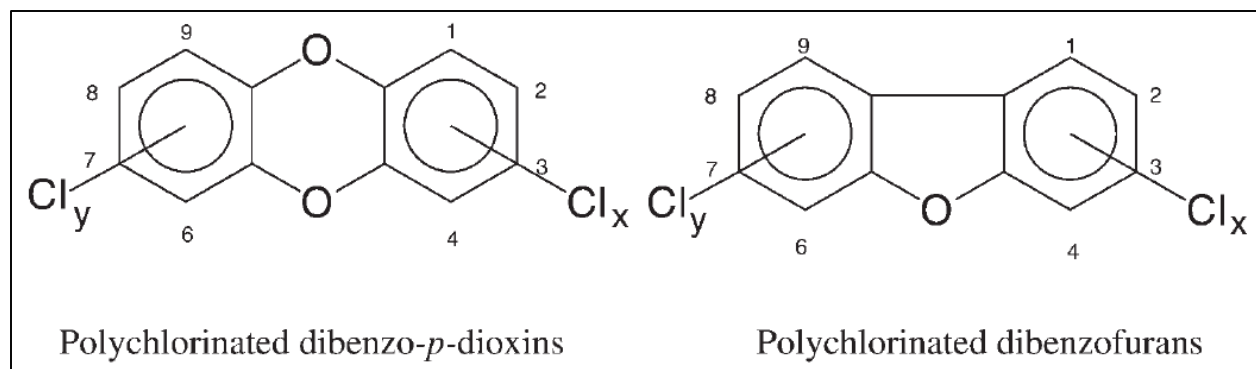


Figure 1-1 : Formule topologique des PCDD et des PCDF (Fiedler, 2003)

Au regard de leurs propriétés physico-chimiques, les PCDD/Fs sont des molécules très peu volatiles (pression de vapeur  $P_{\text{vap}}$  comprise entre  $1,09\text{E-}10$  Pa et  $5,33\text{E-}06$  Pa), très peu solubles dans l'eau (solubilité aqueuse  $S_w$  comprise entre  $7,4\text{E-}02$  ng/L et  $6,1\text{E+}03$  ng/L), très hydrophobes et présentent une forte affinité pour la matière organique (constante de partition octanol-eau  $K_{ow}$  comprise entre  $10^{5.6}$  et  $10^{13}$ , et constante de partition carbone organique-eau  $K_{oc}$  comprise entre  $10^{5.92}$  et  $10^{8.5}$ ). Dans l'environnement, ils sont donc très persistants et se bio-accumulent très facilement dans les tissus adipeux des êtres vivants (Fiedler, 2003; Mackay et al., 2006a, 2006b).

### 1.1.1.2 Exposition et effets des dioxines et furanes

Du fait de leur caractère très lipophile, l'homme s'expose majoritairement aux dioxines et furanes à travers la consommation de viandes, de poissons et de produits laitiers (Fiedler, 2003; Schecter et al., 2006). L'inhalation d'air contaminé et le contact par voie cutanée sont les deux autres modes d'exposition aux PCDD/Fs. Il a été estimé qu'au début des années 2000, en moyenne en Europe et aux États-Unis, l'exposition aux PCDD/Fs d'un adulte variait de 1 à 2 pgTEQ/kg<sub>poids</sub> chaque jour (voir section suivante pour l'explication de l'unité).

Parmi les 17 PCDD/Fs présentant un risque, le 2,3,7,8-TCDD est le congénère le plus toxique et c'est celui qui a reçu le plus d'attention dans le domaine de la recherche (INRS, 2006). De manière générale, les PCDD/Fs sont susceptibles de causer des cancers, des effets sur les fonctions reproductives et une multitude d'autres maladies comme la chloracné. Le seuil de tolérance a été fixé entre 1 et 4 pgTEQ/kg<sub>poids</sub>/j par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) en 1998 (van Leeuwen & Younes, 1998). Des études ont également prouvé leurs impacts sur les écosystèmes terrestres et marins (IARC, 1997; Schecter et al., 2006). Les effets sur les poissons sont notamment une dégénération des tissus des nageoires, une perte de poids, une

hyperpigmentation, une inhibition de la croissance. À une dose allant de 2 à 23  $\mu\text{g/kg}_{\text{poisson}}$  suivant l'espèce de poisson, le 2,3,7,8-TCDD peut être mortel (Environment Canada, 1990; Kleeman et al., 1988).

### 1.1.1.3 Quantification des émissions de PCDD/Fs

Il existe plusieurs approches pour quantifier une émission de dioxines et furanes. Le principe consiste à comparer la toxicité de chacun des PCDD/Fs par rapport à celle du congénère de référence. Le congénère de référence de toutes les méthodes correspond au 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxine (2,3,7,8-TCDD). À chaque congénère est associé un facteur de toxicité équivalente (TEF), et pour obtenir une quantité émise de PCDD/Fs (qu'on note TEQ pour Toxicité Équivalente), il faut alors faire la somme des masses émises  $M_i$  de chaque congénère  $i$  pondérées de leur  $\text{TEF}_i$  associé tel qu'illustré par l'équation 1-1 (Van den Berg et al., 1998).

$$\text{TEQ} = \sum_i (M_i \times \text{TEF}_i) \text{ (éq 1-1).}$$

En 1990, des groupes d'experts du Canada, des Pays-Bas, des pays nordiques, du Royaume-Uni et des États-Unis ont développé leur propre TEF international (I-TEF) (Kutz et al., 1990). L'unité pour une masse émise de PCDD/Fs est le g-ITEQ. Cette approche a été pendant très longtemps utilisée et l'est encore aujourd'hui, mais de plus récentes approches tendent à la remplacer avec des données de TEF plus à jour, notamment celle de l'OMS. En 1998, elle a développé des TEF pour l'homme, mises à jour en 2005, mais aussi des facteurs d'écotoxicité équivalente (EEF) pour les poissons (Van den Berg et al., 1998; Van den Berg et al., 2006). On notera l'unité de masse de PCDD/Fs de la manière suivante : g-OMS05TEQ pour parler de toxicité équivalente, et g-OMS98EEQ pour parler d'écotoxicité équivalente.

### 1.1.1.4 Sources d'émission

Les sources d'émission de PCDD/Fs peuvent soit être naturelles soit anthropiques. Les sources naturelles sont par exemple des feux de forêt ou des formations chimiques à partir de molécules chlorées présentes dans l'environnement (Environment Canada, 1990; Öberg & Rappe, 1992). Quant aux sources anthropiques, on en distingue deux types: les sources primaires résultant en général d'un procédé chimique industriel ou d'un procédé thermique, et les sources secondaires stockant des quantités de PCDD/Fs avant de les émettre dans l'environnement au cours du temps. Toute industrie produisant ou utilisant des produits polychlorés, l'industrie des pâtes et papiers



notamment, et tout procédé de combustion avec principalement les incinérateurs municipaux de déchets solides, la combustion du bois, le chauffage résidentiel mais aussi les industries métallurgiques sont des sources primaires contribuant fortement aux émissions de PCDD/Fs (Fiedler, 2003; INERIS, 2000; Lee et al., 1999; Lohmann et al., 2000; Ritchie, 2000). Les sources secondaires sont soit des réservoirs environnementaux comme les terres agricoles, les sols contaminés ou encore les sédiments (Rogowski & Yake, 2005), soit des produits chimiques contenant des dioxines et/ou furanes en quantité trace comme certains fertilisants ou pesticides comme les produits de préservation du bois au PCP, ces derniers faisant partie des produits contenant les plus grandes concentrations de PCDD/Fs (Fiedler, 2003). Plusieurs études indiquent que les sources naturelles sont négligeables devant les sources anthropiques (Environment Canada, 1990; Fiedler, 2003; Ritchie, 2000).

Au Canada, Environnement Canada (2013) répertorie toutes les émissions annuelles de polluants, notamment de PCDD/Fs, dans une base de données appelée Inventaire National des Rejets de Polluants (INRP). Entre 1990 et 2011, les émissions anthropiques primaires de PCDD/Fs ont été divisées par 8,7, passant de 430 g-ITEQ à 49 g-ITEQ. L'annexe 1 détaille l'évolution des émissions des sources naturelles et anthropiques primaires de PCDD/Fs au Canada. En 2011, à cause des feux de forêt, la quantité de PCDD/Fs émise par les sources naturelles était égale à celle provenant des sources anthropiques, soit environ 49 g ITEQ.

Au vue de la dangerosité des PCDD/Fs et devant les importantes quantités émises dans le monde, la majorité des 152 pays signataires de la Convention de Stockholm l'ont ratifiée signifiant qu'ils devront dresser un plan d'action dans le but de réduire et ultimement éliminer les PCDD/Fs (Stockholm Convention, 2001, 2008). Si les émissions de PCDD/Fs sont de plus en plus faibles dans plusieurs pays (Environnement Canada, 2013; Quaß et al., 2004), plusieurs autres présentent encore entre autres d'importants réservoirs, à commencer par les États-Unis qui n'ont pas ratifié la Convention, la Russie qui l'a ratifié en 2011 (Stockholm Convention, 2008) et la Chine qui estime dans son plan d'action la quantité de PCDD/Fs présente dans des produits chimiques et des biens de consommation à 174 gTEQ sur un total de 10,2 kgTEQ émis annuellement (The People's Republic of China, 2007).

## **1.1.2 Les dioxines et furanes dans l'huile de traitement des poteaux en bois au PCP**

L'huile de traitement du bois au PCP est composée de PCP (l'agent actif de traitement du bois), d'un solvant organique permettant une meilleure imprégnation du PCP, et de PCDD/Fs en quantité trace. Ces derniers n'ont aucun rôle dans le produit mais apparaissent comme produits indésirables lors de la production du PCP. D'après la fiche technique sur le solvant organique de la compagnie (Esso, 2003a, 2003b), il s'agit d'une huile constituée de 78% (p/p) de composés aromatiques, 0,2% (p/p) d'oléfiniques et de moins de 0,1% (p/p) de soufre. La teneur en PCP varie de 4 à 10 % (p/p) suivant les sources (CAREX Canada, 2009; Environment Canada, 2004; Leblanc, 1997) tandis que la teneur en PCDD/Fs dans le PCP atteint plusieurs parties par million. La section 1.1.2.2 revient sur cette teneur en PCDD/Fs.

### **1.1.2.1 Bref historique de l'utilisation du PCP dans le traitement du bois en Amérique du Nord**

Au Canada, entre 1950 et 1965, 80% des poteaux en bois étaient traités au PCP (Ruddick, 1991). À partir du début des années 1980, cette proportion diminuera année après année, le PCP étant remplacé par d'autres agents de préservation comme le *Chromate de cuivre et d'arsenic* (CCA) (Ruddick, 1991). Le Canada a d'ailleurs arrêté de produire du PCP en 1981 avec une quantité finale de production de 2200 tonnes cette année (CAREX Canada, 2009). À ce moment-là, l'Institut Canadien du Bois estime que sur les 300 000 poteaux traités annuellement, 75% l'ont été par le PCP (Leblanc, 1997). En 1992 aux États-Unis, 36 millions de poteaux en place sont traités au PCP sur un total de 60 millions (Electric Power Research Institute, 1990; Malecki, 1992) tandis qu'au Canada, 48% des poteaux en bois en place sont traités au PCP (Technology and Pollution Prevention Section & Environment Canada, 1997). Sept ans plus tard, 40% de tous les poteaux et pieux canadiens produits sont encore traités au PCP (Morris & Wang, 2006), et les chiffres les plus récents indiquent qu'en 2007, 453 tonnes de PCP sont importées des États-Unis et du Mexique majoritairement pour traiter les poteaux et les pieux en bois au Canada (CAREX Canada, 2009).

Les poteaux en bois traités au PCP ayant une durée de vie comprise entre 25 et 40 ans, ils constituent un réservoir important de PCDD/Fs. En 1999, Winters et al. (1999) ont estimé que les

poteaux ont relâché 3 à 19 kg I-TEQ aux États-Unis, tandis qu'en 2001 au Canada, les émissions dans l'air de PCDD/Fs par les poteaux en bois traités au PCP ont été estimées à 1 g-ITEQ (1% des émissions totales de PCDD/Fs dans l'air), et à 9 g-ITEQ dans le sol (47% des émissions totales de PCDD/Fs dans le sol cette année-là). Aucune émission dans l'eau par les poteaux en bois n'est mentionnée (CCME, 2004) (voir Figure 1-2).

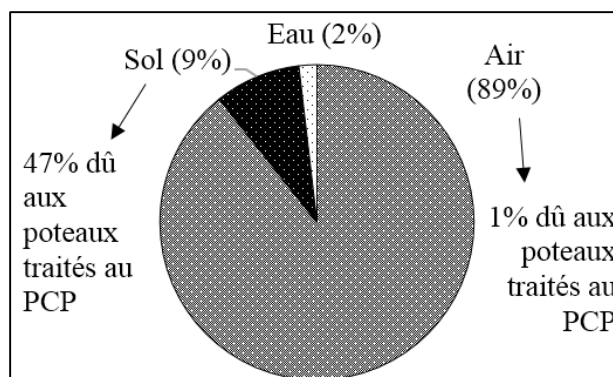


Figure 1-2 : Répartition des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 par rapport aux compartiments environnementaux (CCME, 2004)

### 1.1.2.2 Teneur en PCDD/Fs dans le PCP

On retrouve 6 principaux congénères dans le PCP que sont l'HexaCDD, l'HexaCDF, l'HeptaCDD, l'HeptaCDF, l'OctaCDD et l'OctaCDF, l'OctaCDD étant le congénère se trouvant en plus grande concentration (Cui & Ruddick, 2001; Cull et al., 1984; Cull et al., 1983; Environment Canada, 2009; IARC, 1997; Masunaga et al., 2001; Orazio, 1992; Rappe et al., 1979; Swedish EPA, 2009). Certaines études indiquent des concentrations très faibles (voire négligeables) de 2,3,7,8-TCDD dans le PCP (Hagenmaier, 1986; IARC, 1997; Rappe et al., 1979; Swedish EPA, 2009; Winters et al., 1999), mais le TCDD est absent du PCP depuis une modification de la législation en 1986. La différence dans les concentrations mesurées entre les études varie parfois de plus de deux ordres de grandeur. Le Tableau 1-1 indique les teneurs données par Environment Canada (2009) avec les TEF des PCDD/Fs.

Tableau 1-1 : Teneur en PCDD/Fs dans le PCP, TEF et EEF de ces PCDD/Fs

| Congénères        | Teneur dans le PCP<br>(en µg/g) | TEF (en µg-<br>OMS05TEQ/µg)    | EEF (en µg-<br>OMS98EEQ/µg)    |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| HexaCDD           | 1,41                            | 0,1                            | 0,5                            |
| HeptaCDD          | 26,8                            | 0,01                           | 0,001                          |
| OctaCDD           | 733                             | 0,0003                         | 0,0001                         |
| HexaCDF           | 6,63                            | 0,1                            | 0,1                            |
| HeptaCDF          | 56,5                            | 0,01                           | 0,01                           |
| OctaCDF           | 211                             | 0,0003                         | 0,0001                         |
| <b>Références</b> | (Environment Canada,<br>2009)   | (Van den Berg et al.,<br>2006) | (Van den Berg et al.,<br>1998) |

### 1.1.2.3 Propriétés physico-chimiques, données d'exposition et effets des congénères présents dans le PCP

Plusieurs études donnent des valeurs pour certaines propriétés physico-chimiques de ces six congénères comme la masse molaire MW (g/mol), la constante de partition octanol-eau  $K_{ow}$ ,  $K_{oc}$  (L/kg), la constante de Henry  $K_H$  (ou constante de partition air-eau) (Pa.m<sup>3</sup>/mol), la pression de vapeur  $P_{vap}$  (Pa) ou encore la solubilité aqueuse  $S_w$  (mg/L) (Bonnard, 2004; Govers & Krop, 1998; Mackay et al., 2006a, 2006b; Shiu et al., 1988) (voir Tableau 3-1) mais les temps de demi-vie dans le sol, dans les sédiments, dans l'eau et dans l'air sont très difficiles à trouver. L'étude de US EPA (1998) donne par exemple des valeurs mais elles sont lacunaires (pas de valeurs dans les sédiments ni dans l'eau). Seuls Sinkkonen et Paasivirta (2000) ont mesuré ces constantes de dégradation pour les quatre compartiments environnementaux bien qu'elles sont spécifiques aux conditions de la Mer Baltique. Certains modèles permettent de prédire la cinétique de dégradation des composés organiques mais les incertitudes sont non-négligeables (Gouin et al., 2004; IUPAC, 2001).

Quant aux données d'exposition pour ces six congénères, il existe très peu d'études sur le sujet. Govers et Krop (1998) ont estimé des facteurs de bioconcentration dans les lipides d'un poisson à partir de valeurs de  $K_{ow}$ . Des valeurs de coefficients de transferts du sol et de l'air vers la plante, vers le lait de vache, vers les œufs et vers le lait maternel ont également été déterminées par des approximations, mais les incertitudes sont élevées (Bonnard, 2004).

Enfin en termes d'effets toxiques et écotoxiques, à défaut d'avoir des données expérimentales pour chacun des six congénères, les TEFs permettent d'estimer leur toxicité à partir de celle du 2,3,7,8-TCDD (voir Tableau 1-1).

#### **1.1.2.4 Influences de l'huile sur les PCDD/Fs**

Des études ont montré que des interactions entre l'huile et les PCDD/Fs existent, modifiant le devenir et possiblement l'exposition et les effets des PCDD/Fs.

##### *1.1.2.4.1 Au niveau du devenir*

Le sort de tout polluant est conditionné par ses propriétés physico-chimiques, comme sa solubilité aqueuse  $S_w$  (mg/L), sa pression de vapeur  $P_{vap}$  (Pa) et sa constante de partition octanol-eau  $K_{ow}$ , et par l'environnement qui l'entoure comme la nature du sol, la teneur en matière organique, la température, le facteur éolien, le pH du sol ou encore le taux de précipitation (Cleverly et al., 1999; Persson et al., 2008; Swedish EPA, 2009; Valo et al., 1985). Sans co-contaminants, les PCDD/Fs sont connus pour rester à la surface du sol (Bulle et al., 2008; Electric Power Research Institute, 1995; Gurprasad et al., 1995). Or, s'agissant des mélanges chimiques composés d'un solvant organique et d'un produit chimique actif, Orazio (1992) estime que de manière générale, les solvants comme les huiles ou les agents de pénétration peuvent avoir un effet significatif sur le comportement environnemental de tout contaminant en quantité trace. C'est le cas par exemple des pesticides dont le but des solvants est justement de renforcer la pénétration de l'agent actif dans le substrat à traiter, comme l'huile et les PCDD/Fs dans le PCP.

L'importante lipophilicité des PCDD/Fs joue un rôle majeur dans le devenir modifié par l'huile au PCP. Cette affinité a été montrée par les travaux de Jackson et Bisson (1990). En effet, les PCDD/Fs se partitionnent préférentiellement dans l'huile que dans le sol ou dans l'eau : en mélangeant un sol et de l'eau non-contaminés avec de l'huile au PCP (ratio 1 : 10 : 0,3) et après la séparation des trois phases, la concentration des PCDD/Fs dans l'huile était entre 10 et 70 fois

supérieure à celle dans le sol et entre 4 000 et 80 000 fois supérieure à celle dans l'eau. Ils ont également montré que la solubilité aqueuse des congénères HexaCDD et OctaCDD augmente avec la présence de l'huile et du PCP. L'étude de Bulle (2007) fait partie des études les plus complètes sur l'influence de l'huile au PCP sur le devenir de PCDD/F dans le sol des poteaux traités. Le modèle créé a permis de prédire une migration plus profonde de l'OctaCDD en présence de l'huile au PCP, allant de 13,5 cm à 600 cm suivant le type de sol alors que seul, le polluant reste majoritairement dans les premiers 5 cm (Bulle et al., 2008). Des mesures en laboratoire de PCDD/Fs dans des colonnes de sol mais aussi autour de poteaux traités au PCP ont alors validé les résultats du modèle puisque les auteurs arrivent à la même constatation avec des valeurs de concentrations dans le même ordre de grandeur et une migration accrue (Bulle et al., 2010, 2011). Les expériences en laboratoire démontrent que les PCDD/Fs traversent une colonne de sol de 30 cm de profondeur sous l'influence de l'huile pour tout type de sol (argile et sol organique), tandis que les mesures de terrain montrent une présence de PCDD/Fs à plus d'un mètre de profondeur. Des concentrations de 2,3,7,8-TCDD ont également été mesurées dans les zones aquifères à environ 10 m de profondeur proche de poteaux traités dans des sols faits de sable et d'argiles. Cui et Ruddick (2001) ont échantillonné sept poteaux traités au PCP avec différents nombres d'année de service (de 13 à 37 années) et ont constaté que plus le poteau était vieux, moins il y avait de PCDD/Fs. Ils expliquent que la diminution de la concentration en PCDD/Fs dans les poteaux de services publics traités au PCP peut être due aux conditions climatiques mais aussi à l'évaporation, à la lixiviation, à la dégradation photochimique et au transport des PCDD/Fs dans l'huile. De même, Pereira et al. (1985) ont mesuré les concentrations en PCDD/Fs sur un ancien site d'une usine de traitement du bois au PCP et ont constaté que les contaminants ont migré horizontalement et verticalement sous la surface du sol et sur de longues distances (respectivement à plus de 250 m de distance du point d'émission et à plus de 12 m de profondeur dans les eaux souterraines) malgré des propriétés physico-chimiques indiquant une certaine résistance à la mobilité. Plusieurs raisons viennent expliquer cette migration, notamment via le transport avec des phases d'huile (d'eaux usées) dans les flux d'eau durant les périodes de fortes précipitations. Dans un autre contexte, Isosaari et al. (2001) ont réussi à augmenter l'extraction des PCDD/Fs d'un sol contaminé à partir d'huile d'olive pour une meilleure dégradation par irradiation, montrant ainsi que la forte lipophilicité des PCDD/Fs implique un changement important dans le devenir des PCDD/Fs en faveur de celui de l'huile. Enfin Walters et Guiseppi-Elie (1988) ont conclu qu'en présence d'un

mélange d'eau-méthanol, la mobilité du 2,3,7,8-TCDD dans le sol pouvait fortement augmenter, mais les auteurs précisent qu'il est difficile d'extrapoler ces conclusions pour des mélanges immiscibles comme l'huile au PCP.

Des études ont montré que d'autres polluants peuvent également modifier le devenir des PCDD/Fs. On citera succinctement celle de Orazio (1992) qui affirme que sous certaines conditions de pH, le PCP augmenterait la solubilité des PCDD/Fs dans l'eau ou encore celle de Bulle et al. (2008) qui ont mesuré les propriétés physico-chimiques de l'huile avec et sans PCP montrant une différence notable. Ils établissent également que la forte toxicité du PCP pourrait ralentir la biodégradation de l'huile et donc modifier indirectement le devenir des PCDD/Fs. Osako et al. (2002) et Kim et al. (2002) ont mis en évidence une augmentation du lessivage des PCDD/Fs en présence de substances humiques dissoutes (résultats de la décomposition de la matière organique) provenant des cendres de sites d'incinération de déchets municipaux. Li et al. (2012) se sont intéressés à l'environnement entourant une ancienne usine de production de PCP et ont constaté une très forte concentration en PCDD/Fs dans l'air comparée à leur site de référence situé à 50 km du point de mesure alors que l'usine n'est plus active depuis dix ans. Ils ont supposé que ces PCDD/Fs se sont volatilisés à partir du sol fortement contaminé en s'adsorbant aux particules du sol et des poussières. Enfin Yu et al. (2006) ont montré que le devenir des PCDD/Fs dans l'air pouvait être lié à celui des particules de suie atmosphériques du fait de leur forte adsorption à ces particules.

L'une des propriétés importantes régissant le devenir des PCDD/Fs est leur cinétique de dégradation dans l'environnement, et la photolyse est le mécanisme de dégradation le plus important dans les compartiments exposés aux rayons du soleil (Kieatiwong et al., 1990). Or des études ont montré que certains solvants pourraient modifier la cinétique de dégradation des PCDD/Fs. Aucune ne traite du cas de l'huile au PCP, mais certaines déductions peuvent être tirées de la littérature. Tout d'abord, l'augmentation avérée de la migration verticale des PCDD/Fs dans le sol devrait induire une réduction de la photodégradation. De plus, la biodégradation est moins rapide lorsque les PCDD/Fs sont adsorbées à la matière organique du sol (Halden & Dwyer, 1997; Rugge et al., 1993; Swedish EPA, 2009). Si on extrapole cette observation à l'huile au PCP, la forte affinité des PCDD/Fs pour l'huile pourrait également les rendre non disponibles aux microorganismes dans le sol et donc ralentir leur biodégradation. Wagenaar et al. (1995) ont testé le rôle des solvants organiques sur la cinétique de dégradation par photolyse de l'OctaCDD et de

l'OCDF. Le premier congénère semble se dégrader plus rapidement en présence d'hexane, tandis que c'est avec du méthanol que la photolyse du deuxième congénère semble être favorisée. De même, Kieatiwong et al. (1990) a montré une augmentation de la photodégradation du 2,3,7,8-TCDD lorsque ce dernier se retrouve dans un sol contenant de l'hexadécane à 5%. Ainsi, l'huile au PCP pourrait ralentir la cinétique de dégradation des PCDD/Fs dans le sol, et à l'inverse, dans les compartiments exposés aux rayons du soleil (air et eau), elle pourrait l'augmenter, mais d'autres études expérimentales apporteraient plus de certitudes.

#### *1.1.2.4.2 Au niveau de l'exposition et des effets*

L'influence de l'huile au PCP sur l'exposition et sur les effets des PCDD/Fs a été très peu traitée. Seuls les effets toxicologiques des mélanges chimiques en général ont fait l'objet de recherche, mais les effets de des mélanges comme les pesticides et les fertilisants sont très difficiles à prédire (Kortenkamp et al., 2009; Zeliger, 2008). Un effet résultant de l'interaction de plusieurs produits chimiques est additif quand il est égal à la somme des effets de chacun des produits chimiques. On parle d'antagonisme quand l'effet global est moins important que la somme des effets des produits chimiques composant le mélange. Le synergisme est l'inverse de l'antagonisme, c'est-à-dire que les effets du mélange sont bien plus élevés que l'addition des effets. Enfin la potentialisation définit le renforcement des effets toxiques d'un composé du à la présence d'autres produits chimiques non toxiques. Dans la pratique, il est très difficile de connaître l'effet global d'un mélange car cela nécessite d'avoir la liste exhaustive des effets que peuvent causer chacun des constituants mais aussi la dose ou la concentration à laquelle la réponse a lieu. Or par définition, la concentration des constituants des mélanges complexes est variable et les constituants sont parfois inconnus.

Dans le cas des PCDD/Fs dans l'huile au PCP, pris un à un, les effets toxiques de chacun des co-contaminants sont connus, et c'est la raison pour laquelle les documents parlant des effets toxiques de l'huile au PCP ne s'intéressent qu'aux effets induits par le PCP et les PCDD/Fs, mais aucune étude n'informe de l'influence de co-contaminants sur les effets des PCDD/Fs. Les effets des PCDD/Fs ont été décrits à la section 1.1.1.2. Quant au PCP, sur la fiche toxicologique de l'INRS, il est indiqué que le polluant est très toxique par inhalation et très toxique pour les organismes aquatiques (INRS, 1997). Il peut causer des effets neuropsychologiques, des maladies respiratoires mais aussi des effets sur les capacités de reproduction (Miller & Ingerman, 2001; Paul



et al., 2006). Par ailleurs, le IARC l'a classé dans le groupe 2B, à savoir que le PCP est possiblement cancérigène (IARC, 1991). Quant à l'huile seule, la compagnie Esso qui en produit la décrit dans sa fiche technique comme toxique (irritation des yeux, de la gorge, des poumons, elle peut également causer des maux de tête et d'autres effets sévères sur la santé), et possiblement cancérigène à cause de la présence de certains aromatiques comme le naphthalène (Esso, 2003b). L'huile étant un mélange de composés hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, elle peut également être dangereux pour l'écosystème aquatique (INRS, 2011).

## **1.2 L'analyse du Cycle de Vie**

### **1.2.1 Définition**

L'Analyse du Cycle de Vie (ACV) est un outil d'aide à la décision permettant d'évaluer les impacts potentiels d'un produit ou d'un service. Cette évaluation peut se faire sur tout le cycle de vie, du « berceau au tombeau », tout comme elle peut se faire sur une partie seulement, dépendamment des objectifs de l'étude.

Plusieurs raisons peuvent motiver une ACV : elle peut permettre d'obtenir des certifications environnementales, d'identifier des améliorations environnementales ou encore de comparer deux produits ou services à la seule condition que la démarche soit respectueuse des normes ISO (International Standard Organization) 14040 et 14044 : « Pour les praticiens de l'ACV, l'ISO 14044 détaille les exigences qui s'appliquent à la conduite d'une ACV » (ISO, 2006a, 2006b) .

L'ACV est composée de quatre parties (Figure 1-3), mais celles-ci sont toutes reliées les unes aux autres dans la mesure où l'ACV est une méthode itérative : à chaque phase, il est possible de revenir à la phase précédente pour apporter une amélioration ou une précision, et la dernière phase, celle d'interprétation, intervient à tout moment de l'ACV.

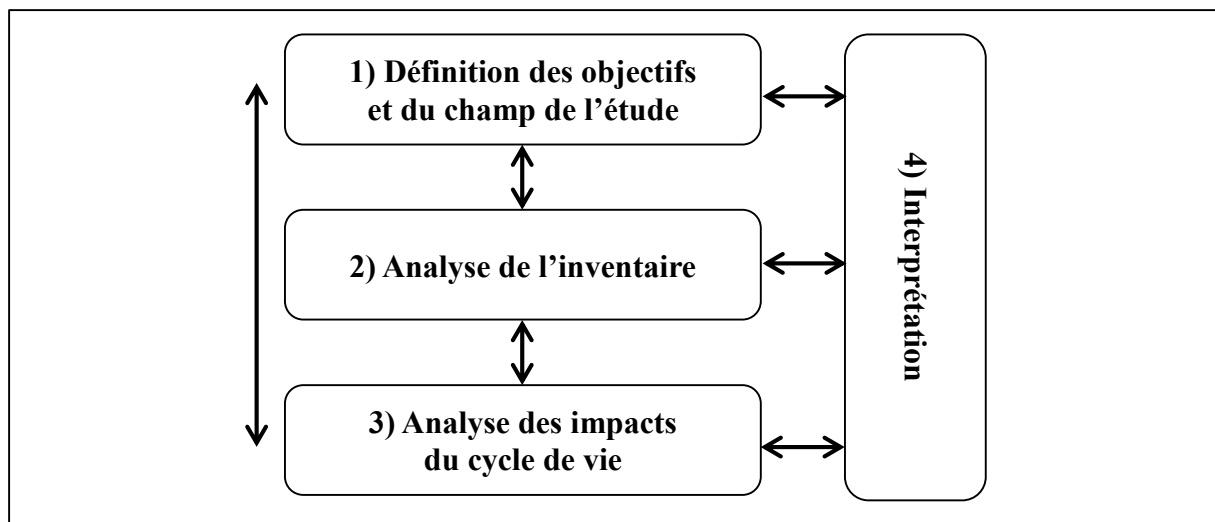


Figure 1-3 : Les quatre phases de l'ACV (Jolliet et al., 2005)

Ces quatre phases seront détaillées à la section 1.2.2.

Lorsqu'une ACV comparative est entreprise et a vocation à être diffusée au public, les normes ISO 14040 et ISO 14044 exigent une revue critique qui peut se faire par un expert interne ou externe à la fin de l'étude. Celle-ci a pour but de vérifier la satisfaction des normes ISO en question, renforçant la crédibilité de l'étude le cas échéant.

## 1.2.2 Méthodologie

### 1.2.2.1 Phase 1 : Définition des objectifs et du champ de l'étude

Cette étape de l'ACV doit permettre de définir clairement les raisons de l'étude et indiquer le commanditaire et/ou le public à qui seront communiqués les résultats.

Le champ de l'étude regroupe une description détaillée du système étudié et toutes les hypothèses prises. Toutes les étapes du cycle de vie incluses dans l'étude représentent le système de produits, ce sont toutes les activités humaines participant au cycle de vie du produit ou du service, ce système de produits étant inclus dans la technosphère. Tout ce qui sort ou rentre dans le système de produits est une émission vers l'écosphère ou une extraction de matières premières, et l'unité fonctionnelle, qui permet de quantifier la fonction principale du système de produits, sort du système de produits vers la technosphère. En résumé, les échanges entre les activités humaines et l'environnement traversent les frontières du système de produits, ce sont les flux élémentaires ; et

les échanges entre les différentes activités humaines se font dans la technosphère et sont appelés flux économiques (Figure 1-4).

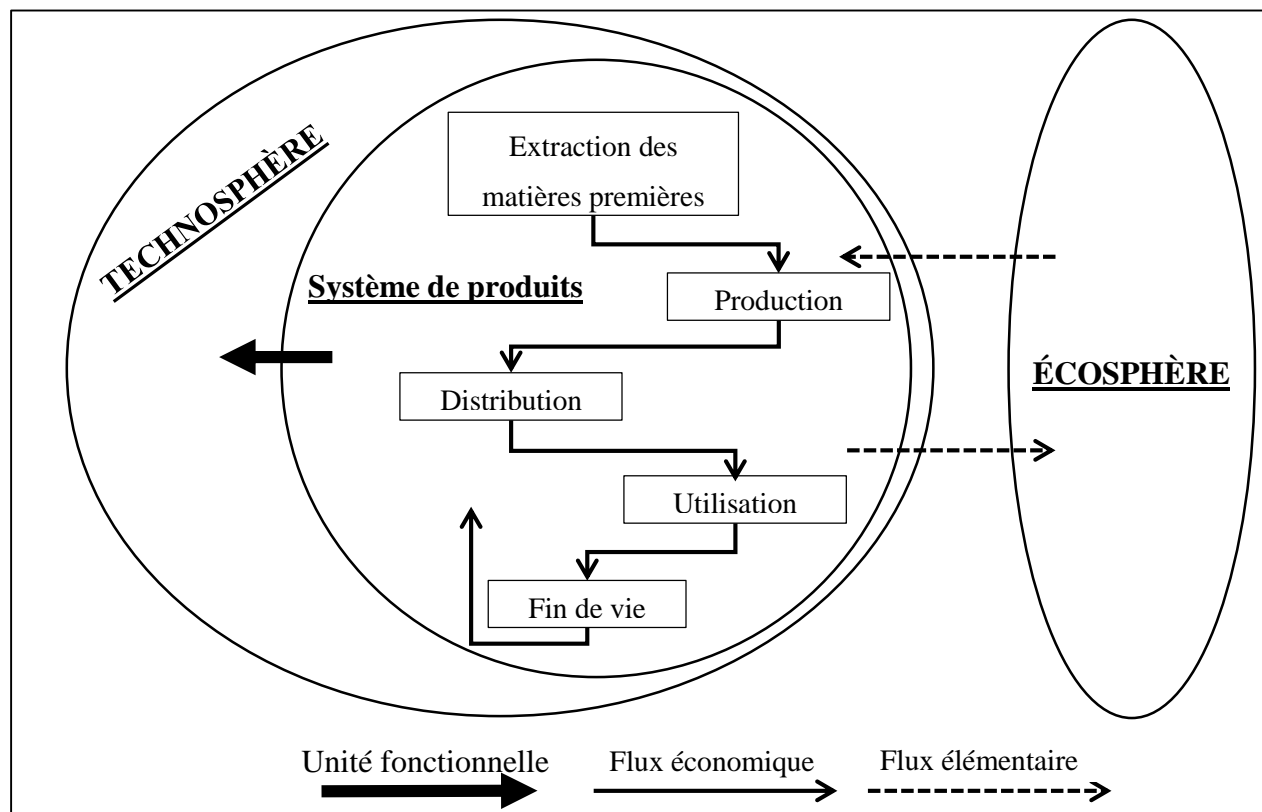


Figure 1-4: Schématisation des échanges entre la technosphère, l'écosphère et le système de produits (adaptée de Joliet et al. (2005))

Une description détaillée du champ de l'étude signifie entre autres la mention:

- des fonctions principale et secondaire du système de produits,
- de l'unité fonctionnelle, ce qui permet de calculer les flux de référence, c'est-à-dire la quantification du (ou des) produit(s) et/ou du (ou des) service(s) nécessaire(s) pour satisfaire l'unité fonctionnelle,
- des flux élémentaires et des flux économiques,
- de la frontière, par exemple à travers un arbre de processus représentant tous les processus élémentaires, c'est-à-dire les opérations élémentaires dans le cycle de vie du produit ou du service, représentant également les flux économiques, les flux élémentaires et la frontière,

- des hypothèses qui ont régi l'étude, comme par exemple le pourcentage minimum des impacts pris en compte ou encore les processus délibérément écartés,
- de la ou des méthodologies d'analyse des impacts,
- de la qualité des données, leur provenance et leur certitude,
- le type de revue critique,...

Cette phase a pour but d'éclaircir au mieux le projet, elle pose les bases pour bien apprécier la suite de l'étude. Toute personne extérieure doit pouvoir refaire l'étude à partir de cette phase 1.

#### **1.2.2.2 Phase 2 : Inventaire du cycle de vie**

Cette phase très demandeuse en temps consiste à quantifier les flux élémentaires liés aux processus unitaires définis à la phase 1. Des données brutes de besoins en matières premières et d'émissions pour chaque processus unitaire sont d'abord récoltées avant ensuite de les recalculer sur la base des flux de référence pour avoir les flux élémentaires. Il est alors possible d'inventorier et de quantifier chaque polluant émis et chaque matière extraite de l'environnement en faisant la somme de tous les flux élémentaires identiques (Jolliet et al., 2005; Suh & Huppes, 2005).

Concrètement il existe deux grandes méthodes, parfois complémentaires, pour quantifier les flux élémentaires : une approche dite « par processus » et une autre appelée « *Input/Output* » (Entrant/Sortant). La première quantifie les émissions de polluants ou extractions de matières pour chaque processus, tandis que la deuxième utilise les statistiques économiques des secteurs industriels des pays et les émissions et extractions par unité monétaire dépensée. Dans la première approche, il est donc question de trouver la masse d'un polluant émis par une machine de production par exemple, ou encore l'énergie consommée par un procédé de production, alors que l'approche *Input/Output* (I/O) va plutôt s'intéresser au prix de l'électricité qu'a payé un secteur industriel et la quantité de polluant émis par unité monétaire dépensée pour l'électricité.

L'ACV étant une démarche itérative, des hypothèses peuvent être revues à l'issue de cette phase, la frontière peut également changer pour englober de nouveaux processus et/ou en éliminer. Cet affinage peut se faire à l'aide d'une analyse de sensibilité, celle-ci ciblant les hypothèses peu importantes et négligeables après étude.

### 1.2.2.3 Phase 3 : Analyse des impacts du cycle de vie

Connaissant les quantités de flux élémentaires, il s'agit alors de les représenter en termes d'impacts potentiels sur l'environnement ou sur l'homme. Pour ce faire, des méthodes d'évaluation proposent différentes modélisations, c'est à l'utilisateur de choisir la méthode tout en sachant qu'ISO exige l'utilisation d'au moins deux méthodes. Ecoindicator 99 (Goedkoop & Spriensma, 2001), Lime (Itsubo & Inaba, 2003), IMPACT 2002+ (Jolliet et al., 2003), LUCAS (Toffoletto et al., 2007), ReCiPe (Goedkoop et al., 2012) ou plus récemment IMPACT World+ (Bulle et al., 2012) sont des exemples de méthode d'impact. Toutes les modélisations se basent sur des chaînes de cause à effet représentant les impacts issus d'une émission de polluants ou d'une quelconque dégradation de l'environnement.

On distingue deux types de catégories d'impacts: les catégories d'impacts intermédiaire ou *midpoint* et les catégories d'impacts dommages ou *endpoint*. Elles représentent en quelque sorte une position dans la chaîne de cause à effet. Chaque méthode définit ses catégories d'impact et les chaînes de cause à effet associées. La Figure 1.5 reprend les catégories d'impact considérées par la méthode IMPACT 2002+.

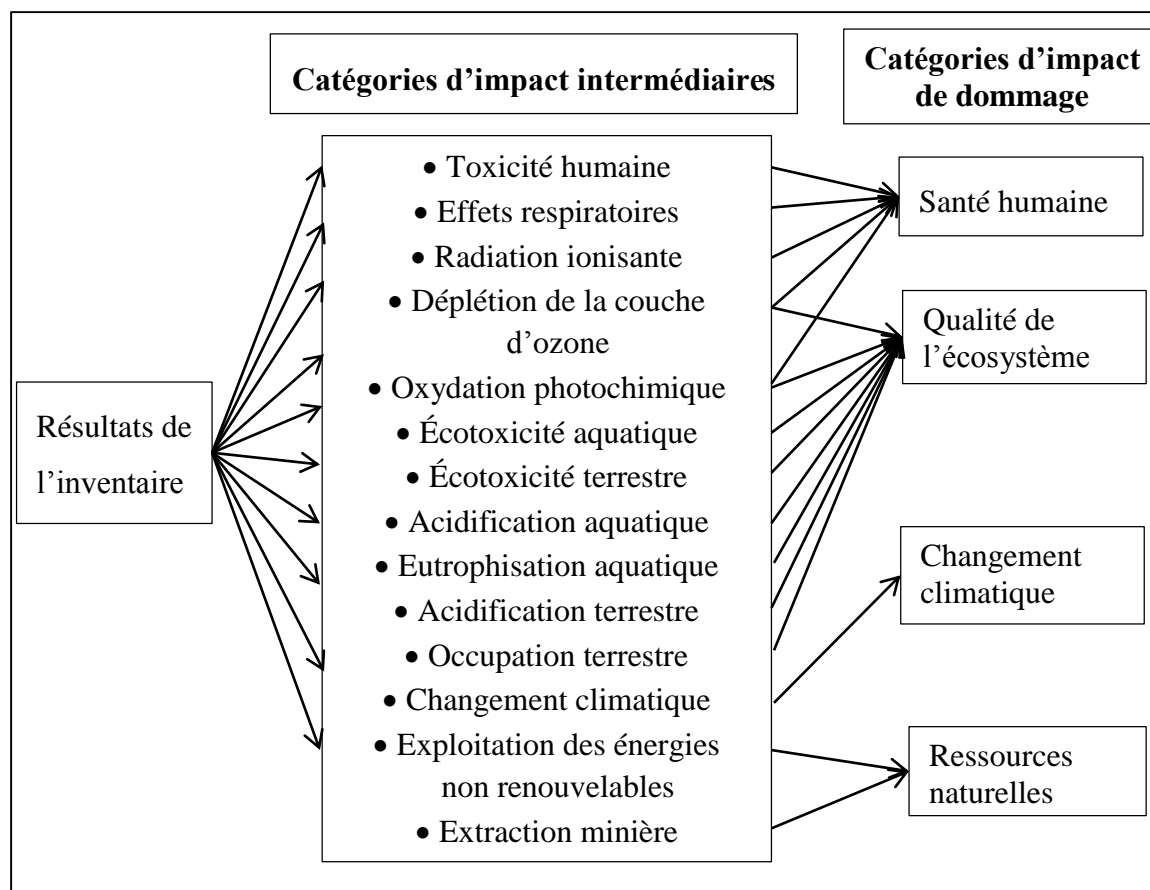


Figure 1-5: Catégories d'impact intermédiaires et de dommage prises en compte dans la méthode IMPACT2002+ (Jolliet et al., 2003)

L'évaluation des impacts potentiels passe par deux étapes obligatoires selon les normes ISO: la classification et la caractérisation. La première étape, la classification, consiste à associer un polluant émis à une ou plusieurs catégories d'impact intermédiaires, tandis que la deuxième, la caractérisation, permet de traduire la quantité de polluant émise dans l'environnement (résultats de la phase d'inventaire) en un impact potentiel pour la ou les catégorie(s) d'impact associée(s). Cette deuxième étape nécessite l'utilisation de facteurs de caractérisations (FC) développés à partir des chaînes de cause à effet et donc spécifiques à chacune des méthodes de caractérisation. La section 1.3.2.3 explique plus en détail comment ce facteur est calculé pour le modèle utilisé dans le projet et expose ses limites, car beaucoup de paramètres rendent le calcul des FC incertain.

Les mécanismes environnementaux régissant les chaînes de cause à effet peuvent varier d'une méthode à l'autre, d'où une multiplicité des définitions des catégories d'impacts et des FC.

C'est la raison pour laquelle ISO demande l'utilisation de plusieurs méthodes, afin de rendre les résultats plus robustes et/ou d'en atténuer l'importance du choix de la méthode.

Plus on avance dans la chaîne de cause à effet, plus on améliore la pertinence de l'impact, plus il est facile de communiquer sur les impacts, mais moins les résultats scientifiques sont certains et précis.

Après les étapes dites « obligatoires » de la phase d'évaluation, il existe également des étapes « facultatives » que sont la normalisation et la pondération. La normalisation permet de passer des impacts caractérisés à des points calculés à partir d'une référence, et la pondération traduit ces points normalisés en un score unique en donnant à chaque catégorie d'impact un facteur de pondération.

#### **1.2.2.4 Phase 4 : Interprétation**

Comme précisé précédemment, cette étape a lieu parallèlement à toutes les autres, puisqu'à chaque étape, il s'agit d'analyser les résultats obtenus et d'en questionner la viabilité, la précision et la pertinence pour une éventuelle amélioration. Pour ce faire, différentes analyses sont possibles parmi lesquelles on retrouve : l'analyse de contribution qui permet d'exhiber les points chauds, c'est-à-dire les étapes et/ou processus élémentaires du cycle de vie contribuant le plus aux différents impacts potentiels, l'analyse de scénario afin d'évaluer les impacts de différents jeux d'hypothèses, l'analyse de sensibilité afin de cerner les paramètres de l'étude qui nécessiteraient une précision accrue du fait de leur forte importance dans la modélisation, mais également l'analyse d'incertitude et l'évaluation de la qualité des données. La phase d'interprétation se finit alors par une conclusion et une série de recommandations.

### **1.2.3 Limites de l'ACV**

L'ACV présente plusieurs limites parmi lesquelles on citera succinctement l'aspect spatio-temporel (impacts potentiels calculés avec des FC pas forcément en lien avec la région où se produisent les impacts, aspect dynamique de certains mécanismes environnementaux non pris en compte, agrégation temporelle des émissions de polluants), l'aspect subjectif du choix des catégories d'impact que l'analyste veut communiquer (Bare et al., 1999; Jolliet et al., 2005; Reap et al., 2008) et l'incertitude sur la récolte de données (approximations parfois nécessaires).

Une autre limite concerne les modèles d'évaluation des impacts. D'une part, la multitude des méthodes d'ACVI, bien qu'utile et nécessaire, en devient paradoxalement un inconvénient puisque chaque méthode définit ses catégories d'impact ce qui rend la comparaison des résultats parfois difficiles. Pour les catégories d'impact communes à plusieurs méthodes, la différence des FC peut atteindre plus de 10 ordres de grandeur. Ce fut le cas de la toxicité humaine et de l'écotoxicité aquatique avant la création du modèle USEtox (Rosenbaum et al., 2008). Ce modèle a apporté d'importantes améliorations mais présentent tout de même certaines limites, évoquées au paragraphe suivant. D'autre part, pour n'importe quelle méthode d'ACVI, le développement des FC pour chaque catégorie d'impact présente une incertitude, parfois très importante, qui est principalement dues à un manque de données scientifiques. Avec plusieurs milliers de produits chimiques utilisés dans le monde, la caractérisation de seulement quelques centaines à quelques milliers d'entre eux entraîne inévitablement des lacunes et impose l'utilisation d'approximation ou de ne pas tenir compte des impacts de certains produits chimiques (Wernet et al., 2012). En plus de cette lacune, les produits chimiques existent en général sous forme de mélanges, comme les PCDD/Fs dans l'huile de traitement des poteaux en bois au PCP, mais ou bien les modèles de caractérisation ne développent pas de FC pour ces mélanges, ou bien ils ignorent les interactions qui pourraient avoir lieu et développent des FC pour chaque composé du mélange. Les experts de la méthode d'ACVI USES-LCA soulignent d'ailleurs que cet inconvénient est important à traiter mais le manque de données rend la tâche difficile (Huijbregts et al., 2000). Le paragraphe suivant s'intéresse justement aux deux catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicité aquatique et explique comment sont calculés les FC pour un polluant seul avant de terminer par les différentes approches pour représenter un mélange complexe organique en ACV.

### **1.3 La caractérisation des impacts en toxicité humaine et en écotoxicité aquatique des PCDD/Fs dans un mélange complexe organique en ACV**

#### **1.3.1 Définition des catégories d'impact**

La chaîne de cause à effet définit l'ensemble des mécanismes environnementaux, c'est-à-dire l'ensemble des processus chimiques, biologiques ou physiques, de l'émission d'un polluant jusqu'à son impact sur l'écosystème aquatique ou sur la santé humaine. Celle issue des travaux de Pennington et al. (2006) est représentée à la Figure 1-6. On fera attention à bien distinguer la



toxicité humaine qui ne s'intéresse qu'aux effets toxiques sur la santé humaine tandis que l'écotoxicité aquatique ne s'intéresse qu'aux effets toxiques sur les écosystèmes aquatiques.

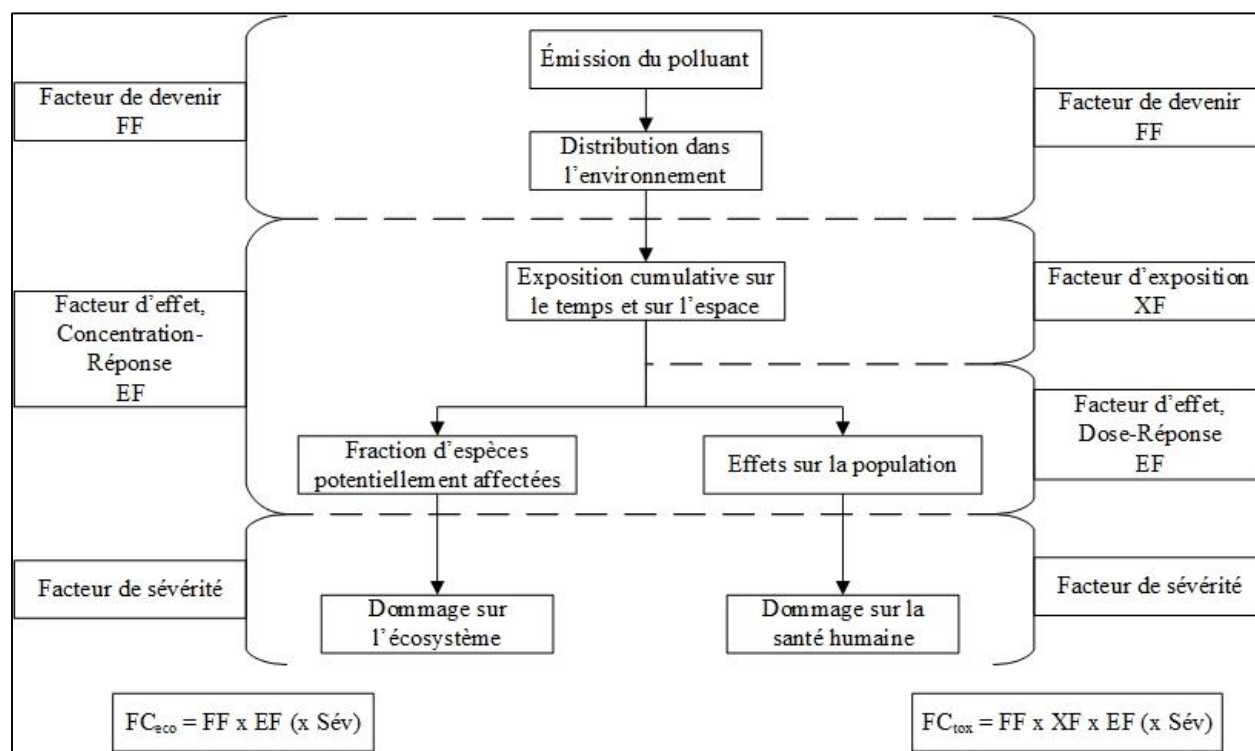


Figure 1-6: Chaîne de cause à effet pour les catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité humaine (Pennington et al., 2006) et représentation du calcul des FC selon le modèle USEtox (Rosenbaum et al., 2008)

Elle peut être décomposée en 4 étapes : le devenir du polluant, l'exposition au polluant, l'effet du polluant et sa sévérité, et chaque méthode possède sa façon de les représenter mathématiquement et de calculer les FC. Certaines comme IMPACT 2002 et USEtox font appel à des matrices. La matrice des facteurs de devenir FF (en jour) décrit la persistance du polluant dans des compartiments environnementaux récepteurs  $j$  (représentés par les lignes de la matrice) pour chaque émission dans un compartiment environnemental émetteur  $i$  (représenté par une colonne de la matrice). Concrètement les compartiments environnementaux émetteurs et récepteurs peuvent être une eau douce, l'air ou encore un sol naturel. Dans le cas des impacts sur la santé humaine, on définit une matrice de facteurs d'exposition XF (en  $\text{jour}^{-1}$ ) donnant un taux de contact au polluant suivant différents modes d'exposition (représentés par les lignes de la matrice) à partir de chacun des compartiments récepteurs (représenté par une colonne). L'homme peut par exemple être exposé

au polluant par inhalation et par ingestion d'aliments ou d'eau. Pour chacun de ces modes d'exposition, le polluant va engendrer des effets toxiques spécifiques, répertoriés dans la matrice des facteurs d'effet EF (en nombre de cas/kg) (avec les effets en ligne et les modes d'exposition en colonne). Ces effets toxiques sont souvent différenciés entre effets cancérigènes et non-cancérigènes. Finalement il est possible de connaître le nombre d'année de vie perdue (en anglais : DALY, *Disability Adjusted Life Year*) dû aux effets toxiques avec un facteur de sévérité. La multiplication de ces quatre facteurs (ou trois selon que la méthode prend en compte le facteur de sévérité ou non) donne une matrice de facteurs de caractérisation FC (nombre de cas/kg ou DALY/kg) pour la toxicité humaine, ce facteur dépendant du compartiment environnemental où a été émis le polluant. Dans le cas des impacts sur l'écosystème aquatique, la matrice des EF exprime la fraction d'espèces potentiellement affectées (en anglais : PAF, *Potentially Affected Fraction*) sur 1 m<sup>3</sup> du compartiment récepteur où se trouve le polluant par kilogramme de polluant (PAF.m<sup>3</sup>/kg). La matrice des FC pour la catégorie d'impact écotoxicité aquatique est la multiplication des deux matrices FF et EF, et s'exprime alors en PAF.m<sup>3</sup>.j/kg. Certaines méthodes font également appel à un facteur de sévérité pour avoir la fraction d'espèces disparues (en anglais : PDF, *Potentially Disappeared Fraction*).

### 1.3.2 Caractérisation à l'aide de USEtox

Le modèle USEtox version 1.01 (Rosenbaum et al., 2008) est utilisé dans ce projet de recherche. La méthode IMPACT World+ fait notamment appel à ce modèle pour la caractérisation des impacts reliés aux deux catégories d'impact étudiées. Le choix de ce modèle repose sur sa pertinence et sa robustesse découlant de l'évolution des modèles existants. Les sections suivantes expliquent les raisons qui ont motivé la création du modèle, la façon dont sont calculés les FC par USEtox et les limites du modèle.

#### 1.3.2.1 Origines de USEtox

En 2002, le programme « Initiative sur le Cycle de Vie » lancé par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et la « Society of Environmental Toxicology and Chemistry » (SETAC) (Société de Toxicologie Environnementale et de Chimie) avait pour but de fournir des recommandations sur les bonnes pratiques en ACV (Hauschild et al., 2008). Il en est ressorti entre autres que les modèles servant à évaluer les impacts potentiels pour les deux

catégories d'impact étudiées étaient très différents les uns des autres et une prise en compte d'un plus grand nombre de substances semblait nécessaire.

À la suite de ces recommandations, les experts ayant participé à la conception de plusieurs autres précédents modèles tels que CalTOX (Hertwich et al., 2001; McKone, 1993), USES-LCA (Huijbregts et al., 2000) ou encore IMPACT 2002 (Jolliet et al., 2003) ont bâti USEtox à partir de ces anciens modèles. Outre des objectifs différents, ces derniers se caractérisent entre autres par la définition de leur chaîne de cause à effet, de leurs compartiments environnementaux, de leur zone géographique d'intérêt, de leur choix des mécanismes environnementaux, de leur choix des voies d'exposition ou encore de leur façon de calculer les facteurs d'effet.

CalTOX par exemple est un modèle multimédia de devenir et d'exposition pour l'analyse de risque, USES-LCA et IMPACT 2002 par contre ont été développés pour l'ACV fournissant des FC pour les catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicités aquatique et terrestre. IMPACT 2002 s'applique à la région de l'Europe de l'Ouest et fournit des FC aux niveaux intermédiaire et dommage. Ce modèle reprend précisément le schéma de calcul de la Figure 1-6.

Les modèles ont été comparés entre eux et les paramètres sensibles menant aux différences dans la modélisation du devenir environnemental des produits chimiques et dans la façon de prendre en compte l'exposition et leurs effets toxiques ont été cernés. Les points les plus influents ont alors été retenus pour la conception de USEtox dans le but d'avoir un modèle multimédia simple et pratique qui harmonise tous les autres modèles. Ainsi, sur tous les composés chimiques testés, la différence de valeurs des FC entre les différents modèles passe d'un facteur  $10^{12}$  à  $10^2$ - $10^3$  pour la toxicité humaine et à  $10^1$ - $10^2$  pour l'écotoxicité aquatique.

USEtox est un modèle qui fait consensus auprès des experts du domaine et satisfait quatre critères : parcimonie (« aussi simple que possible, aussi complexe que nécessaire »), mimétisme (les différences entre USEtox et les autres modèles ne doivent pas dépasser celles entre les modèles), évaluation (base scientifique robuste) et transparence (exhaustivité de la documentation).

### **1.3.2.2 Présentation du modèle USEtox**

Comme expliqué précédemment, il est nécessaire de connaître la répartition du polluant dans l'environnement pour calculer les FC pour les catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicité aquatique. Pour cela, USEtox définit cinq compartiments environnementaux que sont

l'air, l'eau douce, l'eau de mer, le sol naturel et le sol agricole sous deux échelles géographiques possibles (continentale et globale) et un compartiment d'air en zone urbaine, soit 11 compartiments environnementaux au total. On parle ainsi de « modèle multi-média ». Il intègre des mécanismes d'échange entre ces compartiments environnementaux, représentés par des flèches dans la Figure 1-7, et des mécanismes d'élimination dans tous les compartiments.

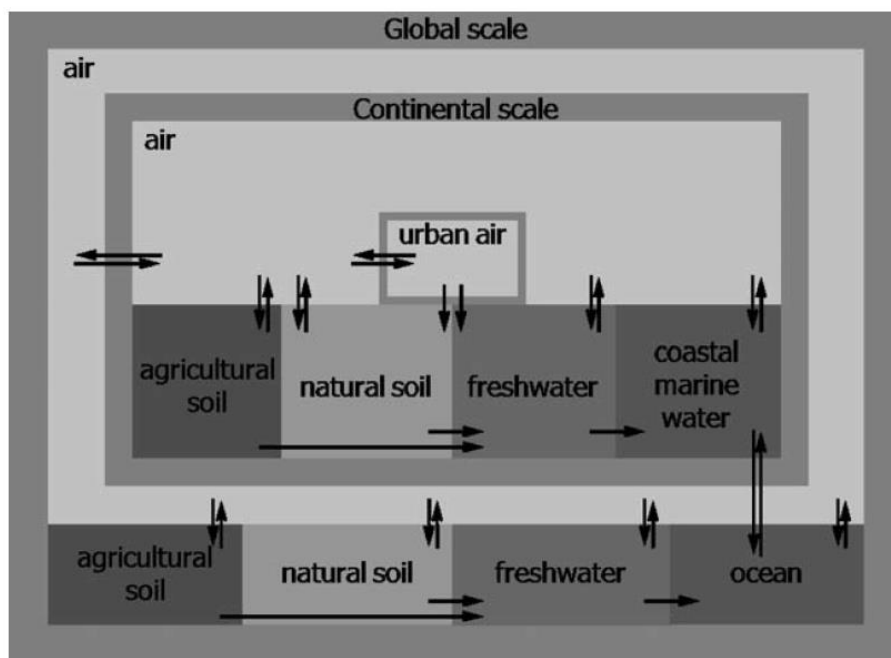


Figure 1-7 : Schématisation des compartiments et des échanges pris en compte sous USEtox (Rosenbaum et al., 2008)

L'utilisation du modèle requiert la connaissance de quatre types de données :

- des données géographiques et physiques pour chaque échelle comme la surface des terres ou de l'eau de mer, la température moyenne, la vitesse du vent ou encore le débit de l'eau douce,
- des données physico-chimiques sur le(s) polluant(s) considéré(s) comme la masse molaire MW, la constante de partition octanol-eau  $K_{ow}$ , la constante de Henry  $K_H$ , la pression de vapeur, la solubilité aqueuse ou encore les constantes de dégradation dans l'air, l'eau, les sédiments et le sol,
- des données sur l'exposition d'une population comme le nombre d'habitants considérés pour chaque échelle, le taux volumique d'inhalation ou d'ingestion d'eau, le taux massique d'ingestion d'aliments, les facteurs de bioaccumulation ou de bioconcentration,

- des données sur les effets toxiques et écotoxiques du ou des polluant(s) comme l'EC<sub>50</sub> et le HC<sub>50</sub>EC<sub>50</sub> (expliqués dans la sous-section 1.3.2.3.3).

De manière générale, on distingue quatre niveaux de modélisation possibles, la complexité des modèles augmentant avec le niveau (Mackay, 2001). USEtox est un modèle de niveau III :

- le niveau I est sous les hypothèses d'un régime permanent, d'équilibre entre les compartiments et de système fermé,
- le niveau II est sous les hypothèses d'un régime permanent, d'équilibre entre les compartiments et de système ouvert,
- le niveau III est sous les hypothèses d'un régime permanent, de non-équilibre entre les compartiments et de système ouvert,
- le niveau IV sous les hypothèses d'un régime dynamique, de non-équilibre entre les compartiments et de système ouvert.

### 1.3.2.3 Calcul du Facteur de Caractérisation

Pour les catégories d'impact étudiées, les Facteurs de Caractérisation d'un polluant relient la quantité émise de ce dernier dans l'environnement à une mesure de son impact potentiel sur l'écosystème ou sur la santé humaine. Un FC est égal au produit des facteurs de devenir FF, des facteurs d'exposition XF (pour la toxicité humaine) et des facteurs d'effet EF. Chacune de ces matrices est calculée par USEtox à partir des données entrantes précisées à la section précédente. USEtox n'intègre pas de facteur de sévérité pour le passage aux impacts en endpoint. Les relations ci-dessous résument la définition du FC dans USEtox (Pennington et al., 2006) :

$$\frac{\text{Impact}}{\text{Masse émise}} = \frac{\text{Masse dans l'environnement}}{\text{Masse émise}} \times \frac{\text{Dose prise}}{\text{Masse dans l'env.}} \times \frac{\text{Impact}}{\text{Dose prise}}$$

$$\rightarrow FC_{tox} = FF \times XF \times EF \text{ (eq 1-1)}$$

$$\frac{\text{Impact}}{\text{Masse émise}} = \frac{\text{Masse dans l'environnement}}{\text{Masse émise}} \times \frac{\text{Impact}}{\text{Concentration dans l'env.}}$$

$$\rightarrow FC_{ecotox} = FF \times EF \text{ (eq 1-2)}$$

FC<sub>tox</sub> et FC<sub>ecotox</sub> s'expriment respectivement en nombre de cas de maladie par kg émis (cas/kg<sub>émis</sub>) et en PAF.m<sup>3</sup>.j/kg<sub>émis</sub>.

### 1.3.2.3.1 Les facteurs de devenir

La matrice des facteurs de devenir FF détermine la persistance du polluant dans un compartiment environnemental de réception j (en ligne) pour une émission dans un compartiment environnemental i (en colonne), et chaque facteur FF s'exprime en jour. Les compartiments émetteur et récepteur sont les 11 compartiments mentionnés précédemment. Classés dans le même ordre sur les lignes et les colonnes de la matrice, les valeurs en diagonale sont donc la persistance du polluant dans le compartiment où il a été émis ( $j=i$ ), et ailleurs dans la matrice ( $j \neq i$ ), les valeurs sont la persistance du polluant émis dans i et reçu dans j (voir Tableau 1-2). Mathématiquement, FF est égal au rapport de la masse totale (en kg) qu'on retrouve dans le compartiment j par le débit d'émission dans le compartiment i (en kg/jour). Les facteurs de devenir sont les mêmes pour les deux catégories d'impact étudiées.

#### Aparté:

- Les compartiments i et j peuvent être de même nature (compartiment air par exemple), mais leur « rôle » dans le devenir du polluant ne sera pas le même suivant que le polluant y est émis, auquel cas on lui donnera la lettre i, ou qu'il y est reçu (lettre j).
- Attention à la notation des matrices. Dans tout le mémoire,  $FF_{i,j}$  est la valeur de la matrice FF pour une émission dans i et une réception dans j, en sachant que les compartiments émetteurs i sont en colonne et les compartiments récepteurs j sont en ligne. À ne pas confondre avec la notation mathématique d'une matrice  $M_{n,m}$  pour laquelle n indique le nombre de lignes de la matrice et m le nombre de colonnes.

Tableau 1-2 : Schématisation d'une matrice FF (en jour)

|                          |       | Compartiment émetteur i   |   |
|--------------------------|-------|---|---|
|                          |       | $i_1$   | $i_2$   |
| Compartiment récepteur j | $j_1$ | Persistance du polluant émis dans $i_1$ et reçu dans $j_1=i_1$      | Persistance du polluant émis dans $i_2$ et reçu dans $j_1 \neq i_2$ |
|                          | $j_2$ | Persistance du polluant émis dans $i_1$ et reçu dans $j_2 \neq i_1$ | Persistance du polluant émis dans $i_2$ et reçu dans $j_2=i_2$      |

En connaissant les constantes de dégradation  $k_{deg,i}$  dans chacun des compartiments  $i$ , les constantes de transfert intermédia (inter-compartiment)  $k_{i,j}$  et les constantes d'enlèvement  $k_{enl}$  dans chacun des compartiments  $i$ , il est possible d'en créer une matrice, la matrice des  $k$  (en  $\text{jour}^{-1}$ ) (voir Tableau 1-3), et l'opposé de l'inverse de cette matrice donne également la matrice FF. Concrètement, les mécanismes de dégradation peuvent intégrer les dégradations biologiques ou physiques (par photolyse par exemple) dépendamment des données disponibles pour chaque polluant. Quant aux mécanismes de transferts intermédia, il s'agit par exemple des mécanismes de volatilisation (de l'eau ou du sol vers l'air), d'écoulement (du sol vers l'eau), de déposition (liée à la précipitation, de l'air vers le sol) ou encore d'advection (passage d'un compartiment air à l'échelle continentale au même compartiment mais à l'échelle globale). Enfin, les mécanismes d'enlèvement consistent à faire sortir le polluant du système. Du compartiment eau, le polluant s'en échappe par sédimentation, du compartiment air, il s'échappe vers la stratosphère, et enfin du compartiment sol, le polluant lixivie vers l'eau souterraine (qui n'est pas en contact avec l'eau de surface dans le modèle USEtox). On appellera élimination l'ensemble des mécanismes qui font « sortir » le polluant du système, soit les mécanismes de dégradation et d'enlèvement. Les valeurs en dehors de la diagonale de la matrice des  $k$  sont positives et représentent les constantes de transfert intermédia  $k_{i,j}$ , tandis que sur la diagonale, les valeurs sont négatives et représentent tous les mécanismes d'élimination et de transfert,  $-k_{tot,i,i}$ , qu'on appellera constante totale de disparition du compartiment émetteur  $i$ .

Tableau 1-3 : Schématisation d'une matrice des  $k$  (en  $\text{jour}^{-1}$ )

|                            |             | Compartiment émetteur $i$   |   |
|----------------------------|-------------|---|---|
|                            |             | $i_1$   | $i_2$   |
| Compartiment récepteur $j$ | $j_1 = i_1$ | $(-k_{tot,i,i}) = \text{opposé de la somme de toutes les constantes d'élimination et de transfert de } i_1$ | $k_{i,j} = \text{constante de transfert de } i_2 \text{ à } j_1$  |
|                            | $j_2 = i_2$ | $k_{i,j} = \text{constante de transfert de } i_1 \text{ à } j_2$  | $(-k_{tot,i,i}) = \text{opposé de la somme de toutes les constantes d'élimination et de transfert de } i_2$ |

À partir des matrices  $k$  et  $FF$ , il est possible de déduire respectivement les matrices de fractions directes  $f$  et de fractions totales  $F$ . Une fraction directe  $f_{i,j}$  (%) indique le pourcentage de la quantité de polluant émis qui s'est transféré directement de  $i$  à  $j$ , par opposition aux transferts indirects qui incluent les transferts vers des compartiments intermédiaires avant d'arriver au compartiment  $j$ . Une fraction totale  $F_{i,j}$  (%) est le pourcentage de la quantité de polluant émis transféré de  $i$  à  $j$  en tenant compte de tous les mécanismes de transfert de  $i$  vers  $j$  : transferts direct, indirect et « retour » (*feedback transfer*), ces derniers désignant l'ensemble des transferts de polluant qui font plusieurs fois le chemin  $i$  vers  $j$ .  $F_{i,j}$  et  $f_{i,j}$  se calculent de la manière suivante :

$$f_{i,j} = \frac{k_{i,j}}{-k_{tot,i}} \text{ (éq 1-3) et } F_{i,j} = \frac{FF_{i,j}}{FF_{j,j}} \text{ (éq 1-4).}$$

La fraction indirecte (%) est le produit des fractions directes du compartiment émetteur au compartiment intermédiaire et du compartiment intermédiaire au compartiment récepteur intégrant les *feedback transfer*.

#### 1.3.2.3.2 Les facteurs d'exposition

Pour la toxicité humaine, la matrice des facteurs d'exposition  $XF$  évalue un taux de contact au polluant suivant divers modes d'exposition (inhalation ou ingestion) quand le polluant se retrouve dans un compartiment récepteur  $j$ . Les valeurs de  $XF$  s'expriment en  $\text{jour}^{-1}$ . Le produit de  $XF_{(j, \text{mode d'expo})}$  et de  $FF_{i,j}$  donne la fraction prise  $iF_{(i, \text{mode d'expo})}$  (sans unité) qui représente la fraction de polluant que l'homme est susceptible de prendre via un mode d'exposition quand un polluant est émis dans un compartiment  $i$ .



Tableau 1-4 : Schématisation d'une matrice XF (en jour<sup>-1</sup>)

|                    |  | Compartiment récepteur j                                      |   |
|--------------------|--|---|---|
|                    |  | j <sub>1</sub>  | j <sub>2</sub>  |
| Modes d'exposition | Inhalation                                 | Taux d'inhalation du polluant se trouvant dans j <sub>1</sub> | Taux d'inhalation du polluant se trouvant dans j <sub>2</sub> |
|                    | Ingestion (eau, végétaux, poisson, viande) | Taux d'ingestion du polluant se trouvant dans j <sub>1</sub>  | Taux d'ingestion du polluant se trouvant dans j <sub>2</sub>  |

Pour l'écotoxicité aquatique, le facteur d'exposition est considéré comme étant égal à 100%, c'est-à-dire que chaque compartiment récepteur est entièrement exposé au polluant.

#### 1.3.2.3.3 Les facteurs d'effet

Les facteurs d'effet pour la toxicité humaine donnent le nombre potentiel de cas de cancer et le nombre potentiel d'autres maladies non-cancérigènes suite à l'exposition au polluant. USEtox différencie les effets cancérigènes et non-cancérigènes suivant que l'exposition soit par inhalation ou par ingestion (voir Tableau 1-5).

Tableau 1-5 : Schématisation de la matrice EF<sub>tox</sub>(en cas/kg)

|                         | Modes d'exposition           |                              |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                         | Inhalation                   | Ingestion                    |
| Effets cancérigènes     | EF <sub>canc,inhal</sub>     | EF <sub>canc,inges</sub>     |
| Effets non-cancérigènes | EF <sub>non-canc,inhal</sub> | EF <sub>non-canc,inges</sub> |

Les facteurs d'effet se calculent sur la base des ED<sub>50</sub> (*Effect Dose*) chroniques pour l'homme, c'est-à-dire la dose pour laquelle 50% de la population présente un effet observable. Une exposition chronique est une exposition à faible dose et à intervalle régulier, par opposition à une

exposition aiguë qui se fait ponctuellement à une forte dose. Lorsque les bases de données de toxicité comme CPDB (Gold et al., 2005), IRIS (US EPA, 1997), TOXNET (United States National Library of Medicine) ou encore Portail Substances Chimiques (INERIS, 2009) ne sont pas suffisantes, il est possible de faire appel à des relations mathématiques appelées QSAR (*Quantitative Structure Activity Relationship*) reliant la structure moléculaire d'un polluant à sa toxicité (US EPA, 2013).  $EF_{tox}$  s'exprime en nombre de cas de maladie par kg de polluant pris (cas/kg<sub>pris</sub>).  $EF_{tox} = \frac{0,50}{LT \times N \times BW \times ED_{50}}$  (éq 1-6) avec LT l'espérance de vie moyenne de l'homme (70 ans), N le nombre de jour par an (N=365j/an) et BW le poids moyen d'un homme (70kg).

Quant aux facteurs d'effet écotoxiques, USEtox fait appel à la méthode AMI (*Assessment of the Mean Impact*) basée sur la  $HC_{50EC50}$  représentant la concentration à laquelle 50% des espèces d'un écosystème donné ont 50% de leur population affectée (Payet, 2005). Comme pour la toxicité humaine, il existe des bases de données et des corrélations et extrapolations possibles fournissant des  $EC_{50}$  (*Effect Concentration*) chroniques pour le calcul de  $HC_{50EC50}$  (de Bruijn et al., 2001; European Commission et al., 2000; US EPA, 2000).  $EC_{50}$  est la concentration à laquelle 50% d'une population d'espèce est affecté par un effet écotoxique (à ne pas confondre avec la  $HC_{50EC50}$  qui s'intéresse à un écosystème entier). Par définition de la catégorie d'impact écotoxicité aquatique,  $EF_{ecotox}$  n'existe que lorsque le polluant se retrouve dans un compartiment récepteur d'eau douce (continentale et globale). Pour les autres compartiments récepteurs, eau de mer et océan compris (par manque de données), le facteur est nul (voir Tableau 1-6).  $EF_{ecotox}$  s'exprime en PAF.m<sup>3</sup>/kg<sub>reçu</sub>.  $EF_{ecotox} = \frac{0,50}{HC_{50EC50}}$  (éq 1-7).

Tableau 1-6 : Schématisation de la matrice  $EF_{ecotox}$  (PAF.m<sup>3</sup>/kg)

|                                   | Compartiment récepteur j   |                                     |
|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
|                                   | j <sub>1</sub> = eau douce | j <sub>2</sub> = autre compartiment |
| Effets sur l'écosystème aquatique | $EF_{ecotox, j1}$          | $EF_{ecotox, j2} = 0$               |

Pour avoir une idée des valeurs de XF,  $EF_{tox}$  et  $EF_{ecotox}$ , celles du 2,3,7,8-TCDD issues de USEtox sont trouvables à la section 4.8.3.

#### **1.3.2.4 Les limites de USEtox**

L'une des limites concerne l'incertitude des FC. Jusqu'à présent, elle n'a été que partiellement estimée à partir de la variation des FC entre les modèles d'ACVI et sur les erreurs résiduelles des FC (Rosenbaum et al., 2008). Parmi les sources d'incertitude, on citera 1) le manque de QSAR plus précis, 2) le manque de données pour les taux de dégradation, 3) l'homogénéité des compartiments présupposant qu'une émission d'un polluant entraîne une répartition parfaitement équitable en tout point du compartiment, 4) les données limitées sur les facteurs de bioconcentration dans le poisson, 5) des modes d'exposition manquants comme les émissions en intérieur ou l'exposition cutanée, 6) les facteurs d'effet EF calculés à partir de données toxicologiques et écotoxicologiques fortement lacunaires et incertaines (utilisation d'extrapolations et/ou d'estimations) (Rosenbaum et al., 2008).

De manière générale, en toxicité humaine et en écotoxicité aquatique, le nombre de substances caractérisé reste encore limité (environ 3000 substances (European Commission & Joint Research Center, 2010)) et les interactions entre molécules chimiques dans les mélanges complexes organiques ne sont jamais prises en compte dans les modèles de caractérisation (Finnveden, 2000; Reap et al., 2008). Or dans le cas des PCDD/Fs dans l'huile, leur comportement environnemental et possiblement l'exposition et leurs effets toxiques, peuvent être fortement modifiés, engendrant donc des changements au niveau des FC. Cette lacune, point de départ du présent projet, sera rediscuté au paragraphe 1.3.4.

### **1.3.3 La modélisation du devenir des mélanges complexes organiques en ACVI**

L'huile au PCP qui contient des quantités traces de PCDD/Fs est un mélange complexe organique, c'est-à-dire que c'est un mélange de composés d'hydrocarbure dont la composition est inconnue et très variable d'une huile à une autre. Il a été montré à travers différentes études que cette huile modifie le devenir des PCDD/Fs via son propre devenir. En ACV, son devenir environnemental mais aussi celui d'autres mélanges complexes organiques a déjà été modélisé en s'appuyant sur des démarches développées en analyse de risque. Les résultats d'une des études étant utilisés dans ce projet, une explication plus détaillée sera faite à la section 3.2.

### **1.3.3.1 L'analyse de risque comme base scientifique**

En 1987, Kinerson (1987) remarquait déjà qu'en général les produits chimiques ne se retrouvaient pas à l'état pur dans l'environnement mais plutôt dans des mélanges complexes, et que certains mécanismes de transport et de transformations d'un contaminant sont influencés par la présence de co-contaminants. Pourtant aucun modèle de prédiction du devenir et de l'exposition aux mélanges ne tient compte de ces interactions. Et la problématique de l'effet toxique global d'un mélange n'est que très peu traitée (voir sous-section 1.1.2.4.2). Aujourd'hui en analyse de risque, pour représenter un mélange complexe organique, une approche qu'on retrouve régulièrement consiste à décomposer le mélange en plusieurs sous-groupes représentatifs du mélange en se basant sur des propriétés physico-chimiques similaires, un même effet toxique ou une structure moléculaire proche (Foster et al., 2005; Gustafson et al., 1997; King et al., 1996; Quann, 1998; van de Meent et al., 2010). Des QSARs permettent alors de calculer les propriétés physico-chimiques et toxicologiques de chaque sous-groupe. Des études mentionnent également la possibilité de s'intéresser à chacun des composés constituant le mélange (Kinerson, 1987), mais la plupart des mélanges organiques présentant des centaines de composés, cette approche demande beaucoup de temps et de ressources. Ces méthodes exigent la connaissance précise de la composition du mélange ce qui représente un inconvénient non-négligeable puisque par définition un mélange complexe organique présente une composition parfois inconnue et des concentrations variables sur le temps et sur l'espace (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2008; Foster et al., 2005). Enfin, une dernière méthode consiste à regarder l'huile comme un unique polluant et de mesurer les propriétés d'intérêt en laboratoire, le risque étant que seuls les composés les plus volatiles, les plus rapides à se dégrader, etc... se manifesteront (Kinerson, 1987). Foster et al. (2005) ne recommandent d'ailleurs qu'uniquement les méthodes de fractionnement en sous-groupes.

### **1.3.3.2 La réutilisation des approches développées en analyse de risque pour un contexte ACV**

En ACV, Cadotte et al. (2007), Sanscartier et al. (2010) et Bamard et al. (2011) ont appliqué ces approches pour des objectifs différents. Les deux premières études avaient pour but de mesurer et comparer les performances environnementales de plusieurs procédés de traitement de sols contaminés au diesel à l'aide de l'ACV, tandis que la troisième étude a spécifiquement développé

des FC pour la catégorie d'impact écotoxicité aquatique pour l'huile de traitement des poteaux en bois (sans PCP ni PCDD/Fs) suivant quatre méthodes de représentation de l'huile.

Dans l'étude de Cadotte et al. (2007), quatre scénarios de restauration d'un site contaminé au diesel ont été comparés au regard de leurs impacts primaires et secondaires sur l'environnement. Les auteurs ont utilisé les FC pour neuf catégories d'impact de la méthode TRACI (Bare, 2002), méthode développée pour les États-Unis et qui intègre le modèle CalTOX pour l'écotoxicité aquatique et la toxicité humaine. Mais aucun FC n'était disponible pour le diesel, mélange de plusieurs composés d'hydrocarbure, et c'est la raison pour laquelle ils ont développé des FC pour chacun des composés d'hydrocarbure du diesel et ont utilisé les FC minimum et maximum. Deux inconvénients majeurs sont que les résultats présentaient une variabilité très importante, allant jusqu'à huit ordres de grandeur pour les quatre scénarios, et que ce choix de calcul exige la connaissance précise de la composition du diesel, engendrant une forte incertitude et demandant beaucoup de temps. Ils recommandent d'ailleurs que de manière générale des FC soient développés pour les mélanges complexes organiques.

Sanscartier et al. (2010) ont comparé trois types de traitement d'un sol contaminé au diesel à l'aide de l'ACV mais ne se sont focalisés que sur les impacts secondaires, les impacts primaires étant étudiés avec l'analyse de risque. La méthode utilisée a été IMPACT 2002+ mais celle-ci ne fournit pas non plus de FC pour le diesel. Pour y pallier, ils l'ont décrit comme étant un mélange de quatre fractions (ou groupe) d'hydrocarbures basées sur leur nombre de carbone. L'une d'entre elles a été retenue pour représenter le diesel car il s'agissait de la plus volatile et la plus susceptible de contaminer à l'extérieur du site contaminé. En entrant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques de cette fraction dans le modèle IMPACT 2002, ils ont pu obtenir des FC pour cette fraction représentant le diesel. L'inconvénient principal est que seule une partie du diesel est caractérisée.

Ces deux études montrent les lacunes dans l'ACVI vis-à-vis de la modélisation et la caractérisation des mélanges complexes organiques. Bamard et al. (2011) sont partis de cette constatation pour développer des FC pour l'écotoxicité aquatique en prenant comme étude de cas l'huile de traitement des poteaux au PCP (sans tenir compte du PCP ni des PCDD/Fs). Ils ont alors appliqué et comparé les trois approches décrites dans la section 1.3.3.1. Des FC ont été développés pour : 1) 677 constituants potentiels de l'huile (comme Cadotte et al. (2007)), 2) des fractions

représentatives de l'huile (comme Sanscartier et al. (2010)), 3) l'huile considérée comme un unique composé dont les propriétés physico-chimiques ont été mesurées en laboratoire. La définition des 677 constituants potentiels a été obtenue en recoupant la plage de température d'ébullition de l'huile donnée par Esso (2003b) avec la base de données CONCAWE comprenant plus de 1500 composés d'hydrocarbure (van de Meent et al., 2010). Quant au fractionnement de l'huile, ils ont adopté trois méthodes : la première a consisté à récupérer les fractions de la méthode TPHWG (*Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group*) (Gustafson et al., 1997), la deuxième a été de réadapter la méthode du TPHWG pour l'huile étudiée, et la dernière suit la *Hydrocarbon Block Method* (HBM) (King et al., 1996).

La méthode TPHWG regroupe les composés d'hydrocarbure ayant le même comportement environnemental (à l'aide de facteurs de lixiviation et de volatilisation) et fournit des QSAR pour calculer leurs propriétés physico-chimiques à partir de leur Nombre de Carbone Équivalent (NCE) moyen. Bamard et al. (2011) ont d'abord réutilisé les fractions du rapport de Gustafson et al. (1997) avant de réadapter la méthode aux composés potentiels de l'huile. Les propriétés physico-chimiques de chaque composé potentiel données par CONCAWE ont permis d'obtenir des régressions mathématiques par rapport au NCE. Les propriétés physico-chimiques de chaque fraction organique sont alors calculées à partir de ces régressions pour le NCE moyen de la fraction organique. La méthode HBM crée les fractions organiques à partir de composés organiques ayant des propriétés physico-chimiques proches (température d'ébullition dans ce cas-ci). Les propriétés physico-chimiques d'une fraction organique sont la moyenne arithmétique de celles des composés organiques de la fraction organique. Quant aux mesures en laboratoire des propriétés de l'huile comme entité seule, un sol fait de sable avec une fraction en carbone organique de 0,38%, un pH de 7 et une fraction en eau de 4,1% a été utilisée. La constante de partition sol-eau  $K_{sw}$ , la solubilité aqueuse  $S_w$ , la pression de vapeur  $P_{vap}$  et la constante de dégradation dans le sol ont été mesurées en laboratoire à partir de protocoles expérimentaux de l'ASTM Standard Method (ASTM, 1995, 1997, 2004; Bulle et al., 2008). Les constantes de partition octanol-eau  $K_{ow}$  et air-eau  $K_H$  ont été déduites de ces mesures (Karickhoff, 1981), la masse molaire estimée à partir de la base de donnée CONCAWE et les constantes de dégradation dans l'air, dans l'eau et dans les sédiments égales à la valeur par défaut de USEtox.

L'utilisation du modèle multimédia USEtox leur a permis de calculer les matrices de devenir FF et les FC des 677 constituants, des fractions organiques et de l'huile étudiée en

laboratoire. Les résultats ont montré que chacune des approches donnait un intervalle de valeurs de FC relativement identique, les FC issus des mesures en laboratoire étant toujours dans la partie supérieure des intervalles. Ces FC issus des mesures en laboratoire intégrant a fortiori les interactions entre les constituants d'hydrocarbure, les méthodes de fractionnement ont été recommandées pour développer les FC d'autres hydrocarbures à l'avenir dans un contexte d'ACV. Des limites sont tout de même à apporter à ces résultats puisque parmi ces paramètres, l'analyse de sensibilité indique que les valeurs de  $S_w$ ,  $K_{ow}$ ,  $K_H$  et  $k_{deg-air}$  impactent fortement sur le calcul du devenir et des FC et doivent donc faire l'objet d'une meilleure estimation. Par ailleurs, ne connaissant pas la composition exacte de l'huile, aucune pondération massique des FF et FC ne peut être faite, ce qui peut poser problème puisque certaines méthodes donnent des intervalles de FF et de FC respectivement à plus de 5 et 6 ordres de grandeur. Enfin les auteurs recommandent de s'intéresser aux autres co-contaminants comme les PCDD/Fs contenus dans le PCP et de proposer une nouvelle approche afin de développer des FC pour ces polluants dont le devenir est influencé en présence de composés organiques.

### **1.3.4 Les lacunes de la caractérisation des impacts des co-contaminants en ACV**

Aujourd'hui en ACV, aucun modèle d'analyse des impacts ne propose de solution pour ces polluants dont le devenir environnemental est influencé par des co-contaminants. Les experts du modèle multimédia USES-LCA stipulent que les interactions entre co-contaminants paraissent difficiles à intégrer dans la caractérisation de la toxicité des polluants du fait d'un manque de connaissance sur le sujet (Guinée et al., 2001; Huijbregts et al., 2000).

Pour les catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité humaine, l'une des principales faiblesses reste le manque de données scientifiques, et l'étude des interactions entre co-contaminants ne fait pas exception. Il existe plusieurs milliers de produits chimiques utilisés et créés chaque année, alors qu'on estime à seulement quelques centaines à quelques milliers caractérisés en ACV (European Commission & Joint Research Center, 2010; Jiménez-González et al., 2004; Wernet et al., 2010; Wernet et al., 2012). Ainsi dans les études d'ACV, ces polluants compris dans des mélanges sont caractérisés de la même manière que s'ils étaient émis seuls, ce qui pose problème en termes de validité et de précision des résultats.

## CHAPITRE 2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

### 2.1 Problématique

Les polychlorodibenzo-p-dioxines et -furanés (PCDD/F) sont des polluants qui n'ont jamais été produits de manière intentionnelle, mais sont en grande majorité des coproduits non voulus de procédés industriels ou de combustion. Beaucoup de procédés chimiques faisant réagir des molécules chlorées en produisent involontairement, et ces polluants sont alors présents dans des mélanges organiques sans qu'ils n'aient aucune utilité (Environment Canada, 1990; Fiedler, 2003). L'utilisation massive de ces composés chlorés peut alors entraîner des rejets importants de PCDD/Fs dans l'environnement au cours du temps, alors qu'ils sont jugés dangereux pour la santé humaine et pour l'environnement (IARC, 1997). C'est notamment le cas de l'huile au PCP de traitement du bois puisque presque la moitié (47%) des émissions de PCDD/Fs dans le sol en 2001 au Canada étaient dues aux poteaux en bois traités au PCP (CCME, 2004).

Or il a été montré que le comportement des PCDD/Fs dans l'environnement peut être affecté par la présence de l'huile (Bulle et al., 2011; Cui & Ruddick, 2001; Isosaari et al., 2001; Jackson & Bisson, 1990; Swedish EPA, 2009). Ces études ayant été menées dans des contextes spécifiques à des sites contaminés, il s'agit alors de généraliser ces résultats dans un contexte plus global, comme le permet l'Analyse du Cycle de Vie (ACV), pour lequel ce changement dans le devenir des PCDD/Fs implique un changement dans les impacts potentiels en toxicité humaine et en écotoxicité aquatique.

L'ACV est un outil d'aide à la décision permettant de quantifier les impacts potentiels d'un produit ou d'un service en tenant compte de toutes les étapes de son cycle de vie (ISO, 2006a). Pour ce faire, à partir de chaînes de cause à effet représentant le devenir, l'exposition et les effets d'un polluant émis dans l'environnement, des méthodes d'évaluation fournissent des facteurs de caractérisation reliant une quantité de polluant émise à un impact et ce pour plusieurs catégories d'impact, cet impact variant d'une méthode à une autre. Pour les catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicité aquatique, USEtox est un modèle privilégié dans le domaine de l'ACV puisqu'il fait partie des plus récents modèles développés et fournit des FC pour plus de 3000 substances chimiques.



Néanmoins une limite commune à tous les modèles de caractérisation des impacts en toxicité humaine et en écotoxicité aquatique concerne la non-intégration des interactions entre co-contaminants pouvant potentiellement modifier les impacts toxiques et écotoxiques. Les experts d'une des méthodes précisent d'ailleurs que cette amélioration serait nécessaire mais difficile à réaliser du fait d'un manque de données (Guinée et al., 2001). L'influence de l'huile de traitement des poteaux en bois sur le devenir des PCDD/Fs ayant déjà été étudié et le devenir environnemental de l'huile ayant été modélisé en ACV, ces études font de ce cas particulier un sujet idéal pour tenter d'intégrer pour la première fois l'influence d'un co-contaminant dans le développement de FC d'un polluant.

## **2.2 Question de recherche**

La question de recherche de ce projet est la suivante :

« En Analyse du Cycle de Vie des Impacts (ACVI), dans quelles proportions les impacts potentiels des PCDD/Fs pour l'écotoxicité aquatique et pour la toxicité humaine changeront-ils lorsque l'influence d'un mélange complexe organique sur leur devenir est prise en compte? »

## **2.3 Objectifs du projet de recherche**

L'objectif principal du projet permettant de répondre à la question de recherche consiste à développer des FC des PCDD/Fs quand leur devenir dans l'environnement est influencé par l'huile au PCP pour les catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité humaine.

Pour ce faire, des objectifs spécifiques ont été définis :

1. Proposer une approche mathématique représentant la nouvelle distribution environnementale des PCDD/Fs modifiée par la présence de l'huile au PCP.
2. Déterminer les nouveaux FF' des PCDD/Fs à partir de l'approche mathématique
3. Analyser la variation comparativement aux FF et FC des PCDD/Fs en l'absence de l'huile au PCP
4. Analyser les impacts potentiels (éco)toxiques des émissions canadiennes de PCDD/Fs avec l'utilisation des nouveaux FC' des PCDD/Fs en présence de l'huile au PCP

## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

Le Chapitre 3 explique la méthodologie adoptée pour le développement de facteurs de caractérisation des PCDD/Fs en tenant compte de l'influence de l'huile au PCP sur son devenir. On commencera par expliquer quelle substance a été choisie comme proxy représentant les PCDD/Fs présents dans le PCP, avant ensuite d'aborder la manière dont l'huile est représentée dans la modélisation. Une approche est alors proposée pour modéliser l'influence de l'huile sur le devenir des PCDD/Fs en partant du concept de fraction totale d'élimination  $D$ . L'approche permettra ainsi de calculer une nouvelle matrice  $FF'$  du 2,3,7,8-TCDD suivant la nouvelle matrice de fraction totale d'élimination en présence d'huile  $D'_{TCDD}$ . Le cinquième paragraphe calcule les nouveaux  $FC'$  du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP pour les catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicité aquatique. Deux scénarios seront ensuite proposés avec des hypothèses différentes de celles prises par défaut dans l'approche développée. Puis, la démarche sera réappliquée au 1,2,3,6,7,8-HexaCDD pour une comparaison des résultats vis-à-vis du choix du proxy. Enfin ce chapitre se terminera par la caractérisation des impacts écotoxiques et toxiques des PCDD/Fs émises au Canada en 2001 comme cas d'application.

### 3.1 Sélection d'un proxy pour les PCDD/Fs contenus dans le PCP

Le 2,3,7,8-TCDD a été choisi comme proxy pour le mélange de PCDD/Fs dans le PCP bien que ce dernier n'en contienne pas (voir Chapitre 1). Trois raisons expliquent ce choix.

Tout d'abord, le 2,3,7,8-TCDD fait partie de la base de données de USEtox contrairement à la plupart des six congénères dans le PCP. Parmi les PCDD/Fs, elle contient le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD (présent dans le PCP), le 2,7-DiCDD, le 2,3,7,8-TCDD, le 1,2,3,7,8-PentaCDD et le 2,3,7,8-TCDF (tous absents du PCP). Comme expliqué à la section 1.1.2.3, des études fournissent des données sur les propriétés physico-chimiques des six congénères, mais elles sont insuffisantes pour une caractérisation sous USEtox. Pour information, dans la base de données de USEtox, le 2,3,7,8-TCDD fait partie des polluants donnant le plus fort impact (premier pour la toxicité humaine et dans le premier dixième pour l'écotoxicité aquatique).

Pour autant, ils ont les mêmes tendances environnementales : très persistants, peu solubles, peu volatiles, très hydrophobes et ont une forte affinité pour la matière organique. Ainsi choisir comme proxy l'un des congénères pour lesquelles les propriétés utiles sont disponibles n'engendre

pas une différence importante. À titre de comparaison, le 2,3,7,8-TCDD est légèrement moins lourd, légèrement plus soluble dans l'eau et légèrement plus volatile que les six autres congénères, et présente une affinité un peu moins forte pour les phases organiques et les matières organiques, mais ces différences restent négligeables (voir Tableau 3.1).

Tableau 3-1: Comparaison des propriétés physico-chimiques entre les six principaux congénères de PCDD/Fs dans le PCP et le 2,3,7,8-TCDD (Mackay et al., 2006a, 2006b; Rosenbaum et al., 2008; Van den Berg et al., 2006)

|                              | MW<br>(g/mol) | S <sub>w</sub><br>(ng/L) | P <sub>vap</sub> (Pa) à<br>25°C | K <sub>H</sub><br>(Pa.m <sup>3</sup> /<br>mol) | logK <sub>ow</sub> | logK <sub>oc</sub> | TEF (OMS05)<br>(g-<br>OMS05TEQ/g) |
|------------------------------|---------------|--------------------------|---------------------------------|--|--------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Six<br>principaux<br>PCDD/Fs | 375 à<br>460  | 0,10 à<br>6,1E+03        | 7,5E-10 à<br>2,9E-08            | 0,10 à<br>3,8                                  | 6,8 à 13           | 5,92 à<br>8,47     | 0,0003 à 0,1                      |
| 2,3,7,8-<br>TCDD             | 322           | 2,0E+02                  | 2,0E-07                         | 5,05   | 6,8                | 6,5                | 1                                 |

Enfin la dernière raison motivant ce choix de proxy est que les émissions de dioxines et furanes sont quantifiées par rapport à la toxicité du 2,3,7,8-TCDD.

Toutes les données nécessaires au développement des FC du 2,3,7,8-TCDD sont tirées de la base de données de USEtox et sont présentées à l'Annexe 2.

### 3.2 Définition des fractions organiques

La prise en compte de l'influence du devenir de l'huile au PCP sur celui des PCDD/Fs exige que le sort de l'huile soit connu. Pour ce faire, les résultats des travaux de Bamard et al. (2011) et du TPHWG (Gustafson et al., 1997) ont été repris. Comme expliqué au Chapitre 1, la méthode TPHWG propose de fractionner l'huile en sous-groupes de substances dont les propriétés physico-chimiques sont similaires, évitant par exemple de considérer l'huile comme un composé unique alors que certaines substances peuvent présenter des propriétés très différentes. Ainsi les composés

d'une même classe chimique (aliphatique, aromatique, composés soufrés, oléfines) et ayant un facteur de lixiviation proche sont regroupés entre eux. Le facteur de lixiviation représente la tendance à migrer d'un sol contaminé à une eau souterraine et est calculé à l'aide des caractéristiques physico-chimiques du composé et celles du sol donné. Bamard et al. (2011) ont appliqué cette méthode pour l'huile au PCP après avoir déterminé 677 composés potentiels en recoupant la plage d'ébullition de l'huile et la base de donnée CONCAWE comportant environ 1500 composés d'hydrocarbure. Au total, 18 fractions ont été fixées, rangées par intervalle de Nombre de Carbone Équivalent (NCE) et par classe chimique : 8 fractions aliphatiques, 8 autres aromatiques, 1 fraction de composés soufrés et 1 fraction d'oléfines. La fraction à base de composés soufrés n'est pas utilisée ici pour représenter l'huile car les études rapportées au Chapitre 1 ne s'intéressent qu'à l'influence des phases organiques sur les PCDD/Fs et non à celle des phases inorganiques. La très faible teneur en composés soufrés (<0,1% p/p) dans l'huile au PCP atténue l'importance de cette exclusion (Esso, 2003a). On a donc en tout 17 fractions organiques influençant le 2,3,7,8-TCDD. Le calcul des propriétés physico-chimiques des fractions est expliqué au Chapitre 1. Celles nécessaires à la modélisation du sort sous USEtox sont disponibles à la section 4.8.2 (masse molaire MW (g/mol), constante de partition octanol-eau  $K_{ow}$  (-), constante de partition carbone organique-eau  $K_{oc}$  (L/kg), constante de Henry  $K_H$  (Pa.m<sup>3</sup>/mol), pression de vapeur  $P_{vap}$  (Pa), solubilité aqueuse  $S_w$  (mg/L), et constantes de dégradation dans l'air  $k_{deg-a}$ , l'eau  $k_{deg-w}$ , les sédiments  $k_{deg-sd}$  et le sol  $k_{deg-sl}$  (s<sup>-1</sup>)).

Par la suite, on utilisera indistinctement les termes « huiles » et « fractions organiques » si le besoin de différencier n'est pas nécessaire. La démarche exposée au paragraphe suivant est donc appliqué pour le 2,3,7,8-TCDD en présence de chacune des 17 fractions organiques prises séparément. On suppose qu'elles n'interagissent pas entre elles.

### **3.3 Modélisation de l'influence du devenir de l'huile sur celui du 2,3,7,8-TCDD**

Les études ont montré entre autres que les PCDD/Fs ont une plus grande affinité pour l'huile que pour le sol ou pour l'eau et qu'ils ont tendance à suivre sa migration verticale dans le sol (voir Chapitre 1). Le but est donc de déterminer la nouvelle matrice FF' du 2,3,7,8-TCDD afin de représenter cette influence de l'huile sur le devenir des PCDD/Fs, en déterminant la matrice D'<sub>TCDD</sub> de fraction totale d'élimination du 2,3,7,8-TCDD après que l'huile ait modifié son devenir. Le modèle proposé ici permet donc de calculer cette nouvelle matrice D'<sub>TCDD</sub>. Il se base ainsi sur deux

étapes : 1) les PCDD/Fs vont d'abord suivre exactement les mêmes transferts que ceux de l'huile (à partir d'un poteau en bois) jusqu'à son élimination où une partie des PCDD/Fs se sera également dégradé, 2) puis l'autre partie des PCDD/Fs non dégradée se redistribue une seconde fois dans l'environnement mais cette fois sans la présence de l'huile. Le rôle du PCP n'est pas pris en compte.

### 3.3.1.1 Définition du concept de fraction totale d'élimination $D_{\text{polluant}}$

Pour tout polluant,  $D_{\text{polluant},i,j}$  est la fraction totale de la quantité de polluant émise dans  $i$  qui arrive dans  $j$  et s'élimine ultimement dans  $j$  en tenant compte de tous les chemins de transferts de  $i$  à  $j$ . Elle est définie à l'aide du pourcentage de dégradation et d'enlèvement du polluant quand il est dans le compartiment  $j$  (calculé à partir de la constante d'enlèvement  $k_{\text{polluant},\text{enl},j}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), de la constante de dégradation  $k_{\text{polluant},\text{deg},j}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) dans  $j$  et de la constante de disparition totale  $k_{\text{polluant},\text{tot},j}$  ( $\text{s}^{-1}$ )), de la fraction totale  $F_{\text{polluant},i,j}$  du polluant transféré au total de  $i$  à  $j$  et du *feedback correction factor*  $\gamma_{j,j}$  pour tout retour dans  $j$  (éq 3-1). Chacun de ces termes est défini à la sous-partie 1.3.2.3.1. La somme des  $D_{\text{polluant},i,j}$  pour une élimination dans tous les compartiments récepteurs  $j$  fait 100%.

$$D_{\text{polluant},i,j} = \frac{k_{\text{polluant},\text{enl},j} + k_{\text{polluant},\text{deg},j}}{-k_{\text{polluant},\text{tot},j}} \times F_{\text{polluant},i,j} \times \gamma_{j,j} \quad (\text{éq 3-1})$$

Le *feedback correction factor*  $\gamma_{j,j}$  est un facteur correctif informant sur la quantité de polluant partant de  $j$  et arrivant dans  $j$  en passant par tout chemin possible (Margni et al., 2004). Il se calcule à partir de la constante de disparition totale de  $j$  et du facteur de devenir  $FF_{\text{polluant},i,j}$  (éq 3-2).

$$\gamma_{j,j} = (-k_{\text{polluant},\text{tot},j}) \times FF_{\text{polluant},j,j} \quad (\text{éq 3-2})$$

Par définition de  $F_{\text{polluant},i,j}$  (voir Chapitre 1) et de  $\gamma_{j,j}$  (éq 3-2),  $D_{\text{polluant},i,j}$  vaut également :

$$D_{\text{polluant},i,j} = (k_{\text{polluant},\text{enl},j} + k_{\text{polluant},\text{deg},j}) \times FF_{\text{polluant},i,j} \quad (\text{éq 3-3})$$

Elle peut ainsi se diviser en deux fractions : une fraction totale d'enlèvement  $D_{\text{polluant},\text{enl},i,j}$  et une fraction totale de dégradation  $D_{\text{polluant},\text{deg},i,j}$  du polluant pour une émission dans  $i$  et une réception dans  $j$  en tenant compte de tous les chemins de transferts de  $i$  à  $j$ .

$$D_{\text{polluant},\text{enl},i,j} = k_{\text{polluant},\text{enl},j} \times FF_{\text{polluant},i,j} \quad (\text{éq 3-4})$$

$$D_{\text{polluant},\text{deg},i,j} = k_{\text{polluant},\text{deg},j} \times FF_{\text{polluant},i,j} \quad (\text{éq 3-5})$$

Comme expliqué précédemment, la modélisation du devenir du 2,3,7,8-TCDD influencé par l'huile se base sur deux étapes. À chaque étape, il est possible de déterminer les fractions totales d'élimination du 2,3,7,8-TCDD,  $P_1$  et  $P_2$ , pour obtenir la fraction totale d'élimination du 2,3,7,8-TCDD en globalité (éq 3-6). Pour une émission dans  $i$  et une réception dans  $j$  :

$$D'_{TCDD,i,j} = P_{1,i,j} + P_{2,i,j} \text{ (éq 3-6)}$$

Les deux sections suivantes expliquent comment sont calculés  $P_1$  et  $P_2$ . La Figure 4-1 au Chapitre 4 schématise l'approche adoptée avec deux compartiments A et B.

### 3.3.1.2 1<sup>ère</sup> étape : le 2,3,7,8-TCDD suit la distribution environnementale de l'huile jusqu'à son élimination

$P_{1,i,j}$  représente le pourcentage de 2,3,7,8-TCDD qui a suivi l'huile de  $i$  à  $j$  et qui s'est éliminé dans  $j$  (éq 3-7). Il est supposé que lorsque l'huile se répartit dans l'environnement à partir d'un poteau en bois traité au PCP, elle transporte le 2,3,7,8-TCDD avec elle jusqu'à son élimination.

$$P_{1,i,j} = (D_{huile,enl,i,j} + D_{huile,deg,i,j} \times X_{TCDD,j}) \text{ (éq 3-7)}$$

$D_{huile,enl,i,j}$  est la fraction totale d'enlèvement de l'huile dans  $j$  pour une émission dans  $i$  (éq 3-4). Ainsi la fraction totale de 2,3,7,8-TCDD ayant suivi l'huile de  $i$  à  $j$  et ayant été enlevée avec l'huile est égale à  $D_{huile,enl,i,j}$ .  $D_{huile,deg,i,j}$  est la fraction totale de dégradation de l'huile dans  $j$  pour une émission dans  $i$  (éq 3-5) et  $X_{TCDD,j}$  est le pourcentage de 2,3,7,8-TCDD qui s'est dégradé dans  $j$  au moment où l'huile s'est dégradé à 99%. Ce chiffre a été choisi arbitrairement pour représenter une dégradation totale de l'huile car sa cinétique de dégradation est supposée être d'ordre 1 ce qui veut dire que la masse ou la concentration d'huile suit une asymptote décroissante n'atteignant jamais une valeur nulle (100% de dégradation). Ainsi le deuxième terme de  $P_{1,i,j}$  ( $D_{huile,deg,i,j} \times X_{TCDD,j}$ ) représente la fraction totale de 2,3,7,8-TCDD qui a suivi l'huile de  $i$  à  $j$  et qui s'est dégradée dans  $j$ . Le pourcentage de 2,3,7,8-TCDD qui ne s'est pas encore dégradé dans  $j$  du fait d'un temps de demi-vie plus long que l'huile se retrouve à l'étape 2 de la démarche.

$D_{huile,enl}$  et  $D_{huile,deg}$  se calculent à partir des constantes de dégradation et d'enlèvement et de la modélisation du devenir des 18 fractions organiques déterminées par Bamard et al. (2011) (voir éq 3-4 et 3-5).  $X_{TCDD}$  se calcule à partir des constantes de dégradation dans l'air, le sol et l'eau du 2,3,7,8-TCDD et des fractions organiques de Bamard et al. (2011) en supposant des cinétiques de

dégradation d'ordre 1 dans chaque compartiment environnemental. Il est supposé que les cinétiques de dégradation du 2,3,7,8-TCDD ne changent pas en présence d'huile. Le paragraphe 3.6 revient sur cette hypothèse. La section 4.8.1 détaille le calcul de  $X_{TCDD}$  et donnent la valeur des  $X$  par compartiment et par fraction organique influente. Les Annexes 3 à 5 représentent l'évolution de la concentration de chacune des fractions organiques en comparaison avec celle de la concentration du 2,3,7,8-TCDD sans huile dans l'air, l'eau et le sol à partir des constantes de dégradation.

### 3.3.1.3 2<sup>ème</sup> étape : la proportion de 2,3,7,8-TCDD non dégradé se redistribue dans l'environnement

$P_{2,i,j}$  représente toutes les proportions de 2,3,7,8-TCDD qui ont suivi l'huile de  $i$  à tout compartiment récepteur  $n$ , qui n'ont pas été dégradés dans  $n$  et qui se sont redistribués sans l'huile avant d'arriver dans le compartiment  $j$ .

$$P_{2,i,j} = \sum_n (D_{huile,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,n,j}) \text{ (éq 3-7)}$$

$D_{huile,deg,i,n}$  représente le pourcentage d'huile qui s'est dégradé dans  $n$  pour une émission dans  $i$ . Ce pourcentage donne le pourcentage de 2,3,7,8-TCDD arrivé dans  $n$  pour une émission dans  $i$  comme vu à l'étape 1.  $(1 - X_{TCDD,n})$  est le pourcentage de 2,3,7,8-TCDD qui ne s'est pas dégradée après la dégradation de l'huile dans  $n$ . Le produit de  $D_{huile,deg,i,n}$  et de  $(1 - X_{TCDD,n})$  donne donc le pourcentage de 2,3,7,8-TCDD non-dégradé dans  $n$  après une émission dans  $i$ . Enfin la redistribution du 2,3,7,8-TCDD se faisant sans huile, elle est représentée par la fraction totale d'élimination  $D_{TCDD,n,j}$  du 2,3,7,8-TCDD sans huile pour une émission dans le compartiment récepteur  $n$  de l'huile et pour une réception et élimination du 2,3,7,8-TCDD dans  $j$ .

$D_{TCDD}$  se calcule à partir des constantes de dégradation et d'enlèvement du 2,3,7,8-TCDD sans huile et de la modélisation de son devenir via le modèle USEtox.

$$\text{Finalement : } D'_{TCDD,i,j} = (D_{huile,enl,i,j} + D_{huile,deg,i,j} \times X_{TCDD,j}) + \sum_n (D_{huile,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,n,j}) \text{ (éq 3-8)}$$

Le bilan de masse impose que la somme des  $D'_{TCDD,i,j}$  pour une émission dans  $i$  et une élimination dans tous les compartiments récepteurs  $j$  fait 100% (tout ce qui rentre dans le système doit en ressortir par élimination, il n'y a pas d'accumulation ni de production de 2,3,7,8-TCDD) :

$$\sum_j D'_{TCDD,i,j} = 100\% \text{ (éq 3-9)}$$

Cette vérification permet de s'assurer que le modèle est viable et qu'aucune fraction massique de 2,3,7,8-TCDD n'a été « oubliée ».

### 3.4 Calcul des facteurs de devenir FF' du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP

La matrice de facteur de devenir modifié FF' du 2,3,7,8-TCDD influencé par l'huile se calcule à partir de l'équation 3-5.

$$FF'_{TCDD,i,j} = \frac{D'_{TCDD,deg,i,j}}{k'_{TCDD,deg,j}} \text{ (éq 3-9)}$$

D'une part, à partir de la nouvelle matrice  $D'_{TCDD}$ , il est possible de distinguer les fractions totales de dégradation de celles d'enlèvement. À la deuxième étape notamment, seule la fraction  $D_{TCDD,deg,n,j}$  de 2,3,7,8-TCDD sans huile qui se dégrade dans j est « gardée ». Ainsi :

$$D'_{TCDD,deg,i,j} = D_{huile,deg,i,j} \times X_{TCDD,j} + \sum_n (D_{huile,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,deg,n,j}) \text{ (éq 3-10)}$$

D'autre part, le modèle suppose que la cinétique de dégradation du 2,3,7,8-TCDD ne change pas malgré la présence de l'huile. Ainsi  $k'_{TCDD,deg} = k_{TCDD,deg}$ .

$$\text{Finalement : } FF'_{TCDD,i,j} = \frac{D_{huile,deg,i,j} \times X_{TCDD,j} + \sum_n (D_{huile,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,deg,n,j})}{k_{TCDD,deg,j}} \text{ (éq 3-11)}$$

### 3.5 Calcul des FC' pour le 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile et comparaison avec les FC du 2,3,7,8-TCDD sans huile

Dans cette étude, l'influence que pourrait avoir l'huile sur les effets toxiques et/ou écotoxiques des PCDD/Fs et sur l'exposition de l'homme aux polluants n'est pas prise en compte. Les matrices XF, EF<sub>tox</sub> et EF<sub>eco</sub> sont donc celles de la version conventionnelle de USEtox. Les facteurs de caractérisation pour les catégories d'impact toxicité humaine et écotoxicité aquatique se calculent alors de la manière suivante :

$$FC'_{tox} = FF' \times XF \times EF \text{ (éq 3-12)}$$

$$FC'_{eco} = FF' \times EF \text{ (éq 3-13)}$$



Pour chacune des 17 fractions organiques influentes, les  $FC'_{tox}$  et  $FC'_{eco}$  du 2,3,7,8-TCDD sont alors comparés respectivement aux  $FC_{tox}$  et  $FC_{eco}$  du 2,3,7,8-TCDD sans huile à l'aide de ratio, soit le rapport  $FC'$  par  $FC$  pour chaque catégorie d'impact.

### 3.6 Analyse de scénarios

Deux scénarios sont proposés, l'un avec des constantes de dégradation du 2,3,7,8-TCDD différents afin de représenter l'accélération ou le ralentissement des cinétiques de dégradation du 2,3,7,8-TCDD dans l'air, l'eau et le sol en présence d'huile, l'autre avec une affinité moindre du 2,3,7,8-TCDD pour le transfert de l'huile vers l'air car d'une part les résultats montrent qu'il s'agit du principal mécanisme qui change en présence d'huile alors que la littérature ne le confirme ni ne l'infirme et d'autre part, les PCDD/Fs sont connus pour être peu volatiles.

Scénario 1 : pour le calcul de X, les constantes de dégradation  $k_{deg,air}$  et  $k_{deg,eau}$  sont 50% plus élevées tandis que celle dans le sol  $k_{deg,sol}$  est 50% moins élevée. En effet, comme expliqué au Chapitre 1, il se pourrait que l'huile augmente la cinétique de dégradation des PCDD/Fs dans les compartiments exposés aux rayons du soleil alors que dans le sol, la migration en profondeur des PCDD/Fs et la réduction de la biodisponibilité pour les micro-organismes induites par la présence de l'huile pourraient ralentir la dégradation des PCDD/Fs.

Scénario 2 : une plus faible volatilisation du 2,3,7,8-TCDD avec l'huile a été simulée en diminuant de 50% les constantes de transfert  $k_{i,j}$  de chacune des fractions organiques pour tout compartiment  $i$  non-aérien et tout compartiment  $j$  aérien.

### 3.7 Application de la démarche pour le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD

Le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD étant le seul congénère présent dans la base de données de USEtox et présent dans le PCP, la démarche développée pour le calcul des FC pour le 2,3,7,8-TCDD sera également appliqué au 1,2,3,6,7,8-HexaCDD à titre de comparaison. Les propriétés physico-chimiques nécessaires pour la caractérisation sous USEtox se trouvent à l'Annexe 2. La base de données de USEtox ne présentant pas de données pour calculer les facteurs d'effet pour le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD, son facteur de toxicité équivalente a été appliqué aux facteurs d'effet du 2,3,7,8-TCDD pour obtenir les siens ( $TEF=0.1 \text{ g-OMS05TEQ/g}$ ).

### 3.8 Intégration de l'influence de l'huile dans la caractérisation des impacts des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001

Comme indiqué au Chapitre 1, il a été estimé qu'au Canada en 2001, les rejets de PCDD/Fs à partir de poteaux traités au PCP étaient de 2 g-ITEQ dans l'air et de 9 g-ITEQ dans le sol (CCME, 2004). Ces quantités sont converties en utilisant les TEF de la méthode de l'OMS de 2005 et les facteurs d'écotoxicité équivalent EEF (basés sur la toxicité sur les poissons) de l'OMS de 1998. L'annexe 6 explique la conversion des unités g-ITEQ aux g-OMS05TEQ avec notamment les teneurs en PCDD/Fs dans le PCP données dans le Tableau 1-1. Le Tableau 3-2 donne les quantités de PCDD/Fs émis par les poteaux en bois traités au PCP au Canada en 2001 dépendamment de la méthode de quantification.

Tableau 3-2: Émissions de PCDD/Fs à partir de poteaux en bois au Canada en 2001 suivant différentes méthodes de quantification (CCME, 2004)

|     | I-TEQ | OMS05-TEQ | OMS98-EEQ |
|-----|-------|-----------|-----------|
| Air | 2 g   | 1,49 g    | 1.59 g    |
| Sol | 9 g   | 6.70 g    | 7.16 g    |

Une comparaison est faite sur les impacts toxiques et écotoxiques potentiels des émissions de PCDD/Fs au Canada suivant le choix des FC. D'un côté, les impacts de toutes les émissions de PCDD/Fs sont évalués à l'aide des FC du 2,3,7,8-TCDD sans huile issus du modèle USEtox. D'un autre côté, les impacts des émissions par les poteaux en bois traités au PCP sont caractérisés avec les FC' du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile et les impacts reliés à toute autre émission de PCDD/Fs sont caractérisés avec les FC du 2,3,7,8-TCDD sans huile.

## CHAPITRE 4    ARTICLE 1 – INCLUDING ORGANIC MIXTURE INFLUENCE ON DIOXINS AND FURANS FATE FOR TOXIC IMPACT ASSESSMENT IN A LIFE CYCLE CONTEXT

L'article intitulé « *Including organic mixture influence on dioxins and furans fate for toxic impact assessment in a life cycle context* » a été soumis au journal *The International Journal of Life Cycle Assessment* en Avril 2014, et présente les principaux résultats du projet de recherche. L'approche méthodologique y est également décrite.

Cet article a été co-écrit avec Cécile Bulle (Polytechnique Montréal) et Louise Deschênes (Polytechnique Montréal).

Les matrices FF' du 2,3,7,8-TCDD par fraction organique influente sont données en Annexe 8, et les valeurs des FC' du 2,3,7,8-TCDD par fraction organique influente et pour tout compartiment d'émission sont données en Annexes 9 et 10.

### 4.1 Abstract

**Objectives:** Polychlorodibenzo-p-dioxins and -furans (PCDD/Fs) are always produced as undesired impurities and are found in traces in mixtures such as pentachlorophenol (PCP) pole-treating oil. PCDD/Fs were previously shown to follow the oil's fate by affinity, but life cycle impact assessment (LCIA) has never taken into account such interactions within an organic contaminant mixture. An approach was developed to assess the potential human toxic and aquatic ecotoxic impacts of PCDD/Fs, including the influence of oil on fate.

**Methods:** 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (TCDD) was used as a PCDD/Fs mixture proxy. The new TCDD fate was approximated in two steps: 1) TCDD was considered to follow the oil's environmental fate and 2) when the oil is degraded, the fraction of non-degraded TCDD carried by oil is considered emitted from the oil's receiving compartments and distributed into the environment. This distribution generates a new fate factor ( $\overline{FF'}$ ) matrix, and characterization factors ( $\overline{CFs'}$ ) are obtained by associating  $\overline{FFs'}$  to exposure and effect factors from the USEtox model. Scenario analyses on TCDD's degradation kinetic in the oil phase and its affinity for the volatilized

oil fraction were conducted, since both mechanisms are poorly documented and weak assumptions were made to model them.

**Results:** The model predicts that one of the most influent mechanisms is a higher transfer of TCDD from air, freshwater and natural soil into air through oil volatilization. The presence of oil moderately changes the FF values of TCDD for an emission to air, as compared to the significant variations for emissions into freshwater and soil. The most influenced CFs are  $CF_{eco}$  and  $CF_{tox}$  for an emission into natural soil, which increase up to one and two order(s) of magnitude, respectively, due to oil influence ( $CF'_{eco}=5.3E+04 \text{ PAF}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}/\text{kg}$  and  $CF'_{tox}=24.3 \text{ cases}/\text{kg}$ ). A 50% reduction in degradation kinetics decreases both CFs' by at least 14%, and reducing the affinity of TCDD for volatilization through oil induces important variations of both CFs' for emissions into freshwater and natural soil.

**Discussion and conclusion:** An innovative approach was developed to include interactions between co-contaminants in an LCA context, which seem to be significant in the studied context. However, the most influent mechanism highlighted by the model, the affinity of PCDD/Fs for the oil volatilized fraction, is poorly documented and modeled based on certain weak and influent assumptions. A better understanding of the PCDD/Fs' affinity for the volatilized oil fraction is therefore a key issue.

**Key-words:** PCDD/Fs, pentachlorophenol pole-treating oil, fate factor, characterization factor, contaminant interactions, aquatic ecotoxicity, human toxicity

## 4.2 Introduction

PCDD/Fs are never synthesized on purpose and are always emitted as traces within a complex chemical mixture. Interactions between chemicals exist, and complex mixtures influence PCDD/Fs' fate in the environment from an environmental emission compartment to a compartment of exposure and therefore their impacts. Such interactions were demonstrated to be significant (Bulle, 2007; Cui & Ruddick, 2001; Hagenmaier, 1986; Isosaari et al., 2001; Jackson & Bisson, 1990; Kieatiwong et al., 1990; Pereira et al., 1985; Walters & Guiseppi-Elie, 1988) but were never accounted for in a generic life cycle assessment (LCA) context. This paper aims to propose an

innovative approach in an LCA context to include the influence of an organic phase on the fate of the PCDD/Fs traces it contains.

PCDD/Fs are persistent organic pollutants with very low solubility in water (between 0.074 ng/L and 419 ng/L) and vapour pressure (between  $1.09\text{E-}10$  Pa and  $5.33\text{E-}06$  Pa) and high lipophilicity ( $\log K_{ow}$  between 5.6 and 8.2) (Fiedler, 2003). Human populations are mainly exposed through food, and among the 210 PCDD/Fs, 17 congeners cause severe diseases (carcinogen and non-carcinogen effects) and are toxic to aquatic ecosystems (IARC, 1997; Schecter et al., 2006). They may be found in *reservoirs*, such as wood poles treated with PCP, in which pesticides are stocked (Ritchie, 2000). According to the most recent available data, which, unfortunately, have not updated since 2004, the wood poles treated with PCP were responsible for 47% of total PCDD/Fs emissions into soil in Canada in 2001 (CCME, 2004).

PCP pole-treating oil is an organic mixture that contains traces of PCDD/Fs, and certain studies showed changes in the environmental behaviour of PCDD/Fs in the presence of oil. The high affinity of PCDD/Fs for oil was first highlighted by Jackson & Bisson (1990), who mixed non-contaminated soil, water and PCP oil in a ratio of 1:10:0.3. After the separation of the three phases, PCDD/Fs concentration in oil was between 10 and 70 times higher than in soil and between 4 000 and 80 000 times higher than in water. Cui et Ruddick (2001) compared PCDD/Fs concentrations in seven poles treated with PCP oil and showed a loss of PCDD/Fs over time explained by climate conditions, evaporation, degradation and PCDD/Fs leaching enhanced by the presence of oil. In the laboratory and based on field samples collected around poles, Bulle et al. (2010) modelled and validated the influence of the oil on PCDD/Fs migration in the soil when leaching from treated utility poles. Instead of staying at the first 5 cm of the soil surface as would be expected for PCDD/Fs emitted alone, the PCDD/Fs were shown to migrate across the total 30 cm depth of the soil columns and leachate under the columns in laboratory experiments (Bulle et al., 2011). In field sampling, PCDD/Fs were measured up to 100 cm deep in the soil under treated utility poles. For sandy and clay soils, PCDD/Fs concentrations were measured in aquifer areas at a depth of around 10 metres (Bulle et al., 2010). In addition, the presence of oil was shown to modify the PCDD/Fs' degradation kinetic. On one hand, the photo-degradation mechanism does not occur when the oil enhances the PCDD/Fs' vertical migration in soil since photo-degradation only occurs within the first millimetres of soil exposed to sunrays. On the other hand, Kieatiwong et al. (1990) measured a higher photo-degradation kinetic of TCDD at the soil surface in presence of an organic solvent

(hexadecane). Using hexane and methanol, Wagenaar et al. (1995) also showed the increased photo-degradation kinetic of respectively OCDD and OCDF at the soil surface. Finally, Halden and Dwyer (1997) and Rugge et al. (1993) indicated that PCDD/Fs in soils strongly adsorb to organic matters and become unavailable for biodegradation. However, it remains unclear whether the influence of oil on PCDD/Fs biodegradation could make the PCDD/Fs unavailable to micro-organisms such as soil organic matter. All these studies show the influence of oil on PCDD/Fs fate. While some fate modelling was proposed in the site-specific context of a risk assessment, the oil's influence on PCDD/Fs fate has never been considered in the generic context of life cycle assessment (LCA).

In LCIA, models usually define three steps for the cause-effect chain of a pollutant to develop a CF: fate, exposure and effects. The USEtox multimedia model is focused on the aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories. By entering landscape data, physico-chemical properties, exposure and effects data, it mathematically represents the three steps by matrices of fate factor  $\overline{FF}$  (persistence of the pollutant in environmental compartments in days), exposure factor  $\overline{XF}$  (rate of human exposure in a day<sup>-1</sup>, only for human toxicity) and effect factor  $\overline{EF}$  (number of cases of diseases per kg for human toxicity, potentially affected fraction (PAF) of species when the pollutant is in 1 m<sup>3</sup> of a compartment for aquatic ecotoxicity). The multiplication of these terms gives  $\overline{CF_{tox}}$  and  $\overline{CF_{eco}}$  matrices for the human toxicity and aquatic ecotoxicity impact categories (Rosenbaum et al., 2008). None of the LCIA toxicity models have ever integrated interactions in fate, exposure or effect between chemicals in mixtures even though most pollutants are emitted within a mixture (Kinerson, 1987). CML 2002 experts indicate that this non-integration of interactions in CF development should be tackled but that the lack of data is a strong obstacle (Guinée et al., 2001). Since, little work has been carried out in this sense. To our knowledge, the only efforts to model the toxic impacts of mixtures in LCIA were undertaken for mixtures in which there was no crossed influence in contaminant fate. For example, Cadotte et al. (2007) developed CFs for diesel in their assessment of the most effective remediation scenario for contaminated soils to compensate for the lack of CFs in the toxicity CalTOX model, and a CF was developed for each organic diesel compound inducing a range of eight orders of magnitude in the scenario impacts. Because of the significant range, it was recommended that more precise CFs should be developed for organic mixtures. In the same context, Sanscartier et al. (2010) developed CFs for diesel to characterize the secondary impacts of different contaminated soil treatment methods since the

IMPACT 2002 characterization model did not provide any either. The diesel was fractioned into four organic fractions and the most likely to contaminate outside the site was chosen to represent the diesel, but the entire organic mixture was not characterized. In light of these drawbacks, Bamard et al. (2011) applied and compared different clustering approaches to represent an organic mixture to model its fate and characterize its potential toxic impacts. Thus, the fate of the petroleum mixture in PCP wood treating oil (without accounting for the presence of PCDD/Fs and PCP) has already been determined despite the high number of organic components, their highly different properties and the variability of the composition. One of the recommended methods was adapted from the conclusions of the Total Petroleum Hydrocarbon Working Group (TPHWG) (Gustafson et al., 1997) and consisted in grouping the oil components by close equivalent carbon number (ECN) and leaching factors. Eighteen organic fractions were created and  $\overline{FF}$  matrices were obtained for each of them with the USEtox model. To our knowledge, the influence of oil on PCDD/Fs or of any other solvent on traces of hydrophobic contaminants has never been modeled in an LCA context.

Therefore, the main objectives of this paper are to develop a modelling approach to integrate the influence of the oil's fate on the fate of PCDD/Fs to calculate  $\overline{FF}$  for PCDD/Fs and to determine aquatic ecotoxic and human toxic  $\overline{CF}$ s for PCDD/Fs accordingly. The specific case of PCDD/Fs in PCP pole-treating oil was chosen to illustrate the approach since the contaminant interactions are better documented in the literature than for other mixtures. However, the developed approach may later be applied to any other similar mixture composed of an organic carrier with traces of highly hydrophobic compounds.

## 4.3 Methods

### 4.3.1 Choice of proxy substance for the PCDD/F mixture

Due to a lack of data on degradation half-lives and bioaccumulation factors, USEtox only provides  $\overline{CF}$ s for the following PCDD/Fs: 1,2,3,6,7,8-HexaCDD (present in PCP), 2,7-DiCDD, 1,2,3,7,8-PentaCDD, 2,3,7,8-TCDD (TCDD) and 2,3,7,8-TCDF (absent in PCP). Nevertheless, since all the PCDD/Fs have a similar environmental behaviour in terms of fate (Fiedler, 2003), any one could be chosen as a proxy to determine the fate of the others. Moreover, the toxic equivalency factors (TEFs) currently used to quantify PCDD/F emissions are all expressed in terms of TCDD's toxic equivalent (Kutz et al., 1990; Van den Berg et al., 1998; Van den Berg et al., 2006). A toxic

equivalency emission expressed in TEQ is the TEF weighted sum of PCDD/Fs masses. Likewise, an aquatic ecotoxic equivalency emission (EEQ) can be estimated with ecotoxicity equivalency factors (EEFs) for fish based on TCDD ecotoxicity. For these reasons, in this project, TCDD was used as a proxy substance to model the environmental behaviour of the six main PCDD/Fs of concern found in PCP pole-treating oil, namely OctaCDD/F, HeptaCDD/F and HexaCDD/F (Environment Canada, 2009), even if there is no TCDD in PCP.

#### **4.3.2 Modeling the influence of the oil on the fate of PCDD/Fs**

The literature highlights that PCDD/Fs have a higher affinity for oil than soil, air or water and that, in soil, the oil behaves as a carrier of the PCDD/Fs until its degradation (Bulle et al., 2010; Cui & Ruddick, 2001; Fiedler, 2003; Jackson & Bisson, 1990; Pereira et al., 1985). It is proposed in the present paper to extrapolate this oil carrying behaviour and to consider that, due to their high affinity for oil, the PCDD/Fs are being carried and transferred in the different environmental compartments by the oil until its disappearance. The fraction of remaining non-degraded PCDD/Fs once the oil has been degraded is then considered reemitted in the oil receiving compartments.

The influence of oil requires the determination of a new PCDD/Fs emission pattern. As illustrated in Figure 1, the influenced fate of TCDD can be divided into two steps: in the first step, TCDD follows the oil fate and in the second step, TCDD has its own fate as a single compound once the oil is eliminated. In each step, a percentage of the total emission of TCDD into compartment *i* and eliminated in compartment *j* is determined. The elimination is either removal (from the USEtox system via sedimentation in water, leaching in soil or removal to stratosphere in air) or degradation mechanisms.



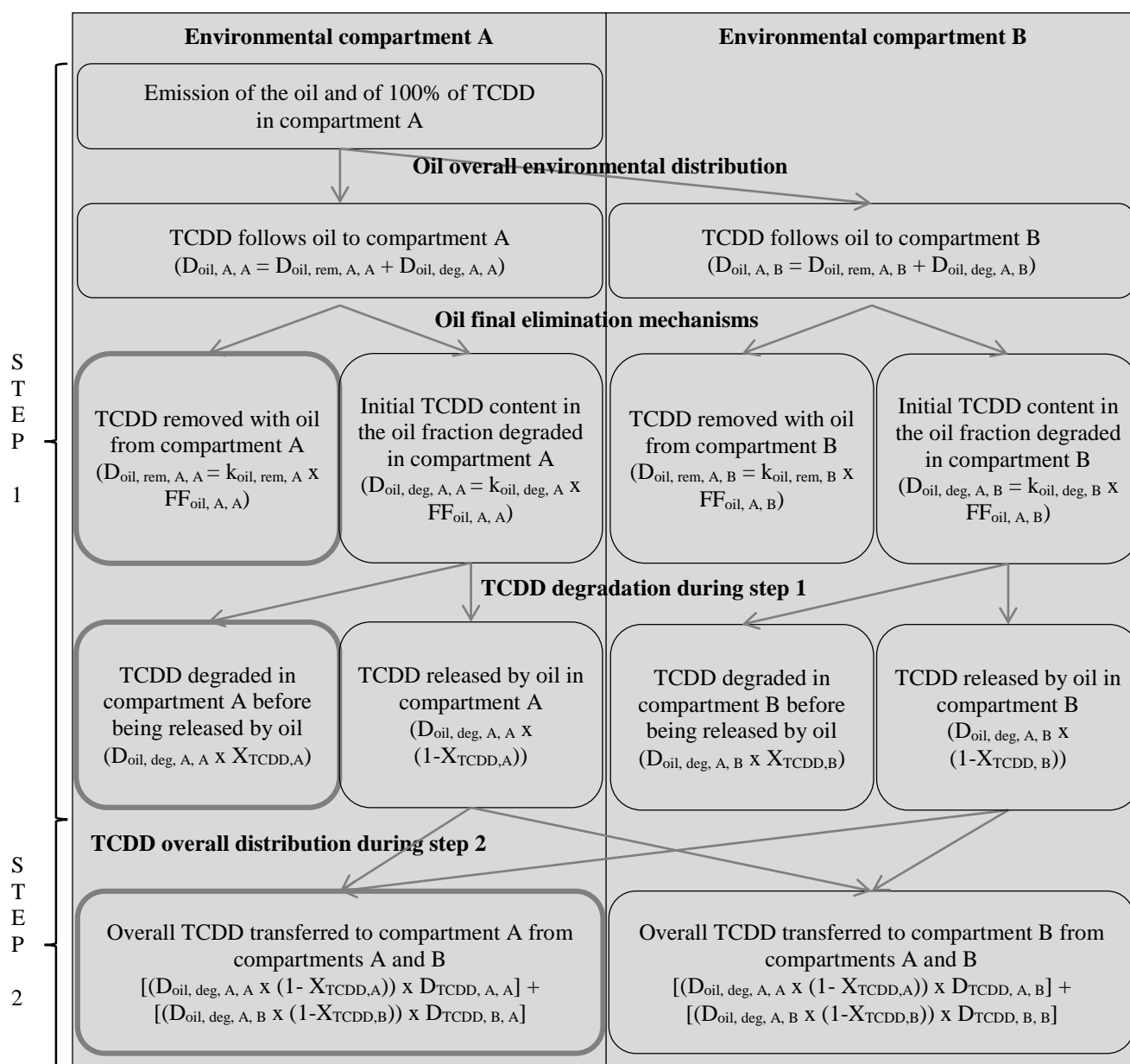


Figure 4-1 Illustration of TCDD transfers between compartment A and compartment B. In bold are the sub-steps in which TCDD is considered transferred from compartment A to compartment A for final elimination (removal and degradation) in the determination of the overall transfer

Therefore, the overall fraction  $D'_{TCDD, i, j}$  (w/w) of TCDD emitted in compartment i in the presence of the oil and eliminated in receiving compartment j is composed of  $P_{1, i, j}$  (w/w)—the fraction of TCDD transferred from i to j and eliminated from j within oil during step 1—and  $P_{2, i, j}$  (w/w)—the remaining non-degraded fraction of TCDD released at the end of step 1 in all the

environmental compartments in which the oil was transported from  $i$  and transferred and ultimately eliminated in compartment  $j$  during step 2 (see eq4-1 and eq4-5).

$$D'_{\text{TCDD},i,j} = P_{1,i,j} + P_{2,i,j} \text{ (eq4-1)}$$

- In the first step, the TCDD follows the overall environmental transfer of the oil from  $i$  to  $j$  where the oil is ultimately eliminated. Thus, a fraction of TCDD follows the removed oil and the other fraction is divided into two proportions: the first degrades at the same time as the oil and the second is not degraded yet since TCDD is more persistent than oil but follows the fate of step 2. As shown in eq4-2, the first term of  $P_{1,i,j}$  is the fraction of TCDD that follows the oil in its removal mechanism, and the second term is the fraction of TCDD that follows the oil from  $i$  to  $j$  and is degraded in  $j$ .

$$P_{1,i,j} = D_{\text{oil,rem},i,j} + D_{\text{oil,deg},i,j} \times X_{\text{TCDD},j} \text{ (w/w) (eq4-2).}$$

$D_{\text{oil,rem},i,j}$  and  $D_{\text{oil,deg},i,j}$  (% w/w) are the overall fractions of the oil emitted in compartment  $i$  and received in  $j$  that are removed and degraded in  $j$ . They are equal to the oil fate factor  $FF_{\text{oil},i,j}$  (day) from  $i$  to  $j$  multiplied by  $k_{\text{rem},\text{oil},j}$  ( $\text{day}^{-1}$ ) and  $k_{\text{deg},\text{oil},j}$  ( $\text{day}^{-1}$ ), respectively, which are the oil removal and degradation kinetic constants in  $j$ .  $X_{\text{TCDD},j}$  (% w/w) is the percentage of TCDD degraded in  $j$  when 99% of the oil degradation in  $j$  has occurred. This 99% value is chosen arbitrarily to represent the total degradation of the oil since it is assumed to degrade with a first order kinetic (meaning that the remaining oil mass in  $j$  follows an asymptote never reaching zero).  $X_{\text{TCDD},j}$  is calculated from the degradation kinetic of TCDD and of the oil in air, water and soil ( $k_{\text{deg},a}$ ,  $k_{\text{deg},w}$ ,  $k_{\text{deg},s}$  in  $\text{day}^{-1}$ ) assuming that TCDD degradation is not influenced by the presence of oil (this assumption is debatable and was tested in a scenario analysis).

- In the second step, after the oil's degradation in  $j$ , a proportion of TCDD is neither degraded nor removed within the oil but distributed a second time without the oil. Therefore, all the oil receiving compartments  $j$  are considered as the emission compartments of their proportion of redistributed TCDD, as expressed in equation 4-3.

$$P_{2,i,j} = \sum_n (D_{\text{oil,deg},i,n} \times (1 - X_{\text{TCDD},n}) \times D_{\text{TCDD},n,j}) \text{ (eq4-3).}$$

$D_{\text{oil,deg},i,n}$  (w/w) is the overall fraction of the oil emitted in compartment  $i$  and received in  $n$  that is degraded in  $n$ . It equals the oil fate factor  $FF_{\text{oil},i,j}$  from  $i$  to  $n$  multiplied by the oil degradation kinetic constant in  $n$   $k_{\text{deg},\text{oil},n}$  ( $\text{s}^{-1}$ ).  $(1-X_n)$  is the percentage of non-degraded TCDD in  $n$  when

99% of the non-removed oil is degraded in n.  $D_{TCDD,n,j}$  gives the overall fraction of TCDD emitted in n and ultimately eliminated in j in the absence of the oil, equal to the sum of the overall fractions  $D_{TCDD,rem,n,j}$  and  $D_{TCDD,deg,n,j}$ . For any pollutant and for an emission into any compartment, equation 4-4 applies.

$$\sum_b(D_{pollutant,a,b}) = \sum_b(D_{pollutant,rem,a,b} + D_{pollutant,deg,a,b}) = 100\% \text{ (eq4-4)}.$$

$$\text{Finally } D'_{TCDD,i,j} = [D_{oil,rem,i,j} + D_{oil,deg,i,j} \times X_{TCDD,j}] + [\sum_n(D_{oil,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,n,j})] \text{ (eq4-5)}$$

The equation makes it possible to determine a new TCDD fate factors matrix  $\overline{FF'}_{TCDD}$  (in day), which accounts for the oil's influence on the fate of TCDD. In eq4-5, it is possible to separate  $D'_{TCDD,rem,i,j}$  and  $D'_{TCDD,deg,i,j}$  for a TCDD emission in i with the oil and a reception and elimination in j as displayed in eq4-6 and eq4-7.

$$D'_{TCDD,rem,i,j} = [D_{oil,rem,i,j}] + [\sum_n(D_{oil,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,rem,n,j})] \text{ (eq4-6)}$$

$$D'_{TCDD,deg,i,j} = [D_{oil,deg,i,j} \times X_{TCDD,j}] + [\sum_n(D_{oil,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,deg,n,j})] \text{ (eq4-7)}$$

Keeping the assumption that the presence of oil does not influence the degradation kinetic of TCDD, it is considered that the degradation kinetic remained the same in steps 1 and 2, meaning that  $D'_{TCDD,deg,i,j}$  can be considered equal to  $k'_{TCDD,deg,j} \times \overline{FF'}_{TCDD,i,j}$ . Therefore, by combining this to eq4-7, it is possible to determine  $\overline{FF'}_{TCDD,i,j}$  (eq4-8).

$$\overline{FF'}_{TCDD,i,j} = \frac{D'_{TCDD,deg,i,j}}{k'_{TCDD,deg,j}} = \frac{D_{oil,deg,i,j} \times X_{TCDD,j} + \sum_n(D_{oil,deg,i,n} \times (1 - X_{TCDD,n}) \times D_{TCDD,deg,n,j})}{k_{TCDD,deg,j}} \text{ (eq4-8)}$$

Only emissions of oil and PCDD/Fs into continental air, freshwater and natural soil compartments are considered. The fractions from the TPHWG method and defined by Bamard et al. (2011) are used to represent the oil. The sulfur compound fraction which is in very small proportions is excluded (Esso, 2003a) since only the influence of the organic phases on the fate of PCDD/Fs has been assessed in the literature. The physico-chemical properties of the 17 organic fractions required to obtain  $\overline{D}_{oil,deg}$  and  $\overline{D}_{oil,rem}$  with the USEtox model were calculated by Bamard et al. (2011) using the TPHWG's quantitative structure-activity relationship and are in Supporting information 2 along with the physico-chemical properties of TCDD required to obtain  $\overline{D}_{TCDD,deg}$  and  $\overline{D}_{TCDD,rem}$ . ECN 10 12 is the organic fraction including all potential components with an ECN

between 10 and 12. It is assumed that TCDD has exactly the same affinity for each organic fraction, and there is no interaction between fractions.  $\overline{D'_{TCDD}}$  (eq4-5) and  $\overline{FF'_{TCDD}}$  (eq4-8) are determined for each of the 17 influencing organic fractions. These values are compared with the original USEtox values for TCDD obtained without accounting for the influence of oil on TCDD fate.

### 4.3.3 New $CF'_{eco}$ and $CF'_{tox}$ matrices for aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories

Each organic fraction provides a new  $\overline{FF'_{TCDD}}$  matrix for TCDD. Due to a lack of data, any possible influences of the oil on the exposure or effect of the PCDD/Fs are not taken into account, so the  $\overline{XF}$  and  $\overline{EF}$  matrices are the same as the ones in the conventional USEtox model (see Supporting information 3). Finally, for each organic fraction,  $\overline{CF'_{TCDD}}$  matrices for the aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories are calculated using eq4-9 and eq4-10 and compared to the original USEtox values for TCDD obtained without accounting for the influence of oil on TCDD fate.

$$\overline{CF'_{tox}} = \overline{FF'} \times \overline{XF} \times \overline{EF_{tox}} \text{ (in case/kg}_{emitted}\text{)} \text{ (eq4-9)} \text{ and } \overline{CF'_{ecotox}} = \overline{FF'} \times \overline{EF_{ecotox}} \text{ (in PAF.m}^3\text{.day/kg}_{emitted}\text{)} \text{ (eq4-10)}$$

### 4.3.4 Scenario analysis

Two scenarios are tested to determine the robustness of the results when modifying the weakest modelling assumptions: the first changes the TCDD's degradation constants in air, water and soil ( $k_{deg,a}$ ,  $k_{deg,w}$ ,  $k_{deg,sl}$  in  $s^{-1}$ ), and the second changes the TCDD's specific affinity for the oil during its volatilization into air compartments in the first step of the approach. In scenario 1, since the degradation kinetic of PCDD/Fs may change with oil in the different compartments (decreasing or increasing due to the presence of oil), the scenario sets a 50% higher degradation kinetic for TCDD when it is in the air and water receiving compartments in which photodegradation may increase in the presence of oil and a 50% lower degradation kinetic when it is in a soil receiving compartment in which migration with oil in deeper soil layers (away from the sunrays) may decrease the photodegradation kinetic. These assumptions were used to determine new  $X_{TCDD}$  values. In scenario 2, since the oil carrying behaviour of PCDD/Fs when volatilized has never been demonstrated in the literature (this behaviour was only shown in soil migration), the transfer

constants of the organic fractions from all non-aerial compartments to aerial compartments are reduced by 50% so that TCDD follows hypothetical organic fractions with a 50% lower transfer to the air.

## **4.4 Results and Discussion**

### **4.4.1 Modelling the oil's influence on PCDD/Fs' fate**

Supporting information 1 outlines the different values of  $X_{TCDD}$  depending on the compartment. Figure 4-2 illustrates the overall elimination fractions  $D_{TCDD}$  of TCDD without the influence of oil and  $D'_{TCDD}$  of TCDD with oil influence. Depending on the influencing organic fraction, overall TCDD transfer without the oil changes significantly for emissions into the continental air, freshwater and natural soil compartments. Only the highest and lowest  $D'_{TCDD,i,i}$  results for the different aliphatic and aromatic oil fractions are presented, indicating the overall behaviour variability between the different oil compounds as TCDD carriers. Results are shown for emissions into the continental air, freshwater and natural soil compartments.

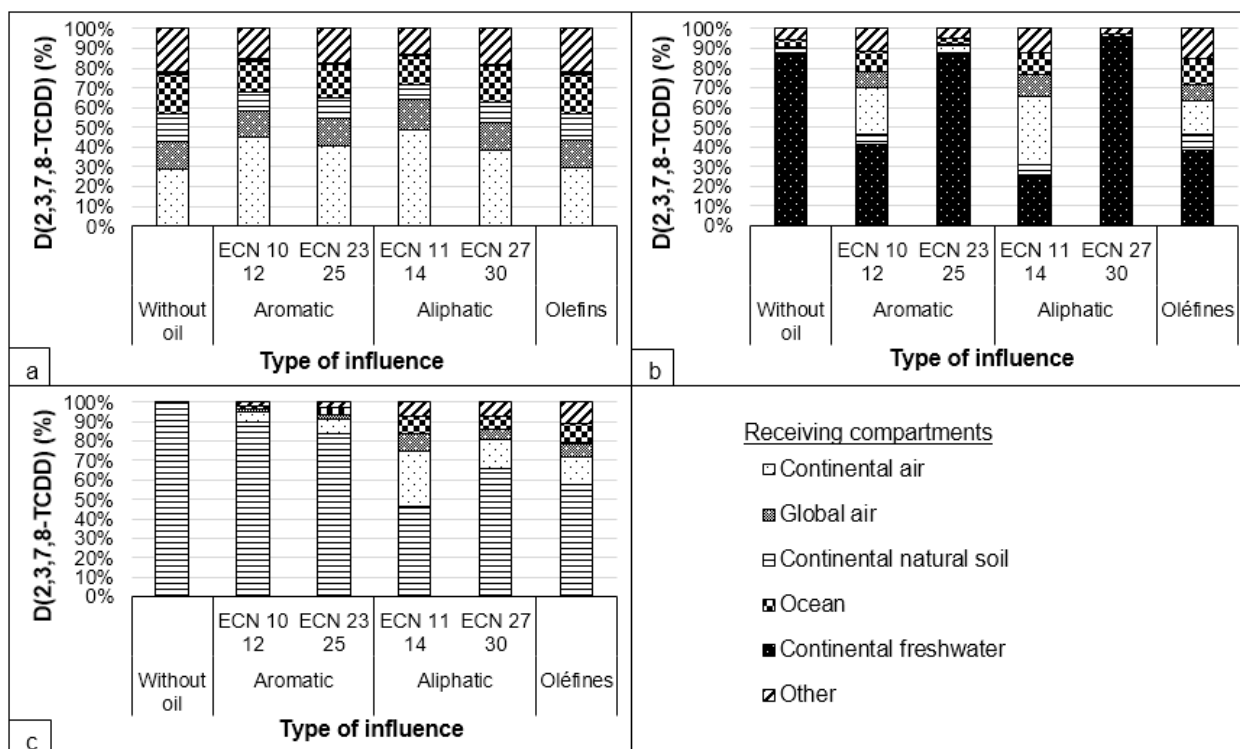


Figure 4-2  $D_{TCDD}$  and  $D'_{TCDD}$  values of TCDD relative to the influence of the organic fraction for an emission into the continental (a) air, (b) freshwater, (c) natural soil compartments. The fractions with the lowest and highest  $D'$  for the aliphatic and aromatic fractions are specified

*Emission into continental air:* All organic fractions slightly increase the proportion  $D_{TCDD,airC,airC}$  of the TCDD eliminated in continental air from 29% to 49% (w/w) at most, and proportions of TCDD transferred and eliminated in all other compartments decrease moderately. This slight increase of  $D_{TCDD,airC,airC}$  is explained by the low half life in air of oil organic fractions, which are mainly eliminated in continental air (meaning that oil mainly transports TCDD in continental air where it is released) and by the low  $X_{TCDD,air}$  values (meaning that the fate of modified TCDD mainly follows TCDD fate from air). Therefore, for the continental air receiving compartment, the fate factor  $FF_{airC-airC}$  of TCDD (3.5 days without oil influence) does not change significantly ( $\times 1.0$  to  $\times 1.7$ ) in presence of oil, nor do other FFs from continental air to other receiving compartments. It is difficult to build upon the literature results on oil carrying behaviours relative to PCDD/Fs in air since some studies assessed the emission into air of PCDD/Fs from wood poles treated with PCP but none mentioned the role of the oil in the fate of the PCDD/Fs (CCME, 2004; Cull et al., 1984; Hassanin et al., 2006). In a different context, Yu et al. (2006) studied the relationship between PCDD/Fs with elemental carbon and organic carbon (OC)

particles emitted into the atmosphere and concluded that PCDD/Fs can be strongly adsorbed to elemental carbon and OC particles. Since elemental carbon particles contain organic carbons and impurities such as polycyclic aromatic hydrocarbon, PCDD/Fs are likely to follow the oil's fate in air as well, though a gas phase and particles behave quite differently. The modelled transfer of TCDD into continental air is stronger when influenced by the lightest fractions (especially ECN 11 14) and stronger when influenced by the aliphatic fractions than the aromatic fractions due to their higher affinity for air. This is predicted by the model as the most influential mechanism modifying the fate of TCDD emitted into air in the presence of oil. Although Kinerson (1987) affirmed that the volatilization of pollutants in mixtures can easily change depending on the parameters affected by mixtures (vapour pressure, solubility, etc.), it remains an uncertain mechanism and the actual extent to which the TCDD's high lipophilicity and the higher volatility of organic fractions (up to eight orders of magnitude higher vapour pressures) can *overbalance* the very low volatility is debatable.

*Emission into continental freshwater:* Two main changes are observed: 1) light organic fractions (e.g. ECN 10 12, EC 11 14 and olefins) enable the degradation of a higher proportion of TCDD into the continental air compartment and 2) heavy organic fractions (e.g. ECN 23 25 and ECN 25 27) enable the removal of a higher fraction of TCDD in the continental freshwater compartment. The volatilization of organic fractions into the continental air compartment increases TCDD up to 35% while the organic fractions' removal mechanism (sedimentation) increases the overall fraction  $D_{TCDD, fwC, fwC}$  of TCDD eliminated in continental freshwater from 87% to 96%. In the latter case, the overall removal fraction  $D_{TCDD, rem, fwC, fwC}$  increases but the overall degradation fraction  $D_{TCDD, deg, fwC, fwC}$  decreases. Thus, light organic fractions increase the continental air and freshwater receiving compartments TCDD fate factors  $FF_{fwC-airC}$  and  $FF_{fwC-fwC}$  by 16 fold at most (at 4.2 days) and 2.1 fold at most (at 18 days), respectively, when compared to USEtox values without oil influence, while heavy organic fractions reduce  $FF_{fwC-fwC}$  by 3.8 fold (at 2.43 days). No study has assessed the possibility of the increased volatilization of TCDD from water under the influence of organic compounds to confirm the occurrence of such a mechanism. The important role of elimination by sedimentation is due to the high organic carbon-water partition constant  $K_{oc}$  of the organic fractions and PCDD/Fs (related to high  $K_{ow}$ ) (Govers & Krop, 1998; Mackay et al., 2006a, 2006b, 2006c). In the PCP oil context, Li et al. (2012) measured PCDD/Fs concentrations in the environment near an abandoned PCP factory and found that PCDD/Fs emitted into river via

wastewater are very persistent in sediments with a high concentration of PCDD/F congeners (667 pgWHO-TEQ/g) 10 years after the end of production. But very few studies account for the role of the oil in the accumulation of PCDD/Fs in sediments.

*Emission into continental natural soil:* Only aliphatic fractions and olefins are predicted to increase TCDD transfer from a natural soil compartment into a continental air compartment (from 0% without oil up to 28% with the ECN 11 14). For other organic fractions, continental natural soil remains the main elimination compartment of TCDD. For natural soil as receiving compartment, organic fraction influence reduces  $FF_{NslC-NslC}$  by 2.1 fold at most (at 241 days) and for continental air as receiving compartment, it increases  $FF_{NslC-airC}$  by 106 fold at most (at 3.4 days). In comparison, Bulle et al. (2008) showed that if oil enhances PCDD/Fs migration in soil, it does not seem to enhance PCDD/Fs migration in other compartments since the PCDD/Fs are only migrating deeper in the soil under the influence of the oil fractions. However, it is difficult to compare these results with the aliphatic and olefin fractions' influence on PCDD/Fs volatilization since it was beyond the study objectives and not accounted for in the model or measurements by considering that all volatile compounds in the oil had already disappeared. In a different context, Li et al. (2012) showed that PCDD/Fs concentration in the atmosphere near an abandoned PCP production plant was much higher than PCDD/Fs concentration at a reference site, a residential area located 50 km from the abandoned factory (29 581 fg/m<sup>3</sup> as compared to 1993 fg/m<sup>3</sup>), 10 years after the cessation of any activities. They suggested that PCDD/Fs were from volatilization from the highly contaminated soil by adsorption to soil and dust particles.

#### **4.4.2 New $CF'_{eco}$ and $CF'_{tox}$ matrices for aquatic ecotoxicity and human toxicity impact categories**

Figure 4-3 shows the TCDD  $CF_{eco}$  and  $CF_{tox}$  values in the absence of oil and the lowest and highest  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$  when oil is present for emissions into the continental air, freshwater and natural soil compartments. The ratios of extrema  $CF'$  and  $CF$  are given below the bar charts for each emission. All the  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$  of TCDD in the presence of each organic fraction for emissions into continental air, freshwater and natural soil compartments can be found in Supporting information 4 and 5. An emission of TCDD with oil into continental freshwater induces the highest potential impacts on aquatic ecosystems and human health, whereas an emission into continental natural soil still induces the lowest ones. It should be noted that TCDD without oil yields the highest



potential toxic impacts for any emission among all the pollutants characterized by USEtox, while it belongs to the first tenth of the highest potential ecotoxic pollutants. An analysis of the definition of the CFs (eq4-9 and eq4-10) and the values of FF (without the oil) and FF' (with the oil) indicates that, for all  $i$  emission compartments,  $CF_{eco,i}$  changes exactly in the same proportions as  $FF_{i,fwC}$  since TCDD (with and without oil) persists much longer in continental freshwater than in global freshwater—the only two compartments leading to ecotoxic effects in USEtox (seawater and ocean do not). As for the  $CF_{tox,i}$ , the ratios are directly correlated to the ratio of FF and FF' for continental air or continental freshwater receiving compartment depending on the emission compartment because the value of TCDD effect factor EF is the same for any exposure pathway and these receiving compartments have high exposure rates (via ingestion of fish, exposed products, meat and dairy products) and high persistence times (see Supporting information 3).

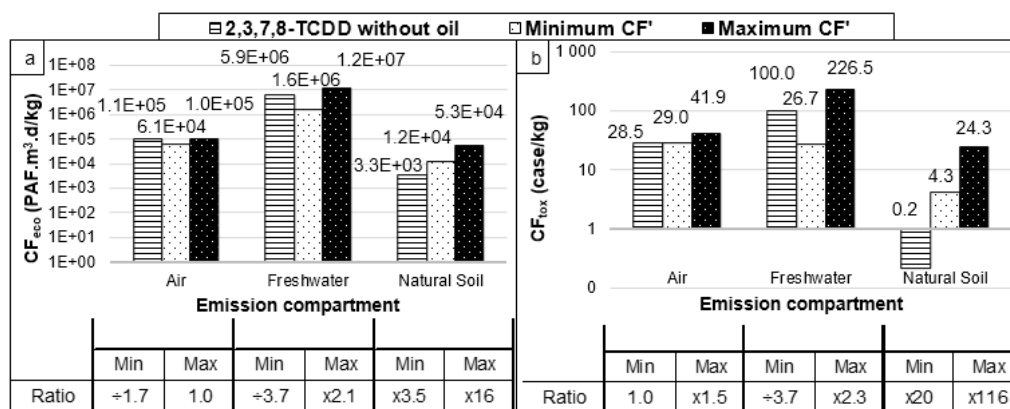


Figure 4-3 Comparison of the values in logarithmic scales of TCDD CF without oil and minimum and maximum TCDD CF' influenced by organic fractions for three emission compartments for the (a) aquatic ecotoxicity impacts category, (b) human toxicity impacts category and ratio of minimum and maximum TCDD CF' influenced by organic fractions and TCDD CF without oil

*Emission into continental air:* The influence of oil in TCDD CF' is not significant since it divides  $CF_{eco}$  by 1.7 down to 6.1E+04 PAF.m<sup>3</sup>.d/kg at most and multiplies the value of  $CF_{tox}$  by 1.5 at most, reaching 41.9 cases/kg (by the light ECN 11 14 aliphatic fraction).

*Emission into continental freshwater:* The volatilizing organic fractions multiply the value of  $CF_{eco}$  by 2.1 at most (at 1.2E+07 PAF.m<sup>3</sup>.d/kg), and the organic fractions that increase the overall removal fraction of TCDD in continental freshwater divide the TCDD  $CF_{eco}$  by 3.7 at most,

reaching  $1.6\text{E}+06 \text{ PAF.m}^3.\text{d/kg}$ . The TCDD  $\text{CF}_{\text{tox}}$  without oil changes in the same proportions (between 26.7 and 226.5 cases/kg).

*Emission into continental natural soil:* The presence of oil increases  $\text{CF}_{\text{eco}}$  and  $\text{CF}_{\text{tox}}$  due to the increase in the overall elimination fractions of TCDD received in the continental freshwater (despite very low FF values) and continental air compartments whereas, without the oil, TCDD would stay mainly in natural soil, which induces neither ecotoxic nor toxic impacts.  $\text{CF}_{\text{eco}}$  is multiplied by 16 at most (at  $5.3\text{E}+04 \text{ PAF.m}^3.\text{d/kg}$ ) while  $\text{CF}_{\text{tox}}$  is multiplied by 116 at most (at 24.3 cases/kg). Bulle et al. (2010) raised the issue of possible micro-contamination due to the measured concentrations of TCDD in aquifer zones under PCP treated poles, and Pereira et al. (1985) mentioned the possible transport of PCDD/Fs via the oil phases of wastewater dragged by important precipitations leading to aquifer contamination. The USEtox model integrates lixiviation but the groundwater is contained in the natural soil compartment where no impact is induced. Therefore, although the presence of oil increases the potential ecotoxic and toxic impacts in agreement with the literature, it is especially due to the transfers from the continental natural soil compartments to the continental freshwater and continental air compartments (modelled by run-off flows and volatilization, respectively).

Fractioning the oil is an effective alternative to represent the oil's fate (Bamard et al., 2011). Nevertheless, the  $\text{CF}'$  ranges for both impact categories for TCDD with oil raise the question of a unique  $\text{CF}'$  by weighting with the composition of the oil, assuming that PCDD/Fs have the same affinity for each organic fraction. But PCP oil is a complex organic mixture, and its composition is unknown and variable. Moreover, the definition of the 18 fractions (17 organic fractions + 1 sulfur compound fraction) by Bamard et al. (2011) is based on potential oil components determined according to the range of ebullition temperatures of the oil and the CONCAWE organic compound database (van de Meent et al., 2010). Therefore, the 18 organic fractions may miss and/or add organic compounds and fractions. Finally, the degradation constants of the organic fractions in soil and water are considered to have the same values in USEtox (van de Meent et al., 2010) though they obviously do not (Mackay et al., 2006c).

### 4.4.3 Scenario analysis

Tables 4-1 and 4-2 indicate the lowest, highest and mean variations of TCDD  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$  with oil for the two scenarios as compared to the  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$  of the default scenario.

Table 4-1 Lowest, highest and mean variations of  $CF'_{eco}$  (TCDD with the oil) for the scenario analysis on the degradation constants  $k_{deg}$  of TCDD and the transfer constant of organic fractions from non-aerial compartments to aerial compartments

| Emission compartment | Scenario 1                       |                                  |                                   | Scenario 2   |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
|                      | $k_{deg,a}(2,3,7,8\text{-TCDD})$ | $k_{deg,w}(2,3,7,8\text{-TCDD})$ | $k_{deg,sl}(2,3,7,8\text{-TCDD})$ | $k_{i,j}$ with i and j respectively non-aerial and aerial compartments |
|                      | +50%                             | +50%                             | -50%                              | -50%   |
| Air                  | [-33% ; -16%] ; mean: -26%       |                                  |                                   | [0.0% ; +2.9%] ; mean: +0.4%   |
| Freshwater           | [-33% ; -3.9%] ; mean: -22%      |                                  |                                   | [0.0% ; +57%] ; mean: +24%   |
| Natural Soil         | [-24% ; +1.8%] ; mean: -14%      |                                  |                                   | [-41% ; -5.2%] ; mean: -29%  |

Table 4-2 Lowest, highest and mean variations of  $CF'_{tox}$  (TCDD with the oil) for the scenario analysis on the degradation constants  $k_{deg}$  of TCDD and the transfer constant of organic fractions from non-aerial compartments to aerial compartments

| Emission compartment | Scenario 1                       |                                  |                                   | Scenario 2   |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
|                      | $k_{deg,a}(2,3,7,8\text{-TCDD})$ | $k_{deg,w}(2,3,7,8\text{-TCDD})$ | $k_{deg,sl}(2,3,7,8\text{-TCDD})$ | $k_{i,j}$ with i and j respectively non-aerial and aerial compartments |
|                      | +50%                             | +50%                             | -50%                              | -50%   |
| Air                  | [-19% ; -15%] ; mean: -17%       |                                  |                                   | [0.0% ; +0.1%] ; mean: 0.0%  |
| Freshwater           | [-33% ; -5.5%] ; mean: -22%      |                                  |                                   | [0.0% ; +48%] ; mean: +19%   |
| Natural Soil         | [-19% ; -13%] ; mean: -16%       |                                  |                                   | [-46% ; -30%] ; mean: -39%   |

In scenario 1, on average,  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$  decrease in small proportions (mean variations between -14% and -26%) when considering that degradation kinetic modification occurs in the presence of oil. When comparing the scenario 1 results with the CFs obtained without oil, this would correspond to a systematic decrease in the TCDD CF in presence of oil, regardless of the emission compartment and oil fractions. In scenario 2, for an emission into continental air, the TCDD  $CF'_{eco}$  and  $CF'_{tox}$  do not vary. For an emission into continental freshwater, both CFs' would increase by over 20% on average (less TCDD volatilization means increased exposure through water and fish), while, for an emission into continental natural soil, the CFs decrease by at least 29% (less TCDD volatilization means increased TCDD fraction remaining in soil where no exposure occurs).

## 4.5 Conclusions

Studies have shown the importance of organic phases in PCDD/Fs fate in a risk assessment context, and the approach developed here is an innovative attempt to represent this influence in a LCA context. The assumption that PCDD/Fs exactly follow the fate of oil in a first step

significantly changed TCDD fate, leading to a significant increase or decrease in the toxic impacts depending on the emission compartment and oil organic fractions considered. Certain changes require further studies on the oil's influence on PCDD/Fs fate to validate the approach's assumptions. An analysis of the scenarios showed the relatively strong influence of some of the weak modeling assumptions, demonstrating the importance of better evaluating the influence of oil on PCDD/Fs degradation kinetic and on PCDD/Fs volatilization from soil and water in laboratory experiments. Future work could also take into account the influence of other co-contaminants such PCP on PCDD/Fs fate and change the XF and toxic and ecotoxic EF matrices of TCDD considering the co-contaminants' influence.

## 4.6 Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of International Chair in Life Cycle Assessment (a research unit of CIRAIG): ArcelorMittal, Bombardier, Le Mouvement Desjardins, Hydro-Québec, LVMH, Michelin, Nestlé, RECYC-QUÉBEC, RONA, SAQ, Solvay, Total, Umicore and Veolia Environnement.

## 4.7 Reference

Bamard É, Bulle C, Deschênes L (2011) Method development for aquatic ecotoxicological characterization factor calculation for hydrocarbon mixtures in life cycle assessment. *Environ Toxicol Chem* 30 (10):2342-2352

Bulle C (2007) Modélisation du devenir environnemental d'un mélange organique complexe : influence de l'huile de traitement des poteaux au PCP sur la migration verticale des dioxines et furanes dans les sols. Thèse de doctorat (École polytechnique de Montréal).

Bulle C, Bertrand F, Samson R, Deschenes L (2008) Sensitivity study of an OCDD environmental fate screening model in soils in the presence of PCP wood-preserving oil. *Chemosphere* 73 (1 SUPPL.):S149-S157

Bulle C, Samson R, Deschenes L (2010) Enhanced migration of polychlorodibenzo-P-dioxins and furans in the presence of pentachlorophenol-treated oil in soil around utility poles; screening model validation. *Environ Toxicol Chem* 29 (3):582-590. doi:10.1002/etc.91

Bulle C, Samson R, Deschenes L (2011) Transport of chlorinated dioxins and furans in soil columns: Modeling pentachlorophenol pole-treating oil influence. *Chemosphere* 83 (2):117-123

Cadotte M, Deschênes L, Samson R (2007) Selection of a remediation scenario for a diesel-contaminated site using LCA. *Int J Life Cycle Ass* 12 (4):239-251. doi:10.1065/lca2007.05.328

CCME (2004) Status of Activities Related To Dioxins and Furans Canada-Wide Standards.

Cui F, Ruddick JNR (2001) Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in pentachlorophenol treated poles. *Int J Environ An Ch* 80 (2):101-113

Cull MR, Dobbs AJ, Goudot M, Schultz N (1984) Polychlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in technical pentachlorophenol - results of a collaborative analytical exercise. *Chemosphere* 13 (10):1157-1165

Environment Canada (2009) Guidance for Wood Preservation Facilities Reporting to the National Pollutant Release Inventory. <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=En&n=29B3E589-1&offset=14&toc=show>.

Esso (2003) Fiche technique - Huile Imperial de conservation des poteaux (Technical Sheet - Imperial Pole Treating Oil).

Fiedler H (2003) Dioxins and furans (PCDD/PCDF). In: Persistent Organic Pollutants. Springer, pp 123-201

Govers HAJ, Krop HB (1998) Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere* 37 (9-12):2139-2152. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00276-8

Guinée JB, Gorée M, Heijungs R, Huppes G, Kleijn R, de Koning A, van Oers L, Sleeswijk AW, Suh S, de Haes HAU, de Bruijn H, van Duin R, Huijbregts M (2001) Life Cycle assessment - An operational guide to the ISO standards - Part 3.

Gustafson JB, Tell JG, Orem D (1997) Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Consideration., vol 3.

Hagenmaier H (1986) Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in commercial chlorophenols and related products. *Fresen Z Anal Chem* 325 (7):603-606

Hassanin A, Lee RGM, Johnston AE, Jones KC (2006) Reductions and changing patterns of ambient PCDD/Fs in the UK: Evidence and implications. *Chemosphere* 65 (3):530-539

IARC (1997) Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, vol 69. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.

Isosaari P, Tuhkanen T, Vartiainen T (2001) Use of Olive Oil for Soil Extraction and Ultraviolet Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environ Sci Technol* 35 (6):1259-1265

Jackson DR, Bisson DL (1990) Mobility of polychlorinated aromatic compounds in soils contaminated with wood-preserving oil. *J Air Waste Manage* 40 (8):1129:1133. doi:10.1080/10473289.1990.10466758

Kieatiwong S, Nguyen LV, Hebert VR, Hackett M, Miller GC, Miille MJ, Mitzel R (1990) Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and on soils. *Environ Sci Technol* 24 (10):1575-1580. doi:10.1021/es00080a018

Kinerson RS (1987) Modelling the Fate and Exposure of Complex Mixtures of Chemicals in the Aquatic Environment. In: SCOPE (ed) *Methods for Assessing the Effects of Mixtures of Chemicals*. pp 409-421

Kutz FW, Barnes DG, Bottimore DP, Greim H, Bretthauer EW (1990) The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *Chemosphere* 20 (7-9):751-757

Li C, Zheng M, Zhang B, Gao L, Liu L, Zhou X, Ma X, Xiao K (2012) Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air, soil and sediment around an abandoned pentachlorophenol factory in China. *Environ Pollut* 162:138-143. doi:10.1016/j.envpol.2011.11.015

Mackay D, Shiu WY, Ma K-C, Lee SC (2006a) Chlorinated dibenzo-p-dioxins. In: *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, vol 2. Second edn. Taylor & Francis Group,

Mackay D, Shiu WY, Ma K-C, Lee SC (2006b) Chlorinated dibenzofurans. In: *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, vol 2. Second edn. Taylor & Francis Group,

Mackay D, Shiu WY, Ma K-C, Lee SC (2006c) Introduction and hydrocarbons. In: Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, vol 1. Second edn. Taylor & Francis Group,

Pereira WE, Rostad CE, Sisak ME (1985) Geochemical investigations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in the subsurface environment at an abandoned wood-treatment facility. *Environ Toxicol Chem* 4 (5):629-639. doi:10.1002/etc.5620040507

Ritchie G (2000) Dioxin sources and industrial emissions control — a review. *Int J Environ Stud* 58 (1):99-116. doi:10.1080/00207230008711319

Rosenbaum R, Bachmann T, Gold L, Huijbregts MJ, Jolliet O, Juraske R, Koehler A, Larsen H, MacLeod M, Margni M, McKone T, Payet J, Schuhmacher M, Van de Meent D, 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 Ass* 13 (7):532-546

Sanscartier D, Margni M, Reimer K, Zeeb B (2010) Comparison of the Secondary Environmental Impacts of Three Remediation Alternatives for a Diesel-contaminated Site in Northern Canada. *Soil Sediment Contam* 19 (3):338-355. doi:10.1080/15320381003695256

Schechter A, Birnbaum L, Ryan JJ, Constable JD (2006) Dioxins: An overview. *Environ Res* 101 (3):419-428

van de Meent D, Hollander A, Comber M, Parkerton T (2010) Environmental fate factors and human intake fractions for risk assessment of petroleum products. *Integrated Environ Assess Manag* 6 (1):135-144. doi:10.1897/IEAM\_2009-035.1

Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunstrim B, Cook P, Feeley M, Giesy JP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, Van Leeuwen FR, Liem AKD, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Waern F, Zacharewski T (1998) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environ Health Persp* 106 (12)

Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE (2006) The 2005 World Health Organization Reevaluation



of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicol Sci* 93 (2):223-241

Wagenaar WJ, Boelhouwers EJ, de Kok HAM, Groen CP, Govers HAJ, Olie K, de Gerlache J, de Rooij CG (1995) A comparative study of the photolytic degradation of octachlorodibenzofuran (OCDF) and octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD). *Chemosphere* 31 (4):2983-2992. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00158-5

Walters RW, Guiseppi-Elie A (1988) Sorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin to soils from water/methanol mixtures. *Environ Sci Technol* 22 (7):819-825. doi:10.1021/es00172a012

Yu L, Mai B, Meng X, Bi X, Sheng G, Fu J, Peng Pa (2006) Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China. *Atmos Environ* 40 (1):96-108. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.038

## 4.8 Supporting Information (SI)

### 4.8.1 SI 1 – Calculation of X, TCDD degradation percentage when 99% of the oil is degraded

The degradation in air, water and soil is assumed to be a first-order kinetic. The concentration of each organic fraction  $C_{oil}$  is equal to 1% of the initial concentration  $C_{i,oil}$  at time  $t=t_{0.01,oil}$ . Thus:

$$\frac{C_{0.01,oil}}{C_{i,oil}} = 0.01 = \exp(-k_{deg,oil} \times t_{0.01,oil}), \text{ with } k_{deg,oil} \text{ the degradation constant of the oil.}$$

$$\text{Consequently } t_{0.01,oil} = -\frac{\ln(0.01)}{k_{deg,oil}}.$$

Thus, at  $t=t_{0.01,oil}$ , the concentration of TCDD  $C_{X,TCDD}$  is equal to X% of the initial concentration of TCDD  $C_{i,TCDD}$ :

$$\frac{C_{X,TCDD}}{C_{i,TCDD}} = X = \exp(-k_{deg,TCDD} \times t_{0.01,oil}) = \exp\left(k_{deg,TCDD} \times \frac{\ln(0.01)}{k_{deg,oil}}\right), \text{ with } k_{deg,TCDD} \text{ the degradation constant of TCDD.}$$

The calculation is carried out for each organic fraction since the degradation constant changes every time. The table below gives the X for each environmental compartment.

Table 4-3 TCDD degradation percentage per compartment for each organic fraction influence

|                            | Air   | Eau    | Sol   |
|----------------------------|-------|--------|-------|
| <b>Aliphatic fractions</b> |       |        |       |
| ECN 11 14                  | 37.7% | 33.0%  | 18.1% |
| ECN 14 17                  | 32.3% | 52.7%  | 31.2% |
| ECN 17 18                  | 29.1% | 67.9%  | 43.4% |
| ECN 18 21                  | 26.3% | 82.2%  | 57.8% |
| ECN 21 23                  | 23.1% | 94.6%  | 76.7% |
| ECN 23 25                  | 20.9% | 98.8%  | 89.0% |
| ECN 25 27                  | 18.9% | 99.9%  | 96.5% |
| ECN 27 30                  | 16.8% | 100.0% | 99.7% |
| <b>Aromatic fractions</b>  |       |        |       |
| ECN 10 12                  | 28.9% | 11.3%  | 5.8%  |
| ECN 12 14                  | 27.3% | 20.9%  | 11.1% |
| ECN 14 16                  | 25.8% | 36.9%  | 20.5% |
| ECN 16 18                  | 24.3% | 59.4%  | 36.3% |
| ECN 18 19                  | 23.3% | 77.6%  | 52.7% |
| ECN 19 22                  | 22.0% | 94.7%  | 76.9% |
| ECN 22 23                  | 20.7% | 99.7%  | 94.4% |
| ECN 23 25                  | 19.8% | 100.0% | 99.2% |
| <b>Olefins</b>             | 1.4%  | 24.4%  | 13.0% |

#### 4.8.2 SI 2 – Physico-chemical properties of the 17 organic fractions and TCDD

| Name                |           | MW                  | K <sub>ow</sub> | K <sub>oc</sub>    | K <sub>H</sub> (25°C)                | P <sub>vap</sub> (25°C) | S <sub>w</sub> (25°C) | k <sub>deg-a</sub> | k <sub>deg-w</sub> | k <sub>deg-sed</sub> | k <sub>deg-sl</sub> |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| Units               |           | g.mol <sup>-1</sup> | -               | L.kg <sup>-1</sup> | Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> | Pa                      | mg.L <sup>-1</sup>    | d <sup>-1</sup>    | d <sup>-1</sup>    | d <sup>-1</sup>      | d <sup>-1</sup>     |
| Aliphatic fractions | ECN 11 14 | 1.76E+02            | 4.73E+04        | 3.53E+04           | 5.82E+04                             | 3.59E+01                | 1.08E-01              | 8.10E-01           | 4.44E-02           | 1.27E-02             | 4.44E-02            |
|                     | ECN 14 17 | 2.17E+02            | 3.40E+05        | 2.54E+05           | 1.85E+05                             | 3.84E+00                | 4.51E-03              | 9.81E-01           | 2.37E-02           | 6.77E-03             | 2.37E-02            |
|                     | ECN 17 18 | 2.45E+02            | 1.26E+06        | 9.45E+05           | 3.92E+05                             | 8.66E-01                | 5.41E-04              | 1.11E+00           | 1.56E-02           | 4.46E-03             | 1.56E-02            |
|                     | ECN 18 21 | 2.73E+02            | 4.71E+06        | 3.52E+06           | 8.20E+05                             | 1.95E-01                | 6.49E-05              | 1.26E+00           | 1.03E-02           | 2.93E-03             | 1.03E-02            |
|                     | ECN 21 23 | 3.08E+02            | 2.43E+07        | 1.82E+07           | 2.03E+06                             | 3.03E-02                | 4.59E-06              | 1.46E+00           | 6.09E-03           | 1.74E-03             | 6.09E-03            |
|                     | ECN 23 25 | 3.35E+02            | 9.06E+07        | 6.77E+07           | 4.16E+06                             | 6.83E-03                | 5.51E-07              | 1.63E+00           | 4.01E-03           | 1.15E-03             | 4.01E-03            |
|                     | ECN 25 27 | 3.63E+02            | 3.37E+08        | 2.52E+08           | 8.45E+06                             | 1.54E-03                | 6.61E-08              | 1.82E+00           | 2.64E-03           | 7.54E-04             | 2.64E-03            |
|                     | ECN 27 30 | 3.97E+02            | 1.74E+09        | 1.30E+09           | 2.03E+07                             | 2.39E-04                | 4.67E-09              | 2.08E+00           | 1.57E-03           | 4.47E-04             | 1.57E-03            |
| Aromatic fractions  | ECN 10 12 | 1.45E+02            | 2.67E+03        | 1.99E+03           | 7.81E+01                             | 6.02E+00                | 1.12E+01              | 1.12E+00           | 1.48E-01           | 4.24E-02             | 1.48E-01            |
|                     | ECN 12 14 | 1.73E+02            | 9.07E+03        | 6.78E+03           | 1.43E+02                             | 1.28E+00                | 1.56E+00              | 1.20E+00           | 7.57E-02           | 2.16E-02             | 7.57E-02            |
|                     | ECN 14 16 | 2.01E+02            | 3.08E+04        | 2.30E+04           | 2.55E+02                             | 2.73E-01                | 2.16E-01              | 1.29E+00           | 3.86E-02           | 1.10E-02             | 3.86E-02            |
|                     | ECN 16 18 | 2.29E+02            | 1.05E+05        | 7.83E+04           | 4.45E+02                             | 5.83E-02                | 3.00E-02              | 1.37E+00           | 1.97E-02           | 5.62E-03             | 1.97E-02            |
|                     | ECN 18 19 | 2.50E+02            | 2.62E+05        | 1.96E+05           | 6.70E+02                             | 1.83E-02                | 6.83E-03              | 1.45E+00           | 1.19E-02           | 3.39E-03             | 1.19E-02            |

|                     |           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                     | ECN 19 22 | 2.79E+02 | 8.93E+05 | 6.67E+05 | 1.14E+03 | 3.89E-03 | 9.49E-04 | 1.55E+00 | 6.04E-03 | 1.73E-03 | 6.04E-03 |
|                     | ECN 22 23 | 3.07E+02 | 3.04E+06 | 2.27E+06 | 1.93E+03 | 8.30E-04 | 1.32E-04 | 1.65E+00 | 3.08E-03 | 8.80E-04 | 3.08E-03 |
|                     | ECN 23 25 | 3.28E+02 | 7.60E+06 | 5.68E+06 | 2.85E+03 | 2.60E-04 | 3.00E-05 | 1.74E+00 | 1.86E-03 | 5.31E-04 | 1.86E-03 |
| <b>Olefins</b>      |           | 1.89E+02 | 1.14E+05 | 8.51E+04 | 1.03E+05 | 3.70E+01 | 6.81E-02 | 2.80E+01 | 6.34E-02 | 1.81E-02 | 6.34E-02 |
| <b>2.3.7.8-TCDD</b> |           | 3.22E+02 | 6.31E+06 | 3.16E+06 | 5.05E+00 | 2.00E-07 | 2.00E-04 | 8.32E-02 | 3.85E-03 | 4.28E-04 | 1.93E-03 |

### 4.8.3 SI 3 – Exposure factor $\overline{XF}$ , toxic and ecotoxic effect factor $\overline{EF_{tox}}$ and $\overline{EF_{eco}}$ matrices of TCDD from the conventional USEtox model

Table 4-4  $\overline{XF}$  matrix of TCDD (day<sup>-1</sup>)

|                  |                                | Receiving compartments |             |            |          |              |                   |          |            |       |              |                   |
|------------------|--------------------------------|------------------------|-------------|------------|----------|--------------|-------------------|----------|------------|-------|--------------|-------------------|
|                  |                                | Urban                  | Continental |            |          |              |                   | Global   |            |       |              |                   |
|                  |                                | Air                    | Air         | Freshwater | Seawater | Natural soil | Agricultural soil | Air      | Freshwater | Ocean | Natural soil | Agricultural soil |
| Exposure pathway | Inhalation                     | 4.51E-04               | 1.30E-06    | 0.00       | 0.00     | 0.00         | 0.00              | 1.70E-07 | 0.00       | 0.00  | 0.00         | 0.00              |
|                  | Drinking water                 | 0.00                   | 0.00        | 2.47E-07   | 0.00     | 0.00         | 0.00              | 0.00     | 9.61E-08   | 0.00  | 0.00         | 0.00              |
|                  | Ingestion of exposed produce   | 0.00                   | 9.32E-05    | 0.00       | 0.00     | 0.00         | 1.93E-16          | 1.22E-05 | 0.00       | 0.00  | 0.00         | 7.43E-17          |
|                  | Ingestion of unexposed produce | 0.00                   | 0.00        | 0.00       | 0.00     | 0.00         | 2.61E-10          | 0.00     | 0.00       | 0.00  | 0.00         | 1.00E-10          |
|                  | Ingestion of meat              | 0.00                   | 1.47E-05    | 1.78E-07   | 0.00     | 0.00         | 3.11E-09          | 1.92E-06 | 6.83E-08   | 0.00  | 0.00         | 1.19E-09          |

|  |                                   |      |              |              |              |      |          |              |              |              |      |          |
|--|-----------------------------------|------|--------------|--------------|--------------|------|----------|--------------|--------------|--------------|------|----------|
|  | Ingestion<br>of dairy<br>products | 0.00 | 2.17E-<br>05 | 2.62E-<br>07 | 0.00         | 0.00 | 3.60E-09 | 2.83E-<br>06 | 1.01E-<br>07 | 0.00         | 0.00 | 1.38E-09 |
|  | Ingestion<br>of fish              | 0.00 | 0.00         | 2.16E-<br>04 | 1.13E-<br>05 | 0.00 | 0.00     | 0.00         | 8.41E-<br>05 | 1.05E-<br>07 | 0.00 | 0.00     |

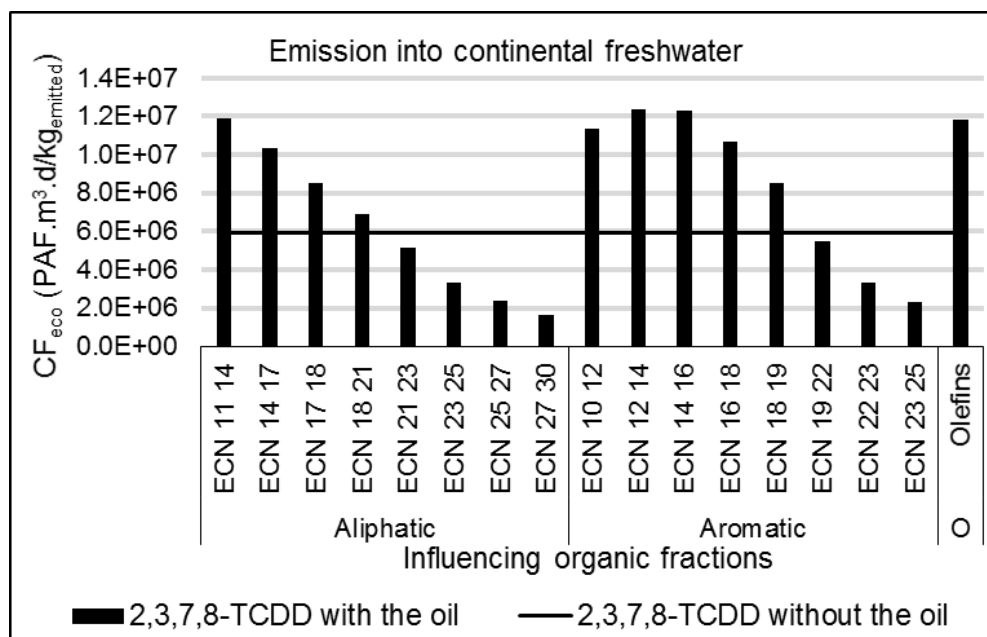
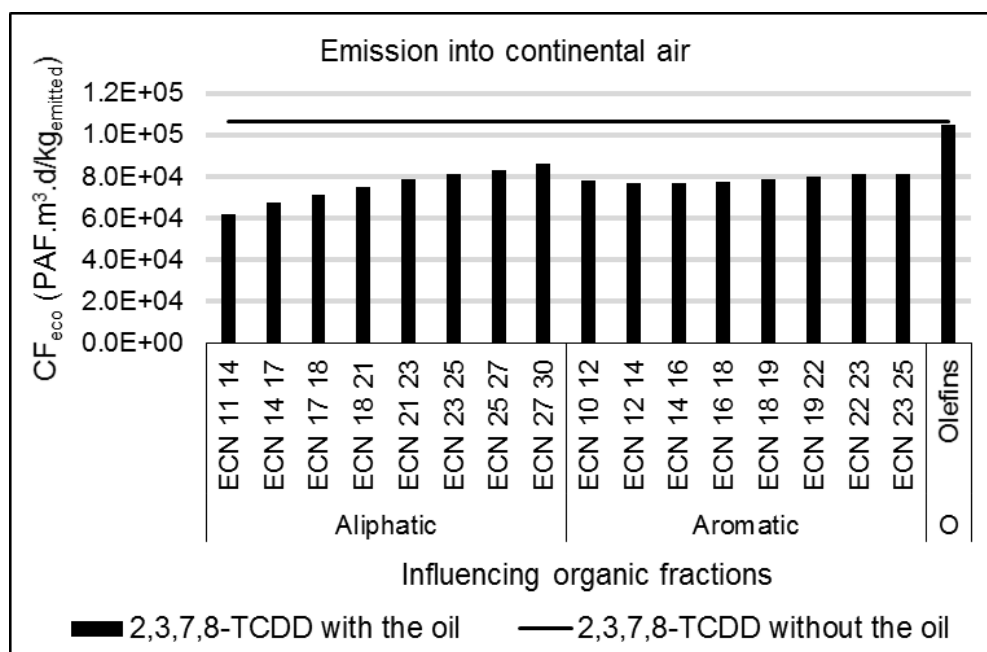
Table 4-5 Toxic Effect  $\overline{EF}_{tox}$  matrix (case/kg<sub>intake</sub>)

|              |            | Exposure pathway |           |
|--------------|------------|------------------|-----------|
|              |            | Inhalation       | Ingestion |
| Toxic effect | Cancer     | 4.88E+04         | 4.88E+04  |
|              | Non-cancer | 0.00E+00         | 0.00E+00  |

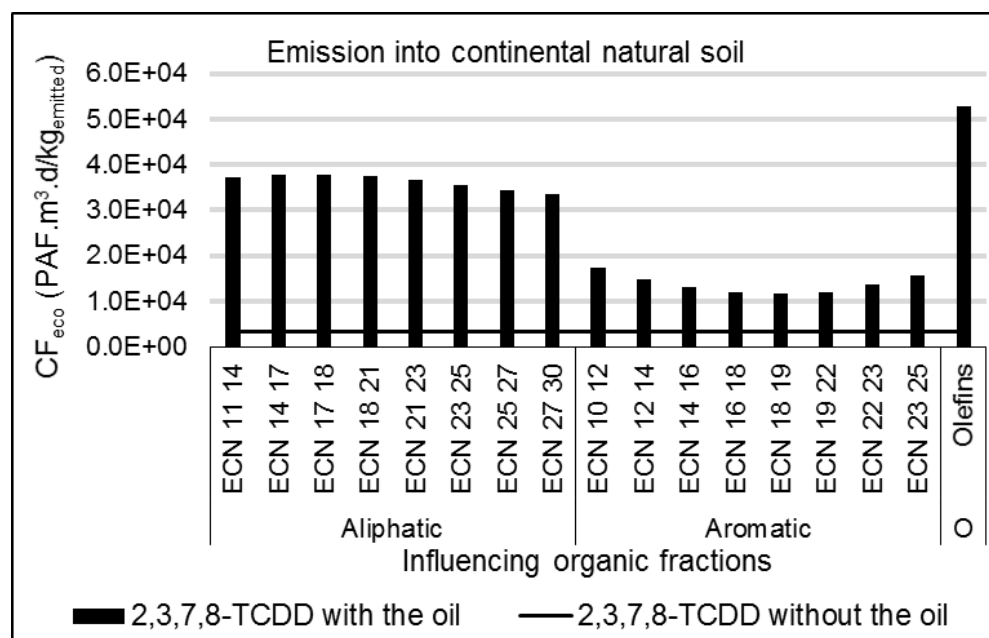
Table 4-6 Ecotoxicity Effect  $\overline{EF_{eco}}$  matrix (PAF.m<sup>3</sup>/kg)

|                       | Receiving compartments |             |            |          |              |                   |        |            |       |              |                   |
|-----------------------|------------------------|-------------|------------|----------|--------------|-------------------|--------|------------|-------|--------------|-------------------|
|                       | Urban                  | Continental |            |          |              |                   | Global |            |       |              |                   |
|                       | Air                    | Air         | Freshwater | Seawater | Natural soil | Agricultural soil | Air    | Freshwater | Ocean | Natural soil | Agricultural soil |
| Freshwater ecosystems | 0                      | 0           | 5.55E+06   | 0        | 0            | 0                 | 0      | 5.55E+06   | 0     | 0            | 0                 |

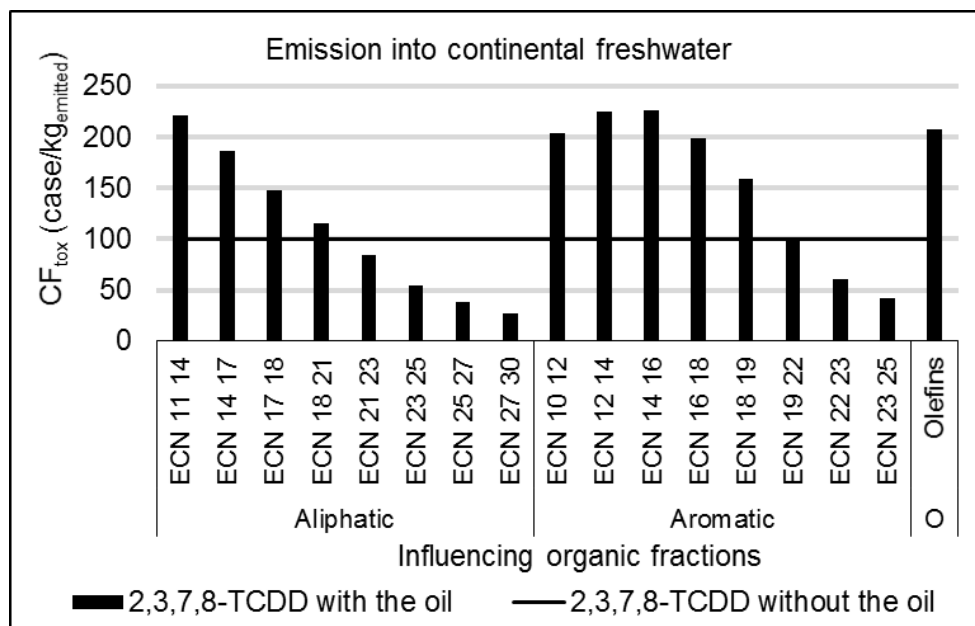
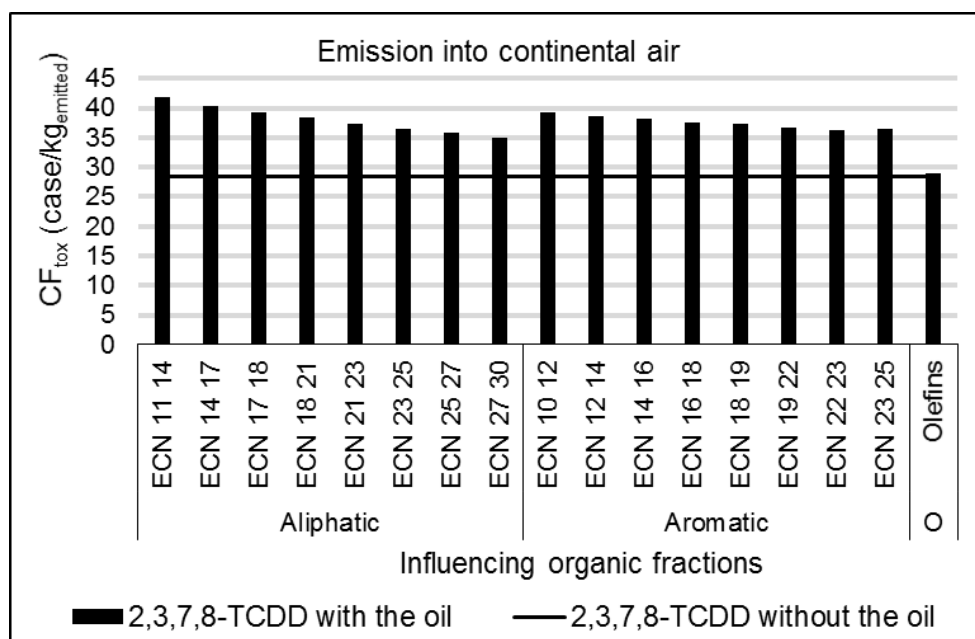
#### 4.8.4 SI 4 – Characterization factors for TCDD per influencing organic fraction and TCDD without oil for the aquatic ecotoxicity impact category

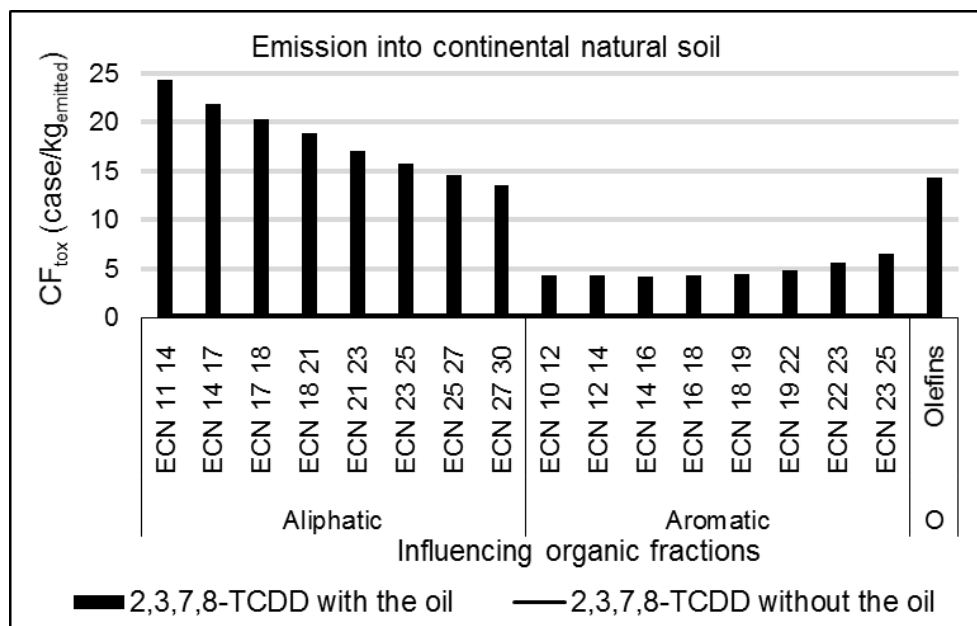






#### 4.8.5 SI 5 – Characterization factors for TCDD per influencing organic fraction and TCDD without oil for the human toxicity impact category





## CHAPITRE 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

Ce chapitre présente les résultats complémentaires qui n'ont pas été inclus dans l'article, c'est-à-dire les résultats du calcul des fractions totales d'élimination  $D_{\text{TCDD}}$  du 2,3,7,8-TCDD sans huile et de celles des fractions organiques  $D_{\text{huile}}$ , les résultats avec le congénère 1,2,3,6,7,8-HexaCDD à la place du proxy 2,3,7,8-TCDD et les résultats sur la caractérisation des impacts écotoxiques et toxiques des émissions des PCDD/Fs au Canada en 2001.

### 5.1 Fractions totales d'élimination des fractions organiques et du 2,3,7,8-TCDD sans huile

Pour mieux comprendre les fractions totales d'élimination  $D'_{\text{TCDD}}$  du 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile présentées au Chapitre 4, il peut être intéressant de connaître les fractions totales d'élimination du 2,3,7,8-TCDD sans huile  $D_{\text{TCDD}}$  et les fractions totales d'élimination des fractions organiques influentes  $D_{\text{huile}}$  (sans PCDD/Fs ni PCP). En effet,  $D'_{\text{TCDD}}$  étant une combinaison mathématique de  $D_{\text{TCDD}}$  et  $D_{\text{huile}}$ , ce paragraphe permet de s'assurer que ses valeurs sont cohérentes. Par ailleurs, ces paramètres n'étant pas calculés par USEtox, il reste intéressant de savoir dans quelles proportions le 2,3,7,8-TCDD seul et chacune des fractions organiques s'éliminent dans les compartiments environnementaux. Les Tableaux 5-1, 5-2 et 5-3 affichent les fractions totales d'élimination majeures des quatre classes chimiques des fractions organiques comparativement à celles du 2,3,7,8-TCDD sans huile respectivement pour une émission dans l'air continental, dans l'eau douce continentale et dans le sol naturel continental. Pour les fractions aromatiques et aliphatiques, ce sont celles des fractions ayant les plus petit et plus grand NCE. (Attention, il s'agit bien des fractions totales d'élimination des fractions organiques sans PCDD/Fs d'un côté, et du 2,3,7,8-TCDD sans huile d'un autre côté, à ne pas confondre avec les fractions totales d'élimination du 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile données dans le Chapitre 4.)

**Émission dans l'air continental :** le 2,3,7,8-TCDD sans huile a tendance à s'éliminer dans plusieurs compartiments, alors que les fractions organiques (sans PCDD/Fs) s'éliminent plutôt dans le compartiment émetteur.

Tableau 5-1 : Principales fractions totales pour une émission dans l'air continental (airC) pour des fractions aromatiques, aliphatiques et d'oléfines et pour le 2,3,7,8-TCDD sans huile. \*airG = air global, snC = sol naturel continental, ocG = océan global

|                         | Aromatiques |           | Aliphatiques |           | Oléfines | 2,3,7,8-TCDD<br>sans huile |
|-------------------------|-------------|-----------|--------------|-----------|----------|----------------------------|
|                         | NCE 10 12   | NCE 23 25 | NCE 11 14    | NCE 27 30 |          |                            |
| D <sub>airC,airC</sub>  | 90,6%       | 93,7%     | 88,1%        | 95,0%     | 99,6%    | 28,8%                      |
| D <sub>airC,airG*</sub> | 8,6%        | 5,9%      | 11,8%        | 5,0%      | 0,4%     | 14,2%                      |
| D <sub>airC,snC*</sub>  | 0,2%        | 0,2%      | 0,0%         | 0,0%      | 0,0%     | 13,6%                      |
| D <sub>airC,ocG*</sub>  | 0,1%        | 0,0%      | 0,0%         | 0,0%      | 0,0%     | 20,0%                      |

**Émission dans l'eau douce continentale :** le 2,3,7,8-TCDD sans huile s'élimine principalement dans l'eau douce continentale, de même qu'une partie des fractions organiques (par sédimentation). Mais à l'inverse, d'autres fractions organiques s'éliminent après s'être transférées dans l'air continental.

Tableau 5-2 : Principales fractions totales d'élimination pour une émission dans l'eau douce continentale (eauC) pour des fractions aromatiques, aliphatiques et d'oléfines et pour le 2,3,7,8-TCDD sans huile.

|                        | Aromatiques |           | Aliphatiques |           | Oléfines | 2,3,7,8-TCDD<br>sans huile |
|------------------------|-------------|-----------|--------------|-----------|----------|----------------------------|
|                        | NCE 10 12   | NCE 23 25 | NCE 11 14    | NCE 27 30 |          |                            |
| D <sub>eauC,airC</sub> | 46,7%       | 8,2%      | 61,9%        | 0,0%      | 57,0%    | 2,2%                       |
| D <sub>eauC,eauC</sub> | 46,4%       | 86,6%     | 26,9%        | 95,8%     | 40,2%    | 86,7%                      |

**Émission dans le sol naturel continental :** certaines fractions organiques s'éliminent et dans l'air continental et dans le sol naturel continental tandis que d'autres s'éliminent qu'uniquement dans le sol naturel continental, comme le 2,3,7,8-TCDD sans huile.

Tableau 5-3 : Principales fractions totales pour une émission dans le sol naturel (snC) pour des fractions aromatiques, aliphatiques et d'oléfines et pour le 2,3,7,8-TCDD sans huile.

|                       | Aromatiques |           | Aliphatiques |           | Oléfines | 2,3,7,8-TCDD<br>sans huile |
|-----------------------|-------------|-----------|--------------|-----------|----------|----------------------------|
|                       | NCE 10 12   | NCE 23 25 | NCE 11 14    | NCE 27 30 |          |                            |
| $D_{\text{snC,airC}}$ | 9,5%        | 16,8%     | 50,8%        | 36,5%     | 48,7%    | 0,2%                       |
| $D_{\text{snC,snC}}$  | 89,5%       | 82,1%     | 42,3%        | 61,5%     | 51,1%    | 99,5%                      |

Ces résultats s'expliquent par leurs propriétés physico-chimiques et leur affinité pour les phases air, eau et sol. En se basant sur les travaux de Gouin et al. (2000), il est possible de prédire l'affinité d'une substance chimique vis-à-vis des phases air, eau et octanol (représentant la matière organique) à partir des constantes de partition air-eau  $K_{aw}$  (ou constante de Henry) et octanol-eau  $K_{ow}$ . L'analyse avec les 17 fractions organiques, le 2,3,7,8-TCDD et les six congénères du PCP montre que les PCDD/Fs ont une forte affinité pour la phase octanol (donc l'huile, la matière organique du sol et les sédiments), tandis que les fractions organiques se partagent entre les phases air et octanol (matière organique du sol et sédiments), en cohérence avec les valeurs de fractions totales d'élimination pour une émission dans le sol naturel continental par exemple (voir Tableau 5-3), avec une plus grande volatilité des fractions aliphatiques et les oléfines (voir Annexe 7). Pour une émission dans l'eau douce continentale, la fraction aliphatique NCE 27 30 s'élimine principalement dans l'eau douce continentale et non dans l'air car son affinité pour les sédiments est plus importante (voir Tableau 5-2).

## 5.2 Résultats avec le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD

### 5.2.1 Modélisation de l'influence du devenir de l'huile sur celui du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD

Les changements dans les fractions totales d'élimination du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD en présence d'huile suivent les mêmes tendances que pour le 2,3,7,8-TCDD. La Figure 5-1 affiche les fractions totales d'élimination  $D_{\text{HxCDD}}$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD (%) sans huile et suivant différentes fractions organiques influentes pour une émission dans l'air continental, l'eau douce continentale et le sol naturel continental. Les fractions aromatiques et aliphatiques indiquées sont celles ayant les NCE le plus faible et le plus élevé. Ceci étant, la seule différence notable réside dans le fait que le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD est moins volatile et plus lipophile que le 2,3,7,8-TCDD ( $P_{\text{vap}}$  plus faible de deux ordres de grandeur,  $K_{\text{ow}}$  plus élevé de deux ordres de grandeur, voir Annexe 2). Ainsi, même si on observe une augmentation de la fraction totale de 1,2,3,6,7,8-HexaCDD qui s'élimine dans l'air pour les trois types d'émission, cette fraction reste faible. À l'inverse, les fractions totales d'élimination dans les compartiments sol naturel et sol agricole (dans la catégorie « Autres » de la Figure 5-1) sont plus élevées que pour le 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile.

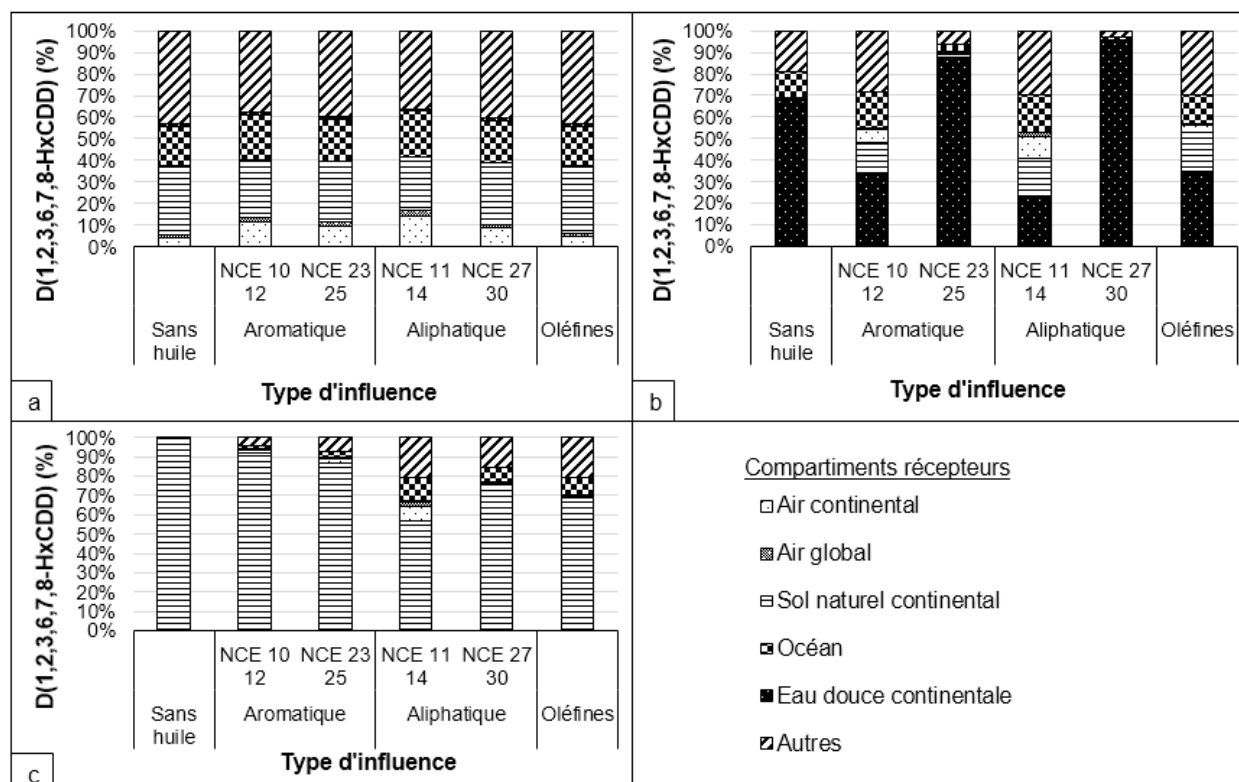


Figure 5-1 : Fraction totale d'élimination D du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD (%) sans huile et suivant différentes fractions organiques influentes pour une émission dans a) l'air continental, b) l'eau douce continentale, c) le sol naturel continental. Les fractions aromatiques et aliphatiques indiquées sont celles ayant les NCE le plus faible et le plus élevé.

### 5.2.2 Calcul des FC' pour le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD en présence de l'huile

Les changements dans les FC du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD en présence de l'huile suivent à peu près les mêmes tendances, mais de manière un peu plus marquée, que pour le 2,3,7,8-TCDD pour les deux catégories. La Figure 5-2 résume les FC sans huile et les FC' minimum et maximum du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD pour une émission dans l'air continental, l'eau douce continentale et le sol naturel continental. Les Annexes 11 et 12 donnent les valeurs des FC' pour les 11 compartiments d'émission de USEtox.

Pour une émission dans l'air continental, les ratios sont équivalents pour le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD et le 2,3,7,8-TCDD. Pour une émission dans l'eau douce continentale, en présence des fractions organiques, les  $FC_{eco}$  et  $FC_{tox}$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD sont divisés par des facteurs plus élevés que ceux du 2,3,7,8-TCDD ( $\div 18$  au plus contre  $\div 3,7$  pour le 2,3,7,8-TCDD pour les deux



catégories d'impact). Il en est de même pour une émission dans le sol nature continental, plus particulièrement pour le  $FC_{tox}$  pour la toxicité humaine avec des ratios plus élevés d'un ordre de grandeur que les ratios pour le 2,3,7,8-TCDD (x918 pour le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD contre x116 pour le 2,3,7,8-TCDD).

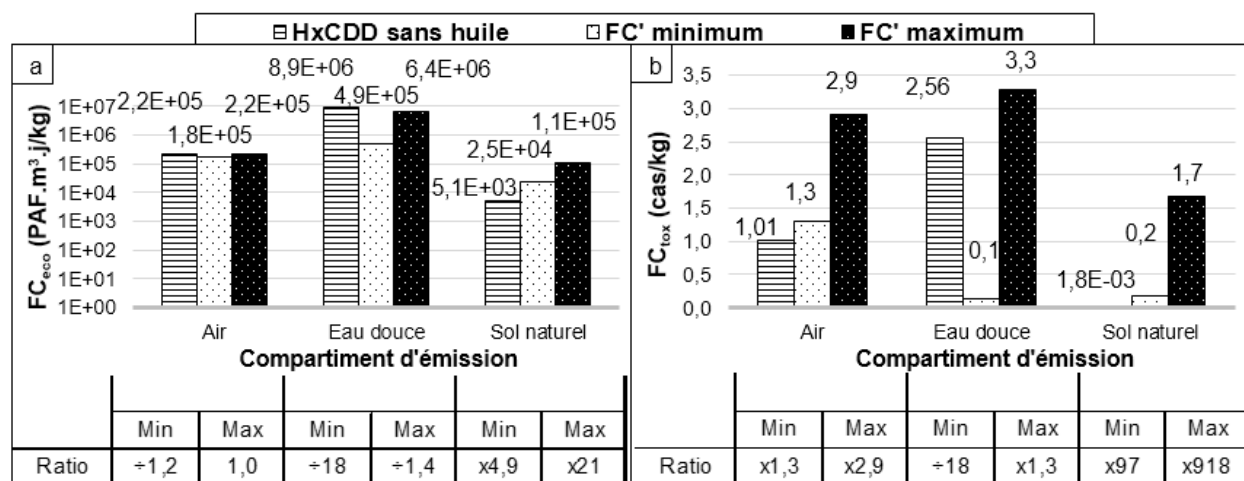


Figure 5-2 : FC du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD sans huile et FC' minimum et maximum du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD avec huile pour une émission dans l'air continental, l'eau douce continentale et le sol naturel continental pour les catégories d'impact a) écotoxicité aquatique (échelle logarithmique), b) toxicité humain (échelle non logarithmique)

Avant de donner des explications sur les différences de ratio de FC entre le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD et le 2,3,7,8-TCDD pour une émission dans l'eau douce continentale et dans le sol naturel continental, il faut savoir qu'en toxicité humaine, le ratio  $[FC'_{tox}/FC_{tox}]$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD ou du 2,3,7,8-TCDD en présence et en l'absence d'huile s'explique par le ratio des facteurs de sort  $[FF'/FF]$  les plus élevés et dont les compartiments récepteurs donnent les plus fortes expositions. En écotoxicité aquatique, le ratio  $[FC'_{éco}/FC_{éco}]$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD ou du 2,3,7,8-TCDD en présence et en l'absence d'huile s'explique par le ratio des facteurs de sort  $[FF'/FF]$  pour une réception dans l'eau douce continentale car une réception dans l'eau douce continentale donne les plus forts effets écotoxiques. Dans les deux cas, le ratio des facteurs de sort  $[FF'/FF]$  s'explique par le ratio des fractions totales de dégradation  $[D'_{deg}/D_{deg}]$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD ou du 2,3,7,8-TCDD en présence et en l'absence d'huile (voir éq 3-5).

Ainsi expliquer la différence entre les ratios  $[FC'/FC]_{HxCDD}$  et  $[FC'/FC]_{TCDD}$  revient à expliquer la différence entre les ratios  $[D'_{deg}/D_{deg}]_{HxCDD}$  et  $[D'_{deg}/D_{deg}]_{TCDD}$  en sachant que les

constantes de dégradation du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD et du 2,3,7,8-TCDD sont du même ordre de grandeur (voir Annexe 2). La question est de savoir à quel compartiment récepteur il faut s'intéresser pour chaque compartiment d'émission.

**Émission dans l'eau douce continentale** : la plus forte réduction des  $FC'_{eco}$  et  $FC'_{tox}$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD ( $\div 18$ ) comparé au 2,3,7,8-TCDD ( $\div 3,7$ ) est due à une plus grande diminution de la fraction totale de dégradation pour une réception dans l'eau douce continentale  $D_{HxCDD,deg,fwC,fwC}$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD en présence d'huile passant de 17% à 0,9% en présence de l'huile, tandis que pour le 2,3,7,8-TCDD, elle ne passe que de 3,4% à 0,9%. En effet, d'une part, on ne s'intéresse ici qu'uniquement à une réception dans l'eau douce continentale car elle donne les plus fortes expositions pour la toxicité humaine et les plus forts effets pour l'écotoxicité aquatique. D'autre part, si certaines fractions organiques (NCE 27 30 notamment) augmentent fortement la fraction totale d'élimination  $D_{HxCDD,fwC,fwC}$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD dans l'eau douce continentale (voir Figure 5-1), cette élimination se fait principalement par enlèvement par sédimentation. Donc à l'inverse, la fraction totale de dégradation  $D_{HxCDD,deg,fwC,fwC}$  diminue.

**Émission dans le sol naturel continental** : pour la toxicité humaine, le ratio  $[FC'/FC]_{HxCDD}$  plus élevé d'un ordre de grandeur comparé à  $[FC'/FC]_{TCDD}$  est due à une plus grande augmentation de la fraction totale de dégradation pour une réception dans l'air continental  $D_{HxCDD,deg,snC,airC}$  du 1,2,3,6,7,8-HexaCDD en présence d'huile. En effet, une réception dans l'air continental donne la plus forte exposition au polluant.  $D_{HxCDD,deg,snC,airC}$  passe de  $10^{-3}\%$  à 8% au plus (voir Figure 5-1) tandis que pour le 2,3,7,8-TCDD,  $D_{TCDD,deg,snC,airC}$  passe de  $10^{-1}\%$  à 28% au plus (voir Chapitre 4).

### 5.3 Intégration de l'influence de l'huile dans la caractérisation des impacts des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001

La variation des impacts potentiels en écotoxicité aquatique et en toxicité humaine des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 à l'aide des FC du 2,3,7,8-TCDD sans huile et des  $FC'$  du 2,3,7,8-TCDD avec huile est négligeable. En effet, les impacts potentiels en écotoxicité aquatique vont d'une diminution de -0,03% ( $3,43E+04$  PAF.m<sup>3</sup>.j) à une augmentation de +1,05% ( $3,45E+04$  PAF.m<sup>3</sup>.j), et les impacts potentiels en toxicité humaine augmentent de +0,59% (4,46 cas) à +4,08% (4,62 cas) (voir Figure 5-3).

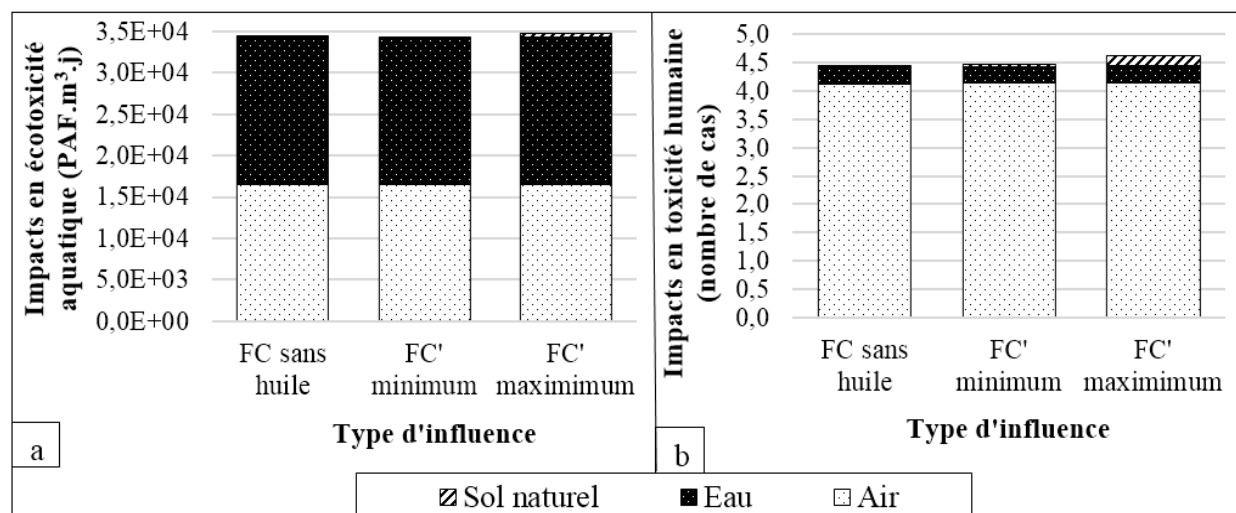


Figure 5-3 : Impacts potentiels des émissions de PCDD/Fs au Canada en 2001 avec les FC du 2,3,7,8-TCDD sans l'influence de l'huile et avec les FC' minimum et maximum du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP pour les catégories d'impact a) écotoxicité aquatique, b) toxicité humaine

Ceci est dû principalement à trois raisons. La première est que malgré que les émissions dans l'air représentent 89% des émissions totales de PCDD/Fs, la contribution des poteaux dans les émissions dans l'air n'est que de 1% (voir Chapitre 1). Ainsi les changements dans les valeurs de FC avec l'intégration de l'influence de l'huile pour une émission dans l'air ne se répercutent que très peu dans les impacts totaux pour une émission dans l'air. La deuxième raison est que malgré les importants changements des FC pour une émission dans l'eau, le CCME (2004) ne répertorie aucune émission dans l'eau de PCDD/Fs à partir de poteaux traités au PCP. La troisième raison est que les FC pour une émission dans le sol sont inférieurs de 1 à 2 ordres de grandeur par rapport aux FC pour les émissions dans l'air et dans l'eau, que ce soit avec ou sans huile. Ainsi bien que la contribution des poteaux traités au PCP aux impacts potentiels en écotoxicité aquatique et en toxicité humaine des PCDD/Fs émis dans le sol est passée de 47% à plus de 93% pour les deux catégories d'impact (voir Figure 5-4), ces impacts des émissions dans le sol sont négligeables par rapport aux impacts des autres émissions.

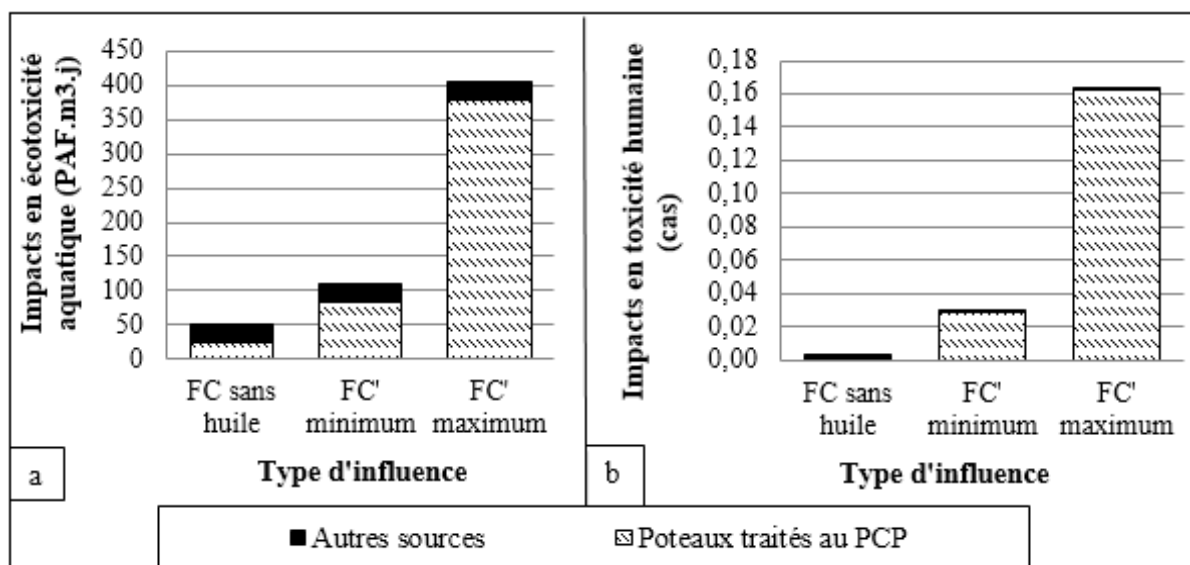


Figure 5-4 : Impacts potentiels des émissions dans le sol de PCDD/Fs au Canada en 2001 avec les FC du 2,3,7,8-TCDD sans l'influence de l'huile et avec les FC' minimum et maximum du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP pour les catégories d'impact a) écotoxicité aquatique, b) toxicité humaine

## CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre a pour but d'apporter une vision critique sur les résultats obtenus vis-à-vis de la littérature. L'objectif de développer des FC pour les PCDD/Fs intégrant l'influence de l'huile au PCP sur leur devenir pour les catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité humaine a été satisfait. Les FC du 2,3,7,8-TCDD obtenus changent de manière significative dépendamment des fractions organiques influentes et des compartiments émetteurs, mais l'approche proposée se base sur certaines hypothèses qui sont discutables. Les points forts et les limites de la méthode sont ainsi évoqués.

### 6.1 Sélection d'un proxy pour les PCDD/Fs contenus dans le PCP

Le 2,3,7,8-TCDD a été choisi comme proxy pour représenter le mélange de PCDD/Fs dans le PCP, justifié entre autres par le fait que ces PCDD/Fs présentaient les mêmes tendances environnementales. L'application de la démarche sur le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD qui est présent dans le PCP contrairement au 2,3,7,8-TCDD a permis de faire ressortir des similitudes mais aussi certaines différences notables dans le changement du devenir et des valeurs de FC quand l'influence de l'huile sur le devenir du contaminant est intégrée. Bien qu'ils ont les mêmes tendances environnementales, le 1,2,3,6,7,8-HexaCDD est plus lipophile et moins volatile que le 2,3,7,8-TCDD (voir Annexe 2), ce qui suffit pour engendrer des ratio  $[FC'/FC]$  plus importants que pour le 2,3,7,8-TCDD. D'un point de vue méthodologique, le choix du proxy importe peu, mais développer des FC pour les six congénères dans le PCP restera toujours plus précis pour caractériser leurs impacts. Cela étant, on notera que les propriétés physico-chimiques des PCDD/Fs varient parfois fortement d'une référence à une autre (Mackay et al., 2006a, 2006b).

### 6.2 Définition des fractions organiques

Le principal avantage du fractionnement de l'huile en 18 fractions est la distinction entre les composés ayant des propriétés physico-chimiques très différentes, ce qui amène à une plus grande précision. Il existe d'autres façons de représenter un mélange complexe organique, mais elles sont en général soit peu précises soit très demandeuses en temps. Ainsi la méthode du TPHWG reste plus précise que de ne choisir qu'une unique fraction pour représenter le mélange et évite d'intégrer l'influence de plusieurs centaines de constituants composant le mélange.

Pour autant, cette méthode de fractionnement présente quelques limites. Tout d'abord, comme la définition des 18 fractions se fait à partir de la température d'ébullition du mélange et de la base de données CONCAWE, la complétude des fractions est dépendante de l'exhaustivité de la base de données, mais à l'inverse, les fractions pourraient également englober des composés organiques absentes dans l'huile. Par ailleurs, elle sous-entend que les fractions n'interfèrent pas entre elles : que ce soit en termes de devenir, d'exposition ou d'effet, elles sont considérées indépendamment les unes des autres. Certaines se dégradent plus vite que d'autres et on pourrait imaginer que les PCDD/Fs « passeraient » d'une fraction dégradée à une autre non dégradée. De plus, la composition de tout mélange complexe organique est inconnue et variable d'un mélange à un autre. Il serait ainsi difficile d'agréger les 17 matrices FF' et les 17 matrices FC' (sans composés soufrés) par catégorie d'impact du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP en une unique matrice FF' et une unique matrice FC' par catégorie d'impact. Enfin, un dernier point négatif est que les constantes de dégradation utilisées pour les 17 fractions organiques dans le sol sont les mêmes que celles dans l'eau (van de Meent et al., 2010), alors qu'elles ne peuvent évidemment pas l'être (voir section 4.8.2). Malheureusement, les constantes de dégradation dans les différents compartiments environnementaux sont très peu disponibles dans la littérature (Mackay et al., 2006c) bien qu'il existe des modèles de prédiction avec des précisions très variables. Et pourtant, ces constantes de dégradation impactent directement sur le calcul des FF et D de chaque fraction organique, mais aussi sur la valeur des X.

### **6.3 Modélisation de l'influence du devenir de l'huile sur celui des PCDD/Fs**

Pour prédire le devenir des PCDD/Fs ou de tout contaminant dans l'environnement, il existe plusieurs modèles multimédia en ACVI comme évoqué au Chapitre 1 (Bare, 2002; Goedkoop et al., 2012; Itsubo & Inaba, 2003; Jolliet et al., 2003; Rosenbaum et al., 2008; Toffoletto et al., 2007), et en analyse de risque (Bulle et al., 2008; Dalla Valle et al., 2003; McKone, 1993; Pollard et al., 1993; Suzuki et al., 1998; Trapp & Matthies, 1996), mais seul celui de Bulle et al. (2008) s'intéresse à l'influence d'une huile sur le devenir des PCDD/Fs. L'approche proposée ici est donc la première jusqu'à présent à intégrer cette influence dans le contexte de l'ACVI. Elle a l'avantage de faire appel au modèle USEtox qui fait consensus en ACV et à des données provenant d'études en analyse de risque, gardant ainsi la perspective « d'être aussi complexe que nécessaire et aussi simple que

possible » (Rosenbaum et al., 2008). Cependant l'approche présente certaines limites qui ont été discutées au Chapitre 4. Les sections suivantes viennent compléter ce qui a été dit.

### **6.3.1 Incertitude sur la définition de la fraction totale d'élimination pour le 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile**

La définition de la fraction totale d'élimination  $D$  est vraie pour tout polluant dont le devenir est indépendant de la présence d'autres polluants. Dans le cas présent, la question de savoir si l'on peut parler de matrice de sort  $FF'_{TCDD}$  et de constantes de dégradation  $k'_{TCDD,deg}$  et d'enlèvement  $k'_{TCDD,enl}$  pour le 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile reste non résolue.  $FF'_{TCDD,ij}$  représenterait la persistance du 2,3,7,8-TCDD en tenant compte de tous les mécanismes de transfert de  $i$  à  $j$ , y compris les mécanismes de transport via l'huile, ce qui impliquerait donc d'avoir une matrice des  $k'_{TCDD}$ . Selon la définition « traditionnelle », ce serait l'opposé de l'inverse de la matrice  $FF'_{TCDD}$  (voir Chapitre 1). Si  $k'_{TCDD,deg}$  est égale à  $k_{TCDD,deg}$  du 2,3,7,8-TCDD sans huile par définition du modèle,  $k'_{TCDD,enl}$  semble être la constante d'enlèvement global du 2,3,7,8-TCDD mais sa définition mathématique reste inconnue à ce jour.

Malgré ces questions, l'application de la définition de la fraction totale de dégradation  $D'_{TCDD,deg}$  pour le 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile pour obtenir la matrice  $FF'$  semble être au mieux une bonne approximation faute d'avoir une autre façon simple de calculer  $FF'$ .

### **6.3.2 Incertitude sur les cinétiques de dégradation du 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile**

La première limite concerne les données de cinétiques de dégradation des PCDD/Fs en présence d'huile. En effet, pour le calcul du pourcentage de 2,3,7,8-TCDD dégradé lorsqu'il est transporté par l'huile dans la 1<sup>ère</sup> étape de l'approche, il aurait été plus juste d'utiliser des constantes de dégradation du 2,3,7,8-TCDD se trouvant dans l'huile dans les différents compartiments environnementaux, et non celles du 2,3,7,8-TCDD seul dans les compartiments. Comme mentionné au Chapitre 1, le mécanisme de photolyse est le principal mécanisme de dégradation dans tout compartiment exposé aux rayons du soleil. Or il se pourrait que la présence de l'huile accélère le mécanisme de photolyse des PCDD/Fs dans ces compartiments, comme c'est le cas en présence de certains solvants organiques (Kieatiwong et al., 1990; Wagenaar et al., 1995), soit essentiellement dans l'air et dans l'eau. Le compartiment eau peut porter à débat puisque la

luminosité décroît rapidement avec la profondeur de l'eau, mais USEtox considère que tout compartiment est homogène (voir sous-section 1.3.2.4 sur les limites de USEtox) et l'huile étant moins dense que l'eau, elle se retrouve uniquement à la surface de l'eau. On peut donc légitimement admettre que la cinétique de dégradation du 2,3,7,8-TCDD dans l'eau serait plus élevée. À l'inverse, la biodégradation devient le mécanisme majeur de dégradation dans les autres compartiments. Or les PCDD/Fs seraient moins disponibles aux microorganismes pour toute biodégradation lorsque les polluants s'adsorbent à la matière organique (Halden & Dwyer, 1997; Rugge et al., 1993; Swedish EPA, 2009). Si on extrapole ce phénomène aux PCDD/Fs dans l'huile, pour laquelle les PCDD/Fs ont une très forte affinité, la cinétique de dégradation des PCDD/Fs serait donc moins élevée dans le sol, mais cette hypothèse reste à être validée (on peut également supposer un phénomène inverse c'est-à-dire que l'huile rendrait les PCDD/Fs plus biodisponibles en les extrayant de la matière organique du sol). Le scénario 1 a permis de connaître la variation engendrée pour une variation des constantes de dégradation en adéquation avec ce qui vient d'être dit.

### **6.3.3 Incertitudes sur l'affinité des PCDD/Fs pour l'huile dans sa distribution environnementale**

Une autre limite concerne l'hypothèse d'affinité des PCDD/Fs pour l'huile dans tous ses transferts inter-compartiments. Si l'on sait qu'ils vont se partitionner préférentiellement dans l'huile plutôt que dans le sol ou dans l'eau (Jackson & Bisson, 1990) et qu'ils vont suivre la migration verticale de l'huile dans le sol, les autres transferts ne sont supportés par aucune autre donnée expérimentale.

Aucune étude ne traite du transfert des PCDD/Fs avec l'huile vers l'air et pourtant les résultats indiquent qu'un tel transfert impliquerait un changement dans le devenir du 2,3,7,8-TCDD en présence de certaines fractions organiques pour les trois types d'émission. Le scénario 2 a ainsi permis d'estimer la variation dans les FC du 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile. Pour expliquer cet important transfert vers l'air avec certaines des fractions organiques, il faut savoir que les six principaux PCDD/Fs dans le PCP ont une pression de vapeur moyenne de l'ordre de  $10^{-9}$  Pa, tandis que celle des fractions organiques vont de  $10^{-4}$  Pa à  $10^0$  Pa (voir section 4.8.2). L'approche considère ainsi que la forte lipophilicité et la plus grande volatilité de ces fractions organiques de l'huile viennent contrebalancer la faible volatilité des PCDD/Fs.



Des études mentionnent l'émission de PCDD/Fs dans l'air à partir de poteaux traités au PCP (Cull et al., 1984; Hassanin et al., 2006) mais aucune n'évoque le rôle que peut jouer la phase huileuse. L'étude de Yu et al. (2006) mentionnée au Chapitre 1 est celle qui se rapproche le plus du cas présent où les PCDD/Fs vont suivre le devenir d'un autre contaminant plutôt que le sien. En effet, les auteurs estiment qu'ils peuvent s'adsorber aux particules de Carbone Organique durant leur transport, ce qui voudrait dire qu'ils suivraient leur devenir atmosphérique. Mais il reste que s'adsorber à des particules et s'absorber à une phase huileuse sous forme gazeuse sont deux mécanismes différents.

Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage du 2,3,7,8-TCDD restant dans l'eau douce continentale est due à une forte sédimentation de certaines fractions organiques. Sachant que les PCDD/Fs et ces fractions organiques ont une forte affinité pour les sédiments, représentée par la valeur élevée de leur  $K_{oc}$  (Govers & Krop, 1998; Hui et al., 2009; Lodge, 2002; Mackay et al., 2006a, 2006b, 2006c; NewFields et al., 2013), cette augmentation ne semble pas incohérente. Par contre, aucune étude ne confirme ni n'infirme la volatilisation des PCDD/Fs avec l'huile à partir de l'eau. La forte hydrophobicité des PCDD/Fs irait dans ce sens, mais les PCDD/Fs sont connus pour être très peu volatiles.

Enfin, pour une émission dans le sol naturel continental, le modèle développé par Bulle et al. (2008) prédit une migration plus profonde des PCDD/Fs dans le sol en présence de l'huile au PCP. Le modèle proposé ici se basant sur le modèle USEtox n'a pas vocation à intégrer une augmentation de la migration d'un contaminant dans le sol puisqu'USEtox le considère comme étant homogène, mais on peut au mieux obtenir une augmentation de la fraction totale d'élimination du 2,3,7,8-TCDD dans le sol en présence de l'huile. Si l'influence de certaines fractions organiques garde une forte fraction totale d'élimination du 2,3,7,8-TCDD dans le sol naturel, d'autres ont tendance à le transférer dans d'autres compartiments environnementaux dont l'air continental. Ce mécanisme de transport vers l'air n'est pas évoqué par le modèle de Bulle et al. (2008) car l'une de leurs hypothèses a justement été de considérer l'huile comme un composé pur et de supposer que les constituants volatiles ont tous disparu avant d'arriver dans le sol. Si les mesures en laboratoire et sur le terrain ont montré le rôle de vecteur transport de l'huile vis-à-vis des PCDD/Fs dans le sol (Bulle et al., 2010, 2011), le but n'était pas de s'intéresser à ce même rôle de vecteur transport dans l'air. Dans l'étude de Li et al. (2012) mentionnée au Chapitre 1, pour expliquer la forte concentration de PCDD/Fs dans l'air mesurée près de l'usine de production de PCP dix ans

après l'arrêt des activités, les auteurs ont supposé qu'elle venait principalement du sol. Alors que les PCDD/Fs sont peu volatiles, ils se pourraient qu'ils se soient adsorbés à des particules du sol et à de la poussière les transportant dans l'air. Au vu de la lipophilicité des PCDD/Fs, ces derniers pourraient avoir ce même comportement avec l'huile.

#### **6.4 Calcul des facteurs de caractérisation pour le 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile**

Le principal changement est pour une émission dans le sol naturel continental avec une multiplication par des facteurs allant jusqu'à 16 et 116 respectivement pour les FC des catégories d'impact écotoxicité aquatique et toxicité humaine. Si cette augmentation confirme les inquiétudes de plusieurs auteurs ayant montré une contamination des eaux souterraines à cause de la migration des PCDD/Fs avec l'huile (Bulle et al., 2010; Pereira et al., 1985), elle n'est pas due au lessivage jusqu'aux eaux souterraines car USEtox intègre les eaux souterraines dans le compartiment sol qui n'expose pas la population au polluant. Il s'agit d'ailleurs d'un mécanisme négligeable (fractions totales d'enlèvement du sol naturel continental  $D_{\text{TCDD,enl,snC,snC}}$  et  $D'_{\text{TCDD,enl,snC,snC}}$  de l'ordre de  $10^{-3}\%$  en l'absence et en présence d'huile) comparé au mécanisme de dégradation dans le sol naturel continental (fractions totales de dégradation  $D_{\text{TCDD,deg,snC,snC}}$  et  $D'_{\text{TCDD,deg,snC,snC}}$  allant de 45% à plus de 90% en l'absence et en présence d'huile). Par contre, cette augmentation des FC est due d'une part à une augmentation du transfert du sol continental vers le compartiment eau douce continentale par ruissellement, et d'autre part à une augmentation du transfert vers l'air continental.

Les valeurs de FC' pour le 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile au PCP sont dans des intervalles raisonnables si on les compare à ceux de USEtox. En effet, pour tous les compartiments d'émission, l'intervalle des FC' pour le 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile pour l'écotoxicité aquatique et pour la toxicité humaine va de 0 à 1 ordre de grandeur, excepté pour une émission dans l'eau de mer (3 ordres de grandeur) et dans l'océan (2 ordres de grandeur) pour l'écotoxicité aquatique. En comparaison, la précision de USEtox est de 1 à 2 ordres de grandeur pour l'écotoxicité aquatique et de 2 à 3 ordres de grandeur pour la toxicité humaine.

Une autre limite non négligeable est qu'il a été supposé que l'exposition au 2,3,7,8-TCDD et ses effets toxiques et écotoxiques ne sont pas influencés par la présence de l'huile. De futures études sont nécessaires pour prédire ces influences.

Enfin, une dernière limite concerne la non intégration de l'influence du PCP, alors que des études ont montré qu'il pouvait changer le devenir de l'huile et donc des PCDD/Fs (Bulle et al., 2011; Orazio, 1992). Leur forte toxicité ralentirait par exemple la cinétique de biodégradation de l'huile et donc son devenir et celui des PCDD/Fs dans l'environnement serait modifié. Bulle et al. (2008) ont d'ailleurs mesuré certaines propriétés physico-chimiques de l'huile avec et sans PCP, ce qui permettrait d'avoir un aperçu de l'influence du PCP sur l'huile. De même, si la présence de PCP est incluse dans la caractérisation des PCDD/Fs, certaines études indiquent que la photolyse du PCP peut former des PCDD/Fs (Cui & Ruddick, 2001; Liu et al., 2002). Cet ajout pourrait être intégré dans le calcul des facteurs d'effet.

## **6.5 Limites sur l'applicabilité des FC' du 2,3,7,8-TCDD tenant compte de l'influence de l'huile**

Deux principales limites empêchent d'appliquer les FC' développés dans ce projet dans l'état actuel des choses : les inventaires du cycle de vie ne spécifient pas si les émissions de PCDD/Fs ont lieu en présence d'huile ou non, et comme expliqué précédemment, le présent projet donne une plage de FC tenant compte de l'influence des différentes fractions de l'huile et non une unique valeur. Des recommandations sont données au Chapitre suivant.

## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Ce projet de recherche vient combler une importante lacune en ACVI puisqu'il s'agit de la première approche développant des FC d'un polluant en tenant compte de l'influence d'un mélange complexe organique sur son devenir environnemental. Le cas des PCDD/Fs dans l'huile au PCP s'inscrit dans la continuité de précédents travaux de recherche ayant montré le rôle de vecteur transport de l'huile dans le sol vis-à-vis des PCDD/Fs en analyse de risque mais aussi de ceux ayant modélisé le devenir de l'huile au PCP en ACV.

Les objectifs du projet ont ainsi été satisfaits : 1) une approche mathématique a été proposée afin de rendre compte du changement dans la distribution environnementale des PCDD/Fs en présence de l'huile au PCP avec le 2,3,7,8-TCDD comme proxy, 2) de cette nouvelle distribution, une nouvelle matrice de devenir du 2,3,7,8-TCDD a été déterminée intégrant l'influence de l'huile, et finalement des facteurs de caractérisation ont alors été calculés pour le 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile, ce qui a permis de comparer les impacts potentiels en écotoxicité aquatique et en toxicité humaine du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile avec ceux du 2,3,7,8-TCDD sans huile. Ce contaminant ayant servi de proxy pour les PCDD/Fs, il a été conclu que les impacts potentiels des PCDD/Fs en écotoxicité aquatique et en toxicité humaine changent dans un intervalle de zéro à un ordre de grandeur dépendamment du compartiment émetteur (excepté l'eau de mer et l'océan).

L'approche développée se distingue par une étape où le 2,3,7,8-TCDD suit exactement le sort environnemental de l'huile et par une deuxième étape où la proportion de 2,3,7,8-TCDD non dégradé après la dégradation de l'huile se redistribue dans l'environnement. Les fractions totales d'élimination  $D_{TCDD}$  du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile ont été calculées à partir de la distribution des fractions organiques de l'huile et de celle du 2,3,7,8-TCDD sans huile, modélisées à l'aide de USEtox. Les facteurs de devenir du 2,3,7,8-TCDD en présence de l'huile ont alors été déduits pour finalement calculer les facteurs de caractérisation en question.

La précédente discussion a soulevé les limites du projet, ce qui permet d'établir certaines recommandations pour de futures études. Comme dans les mélanges complexes organiques, on a en général plusieurs co-contaminants, il serait intéressant de généraliser la démarche pour une « multi-influence ». Dans le cas présent, il s'agit par exemple d'intégrer l'influence du PCP sur le devenir des PCDD/Fs. Par ailleurs, on peut se demander dans quelle mesure l'huile impacterait sur

l'exposition et les effets des PCDD/Fs afin que les FC soient plus fidèles à la réalité. Des limites ont également été soulevées sur l'applicabilité des FC' du 2,3,7,8-TCDD en présence d'huile. Une paramétrisation des inventaires du cycle de vie ne serait pas compliquée à mettre en œuvre car relativement peu de processus sont concernés (uniquement ceux concernant du bois traité au PCP en solution huileuse). Il existerait donc un FC « traditionnel » pour les PCDD/Fs émis seuls et un FC pour les « PCDD/Fs – émis en présence d'huile ». Pour cela, une valeur moyenne de l'ensemble des fractions de l'huile pourrait alors être utilisée, et la plage de FC serait une indication concernant l'incertitude sur le FC mais pour le moment les logiciels en ACV comme SimaPro ne permettent malheureusement pas d'ajouter une valeur d'incertitude sur un FC. Enfin, l'application de la démarche pourrait se faire avec tout contaminant hydrophobe et persistant en quantité trace à l'intérieur d'un solvant organique composé de substances d'une même famille chimique (uniquement des hydrocarbures par exemple) permettant une approche par fractionnement. Il faut savoir que les polluants les plus toxiques de la base de données de USEtox sont par exemple le 2,3,7,8-TCDF de la famille des PCDFs qui est présent dans la créosote – un autre produit de conservation du bois – et plusieurs agents actifs de pesticides (cyfluthrine, fospirate, etc...).

## BIBLIOGRAPHIE

- ASTM. (1995). Standard Test Method for Vapor Pressure, E1194-07.
- ASTM. (1997). Standard Method D 5285-92
- ASTM. (2004). Standard Test Method for Measurements of Aqueous Solubility E1148-02. Dans *Water and Environmental Technology*, (vol. 11.05, p. 330-332).
- Bamard, É., Bulle, C., & Deschênes, L. (2011). Method development for aquatic ecotoxicological characterization factor calculation for hydrocarbon mixtures in life cycle assessment. *Environ Toxicol Chem*, 30(10), 2342-2352.
- Bare, J. C. (2002). TRACI (The Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts). *Journal of Industrial Ecology*, 6(3-4), 49-78. doi: 10.1162/108819802766269539
- Bare, J. C., Pennington, D. W., & Haes, H. A. U. d. (1999). Life cycle impact assessment sophistication. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 4(5), 299-306. doi: 10.1007/bf02979184
- Bonnard, R. (2004). *Paramètres physico-chimiques et coefficients de transfert des dioxines pour l'évaluation des risques*. INERIS, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Unité Évaluation des Risques Sanitaires, Direction des Risques Chroniques.
- Bulle, C. (2007). *Modélisation du devenir environnemental d'un mélange organique complexe : influence de l'huile de traitement des poteaux au PCP sur la migration verticale des dioxines et furanes dans les sols*.
- Bulle, C., Bertrand, F., Samson, R., & Deschenes, L. (2008). Sensitivity study of an OCDD environmental fate screening model in soils in the presence of PCP wood-preserving oil. *Chemosphere*, 73(1 SUPPL.), S149-S157. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.107>
- Bulle, C., Jolliet, O., Rosenbaum, R., Humbert, S., & Margni, M. (2012). *IMPACT World + : A new global regionalized life cycle assessment method*. Communication présentée à LCA XII, Tacoma (USA).
- Bulle, C., Samson, R., & Deschenes, L. (2010). Enhanced migration of polychlorodibenzo-P-dioxins and furans in the presence of pentachlorophenol-treated oil in soil around utility poles; screening model validation. *Environ Toxicol Chem*, 29(3), 582-590. doi: 10.1002/etc.91
- Bulle, C., Samson, R., & Deschenes, L. (2011). Transport of chlorinated dioxins and furans in soil columns: Modeling pentachlorophenol pole-treating oil influence. *Chemosphere*, 83(2), 117-123. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.015>
- Cadotte, M., Deschênes, L., & Samson, R. (2007). Selection of a remediation scenario for a diesel-contaminated site using LCA. *Int J Life Cycle Ass*, 12(4), 239-251. doi: 10.1065/lca2007.05.328
- CAREX Canada. (2009). *Agents Cancérogènes : Pentachlorophénol (Carniogenic Agents : Pentachlorophenol)*

- CCME. (2004). *Status of Activities Related To Dioxins and Furans Canada-Wide Standards*.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2008). Méthode d'analyse - Dosage des hydrocarbures pétroliers C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub> dans les eaux.
- Cleverly, D., Winters, D. L., Schweer, G., McCarthy, S., Ferrario, J., Buchert, J., . . . Dupuy, A. (1999). *A study of the diurnal and nocturnal measurement of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (CDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (CDFs) in ambient air*. Communication présentée à Dioxin'99, the 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Venice, Italy.
- Cui, F., & Ruddick, J. N. R. (2001). Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in pentachlorophenol treated poles. *Int J Environ An Ch*, 80(2), 101-113.
- Cull, M. R., Dobbs, A. J., Goudot, M., & Schultz, N. (1984). Polychlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in technical pentachlorophenol - results of a collaborative analytical exercise. *Chemosphere*, 13(10), 1157-1165. Tiré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653584901140>
- Cull, M. R., Dobbs, A. J., & Williams, N. (1983). Polychlorodibenzo-p-dioxins (PCDDs) in commercial pentachlorophenol (PCP) used in wood preservation. *Chemosphere*, 12(4-5), 483-485. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(83\)90197-2](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(83)90197-2)
- Dalla Valle, M., Marcomini, A., Sfriso, A., Sweetman, A. J., & Jones, K. C. (2003). Estimation of PCDD/F distribution and fluxes in the Venice Lagoon, Italy: combining measurement and modelling approaches. *Chemosphere*, 51(7), 603-616. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00048-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00048-1)
- de Bruijn, J. H. M., Jager, T., Kalf, D., Mensink, B. J. W. G., Montforts, M. H. M. M., Sijm, D. T. H. M., . . . van Wezel, A. P. (2001). *Guidance Document on deriving Environmental Risk Limits*. National Institute of Public Health and the Environment, Research for Man and Environment,.
- Electric Power Research Institute. (1990). *Pentachlorophenol-treated wood poles and crossarms: Toxicity characteristic leaching procedure results.*
- Electric Power Research Institute. (1995). *Interim report on the fate of wood preservatives in soils adjacent to in-service utility poles in the United States*.
- Environment Canada. (1990). *Canadian Environmental Protection Act, Priority substances list assessment report n°1: polychlorinated dibenzodioxins and polychlorinated dibenzofurans*.
- Environment Canada. (2004). *Recommendations for the design and operation of wood preservation facilities*.
- Environment Canada. (2009, 2009-04-22). Guidance for Wood Preservation Facilities Reporting to the National Pollutant Release Inventory. Tiré de <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=En&n=29B3E589-1&offset=14&toc=show>
- Environnement Canada. (2013). Bases de données téléchargeables de l'inventaire national des rejets de polluants (INRP). Tiré de <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=fr&n=0EC58C98->
- Esso. (2003a). Fiche technique - Huile Imperial de conservation des poteaux (Technical Sheet - Imperial Pole Treating Oil).

- Esso. (2003b). Imperial Pole Treating Oil, Material Safety Data Sheet.
- European Commission, & Joint Research Center. (2010). *ILCD Handbook: Analysis of existing environmental impact assessment methodologies for use in Life Cycle Assessment*.
- European Commission, Joint Research Center, & Institute for Health and Consumer Protection. (2000). ESIS : European chemical Substances Information System, IUCLID. Tiré de <http://esis.jrc.ec.europa.eu/>
- Fiedler, H. (2003). Dioxins and furans (PCDD/PCDF). Dans *Persistent Organic Pollutants* (p. 123-201): Springer.
- Finnveden, G. (2000). On the limitations of life cycle assessment and environmental systems analysis tools in general. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 5(4), 229-238. doi: 10.1007/BF02979365
- Foster, K. L., Mackay, D., Parkerton, T. F., Webster, E., & Milford, L. (2005). Five-Stage Environmental Exposure Assessment Strategy for Mixtures: Gasoline as a Case Study. *Environmental Science & Technology*, 39(8), 2711-2718. doi: 10.1021/es048734p
- Goedkoop, M., Heijungs, R., Huijbregts, M. A. J., De Schryver, A., Struijs, J., & van Zelm, R. (2012). *ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level*. Ruimte en Milieu, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- Goedkoop, M., & Spriensma, R. (2001). *The Eco-indicator 99, a damage oriented method for Life Impact Assessment*. PRé Consultants B.V.
- Gold, L. S., Ames, B. N., Bernstein, L., Blumenthal, M., Chow, K., Da Costa, M., . . . Wong, M. (2005, 1 Septembre 2011). The Carcinogenic Potency Database (CPDB). Tiré de <http://toxnet.nlm.nih.gov/cpdb/>
- Gouin, T., Cousins, I., & Mackay, D. (2004). Comparison of two methods for obtaining degradation half-lives. *Chemosphere*, 56(6), 531-535. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.018>
- Gouin, T., Mackay, D., Webster, E., & Wania, F. (2000). Screening Chemicals for Persistence in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 34(5), 881-884. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1021/es991011z>
- Govers, H. A. J., & Krop, H. B. (1998). Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere*, 37(9-12), 2139-2152. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00276-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00276-8)
- Guinée, J. B., Gorée, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., de Koning, A., . . . Huijbregts, M. (2001). *Life Cycle assessment - An operational guide to the ISO standards - Part 3*.
- Gurprasad, N., Constable, M., Haidar, N., & Cabalo, E. (1995). Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) Leaching from Pentachlorophenol-Treated Utility Poles. *Organohalogen Compounds*, 24.
- Gustafson, J. B., Tell, J. G., & Orem, D. (1997). *Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Consideration.*: Tiré de [http://www-erd.llnl.gov/FuelsoftheFuture/pdf\\_files/volume3.pdf](http://www-erd.llnl.gov/FuelsoftheFuture/pdf_files/volume3.pdf)



- Hagenmaier, H. (1986). Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in commercial chlorophenols and related products. *Fresen Z Anal Chem*, 325(7), 603-606. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1007/BF00488307>
- Halden, R. U., & Dwyer, D. F. (1997). Biodegradation of Dioxin-Related Compounds: A Review. *Bioremediation Journal*, 1(1), 11-25. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1080/10889869709351314>
- Hassanin, A., Lee, R. G. M., Johnston, A. E., & Jones, K. C. (2006). Reductions and changing patterns of ambient PCDD/Fs in the UK: Evidence and implications. *Chemosphere*, 65(3), 530-539. Tiré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506000336>
- 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. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7032-7037. doi: 10.1021/es703145t
- Hertwich, E. G., Mateles, S. F., Pease, W. S., & McKone, T. E. (2001). Human toxicity potentials for life-cycle assessment and toxics release inventory risk screening. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(4), 928-939. doi: 10.1002/etc.5620200431
- Hui, Y., Zheng, M., Liu, Z., & Gao, L. (2009). PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Sediments from Yellow Estuary and Yangtze Estuary, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 83(4), 614-619. doi: 10.1007/s00128-009-9832-3
- 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)
- IARC. (1991). Pentachlorophenol. Dans *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides* (vol. 53, p. 371-402).
- IARC. (1997). *Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans* (vol. 69).
- INERIS. (2000). *Émissions de dioxines, de furanes et d'autres polluants liées à la combustion de bois naturels et adjuvants*. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.
- INERIS. (2009). Portail Substances Chimiques. Tiré de <http://www.ineris.fr/substances/fr/page/20>
- INRS. (1997). Pentachlorophénol et sel de sodium. *Fiche toxicologique n°11*.
- INRS. (2006). Dioxines et furanes. *Point des connaissances ED 5024*.
- INRS. (2011). Les hydrocarbures aromatiques. *Fiche solvant, ED 4226*.
- ISO. (2006a). ISO 14040 : Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre.
- ISO. (2006b). ISO 14044 : Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Exigences et lignes directives.

- Isosaari, P., Tuhkanen, T., & Vartiainen, T. (2001). Use of Olive Oil for Soil Extraction and Ultraviolet Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environ Sci Technol*, 35(6), 1259-1265. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1021/es000190d>
- Itsubo, N., & Inaba, A. (2003). A new LCIA method: LIME has been completed. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 8(5), 305-305. doi: 10.1007/BF02978923
- IUPAC. (2001). *Modeling lifetime and degradability of organic compounds in air, soil, and water systems*. Pure and Applied Chemistry: Chemistry and the environment division commission on water and soil chemistry.
- Jackson, D. R., & Bisson, D. L. (1990). Mobility of polychlorinated aromatic compounds in soils contaminated with wood-preserving oil. *J Air Waste Manage*, 40(8), 1129-1133. doi: 10.1080/10473289.1990.10466758
- Jiménez-González, C., Curzons, A., Constable, D. C., & Cunningham, V. (2004). Cradle-to-gate life cycle inventory and assessment of pharmaceutical compounds. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 9(2), 114-121. doi: 10.1007/BF02978570
- 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., Saadé, M., Crettaz, P., & Shaked, S. (2005). *Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan*: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Karickhoff, S. W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10(8), 833-846.
- Kieatiwong, S., Nguyen, L. V., Hebert, V. R., Hackett, M., Miller, G. C., Miille, M. J., & Mitzel, R. (1990). Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and on soils. *Environ Sci Technol*, 24(10), 1575-1580. doi: 10.1021/es00080a018
- Kim, Y.-J., Lee, D.-H., & Osako, M. (2002). Effect of dissolved humic matters on the leachability of PCDD/F from fly ash—Laboratory experiment using Aldrich humic acid. *Chemosphere*, 47(6), 599-605. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00330-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00330-7)
- Kinerson, R. S. (1987). Modelling the Fate and Exposure of Complex Mixtures of Chemicals in the Aquatic Environment. Dans SCOPE (Édit.), *Methods for Assessing the Effects of Mixtures of Chemicals* (p. 409-421).
- King, D. J., Lyne, R. L., Girling, A., Peterson, D. R., Stephenson, R., & Short, D. (1996). *Environmental Risk Assessment of Petroleum Substances : The Hydrocarbon Block Method*. CONCAWE.
- Kleeman, J. M., Olson, J. R., & Peterson, R. E. (1988). Species differences in 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin toxicity and biotransformation in fish. *Fundamental and Applied Toxicology*, 10(2), 206-213. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0272-0590\(88\)90304-1](http://dx.doi.org/10.1016/0272-0590(88)90304-1)
- Kortenkamp, A., Backhaus, T., & Faust, M. (2009). *State of the Art Report on Mixture Toxicity*. The School of Pharmacy - University of London, Göteborg University, Faust & Backhaus Environmental Consulting GbR.
- Kutz, F. W., Barnes, D. G., Bottimore, D. P., Greim, H., & Bretthauer, E. W. (1990). The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex

- mixtures of dioxins and related compounds. *Chemosphere*, 20(7–9), 751-757. Tiré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004565359090178V>
- Leblanc, Y. (1997). *Mise au point d'une méthode simultanée d'extraction et d'analyse du pentachlorophénol et de l'huile dans le bois traité*. (Université de Montréal).
- Lee, R. G. M., Green, N. J. L., Lohmann, R., & Jones, K. C. (1999). Seasonal, Anthropogenic, Air Mass, and Meteorological Influences on the Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs): Evidence for the Importance of Diffuse Combustion Sources. *Environmental Science & Technology*, 33(17), 2864-2871. doi: 10.1021/es981323m
- Li, C., Zheng, M., Zhang, B., Gao, L., Liu, L., Zhou, X., . . . Xiao, K. (2012). Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air, soil and sediment around an abandoned pentachlorophenol factory in China. *Environ Pollut*, 162 138-143. doi: 10.1016/j.envpol.2011.11.015
- Liu, P.-Y., Zheng, M.-H., & Xu, X.-B. (2002). Phototransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins from photolysis of pentachlorophenol on soils surface. *Chemosphere*, 46(8), 1191-1193. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00202-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00202-8)
- Lodge, K. B. (2002). The measurement of the organic-carbon normalized partition coefficient, K<sub>oc</sub>, for dioxin from contaminated sediment. *Advances in Environmental Research*, 7(1), 147-156. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00120-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00120-4)
- Lohmann, R., Northcott, G. L., & Jones, K. C. (2000). Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a Source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 34(14), 2892-2899. doi: 10.1021/es991183w
- Mackay, D. (2001). *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Second Edition*: Taylor & Francis.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C., & Lee, S. C. (2006a). Chlorinated dibenzo-p-dioxins. Dans *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals* (Second<sup>e</sup> éd., vol. 2): Taylor & Francis Group.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C., & Lee, S. C. (2006b). Chlorinated dibenzofurans. Dans *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals* (Second<sup>e</sup> éd., vol. 2): Taylor & Francis Group.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C., & Lee, S. C. (2006c). Introduction and hydrocarbons. Dans *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals* (Second<sup>e</sup> éd., vol. 1): Taylor & Francis Group.
- Malecki, R. (1992, 17-18 Sept). *Regulations regarding the disposal of treated wood*. Communication présentée à Proceedings of wood pole seminar, Syracuse, NY.
- Margni, M., Pennington, D. W., Bennett, D. H., & Jolliet, O. (2004). Cyclic Exchanges and Level of Coupling between Environmental Media: Intermedia Feedback in Multimedia Fate Models. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 5450-5457. doi: 10.1021/es049716a

- Masunaga, S., Takasuga, T., & Nakanishi, J. (2001). Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere*, 44(4), 873-885. Tiré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500003106>
- McKone, T. E. (1993). *CalTOX, a multimedia total exposure model for hazardous-waste sites*. The Office of Scientific Affairs, Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency.
- Miller, L. L., & Ingerman, L. D. (2001). *Toxicological profile for pentachlorophenol*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Morris, P. I., & Wang, J. (2006). Wood Preservation in Canada.
- NewFields, Infometrix, & Glass, G. (2013). *Port Angeles Harbor sediment dioxin source study*. Washington State Department of Ecology.
- Öberg, L. G., & Rappe, C. (1992). Biochemical formation of PCDD/Fs from chlorophenols. *Chemosphere*, 25(1-2), 49-52. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90477-9](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(92)90477-9)
- Orazio, C. E. (1992). Persistence and transport of organochlorine contaminants in soils. Tiré de <http://proquest.umi.com/pqdweb?did=745736811&sid=7&Fmt=7&clientId=45247&RQT=309&VName=PQD>
- Osako, M., Kim, Y.-J., & Lee, D.-H. (2002). A pilot and field investigation on mobility of PCDDs/PCDFs in landfill site with municipal solid waste incineration residue. *Chemosphere*, 48(8), 849-856. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00189-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00189-3)
- Paul, A. D., Hugh, W. D., Melissa, C. F., Clyde, H., Aleck, O., Ruth, H., & Kay, T. (2006). Cancer and Occupational Exposure to Pentachlorophenol and Tetrachlorophenol (Canada). *Cancer Causes & Control*. doi: 10.1007/s10552-006-0007-9
- Payet, J. (2005). Assessing Toxic Impacts on Aquatic Ecosystems in LCA. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 10(5), 373-373. doi: 10.1065/lca2005.09.003
- Pennington, D. W., Margni, M., Payet, J., & Jolliet, O. (2006). Risk and Regulatory Hazard-Based Toxicological Effect Indicators in Life-Cycle Assessment (LCA). *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 12(3), 450-475. doi: 10.1080/10807030600561667
- Pereira, W. E., Rostad, C. E., & Sisak, M. E. (1985). Geochemical investigations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in the subsurface environment at an abandoned wood-treatment facility. *Environ Toxicol Chem*, 4(5), 629-639. doi: 10.1002/etc.5620040507
- Persson, Y., Shchukarev, A., Öberg, L., & Tysklind, M. (2008). Dioxins, chlorophenols and other chlorinated organic pollutants in colloidal and water fractions of groundwater from a contaminated sawmill site. *Environmental Science and Pollution Research*, 15(6), 463-471. doi: 10.1007/s11356-008-0014-3
- Pollard, S. J. T., Hoffmann, R. E., & Hrudey, S. E. (1993). Screening of risk management options for abandoned wood-preserving plant sites in Alberta, Canada. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 20(5), 787-800. doi: 10.1139/193-104
- Quann, R. J. (1998). Modeling the chemistry of complex petroleum mixtures. *Environmental Health Perspectives*, 106(6), 1441-1448.

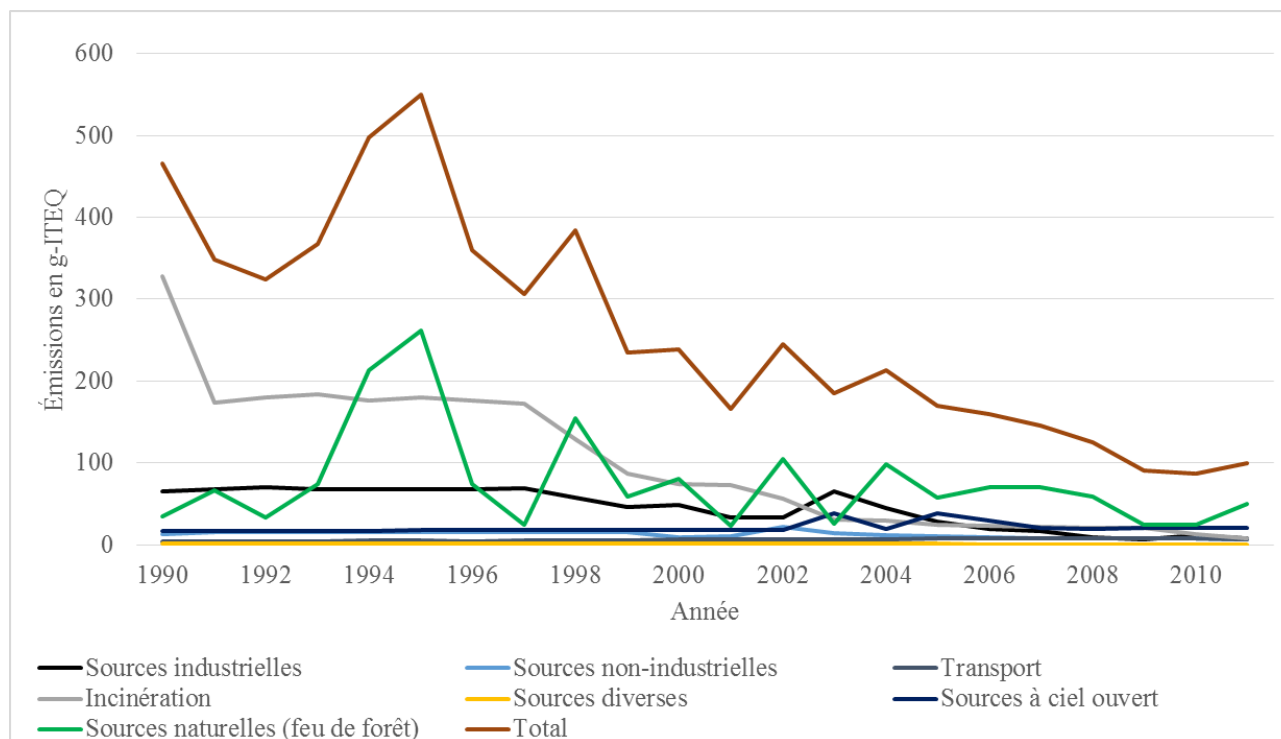
- Quaß, U., Fermann, M., & Bröker, G. (2004). The European Dioxin Air Emission Inventory Project—Final Results. *Chemosphere*, 54(9), 1319-1327. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00251-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00251-0)
- Rappe, C., Buser, H. R., & Bosshardt, H.-P. (1979). Dioxins, Dibenzofurans and other polyhalogenated aromatics: production, use, formation and destruction. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 320(1), 1-18. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1111/j.1749-6632.1979.tb56588.x>
- Reap, J., Roman, F., Duncan, S., & Bras, B. (2008). A survey of unresolved problems in life cycle assessment. Part 2 : impact assessment and interpretation. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(5), 374-388. doi: 10.1007/s11367-008-0009-9
- Ritchie, G. (2000). Dioxin sources and industrial emissions control — a review. *Int J Environ Stud*, 58(1), 99-116. doi: 10.1080/00207230008711319
- Rogowski, D. L., & Yake, W. (2005). Typical Dioxin Concentrations in Agriculture Soils of Washington State and Potential Sources. *Environmental Science & Technology*, 39(14), 5170-5176. doi: 10.1021/es047945r
- 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 Ass*, 13(7), 532-546. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-008-0038-4>
- Ruddick, J. N. R. (1991). Utility pole performance: pentachlorophenol distribution and content in recovered poles. *Wood Protection*, 1(2), 77-83.
- Rugge, C. D., Ahlert, R. C., & O'Connor, O. A. (1993). Development of bacterial cultures which can metabolize structural analogs of dioxin. *Environmental Progress*, 12(2), 114-122. doi: 10.1002/ep.670120208
- Sanscartier, D., Margni, M., Reimer, K., & Zeeb, B. (2010). Comparison of the Secondary Environmental Impacts of Three Remediation Alternatives for a Diesel-contaminated Site in Northern Canada. *Soil Sediment Contam*, 19(3), 338-355. doi: 10.1080/15320381003695256
- Schechter, A., Birnbaum, L., Ryan, J. J., & Constable, J. D. (2006). Dioxins: An overview. *Environ Res*, 101(3), 419-428. Tiré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935105001921>
- Shiu, W. Y., Doucette, W., Gobas, F. A. P. C., Andren, A., & Mackay, D. (1988). Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environmental Science & Technology*, 22(6), 651-658. doi: 10.1021/es00171a006
- Sinkkonen, S., & Paasivirta, J. (2000). Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere*, 40(9-11), 943-949. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00337-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00337-9)
- Stockholm Convention. (2001). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. Tiré de [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf)



- Stockholm Convention. (2008). Status of Ratifications. Tiré de [http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/tabid/252/Default.aspx#LiveContent\[map\]](http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/tabid/252/Default.aspx#LiveContent[map])
- Suh, S., & Huppes, G. (2005). Methods for Life Cycle Inventory of a product. *Journal of Cleaner Production*, 13(7), 687-697. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.04.001>
- Suzuki, N., Yasuda, M., Sakurai, T., & Nakanishi, J. (1998). Model simulation of environmental profile transformation and fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the multimedia environmental fate model. *Chemosphere*, 37(9-12), 2239-2250. doi: 10.1016/s0045-6535(98)00286-0
- Swedish EPA. (2009). *The role of pentachlorophenol treated wood for emissions of dioxins into the environment*.
- Technology and Pollution Prevention Section, & Environment Canada. (1997). *Technical pollution prevention guide for pressure wood preservation facilities in the lower Fraser basin*.
- The People's Republic of China. (2007). *National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. Tiré de [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf)
- Toffoletto, L., Bulle, C., Godin, J., Reid, C., & Deschênes, L. (2007). LUCAS - A New LCIA Method Used for a Canadian-Specific Context. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 12(2), 93-102. doi: 10.1065/lca2005.12.242
- Trapp, S., & Matthies, M. (1996). Modeling Volatilization of PCDD/F from Soil and Uptake into Vegetation. *Environmental Science & Technology*, 31(1), 71-74. doi: 10.1021/es960133d
- United States National Library of Medicine. 10 décembre 2011). TOXNET, Toxicology Data Network. *TOXNET - Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases*. Tiré de <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- US EPA. (1997, 16 janvier 2014). Integrated Risk Information System (IRIS). Tiré de <http://www.epa.gov/iris/>
- US EPA. (1998). *Chemical fate half-lives for toxics release inventory (TRI) chemicals*.
- US EPA. (2000, 25 janvier 2014). ECOTOX Database. Tiré de <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- US EPA. (2013). Quantitative Structure Activity Relationship. *Risk Management Sustainable Technology*. Tiré de <http://www.epa.gov/nrmrl/std/qsar/qsar.html>
- Valo, R. J., Kitunen, V. H., Salkinoja-Salonen, M. S., & Räisänen, S. (1985). Chlorinated phenols and their derivatives in soil and ground water around wood-preserving facilities in Finland. *Water Science and Technology*, 17(8), 1381-1384.
- van de Meent, D., Hollander, A., Comber, M., & Parkerton, T. (2010). Environmental fate factors and human intake fractions for risk assessment of petroleum products. *Integrated Environ Assess Manag*, 6(1), 135-144. doi: 10.1897/IEAM\_2009-035.1
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T. C., Brunstrim, B., Cook, P., Feeley, M., . . . Zacharewski, T. (1998). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environ Health Persp*, 106(12).

- Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., . . . Peterson, R. E. (2006). The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicol Sci*, 93(2), 223-241. Tiré de <http://toxsci.oxfordjournals.org/content/93/2/223.abstract>
- van Leeuwen, F. X., & Younes, M. (1998). WHO revises the tolerable daily intake (TDI) for dioxins. *Organohalogen Compounds*, 38 295-298.
- Wagenaar, W. J., Boelhouwers, E. J., de Kok, H. A. M., Groen, C. P., Govers, H. A. J., Olie, K., . . . de Rooij, C. G. (1995). A comparative study of the photolytic degradation of octachlorodibenzofuran (OCDF) and octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD). *Chemosphere*, 31(4), 2983-2992. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00158-5](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00158-5)
- Walters, R. W., & Guiseppi-Elie, A. (1988). Sorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin to soils from water/methanol mixtures. *Environ Sci Technol*, 22(7), 819-825. doi: 10.1021/es00172a012
- Wernet, G., Conradt, S., Isenring, H., Jiménez-González, C., & Hungerbühler, K. (2010). Life cycle assessment of fine chemical production: a case study of pharmaceutical synthesis. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(3), 294-303. doi: 10.1007/s11367-010-0151-z
- Wernet, G., Hellweg, S., & Hungerbühler, K. (2012). A tiered approach to estimate inventory data and impacts of chemical products and mixtures. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 17(6), 720-728. doi: 10.1007/s11367-012-0404-0
- Winters, D. L., Barton, R. G., Boggess, K. E., Davis, M., Alburty, D. S., & Lorber, M. N. (1999). A field study to evaluate the potential for the release of dioxins from pentachlorophenol-treated utility poles. *Organohalogen Compounds*, 41 35:39.
- Yu, L., Mai, B., Meng, X., Bi, X., Sheng, G., Fu, J., & Peng, P. a. (2006). Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China. *Atmos Environ*, 40(1), 96-108. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.038>
- Zeliger, H. I. (2008). *Human Toxicology of Chemical Mixtures*.

## ANNEXE 1 – TENDANCE HISTORIQUE DES ÉMISSIONS DE PCDD/FS AU CANADA (ENVIRONNEMENT CANADA, 2013)

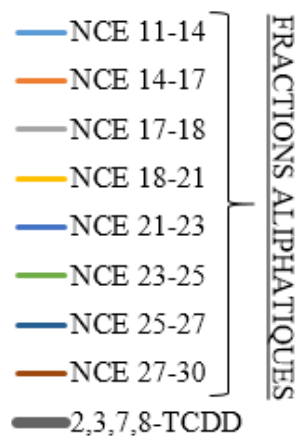
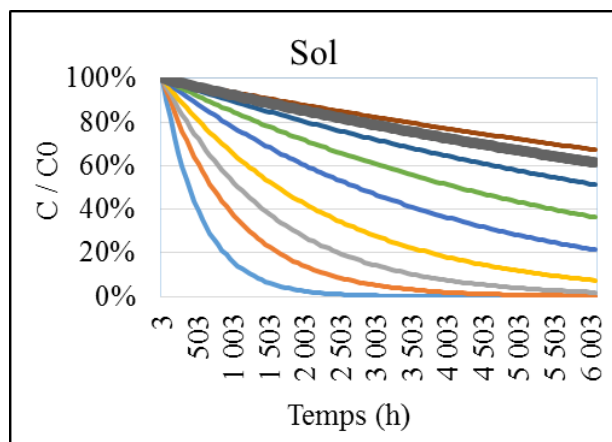
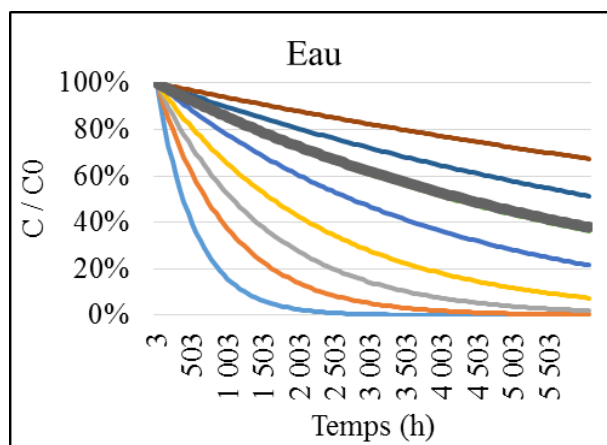
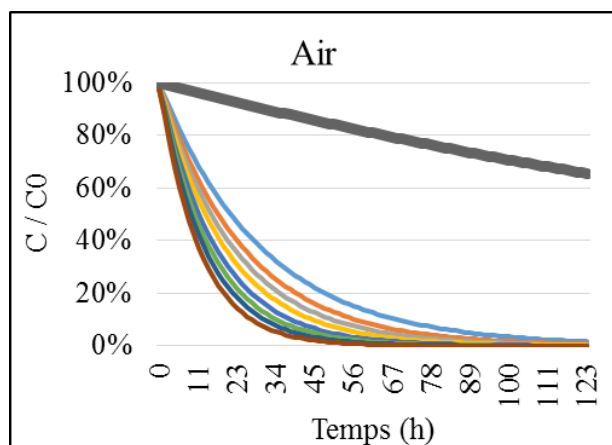




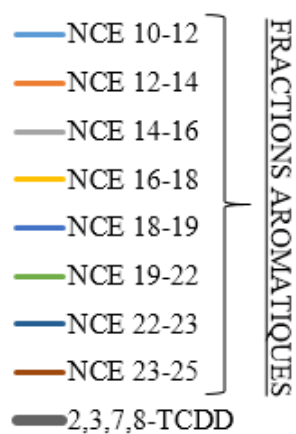
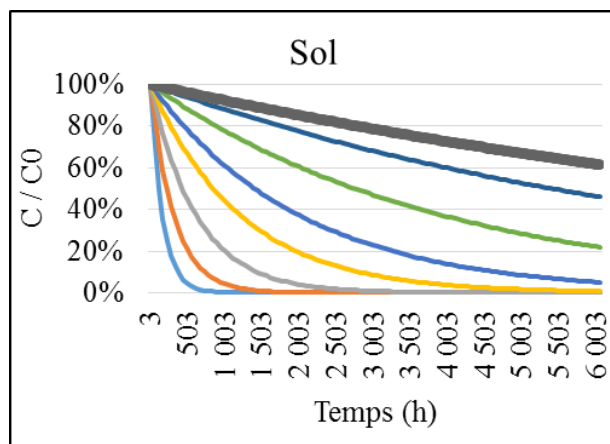
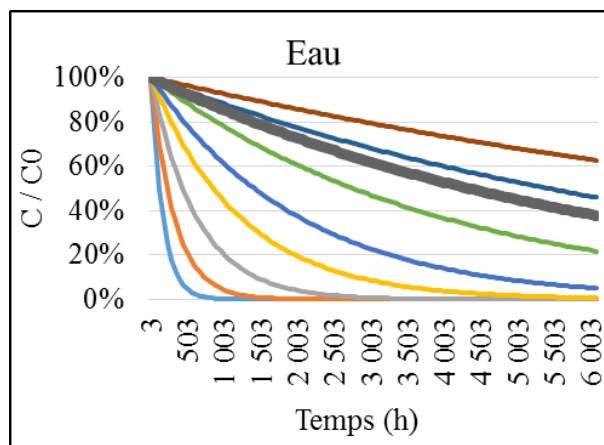
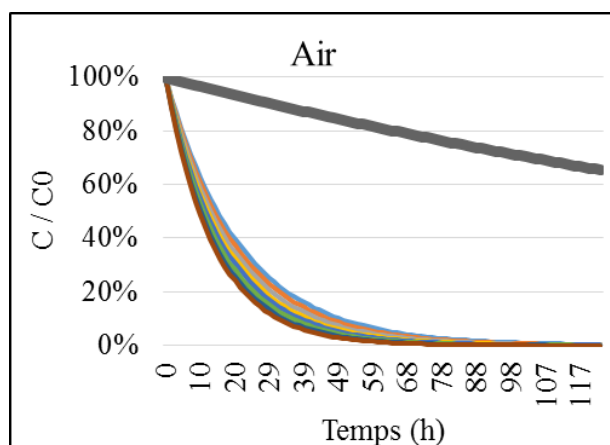
## ANNEXE 2 – DONNÉES NÉCESSAIRES À LA CARACTÉRISATION SOUS USETOX DU 2,3,7,8-TCDD ET DU 1,2,3,6,7,8-HEXACDD

| Nom                               | Unités                                  | 2,3,7,8-TCDD | 1,2,3,6,7,8-HexaCDD |
|-----------------------------------|---|--------------|---------------------|
| <b>MW</b>                         | g.mol <sup>-1</sup>                     | 3,22E+02     | 3,91E+02            |
| <b>K<sub>ow</sub></b>             | -                                       | 6,31E+06     | 1,62E+08            |
| <b>K<sub>oc</sub></b>             | L/kg                                    | 3,16E+06     | 6,95E+05            |
| <b>K<sub>H</sub> (25°C)</b>       | Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>    | 5,05E+00     | 7,09E-02            |
| <b>P<sub>vap</sub> (25°C)</b>     | Pa                                      | 2,00E-07     | 4,80E-09            |
| <b>S<sub>w</sub> (25°C)</b>       | mg.L <sup>-1</sup>                      | 2,00E-04     | 2,65E-05            |
| <b>k<sub>deg-a</sub></b>          | s <sup>-1</sup>                         | 9,63E-07     | 2,60E-07            |
| <b>k<sub>deg-w</sub></b>          | s <sup>-1</sup>                         | 4,46E-08     | 4,46E-08            |
| <b>k<sub>deg-sd</sub></b>         | s <sup>-1</sup>                         | 4,95E-09     | 4,95E-09            |
| <b>k<sub>deg-sl</sub></b>         | s <sup>-1</sup>                         | 2,23E-08     | 2,23E-08            |
| <b>av<sub>logEC50</sub></b>       | mg.L <sup>-1</sup>                      | -4,05E+00    | -3,77E+00           |
| <b>ED<sub>50</sub>, inh, canc</b> | kg.(esperance de vie) <sup>-1</sup>     | 1,03E-05     | ND                  |
| <b>ED<sub>50</sub>, ing, canc</b> | kg.(esperance de vie) <sup>-1</sup>     | 1,03E-05     | ND                  |
| <b>BTF<sub>viande</sub></b>       | jour.kg <sub>viande</sub> <sup>-1</sup> | ND           | 4,24E-02            |
| <b>BTF<sub>lait</sub></b>         | jour.kg <sub>lait</sub> <sup>-1</sup>   | 1,18E-02     | 5,99E-03            |
| <b>BAF<sub>poisson</sub></b>      | L.kg <sub>poisson</sub> <sup>-1</sup>   | 9,70E+04     | 8,45E+03            |

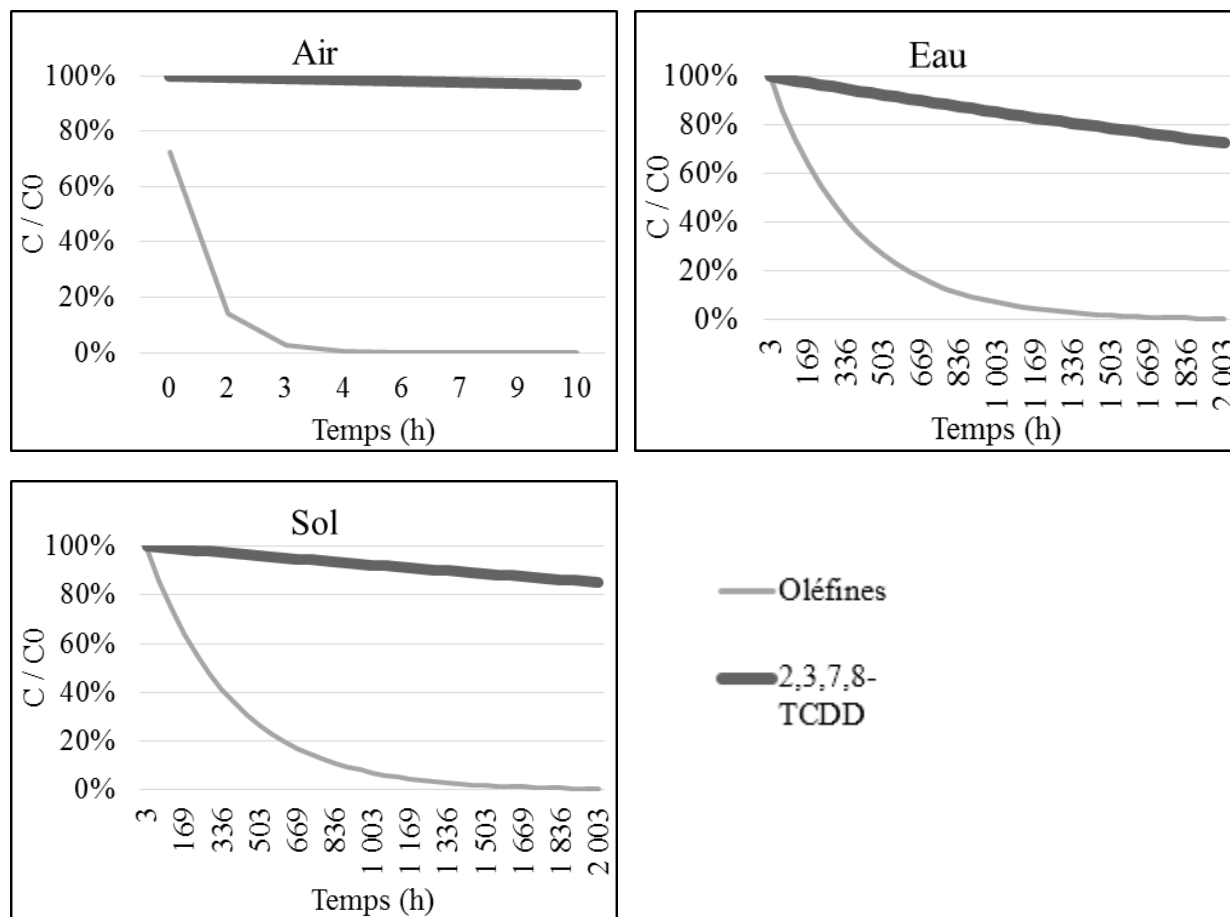
### ANNEXE 3 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES FRACTIONS ALIPHATIQUES AU COURS DU TEMPS DANS L'AIR, L'EAU ET LE SOL



# **ANNEXE 4 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES FRACTIONS AROMATIQUES AU COURS DU TEMPS DANS L'AIR, L'EAU ET LE SOL**



# **ANNEXE 5 – ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU 2,3,7,8-TCDD ET DES OLÉFINES AU COURS DU TEMPS DANS L'AIR, L'EAU ET LE SOL**



## ANNEXE 6 – CONVERSION DES ÉMISSIONS DE PCDD/FS DE G-ITEQ EN G-OMS05TEQ

On connaît  $M_i$  la masse totale de PCDD/FS émise dans chacun des compartiments  $i$  exprimée en g-ITEQ ou en  $\mu\text{g-ITEQ}$

Par définition,  $M_i$  est la somme des produits entre  $m_{i,PCDD/F}$  la masse de chaque congénère émis dans  $i$  ( $\mu\text{g}$ ) et leur I-TEF ( $\mu\text{g-ITEQ}/\mu\text{g}$ ) associé :  $M_i = \sum_{PCDD/F} (m_{i,PCDD/F} \times ITEF_{PCDD/F})$

Or chaque masse de PCDD/F est le produit entre sa teneur  $t_{PCDD/F,PCP}$  dans le PCP ( $\mu\text{g/g}$ ), données par Environnement Canada (2009) (voir section 1.1.2.2), et  $m_{PCP}$  la masse de PCP (g):

$$m_{i,PCDD/F} = t_{PCDD/F,PCP} \times m_{PCP}$$

On déduit la masse de PCP émise:

$$M_i = \sum_{PCDD/F} ((t_{PCDD/F,PCP} \times m_{PCP}) \times ITEF_{PCDD/F})$$

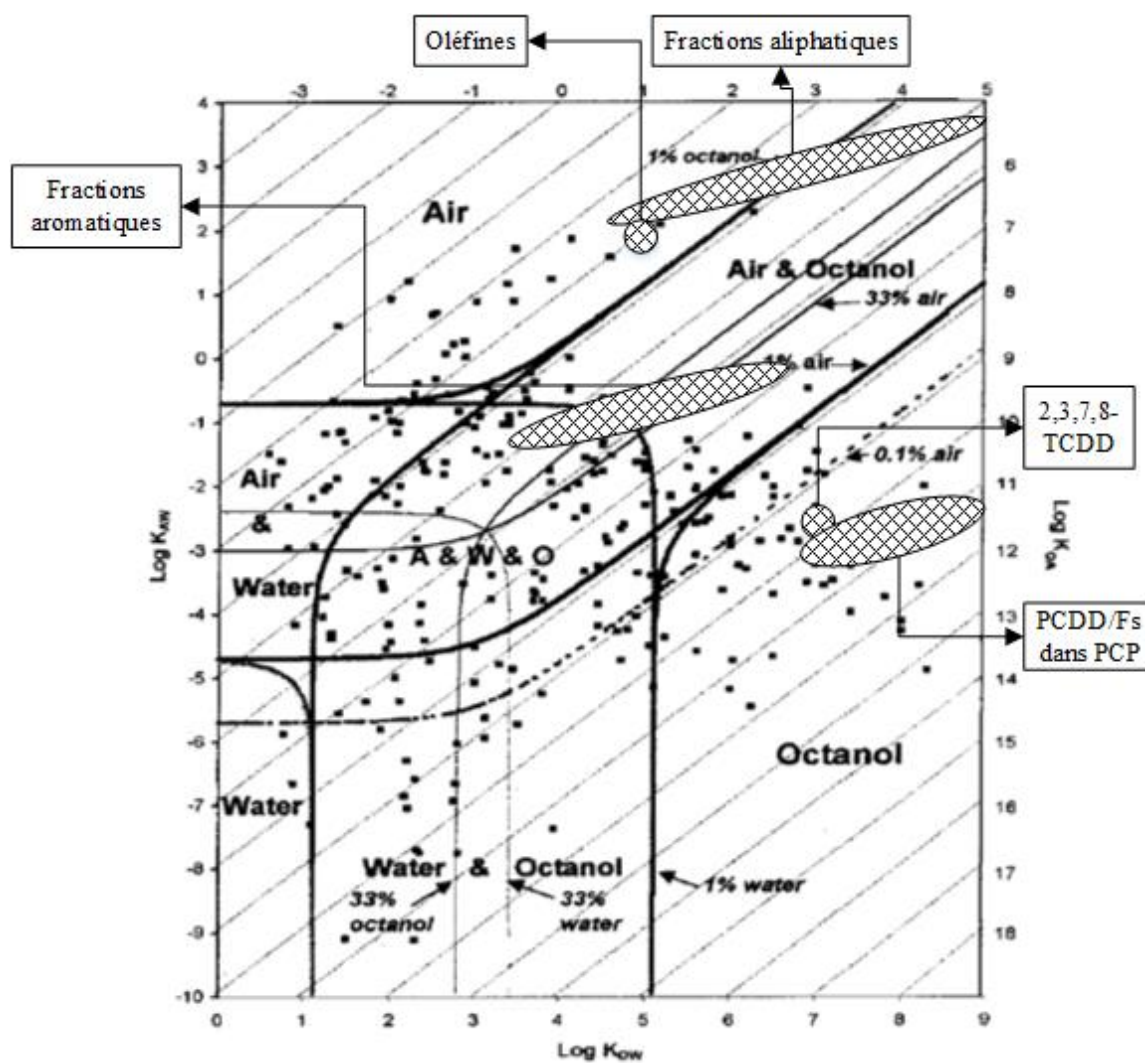
$$m_{PCP} = M_i / \sum_{PCDD/F} (t_{PCDD/F,PCP} \times ITEF_{PCDD/F})$$

Connaissant  $M_i$  la masse (en g-ITEQ) de PCDD/FS émise dans chaque compartiment  $i$ , la teneur en PCDD/FS dans le PCP ( $\mu\text{g/g}$ ) et les I-TEF de chaque PCDD/F (g-ITEQ/g), on détermine  $m_{PCP}$  la masse de PCP (g).

Il suffit alors de multiplier la masse de PCP (g) par la teneur en PCDD/FS dans le PCP ( $\mu\text{g/g}$ ) pour avoir les valeurs de chaque masse de congénère  $m_{i,PCDD/F}$  ( $\mu\text{g}$ ).

Finalement on multiplie ces masses par les OMS05-TEF ( $\mu\text{g-OMS05TEQ}/\mu\text{g}$ ) pour avoir la masse totale émise  $M'_i$  exprimée en  $\mu\text{g-OMS05-TEQ}$ , qu'on ramène en g-OMS05-TEQ.

**ANNEXE 7 – AFFINITÉ DES FRACTIONS ORGANIQUES ET DES  
PCDD/FS POUR LES PHASES AIR, EAU ET OCTANOL EN UTILISANT  
UN GRAPHIQUE  $K_{ow}$ - $K_H$  (GOUIN ET AL., 2000)**



## ANNEXE 8 – MATRICE FF'( 2,3,7,8-TCDD) PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE

Echelle : U : urbain, C : continental, G : global

Compartiment : fr.water : eau douce, seawater : eau de mer, nat.soil : sol naturel, agr.soil : sol agricole, ocean : océan

| (Aliphatique)<br>NCE 11 14 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 1,91E-01                | 3,29E-05 | 2,33E-05   | 3,31E-06   | 1,90E-05   | 1,90E-05   | 2,25E-07 | 1,60E-07   | 1,66E-08 | 1,30E-07   | 1,30E-07   |
|                            | airC      | 5,74E+00                | 5,89E+00 | 4,18E+00   | 5,93E-01   | 3,41E+00   | 3,41E+00   | 4,02E-02 | 2,86E-02   | 2,96E-03 | 2,33E-02   | 2,33E-02   |
|                            | fr.waterC | 7,79E-02                | 7,55E-02 | 1,79E+01   | 1,06E-02   | 4,62E-02   | 4,62E-02   | 1,13E-03 | 8,11E-04   | 9,53E-05 | 6,56E-04   | 6,56E-04   |
|                            | seawaterC | 3,24E+00                | 3,22E+00 | 7,24E+00   | 1,34E+02   | 1,87E+00   | 1,87E+00   | 6,97E-02 | 5,22E-02   | 6,09E-02 | 4,04E-02   | 4,04E-02   |
|                            | nat.soilC | 3,91E+01                | 3,89E+01 | 2,81E+01   | 5,47E+00   | 2,41E+02   | 2,26E+01   | 5,83E-01 | 4,17E-01   | 4,91E-02 | 3,38E-01   | 3,38E-01   |
|                            | agr.soilC | 3,91E+01                | 3,89E+01 | 2,81E+01   | 5,47E+00   | 2,26E+01   | 2,41E+02   | 5,83E-01 | 4,17E-01   | 4,91E-02 | 3,38E-01   | 3,38E-01   |
|                            | airG      | 1,77E+00                | 1,81E+00 | 1,29E+00   | 2,58E-01   | 1,04E+00   | 1,04E+00   | 7,33E+00 | 5,19E+00   | 4,54E-01 | 4,24E+00   | 4,24E+00   |
|                            | fr.waterG | 1,68E-02                | 1,69E-02 | 1,22E-02   | 2,72E-03   | 9,81E-03   | 9,81E-03   | 3,75E-02 | 1,78E+01   | 3,34E-03 | 2,42E-02   | 2,42E-02   |
|                            | oceanG    | 2,38E+01                | 2,39E+01 | 1,87E+01   | 3,93E+01   | 1,39E+01   | 1,39E+01   | 5,00E+01 | 4,27E+01   | 1,86E+02 | 2,90E+01   | 2,90E+01   |
|                            | nat.soilG | 8,75E+00                | 8,81E+00 | 6,33E+00   | 1,42E+00   | 5,11E+00   | 5,11E+00   | 1,96E+01 | 1,41E+01   | 1,74E+00 | 2,30E+02   | 1,13E+01   |
|                            | agr.soilG | 8,75E+00                | 8,81E+00 | 6,33E+00   | 1,42E+00   | 5,11E+00   | 5,11E+00   | 1,96E+01 | 1,41E+01   | 1,74E+00 | 1,13E+01   | 2,30E+02   |

| (Aliphatique)<br>NCE 14 17 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 1,97E-01                | 3,12E-05 | 1,55E-05   | 3,95E-06   | 1,69E-05   | 1,69E-05   | 2,16E-07 | 1,08E-07   | 1,94E-08 | 1,17E-07   | 1,17E-07   |
|                            | airC      | 5,44E+00                | 5,61E+00 | 2,79E+00   | 7,10E-01   | 3,04E+00   | 3,04E+00   | 3,85E-02 | 1,92E-02   | 3,47E-03 | 2,09E-02   | 2,09E-02   |
|                            | fr.waterC | 8,65E-02                | 8,37E-02 | 1,55E+01   | 1,23E-02   | 4,72E-02   | 4,72E-02   | 1,19E-03 | 5,96E-04   | 1,12E-04 | 6,48E-04   | 6,48E-04   |
|                            | seawaterC | 3,59E+00                | 3,57E+00 | 6,72E+00   | 1,43E+02   | 1,94E+00   | 1,94E+00   | 7,41E-02 | 3,89E-02   | 5,89E-02 | 4,03E-02   | 4,03E-02   |
|                            | nat.soilC | 4,33E+01                | 4,31E+01 | 2,17E+01   | 6,36E+00   | 2,61E+02   | 2,34E+01   | 6,14E-01 | 3,07E-01   | 5,78E-02 | 3,34E-01   | 3,34E-01   |
|                            | agr.soilC | 4,33E+01                | 4,31E+01 | 2,17E+01   | 6,36E+00   | 2,34E+01   | 2,61E+02   | 6,14E-01 | 3,07E-01   | 5,78E-02 | 3,34E-01   | 3,34E-01   |
|                            | airG      | 1,70E+00                | 1,73E+00 | 8,67E-01   | 3,01E-01   | 9,39E-01   | 9,39E-01   | 6,93E+00 | 3,45E+00   | 5,54E-01 | 3,76E+00   | 3,76E+00   |
|                            | fr.waterG | 1,78E-02                | 1,79E-02 | 9,00E-03   | 3,12E-03   | 9,73E-03   | 9,73E-03   | 4,08E-02 | 1,54E+01   | 3,88E-03 | 2,39E-02   | 2,39E-02   |
|                            | oceanG    | 2,52E+01                | 2,54E+01 | 1,40E+01   | 3,78E+01   | 1,38E+01   | 1,38E+01   | 5,43E+01 | 3,39E+01   | 1,98E+02 | 2,95E+01   | 2,95E+01   |
|                            | nat.soilG | 9,25E+00                | 9,33E+00 | 4,68E+00   | 1,62E+00   | 5,06E+00   | 5,06E+00   | 2,12E+01 | 1,06E+01   | 2,02E+00 | 2,49E+02   | 1,15E+01   |
|                            | agr.soilG | 9,25E+00                | 9,33E+00 | 4,68E+00   | 1,62E+00   | 5,06E+00   | 5,06E+00   | 2,12E+01 | 1,06E+01   | 2,02E+00 | 1,15E+01   | 2,49E+02   |

| (Aliphatique)<br>NCE 17 18 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 2,00E-01                | 3,01E-05 | 7,40E-06   | 3,47E-06   | 1,55E-05   | 1,55E-05   | 2,11E-07 | 5,20E-08   | 1,80E-08 | 1,09E-07   | 1,09E-07   |
|                            | airC      | 5,25E+00                | 5,42E+00 | 1,33E+00   | 6,25E-01   | 2,80E+00   | 2,80E+00   | 3,77E-02 | 9,28E-03   | 3,22E-03 | 1,95E-02   | 1,95E-02   |
|                            | fr.waterC | 9,18E-02                | 8,86E-02 | 1,28E+01   | 1,12E-02   | 4,74E-02   | 4,74E-02   | 1,23E-03 | 3,03E-04   | 1,06E-04 | 6,35E-04   | 6,35E-04   |
|                            | seawaterC | 3,80E+00                | 3,79E+00 | 5,54E+00   | 1,41E+02   | 1,96E+00   | 1,96E+00   | 7,67E-02 | 2,06E-02   | 5,72E-02 | 3,97E-02   | 3,97E-02   |
|                            | nat.soilC | 4,58E+01                | 4,57E+01 | 1,13E+01   | 5,77E+00   | 2,74E+02   | 2,37E+01   | 6,32E-01 | 1,56E-01   | 5,45E-02 | 3,27E-01   | 3,27E-01   |
|                            | agr.soilC | 4,58E+01                | 4,57E+01 | 1,13E+01   | 5,77E+00   | 2,37E+01   | 2,74E+02   | 6,32E-01 | 1,56E-01   | 5,45E-02 | 3,27E-01   | 3,27E-01   |
|                            | airG      | 1,67E+00                | 1,70E+00 | 4,21E-01   | 2,76E-01   | 8,77E-01   | 8,77E-01   | 6,69E+00 | 1,64E+00   | 5,15E-01 | 3,46E+00   | 3,46E+00   |
|                            | fr.waterG | 1,83E-02                | 1,85E-02 | 4,59E-03   | 2,85E-03   | 9,56E-03   | 9,56E-03   | 4,27E-02 | 1,25E+01   | 3,66E-03 | 2,36E-02   | 2,36E-02   |
|                            | oceanG    | 2,60E+01                | 2,62E+01 | 7,62E+00   | 3,66E+01   | 1,36E+01   | 1,36E+01   | 5,69E+01 | 2,03E+01   | 1,99E+02 | 2,95E+01   | 2,95E+01   |
|                            | nat.soilG | 9,54E+00                | 9,62E+00 | 2,39E+00   | 1,48E+00   | 4,98E+00   | 4,98E+00   | 2,22E+01 | 5,49E+00   | 1,90E+00 | 2,62E+02   | 1,15E+01   |
|                            | agr.soilG | 9,54E+00                | 9,62E+00 | 2,39E+00   | 1,48E+00   | 4,98E+00   | 4,98E+00   | 2,22E+01 | 5,49E+00   | 1,90E+00 | 1,15E+01   | 2,62E+02   |



| (Aliphatique)<br>NCE 18 21 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 2,02E-01                | 2,91E-05 | 2,57E-06   | 2,01E-06   | 1,42E-05   | 1,42E-05   | 2,08E-07 | 1,83E-08   | 1,15E-08 | 1,02E-07   | 1,02E-07   |
|                            | airC      | 5,08E+00                | 5,25E+00 | 4,64E-01   | 3,64E-01   | 2,57E+00   | 2,57E+00   | 3,71E-02 | 3,28E-03   | 2,05E-03 | 1,82E-02   | 1,82E-02   |
|                            | fr.waterC | 9,67E-02                | 9,32E-02 | 1,04E+01   | 6,87E-03   | 4,71E-02   | 4,71E-02   | 1,26E-03 | 1,11E-04   | 6,90E-05 | 6,17E-04   | 6,17E-04   |
|                            | seawaterC | 4,00E+00                | 3,98E+00 | 4,57E+00   | 1,28E+02   | 1,95E+00   | 1,95E+00   | 7,89E-02 | 8,56E-03   | 5,32E-02 | 3,87E-02   | 3,87E-02   |
|                            | nat.soilC | 4,82E+01                | 4,80E+01 | 4,27E+00   | 3,54E+00   | 2,88E+02   | 2,36E+01   | 6,47E-01 | 5,71E-02   | 3,55E-02 | 3,17E-01   | 3,17E-01   |
|                            | agr.soilC | 4,82E+01                | 4,80E+01 | 4,27E+00   | 3,54E+00   | 2,36E+01   | 2,88E+02   | 6,47E-01 | 5,71E-02   | 3,55E-02 | 3,17E-01   | 3,17E-01   |
|                            | airG      | 1,64E+00                | 1,67E+00 | 1,50E-01   | 1,72E-01   | 8,20E-01   | 8,20E-01   | 6,48E+00 | 5,69E-01   | 3,24E-01 | 3,18E+00   | 3,18E+00   |
|                            | fr.waterG | 1,88E-02                | 1,90E-02 | 1,70E-03   | 1,79E-03   | 9,31E-03   | 9,31E-03   | 4,44E-02 | 1,01E+01   | 2,39E-03 | 2,31E-02   | 2,31E-02   |
|                            | oceanG    | 2,68E+01                | 2,70E+01 | 3,47E+00   | 3,43E+01   | 1,32E+01   | 1,32E+01   | 5,92E+01 | 1,12E+01   | 1,89E+02 | 2,91E+01   | 2,91E+01   |
|                            | nat.soilG | 9,78E+00                | 9,87E+00 | 8,84E-01   | 9,33E-01   | 4,84E+00   | 4,84E+00   | 2,31E+01 | 2,05E+00   | 1,25E+00 | 2,76E+02   | 1,14E+01   |
|                            | agr.soilG | 9,78E+00                | 9,87E+00 | 8,84E-01   | 9,33E-01   | 4,84E+00   | 4,84E+00   | 2,31E+01 | 2,05E+00   | 1,25E+00 | 1,14E+01   | 2,76E+02   |

| (Aliphatique)<br>NCE 21 23 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 2,05E-01                | 2,79E-05 | 5,73E-07   | 6,12E-07   | 1,28E-05   | 1,28E-05   | 2,05E-07 | 4,20E-09   | 3,92E-09 | 9,38E-08   | 9,38E-08   |
|                            | airC      | 4,88E+00                | 5,06E+00 | 1,04E-01   | 1,11E-01   | 2,31E+00   | 2,31E+00   | 3,66E-02 | 7,51E-04   | 7,00E-04 | 1,68E-02   | 1,68E-02   |
|                            | fr.waterC | 1,02E-01                | 9,82E-02 | 7,75E+00   | 2,24E-03   | 4,61E-02   | 4,61E-02   | 1,29E-03 | 2,64E-05   | 2,41E-05 | 5,89E-04   | 5,89E-04   |
|                            | seawaterC | 4,21E+00                | 4,19E+00 | 3,84E+00   | 1,04E+02   | 1,92E+00   | 1,92E+00   | 8,13E-02 | 3,34E-03   | 4,90E-02 | 3,72E-02   | 3,72E-02   |
|                            | nat.soilC | 5,08E+01                | 5,06E+01 | 1,05E+00   | 1,16E+00   | 3,05E+02   | 2,32E+01   | 6,63E-01 | 1,36E-02   | 1,24E-02 | 3,03E-01   | 3,03E-01   |
|                            | agr.soilC | 5,08E+01                | 5,06E+01 | 1,05E+00   | 1,16E+00   | 2,32E+01   | 3,05E+02   | 6,63E-01 | 1,36E-02   | 1,24E-02 | 3,03E-01   | 3,03E-01   |
|                            | airG      | 1,63E+00                | 1,65E+00 | 3,48E-02   | 5,83E-02   | 7,56E-01   | 7,56E-01   | 6,24E+00 | 1,27E-01   | 1,08E-01 | 2,86E+00   | 2,86E+00   |
|                            | fr.waterG | 1,93E-02                | 1,95E-02 | 4,08E-04   | 6,12E-04   | 8,92E-03   | 8,92E-03   | 4,64E-02 | 7,53E+00   | 8,40E-04 | 2,23E-02   | 2,23E-02   |
|                            | oceanG    | 2,75E+01                | 2,78E+01 | 1,71E+00   | 3,22E+01   | 1,27E+01   | 1,27E+01   | 6,17E+01 | 6,94E+00   | 1,63E+02 | 2,83E+01   | 2,83E+01   |
|                            | nat.soilG | 1,00E+01                | 1,01E+01 | 2,12E-01   | 3,18E-01   | 4,64E+00   | 4,64E+00   | 2,41E+01 | 4,95E-01   | 4,37E-01 | 2,93E+02   | 1,10E+01   |
|                            | agr.soilG | 1,00E+01                | 1,01E+01 | 2,12E-01   | 3,18E-01   | 4,64E+00   | 4,64E+00   | 2,41E+01 | 4,95E-01   | 4,37E-01 | 1,10E+01   | 2,93E+02   |

| (Aliphatique)<br>NCE 23 25 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 2,06E-01                | 2,71E-05 | 1,69E-07   | 2,07E-07   | 1,17E-05   | 1,17E-05   | 2,04E-07 | 1,27E-09   | 1,40E-09 | 8,79E-08   | 8,79E-08   |
|                            | airC      | 4,74E+00                | 4,92E+00 | 3,07E-02   | 3,76E-02   | 2,12E+00   | 2,12E+00   | 3,64E-02 | 2,26E-04   | 2,51E-04 | 1,57E-02   | 1,57E-02   |
|                            | fr.waterC | 1,06E-01                | 1,02E-01 | 5,03E+00   | 7,93E-04   | 4,48E-02   | 4,48E-02   | 1,31E-03 | 8,12E-06   | 8,76E-06 | 5,65E-04   | 5,65E-04   |
|                            | seawaterC | 4,36E+00                | 4,35E+00 | 2,73E+00   | 7,94E+01   | 1,88E+00   | 1,88E+00   | 8,29E-02 | 1,88E-03   | 4,20E-02 | 3,58E-02   | 3,58E-02   |
|                            | nat.soilC | 5,26E+01                | 5,25E+01 | 3,28E-01   | 4,09E-01   | 3,18E+02   | 2,27E+01   | 6,73E-01 | 4,18E-03   | 4,51E-03 | 2,91E-01   | 2,91E-01   |
|                            | agr.soilC | 5,26E+01                | 5,25E+01 | 3,28E-01   | 4,09E-01   | 2,27E+01   | 3,18E+02   | 6,73E-01 | 4,18E-03   | 4,51E-03 | 2,91E-01   | 2,91E-01   |
|                            | airG      | 1,62E+00                | 1,64E+00 | 1,05E-02   | 2,09E-02   | 7,10E-01   | 7,10E-01   | 6,08E+00 | 3,77E-02   | 3,81E-02 | 2,63E+00   | 2,63E+00   |
|                            | fr.waterG | 1,96E-02                | 1,98E-02 | 1,26E-04   | 2,21E-04   | 8,57E-03   | 8,57E-03   | 4,77E-02 | 4,85E+00   | 3,05E-04 | 2,14E-02   | 2,14E-02   |
|                            | oceanG    | 2,80E+01                | 2,83E+01 | 1,12E+00   | 2,78E+01   | 1,22E+01   | 1,22E+01   | 6,35E+01 | 4,63E+00   | 1,29E+02 | 2,74E+01   | 2,74E+01   |
|                            | nat.soilG | 1,02E+01                | 1,03E+01 | 6,57E-02   | 1,15E-01   | 4,46E+00   | 4,46E+00   | 2,48E+01 | 1,54E-01   | 1,59E-01 | 3,06E+02   | 1,07E+01   |
|                            | agr.soilG | 1,02E+01                | 1,03E+01 | 6,57E-02   | 1,15E-01   | 4,46E+00   | 4,46E+00   | 2,48E+01 | 1,54E-01   | 1,59E-01 | 1,07E+01   | 3,06E+02   |

| (Aliphatique)<br>NCE 25 27 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 2,07E-01                | 2,63E-05 | 4,99E-08   | 6,44E-08   | 1,08E-05   | 1,08E-05   | 2,03E-07 | 3,82E-10   | 4,47E-10 | 8,27E-08   | 8,27E-08   |
|                            | airC      | 4,61E+00                | 4,79E+00 | 9,07E-03   | 1,17E-02   | 1,96E+00   | 1,96E+00   | 3,62E-02 | 6,82E-05   | 8,00E-05 | 1,48E-02   | 1,48E-02   |
|                            | fr.waterC | 1,10E-01                | 1,05E-01 | 3,53E+00   | 2,58E-04   | 4,36E-02   | 4,36E-02   | 1,33E-03 | 2,49E-06   | 2,83E-06 | 5,41E-04   | 5,41E-04   |
|                            | seawaterC | 4,50E+00                | 4,48E+00 | 2,17E+00   | 6,03E+01   | 1,83E+00   | 1,83E+00   | 8,44E-02 | 1,41E-03   | 3,64E-02 | 3,44E-02   | 3,44E-02   |
|                            | nat.soilC | 5,43E+01                | 5,41E+01 | 1,02E-01   | 1,33E-01   | 3,29E+02   | 2,21E+01   | 6,82E-01 | 1,28E-03   | 1,46E-03 | 2,79E-01   | 2,79E-01   |
|                            | agr.soilC | 5,43E+01                | 5,41E+01 | 1,02E-01   | 1,33E-01   | 2,21E+01   | 3,29E+02   | 6,82E-01 | 1,28E-03   | 1,46E-03 | 2,79E-01   | 2,79E-01   |
|                            | airG      | 1,61E+00                | 1,64E+00 | 3,20E-03   | 6,91E-03   | 6,68E-01   | 6,68E-01   | 5,93E+00 | 1,11E-02   | 1,19E-02 | 2,42E+00   | 2,42E+00   |
|                            | fr.waterG | 1,99E-02                | 2,01E-02 | 3,90E-05   | 7,35E-05   | 8,22E-03   | 8,22E-03   | 4,89E-02 | 3,39E+00   | 9,86E-05 | 2,07E-02   | 2,07E-02   |
|                            | oceanG    | 2,85E+01                | 2,88E+01 | 9,17E-01   | 2,41E+01   | 1,17E+01   | 1,17E+01   | 6,51E+01 | 3,53E+00   | 9,90E+01 | 2,66E+01   | 2,66E+01   |
|                            | nat.soilG | 1,04E+01                | 1,05E+01 | 2,03E-02   | 3,82E-02   | 4,28E+00   | 4,28E+00   | 2,54E+01 | 4,78E-02   | 5,14E-02 | 3,18E+02   | 1,04E+01   |
|                            | agr.soilG | 1,04E+01                | 1,05E+01 | 2,03E-02   | 3,82E-02   | 4,28E+00   | 4,28E+00   | 2,54E+01 | 4,78E-02   | 5,14E-02 | 1,04E+01   | 3,18E+02   |

| (Aliphatique)<br>NCE 27 30 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                            |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception  | airU      | 2,08E-01                | 2,55E-05 | 1,10E-08   | 1,46E-08   | 9,82E-06   | 9,82E-06   | 2,02E-07 | 8,64E-11   | 1,01E-10 | 7,77E-08   | 7,77E-08   |
|                            | airC      | 4,47E+00                | 4,65E+00 | 2,01E-03   | 2,67E-03   | 1,79E+00   | 1,79E+00   | 3,60E-02 | 1,54E-05   | 1,81E-05 | 1,39E-02   | 1,39E-02   |
|                            | fr.waterC | 1,14E-01                | 1,09E-01 | 2,43E+00   | 6,22E-05   | 4,25E-02   | 4,25E-02   | 1,34E-03 | 5,74E-07   | 6,49E-07 | 5,17E-04   | 5,17E-04   |
|                            | seawaterC | 4,65E+00                | 4,63E+00 | 1,81E+00   | 4,34E+01   | 1,78E+00   | 1,78E+00   | 8,59E-02 | 1,25E-03   | 3,05E-02 | 3,30E-02   | 3,30E-02   |
|                            | nat.soilC | 5,60E+01                | 5,59E+01 | 2,41E-02   | 3,21E-02   | 3,41E+02   | 2,15E+01   | 6,92E-01 | 2,96E-04   | 3,34E-04 | 2,66E-01   | 2,66E-01   |
|                            | agr.soilC | 5,60E+01                | 5,59E+01 | 2,41E-02   | 3,21E-02   | 2,15E+01   | 3,41E+02   | 6,92E-01 | 2,96E-04   | 3,34E-04 | 2,66E-01   | 2,66E-01   |
|                            | airG      | 1,61E+00                | 1,63E+00 | 7,36E-04   | 1,70E-03   | 6,28E-01   | 6,28E-01   | 5,78E+00 | 2,46E-03   | 2,60E-03 | 2,22E+00   | 2,22E+00   |
|                            | fr.waterG | 2,03E-02                | 2,05E-02 | 9,10E-06   | 1,84E-05   | 7,87E-03   | 7,87E-03   | 5,02E-02 | 2,33E+00   | 2,26E-05 | 2,01E-02   | 2,01E-02   |
|                            | oceanG    | 2,90E+01                | 2,92E+01 | 8,52E-01   | 2,02E+01   | 1,12E+01   | 1,12E+01   | 6,68E+01 | 2,76E+00   | 6,85E+01 | 2,57E+01   | 2,57E+01   |
|                            | nat.soilG | 1,05E+01                | 1,06E+01 | 4,73E-03   | 9,56E-03   | 4,10E+00   | 4,10E+00   | 2,61E+01 | 1,11E-02   | 1,18E-02 | 3,29E+02   | 1,00E+01   |
|                            | agr.soilG | 1,05E+01                | 1,06E+01 | 4,73E-03   | 9,56E-03   | 4,10E+00   | 4,10E+00   | 2,61E+01 | 1,11E-02   | 1,18E-02 | 1,00E+01   | 3,29E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 10 12 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,00E-01                | 2,98E-05 | 1,60E-05   | 1,73E-06   | 3,21E-06   | 3,21E-06   | 2,07E-07 | 1,13E-07   | 1,13E-08 | 2,27E-08   | 2,27E-08   |
|                           | airC      | 5,20E+00                | 5,38E+00 | 2,88E+00   | 3,10E-01   | 5,79E-01   | 5,79E-01   | 3,70E-02 | 2,02E-02   | 2,02E-03 | 4,05E-03   | 4,05E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,07E-01                | 9,83E-02 | 1,71E+01   | 9,20E-03   | 2,39E-02   | 2,39E-02   | 1,23E-03 | 6,79E-04   | 7,66E-05 | 1,36E-04   | 1,36E-04   |
|                           | seawaterC | 4,03E+00                | 4,02E+00 | 7,34E+00   | 1,16E+02   | 4,55E-01   | 4,55E-01   | 7,71E-02 | 4,57E-02   | 6,70E-02 | 8,54E-03   | 8,54E-03   |
|                           | nat.soilC | 4,66E+01                | 4,65E+01 | 2,62E+01   | 4,62E+00   | 4,67E+02   | 5,21E+00   | 6,24E-01 | 3,45E-01   | 3,93E-02 | 6,90E-02   | 6,90E-02   |
|                           | agr.soilC | 4,66E+01                | 4,65E+01 | 2,62E+01   | 4,62E+00   | 5,21E+00   | 4,67E+02   | 6,24E-01 | 3,45E-01   | 3,93E-02 | 6,90E-02   | 6,90E-02   |
|                           | airG      | 1,65E+00                | 1,68E+00 | 9,20E-01   | 1,77E-01   | 1,84E-01   | 1,84E-01   | 6,56E+00 | 3,52E+00   | 2,60E-01 | 7,09E-01   | 7,09E-01   |
|                           | fr.waterG | 1,85E-02                | 1,87E-02 | 1,04E-02   | 2,26E-03   | 2,06E-03   | 2,06E-03   | 4,57E-02 | 1,70E+01   | 2,89E-03 | 1,80E-02   | 1,80E-02   |
|                           | oceanG    | 2,62E+01                | 2,64E+01 | 1,67E+01   | 4,39E+01   | 2,92E+00   | 2,92E+00   | 5,88E+01 | 4,03E+01   | 1,70E+02 | 6,55E+00   | 6,55E+00   |
|                           | nat.soilG | 9,50E+00                | 9,58E+00 | 5,33E+00   | 1,17E+00   | 1,06E+00   | 1,06E+00   | 2,23E+01 | 1,25E+01   | 1,48E+00 | 4,64E+02   | 2,48E+00   |
|                           | agr.soilG | 9,50E+00                | 9,58E+00 | 5,33E+00   | 1,17E+00   | 1,06E+00   | 1,06E+00   | 2,23E+01 | 1,25E+01   | 1,48E+00 | 2,48E+00   | 4,64E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 12 14 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,01E-01                | 2,93E-05 | 1,95E-05   | 2,26E-06   | 3,16E-06   | 3,16E-06   | 2,07E-07 | 1,39E-07   | 1,30E-08 | 2,27E-08   | 2,27E-08   |
|                           | airC      | 5,12E+00                | 5,29E+00 | 3,53E+00   | 4,05E-01   | 5,71E-01   | 5,71E-01   | 3,70E-02 | 2,49E-02   | 2,32E-03 | 4,05E-03   | 4,05E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,06E-01                | 9,66E-02 | 1,86E+01   | 1,04E-02   | 2,01E-02   | 2,01E-02   | 1,24E-03 | 8,41E-04   | 8,57E-05 | 1,37E-04   | 1,37E-04   |
|                           | seawaterC | 4,03E+00                | 4,03E+00 | 7,74E+00   | 1,25E+02   | 4,54E-01   | 4,54E-01   | 7,81E-02 | 5,55E-02   | 6,39E-02 | 8,65E-03   | 8,65E-03   |
|                           | nat.soilC | 4,79E+01                | 4,78E+01 | 3,26E+01   | 5,27E+00   | 4,67E+02   | 5,34E+00   | 6,37E-01 | 4,31E-01   | 4,40E-02 | 7,04E-02   | 7,04E-02   |
|                           | agr.soilC | 4,79E+01                | 4,78E+01 | 3,26E+01   | 5,27E+00   | 5,34E+00   | 4,67E+02   | 6,37E-01 | 4,31E-01   | 4,40E-02 | 7,04E-02   | 7,04E-02   |
|                           | airG      | 1,64E+00                | 1,67E+00 | 1,13E+00   | 2,03E-01   | 1,83E-01   | 1,83E-01   | 6,50E+00 | 4,33E+00   | 3,21E-01 | 7,03E-01   | 7,03E-01   |
|                           | fr.waterG | 1,87E-02                | 1,89E-02 | 1,28E-02   | 2,50E-03   | 2,08E-03   | 2,08E-03   | 4,54E-02 | 1,85E+01   | 3,19E-03 | 1,44E-02   | 1,44E-02   |
|                           | oceanG    | 2,65E+01                | 2,67E+01 | 1,99E+01   | 4,16E+01   | 2,96E+00   | 2,96E+00   | 5,93E+01 | 4,74E+01   | 1,78E+02 | 6,60E+00   | 6,60E+00   |
|                           | nat.soilG | 9,66E+00                | 9,75E+00 | 6,62E+00   | 1,30E+00   | 1,08E+00   | 1,08E+00   | 2,29E+01 | 1,56E+01   | 1,64E+00 | 4,65E+02   | 2,55E+00   |
|                           | agr.soilG | 9,66E+00                | 9,75E+00 | 6,62E+00   | 1,30E+00   | 1,08E+00   | 1,08E+00   | 2,29E+01 | 1,56E+01   | 1,64E+00 | 2,55E+00   | 4,65E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 14 16 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,03E-01                | 2,88E-05 | 2,13E-05   | 3,12E-06   | 3,15E-06   | 3,15E-06   | 2,06E-07 | 1,53E-07   | 1,62E-08 | 2,28E-08   | 2,28E-08   |
|                           | airC      | 5,03E+00                | 5,21E+00 | 3,85E+00   | 5,63E-01   | 5,69E-01   | 5,69E-01   | 3,68E-02 | 2,73E-02   | 2,89E-03 | 4,08E-03   | 4,08E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,06E-01                | 9,64E-02 | 1,85E+01   | 1,26E-02   | 1,75E-02   | 1,75E-02   | 1,26E-03 | 9,36E-04   | 1,04E-04 | 1,40E-04   | 1,40E-04   |
|                           | seawaterC | 4,09E+00                | 4,07E+00 | 8,27E+00   | 1,37E+02   | 4,62E-01   | 4,62E-01   | 7,92E-02 | 6,12E-02   | 6,09E-02 | 8,85E-03   | 8,85E-03   |
|                           | nat.soilC | 4,91E+01                | 4,90E+01 | 3,66E+01   | 6,44E+00   | 4,67E+02   | 5,51E+00   | 6,47E-01 | 4,81E-01   | 5,34E-02 | 7,21E-02   | 7,21E-02   |
|                           | agr.soilC | 4,91E+01                | 4,90E+01 | 3,66E+01   | 6,44E+00   | 5,51E+00   | 4,67E+02   | 6,47E-01 | 4,81E-01   | 5,34E-02 | 7,21E-02   | 7,21E-02   |
|                           | airG      | 1,63E+00                | 1,66E+00 | 1,24E+00   | 2,53E-01   | 1,84E-01   | 1,84E-01   | 6,41E+00 | 4,74E+00   | 4,31E-01 | 7,02E-01   | 7,02E-01   |
|                           | fr.waterG | 1,89E-02                | 1,90E-02 | 1,42E-02   | 2,98E-03   | 2,12E-03   | 2,12E-03   | 4,55E-02 | 1,85E+01   | 3,79E-03 | 1,17E-02   | 1,17E-02   |
|                           | oceanG    | 2,68E+01                | 2,71E+01 | 2,17E+01   | 3,93E+01   | 3,02E+00   | 3,02E+00   | 6,01E+01 | 5,19E+01   | 1,90E+02 | 6,74E+00   | 6,74E+00   |
|                           | nat.soilG | 9,80E+00                | 9,89E+00 | 7,38E+00   | 1,55E+00   | 1,10E+00   | 1,10E+00   | 2,34E+01 | 1,75E+01   | 1,96E+00 | 4,64E+02   | 2,63E+00   |
|                           | agr.soilG | 9,80E+00                | 9,89E+00 | 7,38E+00   | 1,55E+00   | 1,10E+00   | 1,10E+00   | 2,34E+01 | 1,75E+01   | 1,96E+00 | 2,63E+00   | 4,64E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 16 18 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,04E-01                | 2,83E-05 | 2,00E-05   | 4,36E-06   | 3,20E-06   | 3,20E-06   | 2,05E-07 | 1,45E-07   | 2,22E-08 | 2,34E-08   | 2,34E-08   |
|                           | airC      | 4,94E+00                | 5,12E+00 | 3,62E+00   | 7,89E-01   | 5,79E-01   | 5,79E-01   | 3,67E-02 | 2,59E-02   | 3,97E-03 | 4,19E-03   | 4,19E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,07E-01                | 9,73E-02 | 1,60E+01   | 1,62E-02   | 1,58E-02   | 1,58E-02   | 1,27E-03 | 9,00E-04   | 1,39E-04 | 1,46E-04   | 1,46E-04   |
|                           | seawaterC | 4,15E+00                | 4,14E+00 | 8,41E+00   | 1,46E+02   | 4,81E-01   | 4,81E-01   | 8,03E-02 | 5,88E-02   | 6,13E-02 | 9,22E-03   | 9,22E-03   |
|                           | nat.soilC | 5,02E+01                | 5,01E+01 | 3,56E+01   | 8,35E+00   | 4,66E+02   | 5,79E+00   | 6,56E-01 | 4,64E-01   | 7,15E-02 | 7,51E-02   | 7,51E-02   |
|                           | agr.soilC | 5,02E+01                | 5,01E+01 | 3,56E+01   | 8,35E+00   | 5,79E+00   | 4,66E+02   | 6,56E-01 | 4,64E-01   | 7,15E-02 | 7,51E-02   | 7,51E-02   |
|                           | airG      | 1,62E+00                | 1,65E+00 | 1,17E+00   | 3,46E-01   | 1,89E-01   | 1,89E-01   | 6,32E+00 | 4,46E+00   | 6,21E-01 | 7,15E-01   | 7,15E-01   |
|                           | fr.waterG | 1,91E-02                | 1,93E-02 | 1,37E-02   | 3,86E-03   | 2,21E-03   | 2,21E-03   | 4,59E-02 | 1,59E+01   | 4,95E-03 | 9,84E-03   | 9,84E-03   |
|                           | oceanG    | 2,72E+01                | 2,74E+01 | 2,08E+01   | 3,94E+01   | 3,15E+00   | 3,15E+00   | 6,10E+01 | 5,06E+01   | 2,04E+02 | 7,03E+00   | 7,03E+00   |
|                           | nat.soilG | 9,92E+00                | 1,00E+01 | 7,12E+00   | 2,01E+00   | 1,15E+00   | 1,15E+00   | 2,39E+01 | 1,69E+01   | 2,58E+00 | 4,63E+02   | 2,76E+00   |
|                           | agr.soilG | 9,92E+00                | 1,00E+01 | 7,12E+00   | 2,01E+00   | 1,15E+00   | 1,15E+00   | 2,39E+01 | 1,69E+01   | 2,58E+00 | 2,76E+00   | 4,63E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 18 19 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,05E-01                | 2,79E-05 | 1,64E-05   | 5,31E-06   | 3,31E-06   | 3,31E-06   | 2,05E-07 | 1,20E-07   | 2,88E-08 | 2,45E-08   | 2,45E-08   |
|                           | airC      | 4,87E+00                | 5,06E+00 | 2,98E+00   | 9,63E-01   | 6,01E-01   | 6,01E-01   | 3,66E-02 | 2,15E-02   | 5,16E-03 | 4,37E-03   | 4,37E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,07E-01                | 9,83E-02 | 1,28E+01   | 1,93E-02   | 1,52E-02   | 1,52E-02   | 1,28E-03 | 7,54E-04   | 1,78E-04 | 1,54E-04   | 1,54E-04   |
|                           | seawaterC | 4,21E+00                | 4,20E+00 | 7,76E+00   | 1,42E+02   | 5,07E-01   | 5,07E-01   | 8,11E-02 | 4,97E-02   | 6,61E-02 | 9,73E-03   | 9,73E-03   |
|                           | nat.soilC | 5,11E+01                | 5,10E+01 | 3,01E+01   | 1,00E+01   | 4,63E+02   | 6,15E+00   | 6,61E-01 | 3,89E-01   | 9,18E-02 | 7,93E-02   | 7,93E-02   |
|                           | agr.soilC | 5,11E+01                | 5,10E+01 | 3,01E+01   | 1,00E+01   | 6,15E+00   | 4,63E+02   | 6,61E-01 | 3,89E-01   | 9,18E-02 | 7,93E-02   | 7,93E-02   |
|                           | airG      | 1,62E+00                | 1,65E+00 | 9,75E-01   | 4,45E-01   | 1,97E-01   | 1,97E-01   | 6,24E+00 | 3,67E+00   | 8,13E-01 | 7,42E-01   | 7,42E-01   |
|                           | fr.waterG | 1,92E-02                | 1,94E-02 | 1,15E-02   | 4,79E-03   | 2,33E-03   | 2,33E-03   | 4,64E-02 | 1,26E+01   | 6,26E-03 | 8,91E-03   | 8,91E-03   |
|                           | oceanG    | 2,74E+01                | 2,76E+01 | 1,77E+01   | 4,25E+01   | 3,32E+00   | 3,32E+00   | 6,17E+01 | 4,37E+01   | 2,09E+02 | 7,43E+00   | 7,43E+00   |
|                           | nat.soilG | 1,00E+01                | 1,01E+01 | 5,98E+00   | 2,50E+00   | 1,21E+00   | 1,21E+00   | 2,43E+01 | 1,43E+01   | 3,27E+00 | 4,60E+02   | 2,92E+00   |
|                           | agr.soilG | 1,00E+01                | 1,01E+01 | 5,98E+00   | 2,50E+00   | 1,21E+00   | 1,21E+00   | 2,43E+01 | 1,43E+01   | 3,27E+00 | 2,92E+00   | 4,60E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 19 22 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,05E-01                | 2,74E-05 | 9,76E-06   | 5,62E-06   | 3,63E-06   | 3,63E-06   | 2,04E-07 | 7,24E-08   | 3,58E-08 | 2,71E-08   | 2,71E-08   |
|                           | airC      | 4,79E+00                | 4,97E+00 | 1,77E+00   | 1,02E+00   | 6,59E-01   | 6,59E-01   | 3,64E-02 | 1,29E-02   | 6,40E-03 | 4,84E-03   | 4,84E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,08E-01                | 1,00E-01 | 8,22E+00   | 2,06E-02   | 1,54E-02   | 1,54E-02   | 1,30E-03 | 4,60E-04   | 2,20E-04 | 1,72E-04   | 1,72E-04   |
|                           | seawaterC | 4,29E+00                | 4,27E+00 | 5,92E+00   | 1,15E+02   | 5,70E-01   | 5,70E-01   | 8,20E-02 | 3,14E-02   | 7,28E-02 | 1,09E-02   | 1,09E-02   |
|                           | nat.soilC | 5,22E+01                | 5,22E+01 | 1,86E+01   | 1,08E+01   | 4,57E+02   | 6,95E+00   | 6,68E-01 | 2,37E-01   | 1,14E-01 | 8,88E-02   | 8,88E-02   |
|                           | agr.soilC | 5,22E+01                | 5,22E+01 | 1,86E+01   | 1,08E+01   | 6,95E+00   | 4,57E+02   | 6,68E-01 | 2,37E-01   | 1,14E-01 | 8,88E-02   | 8,88E-02   |
|                           | airG      | 1,61E+00                | 1,64E+00 | 5,93E-01   | 5,45E-01   | 2,18E-01   | 2,18E-01   | 6,15E+00 | 2,18E+00   | 9,93E-01 | 8,15E-01   | 8,15E-01   |
|                           | fr.waterG | 1,94E-02                | 1,96E-02 | 7,05E-03   | 5,64E-03   | 2,61E-03   | 2,61E-03   | 4,70E-02 | 8,06E+00   | 7,64E-03 | 8,34E-03   | 8,34E-03   |
|                           | oceanG    | 2,77E+01                | 2,80E+01 | 1,15E+01   | 4,68E+01   | 3,72E+00   | 3,72E+00   | 6,27E+01 | 2,91E+01   | 1,92E+02 | 8,35E+00   | 8,35E+00   |
|                           | nat.soilG | 1,01E+01                | 1,02E+01 | 3,67E+00   | 2,95E+00   | 1,36E+00   | 1,36E+00   | 2,47E+01 | 8,78E+00   | 4,02E+00 | 4,54E+02   | 3,29E+00   |
|                           | agr.soilG | 1,01E+01                | 1,02E+01 | 3,67E+00   | 2,95E+00   | 1,36E+00   | 1,36E+00   | 2,47E+01 | 8,78E+00   | 4,02E+00 | 3,29E+00   | 4,54E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 22 23 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,06E-01                | 2,69E-05 | 4,53E-06   | 4,03E-06   | 4,18E-06   | 4,18E-06   | 2,03E-07 | 3,42E-08   | 2,95E-08 | 3,16E-08   | 3,16E-08   |
|                           | airC      | 4,70E+00                | 4,89E+00 | 8,24E-01   | 7,33E-01   | 7,60E-01   | 7,60E-01   | 3,63E-02 | 6,11E-03   | 5,27E-03 | 5,64E-03   | 5,64E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,09E-01                | 1,02E-01 | 5,03E+00   | 1,53E-02   | 1,73E-02   | 1,73E-02   | 1,31E-03 | 2,20E-04   | 1,82E-04 | 2,03E-04   | 2,03E-04   |
|                           | seawaterC | 4,36E+00                | 4,35E+00 | 4,08E+00   | 7,70E+01   | 6,77E-01   | 6,77E-01   | 8,30E-02 | 1,62E-02   | 6,48E-02 | 1,29E-02   | 1,29E-02   |
|                           | nat.soilC | 5,33E+01                | 5,33E+01 | 8,98E+00   | 8,01E+00   | 4,47E+02   | 8,29E+00   | 6,74E-01 | 1,13E-01   | 9,41E-02 | 1,05E-01   | 1,05E-01   |
|                           | agr.soilC | 5,33E+01                | 5,33E+01 | 8,98E+00   | 8,01E+00   | 8,29E+00   | 4,47E+02   | 6,74E-01 | 1,13E-01   | 9,41E-02 | 1,05E-01   | 1,05E-01   |
|                           | airG      | 1,61E+00                | 1,64E+00 | 2,85E-01   | 4,55E-01   | 2,54E-01   | 2,54E-01   | 6,06E+00 | 1,02E+00   | 7,95E-01 | 9,41E-01   | 9,41E-01   |
|                           | fr.waterG | 1,96E-02                | 1,98E-02 | 3,41E-03   | 4,62E-03   | 3,08E-03   | 3,08E-03   | 4,78E-02 | 4,89E+00   | 6,27E-03 | 8,83E-03   | 8,83E-03   |
|                           | oceanG    | 2,80E+01                | 2,82E+01 | 6,40E+00   | 4,18E+01   | 4,39E+00   | 4,39E+00   | 6,36E+01 | 1,64E+01   | 1,42E+02 | 9,90E+00   | 9,90E+00   |
|                           | nat.soilG | 1,02E+01                | 1,03E+01 | 1,78E+00   | 2,42E+00   | 1,60E+00   | 1,60E+00   | 2,52E+01 | 4,22E+00   | 3,31E+00 | 4,42E+02   | 3,91E+00   |
|                           | agr.soilG | 1,02E+01                | 1,03E+01 | 1,78E+00   | 2,42E+00   | 1,60E+00   | 1,60E+00   | 2,52E+01 | 4,22E+00   | 3,31E+00 | 3,91E+00   | 4,42E+02   |

| (Aromatique)<br>NCE 23 25 |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 2,18E-01                | 2,70E-05 | 2,36E-06   | 2,51E-06   | 4,85E-06   | 4,85E-06   | 2,01E-07 | 1,76E-08   | 1,84E-08 | 3,61E-08   | 3,61E-08   |
|                           | airC      | 4,72E+00                | 4,92E+00 | 4,31E-01   | 4,57E-01   | 8,83E-01   | 8,83E-01   | 3,59E-02 | 3,14E-03   | 3,29E-03 | 6,45E-03   | 6,45E-03   |
|                           | fr.waterC | 1,08E-01                | 1,02E-01 | 3,50E+00   | 9,48E-03   | 2,00E-02   | 2,00E-02   | 1,30E-03 | 1,13E-04   | 1,13E-04 | 2,33E-04   | 2,33E-04   |
|                           | seawaterC | 4,36E+00                | 4,35E+00 | 3,12E+00   | 5,42E+01   | 7,83E-01   | 7,83E-01   | 8,24E-02 | 9,39E-03   | 5,15E-02 | 1,48E-02   | 1,48E-02   |
|                           | nat.soilC | 5,34E+01                | 5,34E+01 | 4,68E+00   | 4,97E+00   | 4,35E+02   | 9,61E+00   | 6,69E-01 | 5,84E-02   | 5,85E-02 | 1,20E-01   | 1,20E-01   |
|                           | agr.soilC | 5,34E+01                | 5,34E+01 | 4,68E+00   | 4,97E+00   | 9,61E+00   | 4,35E+02   | 6,69E-01 | 5,84E-02   | 5,85E-02 | 1,20E-01   | 1,20E-01   |
|                           | airG      | 1,59E+00                | 1,62E+00 | 1,50E-01   | 3,03E-01   | 2,91E-01   | 2,91E-01   | 6,07E+00 | 5,28E-01   | 4,93E-01 | 1,09E+00   | 1,09E+00   |
|                           | fr.waterG | 1,94E-02                | 1,97E-02 | 1,78E-03   | 3,02E-03   | 3,53E-03   | 3,53E-03   | 4,76E-02 | 3,40E+00   | 3,88E-03 | 1,02E-02   | 1,02E-02   |
|                           | oceanG    | 2,78E+01                | 2,80E+01 | 4,04E+00   | 3,36E+01   | 5,04E+00   | 5,04E+00   | 6,35E+01 | 1,02E+01   | 9,98E+01 | 1,14E+01   | 1,14E+01   |
|                           | nat.soilG | 1,01E+01                | 1,02E+01 | 9,29E-01   | 1,58E+00   | 1,84E+00   | 1,84E+00   | 2,51E+01 | 2,19E+00   | 2,05E+00 | 4,30E+02   | 4,52E+00   |
|                           | agr.soilG | 1,01E+01                | 1,02E+01 | 9,29E-01   | 1,58E+00   | 1,84E+00   | 1,84E+00   | 2,51E+01 | 2,19E+00   | 2,05E+00 | 4,52E+00   | 4,30E+02   |

| Oléfines                  |           | Compartiment d'émission |          |            |            |            |            |          |            |          |            |            |
|---------------------------|-----------|-------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|------------|
|                           |           | air U                   | air C    | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G    | fr.water G | ocean G  | nat.soil G | agr.soil G |
| Compartiment de réception | airU      | 1,29E-01                | 1,96E-05 | 1,15E-05   | 1,86E-06   | 9,63E-06   | 9,63E-06   | 2,07E-07 | 1,21E-07   | 1,34E-08 | 1,02E-07   | 1,02E-07   |
|                           | airC      | 3,42E+00                | 3,56E+00 | 2,09E+00   | 3,35E-01   | 1,75E+00   | 1,75E+00   | 3,68E-02 | 2,16E-02   | 2,39E-03 | 1,81E-02   | 1,81E-02   |
|                           | fr.waterC | 1,68E-01                | 1,35E-01 | 1,78E+01   | 1,29E-02   | 6,85E-02   | 6,85E-02   | 1,46E-03 | 8,58E-04   | 9,49E-05 | 7,17E-04   | 7,17E-04   |
|                           | seawaterC | 5,71E+00                | 5,75E+00 | 8,14E+00   | 1,28E+02   | 2,83E+00   | 2,83E+00   | 9,62E-02 | 5,89E-02   | 6,34E-02 | 4,73E-02   | 4,73E-02   |
|                           | nat.soilC | 6,86E+01                | 6,94E+01 | 4,08E+01   | 6,64E+00   | 2,98E+02   | 3,41E+01   | 7,51E-01 | 4,41E-01   | 4,89E-02 | 3,69E-01   | 3,69E-01   |
|                           | agr.soilC | 6,86E+01                | 6,94E+01 | 4,08E+01   | 6,64E+00   | 3,41E+01   | 2,98E+02   | 7,51E-01 | 4,41E-01   | 4,89E-02 | 3,69E-01   | 3,69E-01   |
|                           | airG      | 1,66E+00                | 1,69E+00 | 9,96E-01   | 2,09E-01   | 8,31E-01   | 8,31E-01   | 4,62E+00 | 2,71E+00   | 2,82E-01 | 2,27E+00   | 2,27E+00   |
|                           | fr.waterG | 2,22E-02                | 2,26E-02 | 1,33E-02   | 2,79E-03   | 1,11E-02   | 1,11E-02   | 5,95E-02 | 1,77E+01   | 3,70E-03 | 3,15E-02   | 3,15E-02   |
|                           | oceanG    | 3,20E+01                | 3,25E+01 | 2,07E+01   | 4,12E+01   | 1,60E+01   | 1,60E+01   | 7,93E+01 | 5,33E+01   | 1,81E+02 | 3,90E+01   | 3,90E+01   |
|                           | nat.soilG | 1,15E+01                | 1,17E+01 | 6,91E+00   | 1,45E+00   | 5,77E+00   | 5,77E+00   | 3,10E+01 | 1,82E+01   | 1,93E+00 | 2,79E+02   | 1,52E+01   |
|                           | agr.soilG | 1,15E+01                | 1,17E+01 | 6,91E+00   | 1,45E+00   | 5,77E+00   | 5,77E+00   | 3,10E+01 | 1,82E+01   | 1,93E+00 | 1,52E+01   | 2,79E+02   |

## ANNEXE 9 – FC(2,3,7,8-TCDD) POUR L'ECOTOXICITE AQUATIQUE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE

Echelle : U : urbain, C : continental, G : global

Compartiment : fr.water : eau douce, seawater : eau de mer, nat.soil : sol naturel, agr.soil : sol agricole, ocean : océan

|                         |           | Compartiment d'émission |         |            |            |            |            |         |            |         |            |            |
|-------------------------|-----------|-------------------------|---------|------------|------------|------------|------------|---------|------------|---------|------------|------------|
| Fractions organiques    |           | air U                   | air C   | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G   | fr.water G | ocean G | nat.soil G | agr.soil G |
| Aliphatiques            | NCE 11 14 | 6,3E+04                 | 6,1E+04 | 1,2E+07    | 8,9E+03    | 3,7E+04    | 3,7E+04    | 2,6E+04 | 1,2E+07    | 2,3E+03 | 1,7E+04    | 1,7E+04    |
|                         | NCE 14 17 | 6,9E+04                 | 6,8E+04 | 1,0E+07    | 1,0E+04    | 3,8E+04    | 3,8E+04    | 2,8E+04 | 1,0E+07    | 2,7E+03 | 1,6E+04    | 1,6E+04    |
|                         | NCE 17 18 | 7,3E+04                 | 7,1E+04 | 8,5E+06    | 9,3E+03    | 3,8E+04    | 3,8E+04    | 2,9E+04 | 8,4E+06    | 2,5E+03 | 1,6E+04    | 1,6E+04    |
|                         | NCE 18 21 | 7,7E+04                 | 7,5E+04 | 6,9E+06    | 5,8E+03    | 3,8E+04    | 3,8E+04    | 3,1E+04 | 6,8E+06    | 1,7E+03 | 1,6E+04    | 1,6E+04    |
|                         | NCE 21 23 | 8,1E+04                 | 7,8E+04 | 5,1E+06    | 1,9E+03    | 3,7E+04    | 3,7E+04    | 3,2E+04 | 5,1E+06    | 5,8E+02 | 1,5E+04    | 1,5E+04    |
|                         | NCE 23 25 | 8,4E+04                 | 8,1E+04 | 3,3E+06    | 6,7E+02    | 3,6E+04    | 3,6E+04    | 3,3E+04 | 3,3E+06    | 2,1E+02 | 1,5E+04    | 1,5E+04    |
|                         | NCE 25 27 | 8,6E+04                 | 8,3E+04 | 2,3E+06    | 2,2E+02    | 3,4E+04    | 3,4E+04    | 3,4E+04 | 2,3E+06    | 6,8E+01 | 1,4E+04    | 1,4E+04    |
|                         | NCE 27 30 | 8,9E+04                 | 8,6E+04 | 1,6E+06    | 5,4E+01    | 3,4E+04    | 3,4E+04    | 3,5E+04 | 1,6E+06    | 1,6E+01 | 1,4E+04    | 1,4E+04    |
| Aromatiques             | NCE 10 12 | 8,4E+04                 | 7,8E+04 | 1,1E+07    | 7,6E+03    | 1,7E+04    | 1,7E+04    | 3,2E+04 | 1,1E+07    | 2,0E+03 | 1,2E+04    | 1,2E+04    |
|                         | NCE 12 14 | 8,3E+04                 | 7,7E+04 | 1,2E+07    | 8,6E+03    | 1,5E+04    | 1,5E+04    | 3,1E+04 | 1,2E+07    | 2,2E+03 | 9,7E+03    | 9,7E+03    |
|                         | NCE 14 16 | 8,3E+04                 | 7,7E+04 | 1,2E+07    | 1,0E+04    | 1,3E+04    | 1,3E+04    | 3,1E+04 | 1,2E+07    | 2,6E+03 | 8,0E+03    | 8,0E+03    |
|                         | NCE 16 18 | 8,4E+04                 | 7,7E+04 | 1,1E+07    | 1,3E+04    | 1,2E+04    | 1,2E+04    | 3,2E+04 | 1,1E+07    | 3,4E+03 | 6,7E+03    | 6,7E+03    |
|                         | NCE 18 19 | 8,4E+04                 | 7,8E+04 | 8,5E+06    | 1,6E+04    | 1,2E+04    | 1,2E+04    | 3,2E+04 | 8,5E+06    | 4,3E+03 | 6,1E+03    | 6,1E+03    |
|                         | NCE 19 22 | 8,4E+04                 | 8,0E+04 | 5,5E+06    | 1,7E+04    | 1,2E+04    | 1,2E+04    | 3,2E+04 | 5,4E+06    | 5,3E+03 | 5,7E+03    | 5,7E+03    |
|                         | NCE 22 23 | 8,5E+04                 | 8,1E+04 | 3,3E+06    | 1,3E+04    | 1,4E+04    | 1,4E+04    | 3,3E+04 | 3,3E+06    | 4,3E+03 | 6,1E+03    | 6,1E+03    |
|                         | NCE 23 25 | 8,5E+04                 | 8,1E+04 | 2,3E+06    | 8,3E+03    | 1,6E+04    | 1,6E+04    | 3,3E+04 | 2,3E+06    | 2,7E+03 | 7,0E+03    | 7,0E+03    |
| Oléfines (alcènes)      |           | 1,3E+05                 | 1,0E+05 | 1,2E+07    | 1,0E+04    | 5,3E+04    | 5,3E+04    | 4,1E+04 | 1,2E+07    | 2,5E+03 | 2,2E+04    | 2,2E+04    |
| 2,3,7,8-TCDD sans huile |           | 1,4E+05                 | 1,1E+05 | 5,9E+06    | 6,5E+03    | 3,3E+03    | 3,3E+03    | 4,2E+04 | 5,9E+06    | 1,8E+03 | 2,9E+03    | 2,9E+03    |



## ANNEXE 10 – FC(2,3,7,8-TCDD) POUR LA TOXICITE HUMAINE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE

Echelle : U : urbain, C : continental, G : global

Compartiment : fr.water : eau douce, seawater : eau de mer, nat.soil : sol naturel, agr.soil : sol agricole, ocean : océan

|                         |           | Compartiment d'émission |         |            |            |            |            |         |            |         |            |            |
|-------------------------|-----------|-------------------------|---------|------------|------------|------------|------------|---------|------------|---------|------------|------------|
| Fractions organiques    |           | air U                   | air C   | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G   | fr.water G | ocean G | nat.soil G | agr.soil G |
| Aliphatiques            | NCE 11 14 | 4,5E+01                 | 4,2E+01 | 2,2E+02    | 7,8E+01    | 2,4E+01    | 2,4E+01    | 6,8E+00 | 7,8E+01    | 1,4E+00 | 4,0E+00    | 4,0E+00    |
|                         | NCE 14 17 | 4,4E+01                 | 4,0E+01 | 1,9E+02    | 8,4E+01    | 2,2E+01    | 2,2E+01    | 6,5E+00 | 6,6E+01    | 1,6E+00 | 3,5E+00    | 3,6E+00    |
|                         | NCE 17 18 | 4,3E+01                 | 3,9E+01 | 1,5E+02    | 8,2E+01    | 2,0E+01    | 2,0E+01    | 6,4E+00 | 5,3E+01    | 1,5E+00 | 3,3E+00    | 3,3E+00    |
|                         | NCE 18 21 | 4,2E+01                 | 3,8E+01 | 1,2E+02    | 7,3E+01    | 1,9E+01    | 1,9E+01    | 6,2E+00 | 4,2E+01    | 1,3E+00 | 3,0E+00    | 3,1E+00    |
|                         | NCE 21 23 | 4,1E+01                 | 3,7E+01 | 8,5E+01    | 5,8E+01    | 1,7E+01    | 1,7E+01    | 6,0E+00 | 3,1E+01    | 9,6E-01 | 2,8E+00    | 2,8E+00    |
|                         | NCE 23 25 | 4,0E+01                 | 3,7E+01 | 5,5E+01    | 4,4E+01    | 1,6E+01    | 1,6E+01    | 5,9E+00 | 2,0E+01    | 7,2E-01 | 2,5E+00    | 2,6E+00    |
|                         | NCE 25 27 | 3,9E+01                 | 3,6E+01 | 3,9E+01    | 3,4E+01    | 1,5E+01    | 1,5E+01    | 5,8E+00 | 1,4E+01    | 5,4E-01 | 2,4E+00    | 2,4E+00    |
|                         | NCE 27 30 | 3,8E+01                 | 3,5E+01 | 2,7E+01    | 2,4E+01    | 1,3E+01    | 1,4E+01    | 5,7E+00 | 9,6E+00    | 3,7E-01 | 2,2E+00    | 2,2E+00    |
| Aromatiques             | NCE 10 12 | 4,3E+01                 | 3,9E+01 | 2,0E+02    | 6,6E+01    | 4,4E+00    | 4,5E+00    | 6,3E+00 | 7,3E+01    | 1,2E+00 | 7,3E-01    | 7,9E-01    |
|                         | NCE 12 14 | 4,2E+01                 | 3,9E+01 | 2,2E+02    | 7,2E+01    | 4,3E+00    | 4,4E+00    | 6,2E+00 | 8,0E+01    | 1,2E+00 | 7,1E-01    | 7,7E-01    |
|                         | NCE 14 16 | 4,2E+01                 | 3,8E+01 | 2,3E+02    | 8,0E+01    | 4,3E+00    | 4,4E+00    | 6,1E+00 | 8,0E+01    | 1,4E+00 | 7,0E-01    | 7,6E-01    |
|                         | NCE 16 18 | 4,1E+01                 | 3,8E+01 | 2,0E+02    | 8,7E+01    | 4,3E+00    | 4,5E+00    | 6,1E+00 | 7,0E+01    | 1,6E+00 | 7,1E-01    | 7,7E-01    |
|                         | NCE 18 19 | 4,1E+01                 | 3,7E+01 | 1,6E+02    | 8,6E+01    | 4,5E+00    | 4,6E+00    | 6,0E+00 | 5,5E+01    | 1,9E+00 | 7,3E-01    | 7,9E-01    |
|                         | NCE 19 22 | 4,0E+01                 | 3,7E+01 | 1,0E+02    | 7,1E+01    | 4,9E+00    | 5,1E+00    | 5,9E+00 | 3,5E+01    | 1,9E+00 | 8,0E-01    | 8,6E-01    |
|                         | NCE 22 23 | 4,0E+01                 | 3,6E+01 | 6,1E+01    | 4,8E+01    | 5,7E+00    | 5,8E+00    | 5,9E+00 | 2,1E+01    | 1,5E+00 | 9,2E-01    | 9,8E-01    |
|                         | NCE 23 25 | 4,0E+01                 | 3,6E+01 | 4,2E+01    | 3,3E+01    | 6,6E+00    | 6,7E+00    | 5,9E+00 | 1,4E+01    | 9,9E-01 | 1,1E+00    | 1,1E+00    |
| Oléfines (alcènes)      |           | 3,1E+01                 | 2,9E+01 | 2,1E+02    | 7,3E+01    | 1,4E+01    | 1,4E+01    | 4,8E+00 | 7,6E+01    | 1,2E+00 | 2,4E+00    | 2,4E+00    |
| 2,3,7,8-TCDD sans huile |           | 3,0E+01                 | 2,8E+01 | 1,0E+02    | 5,9E+01    | 2,1E-01    | 3,9E-01    | 4,7E+00 | 3,7E+01    | 1,0E+00 | 4,4E-02    | 1,1E-01    |

## ANNEXE 11 – FC(HEXACDD) POUR L'ECOTOXICITE AQUATIQUE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE

Echelle : U : urbain, C : continental, G : global

Compartiment : fr.water : eau douce, seawater : eau de mer, nat.soil : sol naturel, agr.soil : sol agricole, ocean : océan

|                      |           | Compartiment d'émission |         |            |            |            |            |         |            |         |            |            |
|----------------------|-----------|-------------------------|---------|------------|------------|------------|------------|---------|------------|---------|------------|------------|
| Fractions organiques |           | air U                   | air C   | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G   | fr.water G | ocean G | nat.soil G | agr.soil G |
| Aliphatiques         | NCE 11 14 | 1,8E+05                 | 1,8E+05 | 4,6E+06    | 1,5E+04    | 1,1E+05    | 1,1E+05    | 7,3E+04 | 4,5E+06    | 3,4E+03 | 4,4E+04    | 4,4E+04    |
|                      | NCE 14 17 | 1,9E+05                 | 1,9E+05 | 3,6E+06    | 2,2E+04    | 1,0E+05    | 1,0E+05    | 7,4E+04 | 3,5E+06    | 5,1E+03 | 4,2E+04    | 4,2E+04    |
|                      | NCE 17 18 | 2,0E+05                 | 1,9E+05 | 2,8E+06    | 2,1E+04    | 9,9E+04    | 9,9E+04    | 7,5E+04 | 2,7E+06    | 5,2E+03 | 4,0E+04    | 4,0E+04    |
|                      | NCE 18 21 | 2,0E+05                 | 1,9E+05 | 2,2E+06    | 1,3E+04    | 9,5E+04    | 9,5E+04    | 7,6E+04 | 2,1E+06    | 3,5E+03 | 3,8E+04    | 3,8E+04    |
|                      | NCE 21 23 | 2,0E+05                 | 2,0E+05 | 1,6E+06    | 4,4E+03    | 9,0E+04    | 9,0E+04    | 7,7E+04 | 1,5E+06    | 1,3E+03 | 3,6E+04    | 3,6E+04    |
|                      | NCE 23 25 | 2,1E+05                 | 2,0E+05 | 1,0E+06    | 1,6E+03    | 8,6E+04    | 8,6E+04    | 7,8E+04 | 9,8E+05    | 4,7E+02 | 3,4E+04    | 3,4E+04    |
|                      | NCE 25 27 | 2,1E+05                 | 2,0E+05 | 7,1E+05    | 5,2E+02    | 8,2E+04    | 8,2E+04    | 7,8E+04 | 6,8E+05    | 1,6E+02 | 3,2E+04    | 3,2E+04    |
|                      | NCE 27 30 | 2,2E+05                 | 2,0E+05 | 4,9E+05    | 1,3E+02    | 7,8E+04    | 7,8E+04    | 7,9E+04 | 4,7E+05    | 3,5E+01 | 3,0E+04    | 3,0E+04    |
| Aromatiques          | NCE 10 12 | 2,0E+05                 | 1,9E+05 | 6,4E+06    | 5,5E+03    | 2,8E+04    | 2,8E+04    | 7,5E+04 | 6,3E+06    | 1,1E+03 | 1,6E+04    | 1,6E+04    |
|                      | NCE 12 14 | 2,0E+05                 | 1,9E+05 | 5,6E+06    | 9,9E+03    | 2,6E+04    | 2,6E+04    | 7,6E+04 | 5,5E+06    | 2,1E+03 | 1,4E+04    | 1,4E+04    |
|                      | NCE 14 16 | 2,0E+05                 | 1,9E+05 | 4,7E+06    | 1,7E+04    | 2,5E+04    | 2,5E+04    | 7,6E+04 | 4,6E+06    | 3,8E+03 | 1,3E+04    | 1,3E+04    |
|                      | NCE 16 18 | 2,0E+05                 | 1,9E+05 | 3,6E+06    | 2,8E+04    | 2,5E+04    | 2,5E+04    | 7,7E+04 | 3,5E+06    | 6,7E+03 | 1,2E+04    | 1,2E+04    |
|                      | NCE 18 19 | 2,1E+05                 | 1,9E+05 | 2,8E+06    | 3,8E+04    | 2,5E+04    | 2,5E+04    | 7,7E+04 | 2,7E+06    | 9,6E+03 | 1,1E+04    | 1,1E+04    |
|                      | NCE 19 22 | 2,1E+05                 | 2,0E+05 | 1,7E+06    | 4,3E+04    | 2,7E+04    | 2,7E+04    | 7,7E+04 | 1,7E+06    | 1,2E+04 | 1,1E+04    | 1,1E+04    |
|                      | NCE 22 23 | 2,1E+05                 | 2,0E+05 | 1,0E+06    | 3,2E+04    | 3,1E+04    | 3,1E+04    | 7,7E+04 | 1,0E+06    | 1,0E+04 | 1,3E+04    | 1,3E+04    |
|                      | NCE 23 25 | 2,1E+05                 | 2,0E+05 | 7,2E+05    | 2,0E+04    | 3,6E+04    | 3,6E+04    | 7,7E+04 | 6,9E+05    | 6,3E+03 | 1,5E+04    | 1,5E+04    |
| Oléfines (alcènes)   |           | 3,0E+05                 | 2,2E+05 | 5,0E+06    | 1,3E+04    | 1,1E+05    | 1,1E+05    | 8,2E+04 | 5,0E+06    | 2,6E+03 | 4,3E+04    | 4,3E+04    |
| HexaCDD sans huile   |           | 3,5E+05                 | 2,2E+05 | 8,9E+06    | 3,6E+02    | 5,1E+03    | 5,1E+03    | 8,2E+04 | 8,9E+06    | 1,0E+02 | 5,0E+03    | 5,0E+03    |

## ANNEXE 12 – FC(HEXACDD) POUR LA TOXICITE HUMAINE PAR FRACTION ORGANIQUE INFLUENTE ET SANS HUILE

Echelle : U : urbain, C : continental, G : global

Compartiment : fr.water : eau douce, seawater : eau de mer, nat.soil : sol naturel, agr.soil : sol agricole, ocean : océan

|                      |           | Compartiment d'émission |         |            |            |            |            |         |            |         |            |            |
|----------------------|-----------|-------------------------|---------|------------|------------|------------|------------|---------|------------|---------|------------|------------|
| Fractions organiques |           | air U                   | air C   | fr.water C | seawater C | nat.soil C | agr.soil C | air G   | fr.water G | ocean G | nat.soil G | agr.soil G |
| Aliphatiques         | NCE 11 14 | 3,3E+00                 | 2,9E+00 | 3,3E+00    | 8,4E-01    | 1,7E+00    | 1,7E+00    | 4,5E-01 | 7,8E-01    | 2,9E-02 | 2,6E-01    | 2,6E-01    |
|                      | NCE 14 17 | 3,0E+00                 | 2,6E+00 | 2,3E+00    | 9,0E-01    | 1,4E+00    | 1,4E+00    | 4,0E-01 | 5,5E-01    | 3,6E-02 | 2,2E-01    | 2,2E-01    |
|                      | NCE 17 18 | 2,9E+00                 | 2,5E+00 | 1,4E+00    | 8,4E-01    | 1,3E+00    | 1,3E+00    | 3,7E-01 | 3,7E-01    | 3,4E-02 | 1,9E-01    | 1,9E-01    |
|                      | NCE 18 21 | 2,7E+00                 | 2,3E+00 | 7,9E-01    | 6,6E-01    | 1,1E+00    | 1,1E+00    | 3,5E-01 | 2,5E-01    | 2,3E-02 | 1,7E-01    | 1,7E-01    |
|                      | NCE 21 23 | 2,6E+00                 | 2,1E+00 | 4,8E-01    | 4,5E-01    | 9,8E-01    | 9,8E-01    | 3,2E-01 | 1,6E-01    | 1,1E-02 | 1,5E-01    | 1,5E-01    |
|                      | NCE 23 25 | 2,4E+00                 | 2,0E+00 | 2,9E-01    | 3,2E-01    | 8,8E-01    | 8,8E-01    | 3,1E-01 | 1,0E-01    | 6,6E-03 | 1,3E-01    | 1,3E-01    |
|                      | NCE 25 27 | 2,3E+00                 | 1,9E+00 | 2,0E-01    | 2,4E-01    | 7,9E-01    | 8,0E-01    | 2,9E-01 | 7,1E-02    | 4,2E-03 | 1,2E-01    | 1,2E-01    |
|                      | NCE 27 30 | 2,2E+00                 | 1,8E+00 | 1,4E-01    | 1,7E-01    | 7,0E-01    | 7,1E-01    | 2,7E-01 | 4,8E-02    | 2,7E-03 | 1,1E-01    | 1,1E-01    |
| Aromatiques          | NCE 10 12 | 2,8E+00                 | 2,4E+00 | 3,0E+00    | 6,4E-01    | 2,6E-01    | 2,7E-01    | 3,7E-01 | 8,4E-01    | 1,4E-02 | 3,9E-02    | 4,2E-02    |
|                      | NCE 12 14 | 2,8E+00                 | 2,3E+00 | 3,0E+00    | 7,1E-01    | 2,5E-01    | 2,6E-01    | 3,5E-01 | 7,9E-01    | 1,8E-02 | 3,8E-02    | 4,1E-02    |
|                      | NCE 14 16 | 2,7E+00                 | 2,3E+00 | 2,9E+00    | 8,1E-01    | 2,4E-01    | 2,5E-01    | 3,4E-01 | 7,2E-01    | 2,6E-02 | 3,7E-02    | 4,1E-02    |
|                      | NCE 16 18 | 2,6E+00                 | 2,2E+00 | 2,5E+00    | 9,2E-01    | 2,4E-01    | 2,5E-01    | 3,3E-01 | 5,9E-01    | 3,7E-02 | 3,7E-02    | 4,1E-02    |
|                      | NCE 18 19 | 2,6E+00                 | 2,1E+00 | 2,0E+00    | 9,7E-01    | 2,5E-01    | 2,6E-01    | 3,2E-01 | 4,6E-01    | 4,8E-02 | 3,8E-02    | 4,2E-02    |
|                      | NCE 19 22 | 2,5E+00                 | 2,1E+00 | 1,2E+00    | 8,8E-01    | 2,7E-01    | 2,8E-01    | 3,1E-01 | 2,8E-01    | 5,7E-02 | 4,1E-02    | 4,5E-02    |
|                      | NCE 22 23 | 2,4E+00                 | 2,0E+00 | 6,2E-01    | 6,1E-01    | 3,1E-01    | 3,2E-01    | 3,0E-01 | 1,5E-01    | 4,5E-02 | 4,7E-02    | 5,0E-02    |
|                      | NCE 23 25 | 2,5E+00                 | 2,0E+00 | 3,8E-01    | 4,0E-01    | 3,6E-01    | 3,7E-01    | 3,0E-01 | 9,7E-02    | 2,8E-02 | 5,5E-02    | 5,8E-02    |
| Oléfines (alcènes)   |           | 3,1E+01                 | 1,3E+00 | 1,1E+00    | 2,0E+00    | 6,5E-01    | 5,2E-01    | 5,3E-01 | 1,6E-01    | 6,0E-01 | 1,4E-02    | 8,1E-02    |
| HexaCDD sans huile   |           | 1,1E+00                 | 1,0E+00 | 2,6E+00    | 5,5E-01    | 1,8E-03    | 1,2E-02    | 1,6E-01 | 9,2E-01    | 9,1E-03 | 5,8E-04    | 4,4E-03    |