

Titre: Développement d'un indicateur d'évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine : application aux émissions de HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs et du St-Laurent
Title:

Auteur: Gabrielle Soucy
Author:

Date: 2010

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Soucy, G. (2010). Développement d'un indicateur d'évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine : application aux émissions de HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs et du St-Laurent [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/289/>
Citation:

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/289/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Louise Deschênes, & Olivier Jolliet
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN INDICATEUR D'ÉVALUATION
DES IMPACTS POTENTIELS SUR LA SANTÉ HUMAINE:
APPLICATION AUX ÉMISSIONS DE HAP PRIORITAIRES
DANS LA RÉGION DES GRANDS LACS ET DU ST-LAURENT

GABRIELLE SOUCY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

AVRIL 2010

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

DÉVELOPPEMENT D'UN INDICATEUR D'ÉVALUATION
DES IMPACTS POTENTIELS SUR LA SANTÉ HUMAINE:
APPLICATION AUX ÉMISSIONS DE HAP PRIORITAIRES
DANS LA RÉGION DES GRANDS LACS ET DU ST-LAURENT

présenté par : SOUCY Gabrielle

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

M. JOLLIET Olivier, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. HUMBERT Sébastien, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier :

- ma directrice Louise Deschênes pour son support et ses conseils,
- mon co-directeur Olivier Jolliet pour m'avoir reçue dans son équipe à l'Université du Michigan, pour son support et ses conseils,
- Réjean Samson et le CIRAIG pour leur support financier,
- Jon Dettling pour m'avoir reçue à la Commission des Grands Lacs, et pour son support et ses conseils,
- Manuele Margni, chercheur au CIRAIG attribué au projet, pour son support et ses conseils,
- Karen McCarthy et Samira Lebbar du Ministère des relations internationales du Québec pour m'avoir offert le stage à la Commission des Grands Lacs et pour leur support financier,
- Louise Lapierre du Ministère du développement durable, de l'environnement, et des parcs pour m'avoir fourni des données,
- Tom Dann d'Environnement Canada pour m'avoir fourni des données,
- Environnement Canada et la US Environmental Protection Agency pour m'avoir invitée comme conférencière à une rencontre de la Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs.

RÉSUMÉ

Ce projet porte sur l'évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine à partir d'un inventaire d'émissions environnementales.

Les deux hypothèses de recherche qui ont orienté le projet sont les suivantes :

- I. Il est possible d'adapter à la région des Grands Lacs un modèle multimédia à voies multiples d'exposition existant – IMPACT 2002 – et que le modèle résultant fournisse des valeurs acceptables d'évaluation des concentrations environnementales, agricoles et de prise de polluant par la population. Des valeurs acceptables sont définies comme étant égales à un ordre de grandeur près aux valeurs réelles mesurées, ou bien qui suivent la même tendance que le modèle original.
- II. Il est possible de développer un indicateur pertinent d'évaluation des impacts sur la santé humaine à partir des émissions qui permet de distinguer les polluants les uns des autres et conséquemment les sources polluantes – le Toxicity Equivalency Score ou TES – en combinant un indicateur existant de prise de polluant – comme la fraction prise (iF) – à un indicateur existant de toxicité – comme le Toxicity Equivalency Factor (TEF).

Plus spécifiquement, les objectifs du projet sont les suivants :

1. Tester l'adaptabilité du modèle IMPACT 2002 à la région des Grands Lacs et du St-Laurent
2. Étendre le concept des TEF pour pondérer les émissions d'inventaire plutôt que la prise de polluants et développer le TES
3. Calculer un jeu d'Emission Equivalency Factors (EEF) pour les 16 HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) prioritaires dans la région des Grands Lacs et du St-Laurent
4. Montrer par un exemple concret d'émission de HAP dans une partie de la région des Grands Lacs quel HAP a le plus d'impact sur la santé humaine dans cette zone et quelles sont les sources les plus dommageables, en utilisant la méthodologie développée

Le modèle IMPACT 2002 a été régionalisé pour la région des Grands Lacs et du St-Laurent. Ainsi, le modèle GL est obtenu. La performance du modèle GL est comparable à celle d'IMPACT 2002. On montre ainsi que le modèle IMPACT 2002 peut être adapté à une région plus petite que l'Europe et qui possède des caractéristiques géographiques différentes.

Le calcul de l'EEF d'une substance est développé en combinant la fraction prise normalisée avec celle du benzo[a]pyrène (B[a]P) au TEF. Ainsi, les EEF sont conçus pour pondérer un inventaire d'émission afin d'obtenir un TES. À travers le travail présenté, il est démontré que le TES permet de distinguer les sources d'émissions les unes des autres en termes d'impact sur la santé humaine, et que l'EEF, pour sa part, en fait de même pour les substances. Le TES est un outil d'évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine.

En utilisant le modèle GL pour calculer les iF spécifiques à la région des Grands Lacs et du St-Laurent, les EEF pour les 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs et du St-Laurent sont calculés. Malgré certaines difficultés au niveau du calcul des concentrations environnementales, le jeu de données physico-chimiques de Li et al. (2010) pour les 16 HAP est utilisé pour calculer les iF à l'aide du modèle GL, puisqu'il en résulte des concentrations dans les produits agricoles plus près des valeurs observées – les iF étant en fonction de ces dernières concentrations.

Le jeu d'EEF développé pour les 16 HAP prioritaires est utilisé pour pondérer l'inventaire de ces substances dans le comté de St-Lawrence, dans l'état de New York. Le TES obtenu par source indique que la source de HAP potentiellement la plus menaçante pour la santé humaine est l'industrie métallique, plus précisément la production d'aluminium. La substance la plus menaçante parmi les 16 HAP dans la région est le B[a]P.

Les résultats de ce projet répondent donc en partie à l'un des objectifs du programme GLAD (*Great Lakes Air Deposition*) en permettant de mieux comprendre les sources, le devenir et les voies d'exposition des 16 HAP prioritaires qui sont des polluants préoccupants dans la région des Grands Lacs.

ABSTRACT

This project looks at the evaluation of potential impacts on human health from an inventory of environmental emissions.

The two research hypotheses guiding the project are:

- I. It is possible to adapt to the Great Lakes region an existing multimedia multi-pathway model – IMPACT 2002 – and that the resulting model can provide acceptable estimates for environmental and food concentration, as well as intake of pollutant by the population. Acceptable estimates are defined as being equal to measured values plus or minus one order of magnitude, or as following the same trend as the original model.
- II. It is possible to develop a relevant indicator of impacts on human health from emissions which allows a distinction between pollutants and consequently between emitting sources – the Toxicity Equivalency Score or TES – by combining an existing indicator of pollutant intake – such as the intake fraction (iF) – to an existing indicator of toxicity – such as the Toxicity Equivalency Factor (TEF).

More specifically, the objectives of the project are:

1. To test the adaptability of the IMPACT 2002 model to the Great Lakes and St-Lawrence region
2. To extend the TEF concept to weigh inventory emissions rather than the intake of pollutants and develop the TES
3. To calculate a set of Emission Equivalency Factors (EEF) for 16 priority PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the Great Lakes and St-Lawrence region
4. To show with a concrete example of emissions in a defined area of the Great Lakes region which PAH has the most impact on human health and which emitting source has the most potential impact on human health, by using the developed methodology

The IMPACT 2002 model was adapted to the Great Lakes and St-Lawrence region which resulted in the GL model. The performance of the GL model is comparable to that of the IMPACT 2002 model. It is thus shown that the IMPACT 2002 model can be adapted to a smaller region with different geographic characteristics.

The calculation of the EEF of a substance is developed by combining the intake fraction normalised with benzo[a]pyrene (B[a]P) with the TEF. The EEF are designed to weigh an inventory of emissions to obtain a TES. Throughout this project, it is demonstrated that the TES allows a distinction between emitting sources in terms of human health impact, and that the EEF allows a distinction between substances. The TES is an evaluation tool of potential human health impacts.

By using the GL model to calculate iF specific to the Great Lakes and St-Lawrence region, the EEF for the 16 priority PAH in the region are calculated. Although there are some issues around environmental concentrations estimates, a set of physico-chemical data provided by Li et al. (2010) for the 16 PAH allows a calculation of iF with the GL model, since the predicted agricultural concentrations are closer to the observed range – the iF being in function of the agricultural concentrations.

The set of EEF developed for the 16 priority PAH is used to weigh the inventory of emissions in the St-Lawrence County, in the state of New York. The resulting TES by source indicates that the potentially most threatening source of PAH for human health is the metallic industry, more specifically the production of aluminum. The most threatening substance among the 16 PAH in the region is B[a]P.

The results of this project meet in part one of the objectives of the GLAD (Great Lakes Air Deposition) programme by allowing a better understanding of the emitting sources, the fate and exposure of the 16 priority PAH which are substances of concern in the Great Lakes region.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements.....	iii
Résumé	iv
Abstract	vi
Table des matières.....	viii
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures	xv
Liste des sigles et abréviations.....	xvii
Liste des équations.....	xix
Avant-propos.....	xx
Chapitre 1 Introduction.....	1
1.1 Problématique	1
1.2 Hypothèses scientifiques originales.....	8
1.3 Objectifs.....	9
1.4 Contenu du mémoire.....	10
Chapitre 2 Revue de la littérature	11
2.1 Pollution dans la région des Grands Lacs.....	11
2.1.1 Présentation de la région des Grands Lacs	11
2.1.2 Traités et accords	11
2.1.3 Inventaire des émissions	13
2.1.4 Les substances de niveau I et II	14

2.1.5	Le benzo[a]pyrène (B[a]P)	14
2.1.6	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	17
2.2	Outils d'évaluation.....	22
2.2.1	Toxicity Equivalency Factors (TEF)	22
2.2.2	Potentiel de toxicité humaine (HTP – <i>Human toxicity potential</i>).....	24
2.2.3	Modélisation multimédia	25
2.2.3.1	Modèle multimédia IMPACT 2002.....	26
2.2.3.2	Fraction prise (<i>Intake fraction</i>).....	27
2.2.3.3	Régionalisation des modèles multimédia	28
2.2.4	Analyse du cycle de vie (ACV)	28
2.3	Conclusion de la revue de littérature	30
Chapitre 3	Méthodologie	32
Chapitre 4	From Toxic Equivalency Factors to Emission Equivalency factors: Human health impact of 16 PAH emissions in the Great Lakes – St. Lawrence region.....	35
4.1	Authors.....	35
4.2	Abstract	35
4.3	Introduction.....	35
4.4	Methodology.....	38
4.4.1	Model Framework.....	38
4.4.2	Model regionalisation & parameterization	40
4.4.3	Model evaluation	42
4.4.4	Physico-Chemical Properties of PAH-16	42
4.5	Results and Discussion	44
4.5.1	Model Evaluation.....	44
4.5.1.1	Environmental concentrations	44

4.5.1.2	Food concentrations and intake fractions	47
4.5.1.3	Intake	48
4.5.2	Great Lakes versus North American Intake and intake fractions	49
4.5.3	Emission Equivalent Factors and relative contribution of each of the 16 PAHs in the Great Lakes	51
4.5.3.1	Proposed EEF	51
4.5.3.2	Intake fraction and intake in GL.....	52
4.5.4	Contribution of various sources at regional level	54
4.6	Conclusion	56
4.7	Acknowledgements.....	57
4.8	Supporting Information Available	57
4.9	Literature Cited	57
4.10	Supporting information.....	63
4.10.1	Model parameterization	63
4.10.2	Discussion of soil and sediment concentrations	65
4.10.3	PAH data.....	68
Chapitre 5	Résultats complémentaires.....	69
5.1	Comparaison avec le modèle européen.....	69
5.1.1	Concentrations environnementales	69
5.1.2	Concentrations dans les aliments	71
5.1.3	Comparaison avec des concentrations mesurées dans l'environnement.....	72
5.1.4	Comparaison avec le modèle consensuel USEtox	74
5.2	Devenir et exposition au B[a]P dans les GL.....	75
5.2.1	Devenir du B[a]P	75
5.2.2	Fraction prise par ingestion et par inhalation.....	76

5.3	Évaluation et utilisation du TES	78
5.3.1	Comparaison du TES avec le modèle GL.....	78
5.3.2	Utilisation graphique du TES.....	80
Chapitre 6	Discussion générale	83
6.1	Hypothèse I : Adaptation du modèle IMPACT 2002 à la région des Grands Lacs	83
6.1.1	Évaluation du modèle GL	83
6.1.1.1	Comparaison avec le modèle original IMPACT 2002 pour l'Europe	83
6.1.1.2	Comparaison avec SimpleBox 3.0, EVn-BETR et IMPACT 2002.....	84
6.1.1.3	Comparaison avec USEtox	84
6.1.2	Discussion sur la performance du modèle GL.....	85
6.1.2.1	Comparaison des concentrations modélisées et mesurées de B[a]P dans le sol	85
6.1.2.2	Comparaison des concentrations modélisées et mesurées de B[a]P dans les sédiments	88
6.1.2.3	Comparaison des concentrations modélisées et mesurées de B[a]P dans l'air et l'eau	89
6.1.2.4	Facteur de biotransfert (BTF – <i>Biotransfer Factor</i>).....	90
6.1.3	Propriétés physico-chimiques des HAP : comparaison des jeux de données de Mackay et Li	91
6.2	Hypothèse II : Développement d'un indicateur d'évaluation des impacts sur la santé humaine.....	95
6.2.1	Comparaison du TES avec le modèle GL.....	95
6.2.2	Attributs du TES	95
Chapitre 7	Conclusions et recommandations	97
7.1	Conclusions.....	97
7.1.1	Réponse aux objectifs du projet.....	97
7.1.2	Impacts politiques	98

7.2 Recommandations..... 99

Références 101

Annexes 115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A-P.1 : Posters et présentations sur le sujet du mémoire dont le premier auteur est G. Soucy. P.O. : présentation orale. Pos. : poster.	xx
Tableau 2.1 : Principaux traités et accords portant sur la région des Grands Lacs.....	13
Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques du B[a]P (Mackay et al., 1997)	15
Tableau 2.3 : Minimum et maximum des concentrations en B[a]P mesurées dans l’air, l’eau, le sol et les sédiments de la région des Grands Lacs (MDDEP, Environnement Canada, USEPA).....	17
Tableau 2.4 : Propriétés physico-chimiques choisies des 16 HAP prioritaires (Mackay et al., 1997; Syracuse Research Corporation, 2002).....	19
Tableau 2.5 : Valeur de TEF pour les 16 HAP prioritaires suggérées par Nisbet et LaGoy (1992).....	23
Tableau 2.6 : Modèles utilisés dans la méthode IMPACT2002+ (adapté de (Jolliet et al., 2003)).....	30
Table 4.1: Physical-chemical parameters of B[a]P. The original dataset from Mackay (1997) is compared with the revised dataset from Li (2010), which includes the degradation in air and water via photolysis and considers 100% partition of B[a]P on particle phase.	44
Table 4.2: Proposed iF and EEF for 16 priority PAH emitted in the Great Lake Region using Li at 100% dataset. TEF are from Nisbet and LaGoy (1992), yearly emission rates are taken from the Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory 2002 reported emissions, and $iF_{B[a]P}$ is $2.08E-04 \text{ kg}_{\text{intake}}/\text{kg}_{\text{emitted}}$	52
Table 4.S1: Parameters adapted in the GL model.....	64
Table 4.S2: 16 PAH physico-chemical properties suggested by Li et al. (2010)	68

Tableau 5.1 : Définition des régions pour le modèle GL et IMPACT 2002.....	69
Tableau 5.2 : Quotient des paramètres géographiques des GL et de l'EU	70
Tableau 6.1: Concentrations calculées et mesurées en B[a]P dans les produits agricoles	92

LISTE DES FIGURES

Figure 4.1: Calculated vs. monitored concentrations of B[a]P in environmental compartments of the Great Lakes. Monitored data is from the Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, from Environment Canada, and from the Great Lakes Commission (2007a). Three sets of data are plotted referring to physico-chemical properties taken from Mackay (1997) and Li (2010) for 50% dissolved phase and 100% adsorbed to particulate.	46
Figure 4.2: Calculated vs. actual concentrations of B[a]P in food. Monitored data is for North America, from Kazerouni et al. (2001). Two sets of data are plotted referring to physico-chemical properties taken from Mackay (1997) and Li (2010) for 100% adsorbed to particulate.....	47
Figure 4.3: Intake fraction of B[a]P per exposure pathway: comparison between predicted and monitored values. Monitored values are calculated using concentrations from Kazerouni et al. (2001) and agricultural data from Statistics Canada and US Department of Agriculture. Two sets of data are plotted referring to physico-chemical properties taken from Mackay (1997) and Li (2010) for 100% adsorbed to particulate.	49
Figure 4.4: IF in the GL and NA for three different emission scenarios of B[a]P only – Li's dataset with 100% adsorbed to particulate.....	50
Figure 4.5 : Relative contribution of 16-PAH emissions, intakes and toxic equivalent score (TES) in the GL region.	53
Figure 4.6: Relative importance of PAH emission sources according to different methods: total mass, TEQ ($TEQ = \sum TEF_i \cdot M_i$) and TES.	55
Figure 5.1 : Concentrations de B[a]P calculées dans les certains compartiments environnementaux des GL et de l'EU avec leur modèles respectifs pour une émission de 1kg/h dans l'air de la petite région.....	70

Figure 5.2 : Concentrations de B[a]P calculées dans les certains aliments produits dans les GL et en Europe avec les modèles respectifs pour une émission de 1kg/h dans l'air de la petite région	72
Figure 5.3 : Concentrations en B[a]P mesurée et calculée à l'aide du modèle adapté à la région des Grands Lacs (GL) et du modèle original IMPACT 2002 adapté à l'Europe (EU) dans le sol, les sédiments, l'eau et l'air, en utilisant les jeux de données physico-chimiques de Mackay et de Li	73
Figure 5.4 : Comparaison des concentrations en B[a]P dans l'air, l'eau et le sol mesurées et calculées avec le modèle GL et USEtox, en utilisant les données de Mackay sauf pour la demi-vie dans l'eau qui provient d'EPI Suite 4.0.....	74
Figure 5.5 : Disparition du B[a]P de l'air des GL et de l'AN vers d'autres compartiments et par dégradation.....	76
Figure 5.6 : Fractions prises par ingestion et par inhalation pour les 16 HAP prioritaires dans les GL calculées avec le modèle GL.....	77
Figure 5.7 : Fractions prises par ingestion à travers différents aliments et par inhalation pour le B[a]P dans les GL calculées avec le modèle GL	78
Figure 5.8 : Évaluation des émissions des 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs à l'aide des EEF (méthode du TES) et à l'aide du modèle GL.....	79
Figure 5.9 : EEF en fonction de la fraction prise (iF) et du TEF.....	81
Figure 5.10 : EEF en fonction de l'émission et du TES	82

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACV	Analyse du cycle de vie
AN	Amérique du Nord moins la région des GL-BSL
B[a]P	Benzo[a]pyrène
BTF	Facteur de biotransfert (<i>Biotranfer factor</i>)
CAS	Chemical Abstract Services
CGL	Commission des Grands Lacs
COA	Canada-Ontario Agreement
DALY	Disability Adjusted Life Years
EC	Environnement Canada
EEF	Emission Equivalency Factors
EICV	Évaluation des impacts du cycle de vie
FC	Facteur de caractérisation
FE	Facteur d'effet
FF	Facteur de devenir (<i>fate factor</i>)
FX	Facteur d'exposition
GL	Grands Lacs
GLAD	Great Lakes Air Deposition
GL-BSL	Grands Lacs et bassin du St-Laurent
GLBTS	Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs (<i>Great Lakes Binational Toxics Strategy</i>)
GLC	Great Lakes Commission
GLWQA	Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs (<i>Great Lakes Water Quality Agreement</i>)
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HTP	Human Toxicity Potential

IADN	Integrated Atmospheric Deposition Network
ICV	Inventaire du cycle de vie
iF_i	Fraction prise (<i>intake fraction</i>) de la substance i
I_i	Quantité prise (<i>intake</i>) de la substance i
IJC	Commission mixte internationale (<i>International Joint Commission</i>)
INRP	Inventaire national des rejets de polluants
K_{ow}	Coefficient de partition octanol-eau
LCIA	Life Cycle Impact Assessment
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs
M_i	Masse de la substance i
MOD	Matière organique dissoute
MRC	Municipalité régionale de comté
NEI	National Emissions Inventory
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons
POP	Polluants organiques persistants
RMDA	Réseau de mesure des dépôts atmosphériques
S	Score d'impact
TEF	Toxicity Equivalency Factor
TEQ	Toxicity Equivalency Quotient
TES	Toxicity Equivalency Score
TRI	Toxics Release Inventory
USA	États-Unis d'Amérique (<i>United States of America</i>)
USEPA	Agence de protection environnementale des États-Unis (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 2.1 : Calcul du TEQ.....	22
Équation 2.2 : Calcul du facteur de caractérisation dans les modèles multimédia (Pennington et al., 2006)	25
Équation 2.3 : Utilisation du facteur de caractérisation (Pennington et al., 2006)	25
Équation 2.4 : La fraction prise (iF) (Bennett et al., 2002).....	27
Equation 4.1	38
Equation 4.2	39
Equation 4.3	39
Equation 4.4	39
Equation 4.5	39
Equation 4.6	40

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a donné lieu à des présentations et posters lors de conférences dont le premier auteur est l'auteur de ce mémoire. Ces publications sont listées dans le tableau qui suit.

Tableau A-P.1 : Posters et présentations sur le sujet du mémoire dont le premier auteur est G. Soucy. P.O. : présentation orale. Pos. : poster.

Date de l'événement	Intitulé de l'événement	Titre de la participation
Mai 2007	Society for Environmental Toxicology And Chemistry - Europe 17th Annual Meeting, Porto, Portugal.	Pos. : Multiscale multimedia model evaluation for priority chemicals in the Great Lakes region
Mai-Juin 2007	International Association for Great Lakes Research's 50th Annual Conference on Great Lakes Research, University Park, PA.	P.O. : Modeling fate and effects of priority chemicals within the Great Lakes - St. Lawrence region
Octobre 2007	17th Annual Conference of the International Society of Exposure Analysis, Durham, NC.	P.O. : Modeling fate and effects of priority chemicals within the Great Lakes - St. Lawrence region
Octobre 2007	Cycle2007: 3rd Canadian Forum on the Life Cycle Management of Products and Services, Montreal, Qc.	P.O. : Accounting for both toxicity and exposure in characterizing and comparing PAH emissions: Application to the North American Great Lakes region

(Tableau A-P.1 continué)

Date de l'événement	Intitulé de l'événement	Titre de la participation
Novembre 2007	Society for Environmental Toxicology And Chemistry - North America 28th Annual Meeting, Milwaukee, WI.	P.O. : Use of intake fractions and blood half-lives in combination with Toxic Equivalency Factors (TEFs) to evaluate multi-compound emissions and blood concentrations.
Décembre 2007	Great Lakes Binational Toxics Strategy stakeholder forum, Chicago, IL. (<i>invitée</i>)	P.O. : Modeling fate and effects of priority chemicals within the Great Lakes - St. Lawrence region
Mai 2008	International Association for Great Lakes Research's 51st Annual Conference on Great Lakes Research, Trent, ON.	P.O. : Evaluating the potential health impacts of multi-compound emissions within the Great Lakes – St. Lawrence region
Mai 2008	Journée de la recherche de l'École Polytechnique, Montréal, Qc.	Pos. : Évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine dus à l'émission de plusieurs substances dans la région des Grands Lacs et du bassin du St-Laurent.
Octobre 2008	Concours "La recherche en environnement et son apport à la société" dans le cadre du Colloque international sur la responsabilité d'entreprise et l'environnement, Centre de recherche en droit public de l'Université de Montréal, Montréal, Qc. (<i>2e prix remporté</i>)	Pos. : Les EEF, un outil d'aide à la décision développé par l'évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine dus à l'émission de substances dans la région des Grands Lacs et du bassin du St-Laurent.

Chapitre 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, la problématique des Grands Lacs, de la pollution dans cette région et de l'évaluation de son impact sur la santé humaine est tout d'abord abordée. Ensuite, sont introduits les concepts centraux du projet de recherche utiles à la compréhension des hypothèses de recherche et des objectifs. Enfin, la structure générale du mémoire est présentée.

1.1 Problématique

Les Grands Lacs d'Amérique du nord occupent la plus grande surface d'eau douce sur terre. Ils représentent environ 84% de l'eau nord américaine en termes de surface et 21% de l'eau douce de la terre. Seules les calottes polaires contiennent plus d'eau douce. (Gouvernement du Canada et US Environmental Protection Agency, 2008).

Près de 25% de la production agricole canadienne et 7% de la production fermière américaine sont situés dans le bassin des Grands Lacs. Plus de 30 millions de personnes vivent dans le bassin, soit plus de 30% de la population canadienne et près de 10% de la population américaine. Les activités quotidiennes de ces gens, de l'eau qu'ils consomment jusqu'aux déchets qu'ils y retournent, affectent de façon directe l'environnement des Grands Lacs. (Gouvernement du Canada et US Environmental Protection Agency, 2008)

Malgré leur grande taille, les Grands Lacs sont sensibles aux effets d'un éventail de polluants. Les pressions les plus importantes sur la région proviennent de la pollution par les substances toxiques et les nutriments, des espèces invasives et de la dégradation de l'habitat. Les sources de pollution incluent le ruissellement des sols et des substances chimiques provenant des terres agricoles, les déchets urbains, les décharges des zones industrielles et les lixiviats des sites d'enfouissement. La grande surface des lacs les rend vulnérables à la déposition atmosphérique, c'est-à-dire les polluants de l'air qui se retrouvent dans l'eau sous l'effet de la pluie, la neige, la poussière, ou bien l'échange de gaz entre l'air et l'eau. Le débit sortant des lacs est faible par rapport au volume total des lacs (moins d'un pourcent par an). Les cinq lacs sont reliés et l'eau circule du lac Supérieur vers le lac Ontario en passant successivement par les lacs Michigan, Huron et Érié. Les polluants qui entrent dans les lacs sont retenus dans le système et leur

concentration augmente avec le temps. (Gouvernement du Canada et US Environmental Protection Agency, 2008)

La région des Grands Lacs bénéficie d'une collaboration entre les agences environnementales gouvernementales canadienne et américaine. « L'Atlas écologique et manuel des ressources » est un document publié conjointement par le gouvernement canadien et la US Environmental Protection Agency et est mis à jour régulièrement (Gouvernement du Canada et US Environmental Protection Agency, 2008). Ce document important synthétise l'information à jour sur la situation dans les Grands Lacs. Les paragraphes qui suivent sont tirés directement de ce document car ils fournissent une très bonne vue d'ensemble de la situation et des connaissances actuelles du point de vue environnemental et de la contamination générale de la région. Ils sont tirés de deux endroits différents dans le document, donc les deux citations sont indiquées par des guillemets.

« La contamination toxique de l'environnement et les risques qu'elle peut présenter pour la santé humaine sont la conséquence de l'accroissement de la production commerciale et de l'usage des produits organiques synthétiques et des métaux depuis les années 1940. Les dangers des substances toxiques présentes dans le milieu naturel ont été tout d'abord illustrés par l'étude de la rémanence, de la migration et des effets du produit pesticide DDT.

Les contaminants toxiques comprennent les produits chimiques organiques synthétiques et les métaux lourds qui peuvent être fortement nocifs en concentrations relativement faibles et causer des dommages lorsqu'il y a exposition chronique à des concentrations extrêmement faibles. Plusieurs contaminants présents en traces peuvent accroître les risques de cancer, de malformation congénitale et de mutation génétique à la suite d'une exposition à long terme.

Un grand nombre de substances toxiques tend à subir une bioaccumulation à mesure qu'elles remontent la chaîne trophique de l'écosystème aquatique. Alors que dans l'eau, les concentrations de produits chimiques toxiques tels que les BPC peuvent être si faibles qu'elles sont presque indécélables, leur bioamplification par la chaîne trophique peut augmenter leur taux, chez les poissons de type prédateur tels que les truites et saumons de grande taille, d'un million de fois. La bioamplification s'intensifie encore chez les oiseaux et autres animaux qui se nourrissent de poissons. Il est presque certain que les substances toxiques bioaccumulées continuent d'affecter

les organismes aquatiques des lacs ainsi que les oiseaux et les autres animaux qui les consomment. Les organismes de santé publique et d'hygiène environnementale des États des Grands Lacs et de la province de l'Ontario diffusent des avertissements contre la consommation de certains poissons. Ceux-ci ne peuvent être vendus dans le commerce, parce qu'ils contiennent des taux élevés de BPC, de mercure ou d'autres substances. » (Gouvernement du Canada et US Environmental Protection Agency, 2008)

« Les constatations scientifiques récentes, fondées en grande partie sur des observations d'animaux, ont permis d'avancer que l'exposition à de faibles concentrations de certains contaminants peut avoir des effets subtiles sur la reproduction, le développement et d'autres paramètres physiologiques. Les effets peuvent facilement passer inaperçus à court terme mais, à plus long terme, ils peuvent produire de graves préjudices cumulatifs. De nouvelles études du bassin des Grands Lacs et ailleurs dans le monde se penchent maintenant sur les effets des contaminants persistants sur le système immunitaire, le système nerveux, le développement prénatal et postnatal, la fertilité et le développement des cancers.

Les taux de maladie dans le bassin des Grands Lacs ne sont pas tellement différents de ceux des autres régions des États-Unis ou du Canada. Cependant, certains groupes peuvent être plus sensibles aux effets de l'exposition aux contaminants, comme le fœtus et l'enfant croissant, les personnes âgées ainsi que les personnes dont le système immunitaire est déjà affaibli. De plus, comme les données sur ces types de conditions sont souvent incomplètes, il est très difficile d'établir des conclusions plus précises pour une population donnée.

Des chercheurs de la Wayne State University ont suivi depuis leur naissance des enfants nés de mères qui avaient mangé régulièrement au moins 11,8 kg de poisson contaminé du lac Michigan au cours d'une période de six ans. Cette étude a permis de faire le lien entre l'exposition aux BPC et la diminution du poids à la naissance, de la circonférence de la tête ainsi que de l'âge gestationnel des nouveau-nés. Le suivi des enfants a permis de documenter des faiblesses subtiles de la mémoire à court terme et de certaines aptitudes cognitives. L'étroitesse du lien qui existe entre ces faiblesses et l'exposition aux contaminants fait encore l'objet de grandes divergences d'opinion, ce qui a poussé d'autres chercheurs à mener des enquêtes similaires chez des sujets humains ainsi que des essais en laboratoire avec des rats.

Les concentrations de BPC et d'autres contaminants toxiques présents dans les poissons des Grands Lacs ont chuté de façon significative depuis le temps que les mères étudiées ont été exposées. On a aussi relevé une présence moindre de contaminants dans le lait maternel. Malgré ces améliorations, les niveaux de contaminants dans les poissons demeurent assez élevés pour que l'on continue d'émettre des avertissements sur la consommation de certaines espèces et tailles de poisson. Ces avertissements visent plus particulièrement les femmes enceintes et les préadolescents pour qu'ils évitent toute exposition pouvant nuire à leur santé.

On a constaté que quelques-uns des produits chimiques retrouvés dans les lacs peuvent causer le cancer chez les animaux lorsqu'ils sont soumis à des doses élevées. Il est souvent difficile de déterminer si un produit chimique est cancérigène pour l'être humain car il arrive souvent que plusieurs années s'écoulent entre l'exposition d'origine et l'apparition d'un cancer. Aussi, certains facteurs externes peuvent contribuer au même type de cancer (le tabagisme est un facteur qui complique la tâche des chercheurs) et, de ce fait, sèment le doute sur le rôle exact d'un produit chimique donné. L'établissement de liens de cause à effet est aussi compliqué par les interactions entre des substances pouvant soit bloquer (par antagonisme) ou renforcer (par synergie) l'action d'un autre produit chimique.» (Gouvernement du Canada et US Environmental Protection Agency, 2008)

Parmi les substances préoccupantes dans la région des Grands Lacs, on retrouve les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) en tant que groupes. Ces substances sont hautement cancérigènes et leurs concentrations dans l'environnement, la faune et la flore font l'objet de nombreuses études. Leurs émissions dans l'air sont suivies de près et sont inventoriées dans l'air dans la région.

L'exemple des Grands Lacs montre qu'il existe un besoin réel d'information cohérente, fiable, et facile à communiquer sur les effets dommageables potentiels des substances émises dans l'environnement, tel que le déclare Bennett et al. (2002) à propos du contexte plus général.

Dans un contexte comme celui des Grands Lacs, la prédiction de l'impact potentiel sur la santé humaine d'une substance émise dans l'environnement devient importante dans les processus décisionnels et législatifs. La Commission des Grands Lacs (CGL, ou GLC pour *Great Lakes Commission*) s'est attelée à la tâche de rapporter les émissions dans l'air des Grands Lacs, entre

autre en termes d'impact sur la santé humaine, afin de développer des stratégies de contrôle de la pollution.

La CGL est une agence publique établie par le *Great Lakes Basin Compact*, une action législative conjointe des huit états américains de la région des Grands Lacs (Illinois, Indiana, Michigan, Minnesota, New York, Ohio, Pennsylvanie, Wisconsin) en 1955, et qui a reçu l'approbation du Congrès en 1968. La CGL promeut, de façon méthodique, intégrée et compréhensive, le développement, l'utilisation et la conservation de l'eau et des ressources naturelles des Grands Lacs et du bassin du fleuve St-Laurent. Les programmes de la CGL sont développés selon les axes de : la communication et l'éducation, l'intégration et le rapport d'information, la facilitation et l'atteinte de consensus, la coordination et la défense de politiques. Les membres sont les huit états américains de la région des Grands Lacs. Les provinces canadiennes du Québec et de l'Ontario ont le statut de membre associé. (Great Lakes Commission, 2007b)

Dans le but de rapporter l'évolution de l'impact potentiel sur la santé, la CGL gère un inventaire des émissions dans l'air de la région des Grands Lacs – le *Great Lakes Toxic Air Emissions Inventory* – dans le cadre du programme GLAD (*Great Lakes Air Deposition*). (Great Lakes Commission, 2006)

L'estimation des impacts potentiels sur la santé humaine à partir de cet inventaire présente un défi de taille pour plusieurs raisons.

1. L'estimation des émissions en soi représente une tâche énorme. La CGL a dû développer des capacités d'estimation des émissions à l'aide de logiciels adaptés sur mesure et d'outils de base de données, ainsi qu'en compilant des rapports et des inventaires régionaux.
2. La complexité des données ajoute de la difficulté à la tâche d'inventorier correctement les émissions. Les émissions sont classées par polluant (plus de 200), par type de source (plus de 2000), et par comté (*county*) (plus de 600).

3. La quantité de données à gérer et leur complexité font que l'extraction de tendances pertinentes, leur interprétation, les causes des tendances, l'identification des incohérences, etc. sont très difficiles.
4. Vu les trois raisons ci-dessus, il est difficile de gagner la confiance des parties prenantes quant aux analyses et aux interprétations basées sur l'inventaire. Les méthodes utilisées doivent être robustes et en même temps accessibles et transparentes.
5. Finalement, pour s'assurer de maintenir l'intérêt des parties prenantes et de favoriser le consensus sur l'importance et le sens des résultats, il est primordial que les méthodes soient facilement compréhensibles et simples.

Ultimement, le public et les décideurs veulent savoir où les substances chimiques se retrouvent et quels dommages elles causent. Les raisons 1 et 2 sont adressées par la CGL elle-même par son travail sur l'Inventaire. Le projet présenté dans ce document tente d'apporter des solutions pour satisfaire les points 4 et 5, et en partie le point 3.

À ce jour, la masse totale des émissions a souvent été utilisée pour évaluer la variation des impacts sur la santé causés par les émissions dans l'environnement d'une année à l'autre. Certaines substances sont considérablement plus toxiques et dommageables pour la santé humaine que d'autres, ce qui discrédite d'hors et déjà cette méthode pour évaluer la variation de l'impact sur la santé humaine.

Diverses méthodes ont été développées dans le but de quantifier de façon plus précise le lien entre les émissions et les impacts sur la santé humaine. Certaines de ces méthodes sont abordées brièvement ici pour introduire les hypothèses de recherche (section 0) et les objectifs (section 1.3). Elles seront présentées de façon plus approfondie et détaillée au Chapitre 2.

Les TEF (*Toxicity Equivalency Factors*) sont parfois utilisés pour pondérer les émissions de HAP dans le but de tenir compte de la toxicité relative des substances émises (Tsai et al., 2004; Chen et al., 2009; Rajput et Lakhani, 2009; Zhang et Tao, 2009). Les TEF ne tiennent pas compte du devenir des substances dans l'environnement ou de l'exposition de la population humaine à celles-ci. Cette méthode n'est donc pas suffisamment compréhensive pour caractériser les inventaires d'émissions en termes d'impact potentiel sur la santé humaine.

Les modèles multimédia commencent à être utilisés pour évaluer l'impact environnemental à partir d'émissions. Ils tentent d'offrir une approche la plus compréhensive possible.

Le modèle IMPACT 2002 est un modèle de quantification des impacts environnementaux pour l'Europe de l'Ouest (Pennington et al., 2005). Ce modèle est dit adaptatif car il peut être utilisé sur des régions de tailles différentes (continent, pays, région, etc.) pour modéliser et estimer le risque cumulatif toxique chronique et les impacts environnementaux potentiels à partir des émissions de contaminants. La géographie et l'échelle sont des facteurs importants dans l'évaluation des impacts des émissions.

Puisque la géographie a une influence sur le devenir des contaminants dans l'environnement, les modèles multimédia introduisent une plus grande incertitude lorsqu'ils sont appliqués à des régions autres que celles pour lesquelles ils ont été développés.

D'autre part, le niveau de confiance accordé aux modèles multimédia n'est pas encore aussi élevé que celui accordé aux modèles à un médium car ceux-ci ont été testés de façon extensive à l'aide de données empiriques collectées principalement pour l'évaluation de ces modèles. (Margni et al., 2004)

La fraction prise établit directement le lien entre les sources d'émission et l'exposition humaine en tenant compte de multiples voies d'exposition (Bennett et al., 2002). Elle exprime donc le devenir et l'exposition des humains aux contaminants mais ne tient pas compte de la toxicité des substances. Elle est donc insuffisante en soi pour évaluer l'impact sur la santé humaine à partir des émissions.

La géographie d'une région influence le devenir des contaminants dans l'environnement. L'IF est donc dépendant de la géographie des régions (MacLeod et al., 2004).

Le concept de fraction prise évolue depuis près de 30 ans. Ultiment, un des avantages de la fraction prise est que ce concept bénéficie d'un consensus dans la communauté scientifique.

1.2 Hypothèses scientifiques originales

Les deux hypothèses de recherche qui ont orienté le projet sont les suivantes :

- I. Il est possible d'adapter à la région des Grands Lacs un modèle multimédia à voies multiples d'exposition existant – IMPACT 2002 – et que le modèle résultant fournisse des valeurs acceptables d'évaluation des concentrations environnementales, agricoles et de prise de polluant par la population. Des valeurs acceptables sont définies comme étant égales à un ordre de grandeur près aux valeurs réelles mesurées, ou bien qui suivent la même tendance que le modèle original.

Justification de l'originalité : Il existe des modèles multimédia adaptés à la région des Grands Lacs mais ces modèles ne se rendent pas jusqu'à l'exposition humaine (ni le dommage sur la santé). Les modèles multimédia à voies multiples d'exposition sont développés jusqu'ici pour des zones comme l'Europe ou l'Amérique du Nord. Non seulement la surface de la région des Grands Lacs est beaucoup plus petite, la géographie de cette région est très différente en terme du rapport eau/sol. Il est donc intéressant de tester l'adaptabilité d'un modèle couramment utilisé à une région plus petite avec une géographie différente.

Réfutabilité : L'hypothèse sera réfutée si les changements apportés au modèle choisi et reliés à la caractérisation géographique de la région des Grands Lacs font que les résultats de concentration dans l'environnement et les produits agricoles, et de prise de polluants par la population sont différents des valeurs réelles mesurées à un ordre de grandeur près, ou bien qu'elle ne suivent pas la même tendance que le modèle original.

- II. Il est possible de développer un indicateur pertinent d'évaluation des impacts sur la santé humaine à partir des émissions qui permet de distinguer les polluants les uns des autres et conséquemment les sources polluantes – le *Toxicity Equivalency Score* ou TES – en combinant un indicateur existant de prise de polluant – comme la fraction prise – à un indicateur existant de toxicité – comme le TEF.

Justification de l'originalité : Il existe déjà différents indicateurs d'impact sur la santé humaine. La force du TES réside dans la combinaison de deux indicateurs déjà existants, robustes et connus. Cela rend le TES accessible, transparent, compréhensible, simple, et lui-même robuste.

Ces attributs sont nécessaires pour gagner la confiance des parties prenantes, maintenir leur intérêt et favoriser le consensus sur l'importance et le sens des résultats.

Réfutabilité : L'hypothèse sera réfutée si l'indicateur n'est pas représentatif de ce qui est obtenu avec d'autres méthodes plus complexes et moins transparentes, ou s'il ne permet pas de distinguer les polluants ou les sources polluantes les uns des autres.

1.3 Objectifs

Ce projet tente de répondre à l'un des objectifs du programme GLAD, c'est-à-dire d'augmenter les capacités de modélisation de la région des Grands Lacs afin de mieux comprendre les sources, le transport, le devenir et les voies d'exposition des polluants préoccupants (Great Lakes Commission, 2006).

L'étude vise ici à montrer que le modèle IMPACT 2002 conçu pour l'Europe est adaptable en le régionalisant pour la région des Grands Lacs et du bassin du St-Laurent. Cette activité s'inscrit dans l'objectif plus général de fournir aux décideurs un outil d'évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine afin de les assister dans l'élaboration de politiques et réglementations quant aux niveaux d'émissions de contaminants dans l'environnement.

Plus spécifiquement, les objectifs du projet sont les suivants :

1. Tester l'adaptabilité du modèle IMPACT 2002 à la région des Grands Lacs et du St-Laurent
2. Étendre le concept des TEF (*Toxicity Equivalency Factors*) pour pondérer les émissions d'inventaire plutôt que la prise de polluants et développer le TES (*Toxicity Equivalency Score*)
3. Calculer un jeu d'EEF pour les 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs et du St-Laurent
4. Montrer par un exemple concret d'émission de HAP dans une partie de la région des Grands Lacs quel HAP a le plus d'impact sur la santé humaine dans cette zone et quelles sont les sources les plus dommageables, en utilisant la méthodologie développée

1.4 Contenu du mémoire

Le présent document est un mémoire par article. Un seul article a été soumis et est présenté au Chapitre 4.

Le chapitre suivant présente une revue de la littérature. Puis, la méthodologie globale du projet est brièvement exposée. L'article est ensuite présenté tel qu'il a été soumis. Par la suite, des résultats complémentaires à ceux présentés dans l'article font l'objet d'un chapitre. Alors, une discussion générale est faite sur les conclusions tirées des résultats complémentaires ainsi que celles de l'article. Finalement, un chapitre est consacré aux conclusions générales du projet et aux recommandations.

Chapitre 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une revue de la littérature en deux parties. La première porte sur la pollution dans les Grands Lacs et ses effets, puis la seconde, sur les outils à disposition pour évaluer les impacts sur la santé humaine à partir des émissions de polluants.

2.1 Pollution dans la région des Grands Lacs

Cette section se divise en six sous-sections. Tout d'abord, une brève présentation des Grands Lacs et de la pollution dans ces derniers ouvre la section. Puis le contexte politique et légal est élaboré. Cela amène la présentation de l'inventaire d'émission maintenu dans la région des Grands Lacs. Les trois dernières sous-sections portent sur les substances répertoriées dans l'inventaire, en particulier le benzo[a]pyrène (B[a]P) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

2.1.1 Présentation de la région des Grands Lacs

Les Grands Lacs d'Amérique du Nord (Supérieur, Michigan, Huron, Érié et Ontario) forment le plus grand système d'eau douce au monde (Ghassemi, 2007). Les grandes surfaces, le climat tempéré et les longs temps de résidence des cinq lacs les rendent particulièrement susceptibles à l'accumulation de substances chimiques toxiques. Les émissions dans l'air sont une source importante de contaminants qui se déposent dans l'eau des Grands Lacs – processus appelé déposition atmosphérique (Kelly et al., 1991; Arzayus et al., 2001; Cohen et al., 2002; Buckley et al., 2004). Une des préoccupations de longue date dans la région est de prioriser les polluants dans le but d'orienter et de concentrer les efforts légaux et techniques pour réduire la contamination dans la région. Plusieurs traités et accords portent sur le contrôle de la pollution dans les Grands Lacs. Un survol du contexte légal et certains acteurs principaux sont présentés à la section suivante.

2.1.2 Traités et accords

Les États-Unis et le Canada se penchent sur la qualité de l'eau des Grands Lacs depuis plus d'un siècle. De nombreux traités et accords ont été signés entre ces deux pays pour gérer les questions environnementales dans la région des Grands Lacs. Déjà en 1909, le Traité sur les eaux limitrophes visait à fournir les principes et les mécanismes pour régler et prévenir les différends

portant sur la quantité et la qualité de l'eau le long de la frontière entre le Canada et les États-Unis (Boundary Waters Treaty, 1909). Signé en 1972 et reconduit en 1978, l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs (GLWQA pour *Great Lakes Water Quality Agreement*) a pour but de rétablir et maintenir l'intégrité chimique, physique et biologique de l'écosystème du bassin des Grands Lacs. La Commission mixte internationale (IJC pour *International Joint Commission*) fut formée suite de la signature de cet accord. (Great Lakes Water Quality Agreement, 1978; International Joint Commission, 2008)

La Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs (GLBTS pour *Great Lakes Binational Toxics Strategy*) est née suite à la modification en 1987 du GLWQA. La GLBTS a pour objectif de mettre de l'avant un processus collaboratif entre Environnement Canada et l'USEPA dans le but d'atteindre l'élimination virtuelle des substances toxiques persistantes résultant de l'activité humaine dans le bassin des Grands Lacs. Elle s'appuie entre autres sur les principes d'élimination virtuelle avancées par un des groupes de travail de l'IJC. (Browner et Marchi, 1997)

L'Ontario et le Canada ont signé de nombreuses ententes (COA pour *Canada-Ontario Agreement*) depuis les années 70 dans le but de protéger l'environnement de la région des Grands Lacs (Accord Canada-Ontario concernant l'écosystème du bassin des Grands Lacs, 1976; 1982; 1986; 1991; 1994; 2000; 2002; 2007). L'accord de 1994 contribue à répondre aux obligations du Canada en ce qui a trait au GLWQA modifié par le protocole de 1987. (Accord Canada-Ontario concernant l'écosystème du bassin des Grands Lacs, 1994).

Un an avant le protocole de révision du GLWQA, en 1986, les gouverneurs des huit états américains adjacents aux Grands Lacs, regroupés au sein du *Council of Great Lakes Governors*, reconnaissaient que le problème des substances toxiques persistantes constituait la principale question environnementale à laquelle les Grands Lacs étaient confrontés et s'engageaient à coopérer afin de réduire la présence de ces substances le plus possible en signant le *Great Lakes Toxic Substances Control Agreement*.

Le Tableau 2.1 qui suit rapporte les principaux traités et accords portant sur la région des Grands Lacs.

Tableau 2.1 : Principaux traités et accords portant sur la région des Grands Lacs

Année	Traité ou accord
1909	Traité sur les eaux limitrophes (<i>Boundary Waters Treaty</i>)
1972 & 1978	Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands Lacs (<i>Great Lakes Water Quality Agreement - GLWQA</i>)
1986	Great Lakes Toxic Substances Control Agreement
1987	Annexe 15 – Substances toxiques aéroportées du <i>GLWQA</i>

2.1.3 Inventaire des émissions

Les huit états américains signataires du *Great Lakes Toxic Substances Control Agreement* de 1986, ainsi que l'Ontario, engagée par les COA, se sont regroupés pour créer le *Great Lakes Toxic Air Emissions Inventory* (auquel on se réfère par « Inventaire »). (Annex 15 of the GLWQA: Airborne Toxic Substances, 1987; Great Waters section of the Clean Air Act Amendments, 1990; Great Lakes Commission, 2008).

Le programme GLAD (*Great Lakes Air Deposition*) est coordonné par la Commission des Grands Lacs (CGL, ou *GLC* pour *Great Lakes Commission*) et chapeaute la gestion de l'Inventaire. Ce programme s'attaque à la déposition atmosphérique de polluants toxiques dans l'eau de la région des Grands Lacs et fait la promotion des efforts coordonnés pour réduire cette déposition ainsi que les impacts adverses résultants sur la santé humaine et les espèces sauvages.

L'objectif principal du programme GLAD est de fournir aux chercheurs, décideurs politiques et autres parties prenantes des données régionales détaillées, précises, cohérentes et à jour sur les sources et les niveaux d'émission des polluants toxiques de l'air pour la région des Grands Lacs. Ces données constituent, d'une part, la base d'une meilleure compréhension des tendances et des impacts de l'exposition multimédia des humains, de la faune et de la flore, et d'autre part, fournissent de l'information pour supporter la réduction des effets adverses sur l'environnement et la santé humaine. (Great Lakes Commission, 2006, 2008)

Dans le cadre du programme GLAD, l'Inventaire sert donc à quantifier les émissions dans l'air de la région des Grands Lacs pour adresser la déposition atmosphérique et supporter les

stratégies de réduction des émissions par des efforts de modélisation, évaluation de risque multimedia et le design de programmes de monitoring dans la région des Grands Lacs. (Great Lakes Commission, 2008)

L'inventaire est utilisé entre autres par la GLBTS dont l'un des objectifs est l'élimination virtuelle des substances toxiques persistantes anthropogéniques. Ces dernières sont classées par la GLBTS en deux catégories (Browner et Marchi, 1997). La section suivante explique ce que sont les substances de niveau I et II.

2.1.4 Les substances de niveau I et II

Pour la GLBTS – la stratégie binationale – les substances toxiques persistantes les plus préoccupantes dans la région des Grands Lacs se divisent en deux catégories. Premièrement, les substances de niveau I sont douze substances sélectionnées sur la base de leur présence sur des listes préexistantes et pertinentes à la pollution dans le bassin des Grands Lacs. Et deuxièmement, les substances de niveau II sont celles pour lesquelles le Canada et les États-Unis s'entendent tous les deux pour dire qu'il existe des indications sur leur persistance dans l'environnement, leur potentiel de bioaccumulation et leur toxicité. (Browner et Marchi, 1997)

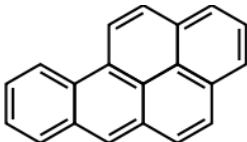
Le benzo[a]pyrène (B[a]P) est une des douze substances de niveau I et les « HAP en tant que groupe » (hydrocarbures aromatiques polycycliques) se retrouvent parmi la liste des substances de niveau II. Le B[a]P et les HAP sont présentés dans les deux sections qui suivent.

2.1.5 Le benzo[a]pyrène (B[a]P)

Le B[a]P, dont le numéro CAS est 50-32-8, est l'une des douze substances de niveau I tel que défini à la section précédente. En effet, le B[a]P est une substance hautement cancérigène (UNECE, 1988) dans (Hauck et al., 2008). Elle est listée dans le Protocole d'Aarhus sur les polluants organiques persistants (POP) de 1998 (Protocole à la convention des Nations Unies sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants, 1998). De plus, le B[a]P appartient au groupe des 16 HAP prioritaires définis par la USEPA.

Le Tableau 2.2 qui suit présente certaines des propriétés physico-chimiques du B[a]P.

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques du B[a]P (Mackay et al., 1997)

Propriété	Valeur
Nombre CAS (Chemical Abstract Services)	50-32-8
Formule	C ₂₀ H ₁₂
Structure chimique	
Masse molaire	252.3 g/mol
Point de fusion	175°C
Point d'ébullition	>360°C
Log K _{OW}	6.04
Log K _{OA}	10.77
Demi-vie dans l'air	5 à 170 heures
Demi-vie dans l'eau	940 à 1 700 heures
Demi-vie dans le sol et les sédiments	4 700 à 55 000 heures

Les données sur cette substance sont donc accessibles et complètes (émissions, concentrations dans l'environnement et les produits agricoles, effets sur la santé humaine). Pour ces raisons et à cause de sa répartition multimédia, plusieurs études ont utilisé le B[a]P comme substance de validation (Prevedouros et al., 2004b; Pennington et al., 2006; Luo et Yang, 2007; Hauck et al., 2008).

Les émissions de B[a]P sont surtout faites dans l'air. Les sources principales d'émission de B(a)P sont les foyers et four à bois, les lits fluidisés de crackage catalytique des raffineries, la production de métaux (surtout l'aluminium), le brûlage à aire ouverte contrôlé ou sauvage, et les sources mobiles comme la combustion des moteurs. (Prevedouros et al., 2004a).

Les émissions de B[a]P sont rapportées dans ces inventaires :

- *Great Lakes Toxic Air Emissions Inventory* (l'Inventaire mentionné aux sections précédentes)
- National Emissions Inventory (NEI) des États-Unis
- Toxics Release Inventory (TRI) des États-Unis
- Inventaire national des rejets de polluants (INRP) du Canada

Les gouvernements recensent la mesure de la concentration cette substance dans l'environnement à certains points de surveillance stratégiques. Les bases de données gouvernementales de concentrations environnementales sont ceux du MDDEP (Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec) et du Réseau de mesure des dépôts atmosphériques (RMDA ou IADN pour *Integrated Atmospheric Deposition Network*) « établi par le Canada et les États-Unis pour déceler les substances toxiques dans l'air et les précipitations avec un système de stations de surveillance dans le bassin des Grands Lacs » (Environnement Canada et US Environmental Protection Agency, 1990). De nombreuses études portent sur les concentrations de cette substance dans l'environnement (Drouillard et al., 2006).

Un aperçu de l'intervalle des concentrations dans les différents compartiments environnementaux de la région des Grands Lacs est présenté dans le Tableau 2.3 suivant.

Tableau 2.3 : Minimum et maximum des concentrations en B[a]P mesurées dans l'air, l'eau, le sol et les sédiments de la région des Grands Lacs (MDDEP, Environnement Canada, USEPA)

	Concentration minimum (kg/m³)	Concentration maximum (kg/m³)
Air	$1,00 \times 10^{-16}$	$2,20 \times 10^{-10}$
Eau	$2,00 \times 10^{-11}$	$1,40 \times 10^{-09}$
Sol	$4,80 \times 10^{-06}$	$1,55 \times 10^{-02}$
Sédiments	$1,20 \times 10^{-05}$	$1,87 \times 10^{-01}$

Le B[a]P présent dans l'environnement se retrouve dans les produits agricoles. Des études mesurent la concentration de B[a]P qu'on retrouve dans les produits agricoles. Les références présentées à la section suivante sur les HAP contiennent des données sur le B[a]P.

Les humains ingèrent des produits agricoles contaminés avec du B[a]P et vivent dans un environnement qui en est contaminé. Cependant, l'exposition humaine au B[a]P est plus importante par l'ingestion de nourriture cuite sur le grill (Kulhanek et al., 2005; Llobet et al., 2007).

Les effets sur la santé humaine causés par le B[a]P sont difficiles à évaluer avec certitude car les HAP sont toujours émis sous forme de mélange. Cependant, en se basant sur les effets sur les animaux, la toxicité du B[a]P peut être extrapolée (Jones-Otazo et al., 2005; Chen et Liao, 2006). Seul le dibenz[a,h]anthracène est plus toxique parmi les 16 HAP prioritaires (Nisbet et LaGoy, 1992). Ces derniers sont définis à la section suivante.

2.1.6 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont inclus dans la liste des substances de niveau II « en tant que groupe », tel que défini à la section 2.1.4.

Comme les HAP se présentent généralement sous forme de mélange, deux regroupements de HAP prioritaires sont courants et définis par la US EPA: les 7-PAH et les 16-PAH (qui contiennent les 7-PAH). Les 7-PAH sont : benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, chrysène, dibenz[ah]anthracène, et indéno[1,2,3-cd]pyrène. À ceux-ci s'ajoutent, pour compléter la liste des 16-PAH les substances suivantes : acénaphthène, acenaphthylène, anthracène, benzo[ghi]pérylène, fluoranthène, fluorène, naphthalène, phénanthrène, pyrène. Les propriétés des 16 HAP prioritaires sont présentées au Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Propriétés physico-chimiques choisies des 16 HAP prioritaires (Mackay et al., 1997; Syracuse Research Corporation, 2002)

CAS	Substance	Masse molaire	Log K _{OW}	Constante d'Henry (Pa·m ³ /mol)	Demi-vie dans l'air (heures)	Demi-vie dans l'eau (heures)	Demi-vie dans les sédiments (heures)	Demi-vie dans la végétation (heures)	Demi-vie dans le sol (heures)
50-32-8	Benzo[a]pyrène	252,30	6,04	0,0457	170	1700	55000	17000	17000
56-55-3	Benzo[a]anthracène	228,30	5,91	1,2	170	1700	55000	1700	17000
205-99-2	Benzo[b]fluoranthène	252,30	5,78	0,0657	21	365	33576	494	11640
207-08-9	Benzo[k]fluoranthène	252,30	6,00	0,0584	170	1700	55000	1700	17000
218-01-9	Chrysène	228,30	5,61	0,523	170	1700	55000	1700	17000
53-70-3	Dibenz[ah]anthracène	278,36	6,75	0,0141	8	394	48132	15612	15612
193-39-5	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	276,30	6,70	0,0348	6	15883	15883	309	15960
83-32-9	Acénaphthène	154,21	3,92	18,4	55	550	17000	5500	5500
208-96-8	Acénaphthylène	152,20	3,94	11,4	4	96	384	1230	1230
120-12-7	Anthracène	178,20	4,54	5,56	55	550	17000	5500	5500
191-24-2	Benzo[ghi]pérylène	276,30	6,50	0,0331	170	1700	55000	1700	17000
206-44-0	Fluoranthène	202,30	5,22	0,886	170	1700	55000	17000	17000
86-73-7	Fluorène	166,20	4,18	9,62	55	550	17000	5500	5500
85-01-8	Phénanthrène	178,23	4,57	4,23	55	550	16992	550	5500
129-00-0	Pyrène	202,30	5,18	1,19	170	1700	55000	17000	17000
91-20-3	Naphtalène	128,19	3,37	44	17	170	5500	1700	1700

Note : Un autre jeu de propriétés physico-chimiques (Li et al., 2010) est étudié plus loin dans ce document et est disponible au Tableau 4.S2 (page 68). Il est et utilisé pour effectuer certains calculs, en particulier dans l'article au Chapitre 4.

Les HAP sont les produits de la combustion incomplète, en particulier de bois et de produits à base de pétrole et sont émis principalement dans l'air. Les sources incluent : les véhicules moteurs, les véhicules et l'équipement non-routier, la combustion de bois résidentiel, la combustion industrielle et commerciale, les fours à coke, la fumée de cigarette, la production primaire d'aluminium, le crackage catalytique pétrolier, et les aliments grillés au charbon de bois. D'autres sources moindres sont les volcans, les feux de forêt et les feux de pneus usés. Les sources stationnaires comptent pour 80% du total des HAP émis, tandis que les sources mobiles prévalent dans les zones urbaines. En 1998, l'Inventaire rapportait que les émissions de 1993 se divisaient entre la combustion résidentielle de bois à 95% et les stations service à 5%. Certains HAP sont produits commercialement. (US Environmental Protection Agency, 2009b)

Les émissions de HAP sont répertoriées dans les mêmes inventaires que ceux cités pour le B[a]P à la section précédente.

Les HAP se retrouvent dans l'eau suite à la déposition atmosphérique des émissions dans l'air des à diverses sources industrielles, aux déversements d'eaux usées, au ruissellement urbain, et à la mauvaise élimination d'huile à moteur. Les HAP de l'eau peuvent soit se volatiliser dans l'atmosphère, soit se déposer dans les sédiments qui deviennent un piège important de HAP. Les HAP d'origine anthropogénique ont résulté en une augmentation de la concentration dans les sols au cours du dernier siècle. (US Environmental Protection Agency, 2009b).

Comme pour le B[a]P, les HAP sont mesurés par les gouvernements canadiens et américains, et de nombreuses études portent sur les concentrations mesurées dans l'environnement. (Drouillard et al., 2006; Moermond et al., 2007)

L'exposition au HAP se produit donc à l'intérieur par la fumée du tabac, les poêles à gaz, les appareils de cuisson, et à l'extérieur par les sites de déchets dangereux, les sites désaffectés de production de gaz, l'eau potable, la nourriture contaminée (Llobet et al., 2007), et par le contact de la suie et le goudron avec la peau. Les aliments grillés, fumés ou obtenus de sites contaminés ont des concentrations en HAP élevées (Kazerouni et al., 2001; Simko, 2002; Wennrich et al., 2002; McDonald et al., 2003; Llobet et al., 2007). Les fumeurs et leur entourage exposé à la fumée secondaire risquent d'être exposés à des concentrations beaucoup plus élevées que la moyenne. Les HAP s'accumulent dans la faune et la flore mais peuvent être métabolisés par de

nombreuses plantes et animaux. (US Environmental Protection Agency, 2009b) L'inhalation est considérée comme une voie d'exposition importante, surtout en milieu urbain (Venkataraman et Raymond, 1998).

De nombreuses références mesurent les HAP dans la faune (Clark et Taberski, 1998; Aas et al., 2001; Bakker et al., 2001; Dixit et Anderson, 2005; Hellou et al., 2006; Huggett et al., 2006; Chinnici et al., 2007; Johnson et al., 2007), et dans la flore (Kipopoulou et al., 1999; Moret et al., 2000). Les HAP se retrouvent aussi dans les humains (Kim et al., 2008).

Des effets cancérigènes, mutagènes, et génotoxiques ont été observés chez les animaux (Beland et al., 1993; Chen et Liao, 2006) et les cancers humains sont associés depuis longtemps aux HAP (Boffetta et al., 1997; Rajput et Lakhani, 2009).

Le comportement des HAP est lié à leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, ces propriétés ne sont pas toujours faciles à mesurer. De plus, pour une propriété donnée, de nombreuses valeurs différentes peuvent avoir été mesurées. Dans le manuel de Mackay – *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals* (Mackay et al., 1997) – de nombreuses valeurs sont données la plupart des propriétés pour chacune des substances listés. Selon la méthode de mesure, les conditions expérimentales etc. un éventail de valeurs peut être obtenu. D'autre part, des modèles tel que EPI Suite (US Environmental Protection Agency, 2009a) tentent d'estimer les paramètres physico-chimiques difficiles à mesurer à partir de la structure chimique des substances.

Certains paramètres important dans le devenir des contaminants sont : les demi-vies (en heures) dans l'air, l'eau, le sol, les sédiments, le coefficient de partition octanol-eau, la constante d'Henry, la masse molaire.

En suivant l'exemple des HAP, un lien clair de cause à effet apparait entre les émissions de contaminants et les effets de ces substances sur la santé humaine. De plus, ce lien est déterminé par les propriétés des polluants. Divers outils d'évaluation ont été élaborés pour définir et évaluer concrètement les impacts potentiels sur la santé humaine causés par les émissions de polluants. Les outils pertinents pour le présent projet sont présentés à la section suivante.

2.2 Outils d'évaluation

En sachant que les émissions de substances comme les HAP ont un effet sur la santé humaine et dans le contextes légal présenté plus haut, il est important d'évaluer non seulement la variation annuelle des émissions dans l'environnement de ces substances, mais aussi la variation de l'impact sur la santé humaine résultant des émissions.

À ce jour, la masse totale des émissions a souvent été utilisées pour évaluer la variation des impacts sur la santé causés par les émissions dans l'environnement d'une année à l'autre. Certaines substances sont considérablement plus toxiques et dommageables pour la santé humaine que d'autres, ce qui discrédite d'hors et déjà cette méthode pour évaluer la variation de l'impact sur la santé humaine.

Diverses méthodes ont été développées dans le but de quantifier de façon plus précise le lien entre les émissions et les impacts sur la santé humaine. Les méthodes pertinentes pour le présent projet sont présentées dans les quatre sous-sections qui suivent : les *Toxicity Equivalency Factors* (TEF), le potentiel de toxicité humaine (HTP pour *Human Toxicity Potential*), la modélisation multimédia, et l'analyse de cycle de vie (ACV).

2.2.1 Toxicity Equivalency Factors (TEF)

Les TEF sont parfois utilisés pour pondérer les émissions de HAP dans le but de tenir compte de la toxicité relative des substances émises (Tsai et al., 2004; Chen et al., 2009; Rajput et Lakhani, 2009; Zhang et Tao, 2009). Ce sont des facteurs multiplicatifs basés sur l'évaluation de risques. Ils ont été développés en s'appuyant uniquement sur des études de dose-réponse toxicologique. Ils expriment la toxicité intrinsèque d'une substance absorbée par rapport à une substance de référence (Nisbet et LaGoy, 1992). Les émissions d'une source sont pondérées pour obtenir le Toxicity Equivalency Quotient ou TEQ, voir Équation 2.1.

Équation 2.1 : Calcul du TEQ

$$\text{TEQ} = \sum M_i \cdot \text{TEF}_i$$

Le TEQ n'est donc pas un outil approprié pour évaluer avec précision l'impact potentiel sur la santé humaine car il ne mesure que la toxicité des émissions et n'évalue pas le devenir des contaminants dans l'environnement, ni l'exposition des humains aux substances.

Dans le cas des HAP, la substance de référence est le B[a]P. Les valeurs proposées par Nisbet et LaGoy (1992) sont présentées dans le Tableau 2.5 suivant.

Tableau 2.5 : Valeur de TEF pour les 16 HAP prioritaires suggérées par Nisbet et LaGoy (1992)

CAS	Nom de la substance	TEF
83-32-9	Acénaphthène	0.001
208-96-8	Acénaphthylène	0.001
120-12-7	Anthracène	0.01
56-55-3	Benzo[a]anthracène	0.1
50-32-8	Benzo[a]pyrène	1
205-99-2	Benzo[b]fluoranthène	0.1
191-24-2	Benzo[ghi]pérylène	0.01
207-08-9	Benzo[k]fluoranthène	0.1
218-01-9	Chrysène	0.01
53-70-3	Dibenz[ah]anthracène	5
206-44-0	Fluoranthène	0.001
86-73-7	Fluorène	0.001
91-20-3	Naphtalène	0.001
85-01-8	Phénanthrène	0.01
129-00-0	Pyrène	0.001
193-39-5	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0.1

Les TEF sont appropriés pour comparer les quantités de polluant absorbées (Petry et al., 1996). Pour les utiliser de façon adéquate, ils doivent être multipliés avec les quantités de polluant absorbées par les humains plutôt que par les émissions environnementales.

Les TEF ne tiennent pas compte du devenir des substances dans l'environnement ou de l'exposition de la population humaine à celles-ci. Cette méthode n'est donc pas suffisamment compréhensive pour caractériser les inventaires d'émissions en termes d'impact potentiel sur la santé humaine.

2.2.2 Potentiel de toxicité humaine (HTP – *Human toxicity potential*)

Le potentiel de toxicité humaine (HTP pour *human toxicity potential* en anglais) est un système de pondération pour évaluer les émissions toxique pour l'ACV et les inventaires de polluants. Le HTP est basé sur les calculs de dose potentielle et les facteurs de toxicité et est défini comme le produit de la dose potentielle et du potentiel toxique d'une substance normalisé par le produit de la dose potentielle et du potentiel toxique d'une substance de référence. (Guinee et Heijungs, 1993; Hertwich et al., 2001; Hertwich et McKone, 2001).

Une étude a évalué l'utilité de quatre méthodes (le score base sur la toxicité, l'index de processus durable, l'équivalence de concentration/toxicité, et le HTP) pour évaluer les impacts sur la santé humaine des émissions de substances chimiques. Cette étude a fait ressortir le HTP comme la méthode préférable pour comparer les émissions toxiques. Des quatre méthodes investiguées, le HTP incorpore la méthode la plus compréhensive. Les polluants sont rangés en ordre de risques sur la santé et évalués par une caractérisation explicite de l'exposition humaine à une substance toxique. (Hertwich et al., 1998)

Le HTP n'est pas transparent et suffisamment simple pour être utilisé à grande échelle par des scientifiques qui ne sont pas experts en la matière. Cette méthode souffre de ne pas être bien comprise et donc se retrouve mal utilisé dans des publications soumises selon certains réviseurs.

La méthode du HTP a évoluée et s'est éventuellement intégrée dans la modélisation multimédia à plusieurs voies d'exposition. Ces modèles sont présentés à la section suivante.

2.2.3 Modélisation multimédia

Les modèles multimédia font le lien entre les émissions et la santé humaine. Ils tiennent compte du devenir des substances dans l'environnement, de l'exposition, et de la réponse toxicologique. De ces modèles, on obtient des facteurs de caractérisation (FC) selon la catégorie de dommage en question (voir Équation 2.2). Une fois ces facteurs obtenus pour des substances données, ils sont utilisés comme facteurs multiplicatifs des émissions (voir Équation 2.3). (Goedkoop et al., 1998; Goedkoop et Spriensma, 2000; Huijbregts et al., 2000; Hertwich et al., 2001; Udo de Haes et al., 2002; Pennington et al., 2006).

Équation 2.2 : Calcul du facteur de caractérisation dans les modèles multimédia (Pennington et al., 2006)

$$\begin{aligned}
 & \frac{\textit{Impact}}{\textit{Émission}} \\
 & \text{Facteur de caractérisation} \\
 & = \frac{\textit{Distribution de la masse}}{\textit{Émission}} \cdot \frac{\textit{Prise}}{\textit{Distribution de la masse}} \cdot \frac{\textit{Incidence}}{\textit{Prise}} \\
 & \quad \text{Facteur de devenir} \qquad \text{Facteur d'exposition} \qquad \text{Facteur de dose-réponse} \\
 & \cdot \frac{\textit{Conséquence}}{\textit{Incidence}} \\
 & \quad \text{Facteur de dommages}
 \end{aligned}$$

Équation 2.3 : Utilisation du facteur de caractérisation (Pennington et al., 2006)

$$\textit{Score d'impact} = \textit{Émission} \times \textit{Facteur de caractérisation}$$

Un modèle permet de calculer le FC d'une substance pour une ou plusieurs catégories d'impact à partir des propriétés physicochimiques de la substance. Les modèles sont développés en se basant sur la compréhension des phénomènes d'échanges, de transport, et de dégradation des substances dans l'environnement d'une part. D'autre part, les modèles comportent des

paramètres traduisant les caractéristiques géographiques de la région à laquelle ils s'appliquent et qui ont une influence sur ces phénomènes.

Il existe de nombreux modèles qui évaluent des FC selon le cadre décrit plus haut par Pennington (2006). On compte CalTOX (McKone, 1993), USES-LCA (Huijbregts et al., 2000), EUSES (Vermeire et al., 1997), IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005) and USEtox (Rosenbaum et al., 2008).

Des modèles multimédias ont été développés pour la région des Grands Lacs (Zhang et al., 2003; Luo et Yang, 2007). Cependant, ils ne traitent pas l'exposition des humains aux substances, ni ne considèrent leur toxicité.

2.2.3.1 Modèle multimédia IMPACT 2002

Parmi les modèles cités ci-dessus, IMPACT 2002 permet de calculer les FC pour quantifier les impacts, la distribution des contaminants dans les différents compartiments environnementaux suite à une émission dans l'air, l'eau ou le sol, ainsi que les voies d'exposition des humains aux contaminants, et ce pour l'Europe de l'Ouest. Ce modèle offre la possibilité de réaliser les calculs à différentes échelles et résolutions. Il existe une version spatialisée spécifiquement développée pour l'Amérique du Nord (Humbert et al., 2009). IMPACT 2002 est un modèle basé sur des équations linéaires de premier ordre et prédit les concentrations des compartiments environnementaux en régime permanent. Il tient compte de plusieurs voies d'exposition qui lient les concentrations atmosphériques, du sol, de l'eau de surface, et de la végétation à la prise de contaminants par les humains à travers l'ingestion et l'inhalation. Il effectue le calcul de la toxicité humaine et de l'écotoxicité causée par les polluants organiques et inorganiques. Les dommages causés aux humains sont exprimés en années de vie perdues (DALY pour *Disability Adjusted Life Years*) et se basent sur les travaux de Crettaz et al (2002) et Pennington et al (2002) pour les effets cancérigènes et non-cancérigènes respectivement.

IMPACT 2002 permet aussi de calculer la fraction prise (iF pour *intake fraction*) d'une substance. Ce concept est présenté à la section suivante.

2.2.3.2 Fraction prise (*Intake fraction*)

Différents termes, définitions et unités existent pour exprimer le concept unique mais présentant des facettes multiples (Bennett et al., 2002). Le concept de « fraction prise » a évolué à partir du concept de *exposure commitment* (Bennett, 1982) et de *exposure efficacy* (Evans et al., 2000; Evans et al., 2002). Evans (2002) expose d'ailleurs nombre d'indicateurs qui ont été développés et auxquels le concept d'*exposure efficacy* pourrait se substituer.

La fraction prise établit directement le lien entre les sources d'émission et l'exposition humaine en tenant compte de multiples voies d'exposition. Cela représente un pas en avant par rapport au lien établi dans les années 70 entre les sources et les concentrations environnementales. (Bennett et al., 2002).

Dans l'Équation 2.4, Bennett (2002) définit l'iF comme le résultat de l'intégrale de la prise (*intake*) incrémentale d'un polluant émis d'une source ou d'une catégorie de sources et sommée pour tous les individus exposés pendant un temps d'exposition donné, par unité de polluant émis.

Équation 2.4 : La fraction prise (iF) (Bennett et al., 2002)

$$iF = \frac{\sum_{\text{population, temps}} \text{masse de polluant prise par un individu}}{\text{masse de polluant émise dans l'environnement}}$$

Cette équation suppose une relation linéaire entre l'émission et la prise (*intake*) par la population.

L'iF présente plusieurs avantages dont un consensus dans la communauté scientifique, une mesure sans unité qui facilite la communication entre les équipes de recherche, un ratio pouvant être estimé simplement ou avec des méthodes de modélisation complexes ou encore expérimentalement. L'iF dépend de plusieurs facteurs dont les propriétés chimiques du contaminant, le lieu d'émission, les conditions environnementales, les voies d'exposition, le lieu des récepteurs et leurs activités, et les caractéristiques de la population. L'iF est une mesure adimensionnelle simple, transparente, et qui représente de façon simple la complexité de la relation entre les émissions et l'exposition humaine. (Bennett et al., 2002)

De nombreux modèles sont disponibles pour calculer la fraction prise: USES-LCA (Huijbregts et al., 2000), BETR (MacLeod et al., 2001), CalTOX (McKone, 1993), USEtox (Rosenbaum et al., 2008).

Notons que l'iF ne tient pas compte de la toxicité des substances. Cependant, les caractéristiques géographiques d'une région influencent le devenir des contaminants dans l'environnement. L'iF est donc dépendant de la géographie des régions (MacLeod et al., 2004). La section suivante aborde brièvement la régionalisation des modèles multimédia.

2.2.3.3 Régionalisation des modèles multimédia

Puisque la géographie a une influence sur le devenir des contaminants dans l'environnement, les modèles multimédia introduisent une plus grande incertitude lorsqu'ils sont appliqués à des régions autres que celles pour lesquelles ils ont été développés. Afin de minimiser l'incertitude sur les résultats, des travaux de « régionalisation » des méthodes ont été entrepris. Aux États-Unis, la méthode TRACI a été développée par Bare et al (2002). Pour le Canada, la méthode LUCAS est en développement à l'École Polytechnique de Montréal (Toffoletto et al., 2005). Humbert et al (2009) ont régionalisé IMPACT 2002 pour l'Amérique du Nord.

Les modèles multimédia sont très utilisés en analyse de cycle de vie (ACV). La section suivante présente les grandes lignes de cette méthode d'évaluation environnementale.

2.2.4 Analyse du cycle de vie (ACV)

L'analyse du cycle de vie est une méthode d'évaluation de l'impact environnemental. Elle sert principalement à comparer l'impact environnemental de produits ou services qui ont la même fonction (unité fonctionnelle), ou bien à identifier dans le cycle de vie du produit ou du service quelle étape a le plus grand impact (points chauds ou *hot spots* du cycle de vie). L'interprétation des résultats d'ACV peut servir au développement et à l'amélioration des produits, à la planification stratégique, aux décideurs de politiques publiques, ou encore en marketing. (Hertwich et al., 2002b)

Cette méthode est holistique. Elle prend en compte : 1) tout le cycle de vie d'un produit ou d'un service, du berceau au tombeau, 2) toutes les extractions de matière première et d'énergie à chaque étape du cycle de vie, et 3) toutes les émissions dans l'air, l'eau, le sol à chaque étape du

cycle de vie. Les extractions et les émissions constituent l'inventaire du cycle de vie (ICV). L'ICV est le bilan des flux élémentaires entrants de l'environnement dans un système et les flux sortants du système à l'étude. (Jolliet et al., 2003)

Les méthodes d'évaluation des impacts du cycle de vie (EICV) évaluent les impacts sur différents aspects environnementaux et la santé humaine à partir l'ICV (Jolliet et al., 2003). Afin de quantifier les impacts causés par un contaminant dans une catégorie donnée, l'apport du contaminant est converti en apport de substance équivalente spécifique à chaque catégorie d'impact. C'est à ce point que les FC fournis par les modèles multimédias entre en jeu. Les FC servent de facteur multiplicatif pour convertir l'ICV en masse de substance équivalente. (Jolliet et al., 2005)

Concrètement, une méthode d'EICV consiste en un jeu de facteurs de caractérisation (FC), qui sont classés par catégorie d'impact et par substance. C'est donc dire que dans une méthode d'EICV, pour une substance donnée, il existe un FC par catégorie d'impact.

Les méthodes d'EICV se distinguent les unes des autres entre autre par les modèles multimédia choisis pour calculer les FC pour chacune des catégories d'impact retenues. Une méthode d'analyse du cycle de vie est donc régionale puisque les modèles de calcul des FC le sont.

Par exemple, la méthode IMPACT2002+ a utilisé les modèles présentés dans le Tableau 2.6, selon la catégorie d'impact. Cette méthode est utilisée en exemple car elle utilise le modèle IMPACT 2002 pour calculer le FC pour trois catégories de problèmes sur 14. On distingue deux niveaux de catégories d'impact soient 1) le niveau problème (*midpoint*) et 2) le niveau dommage (*endpoint*). Une catégorie de dommages combine certaines catégories de problèmes. Dans la méthode IMPACT 2002+, le modèle IMPACT2002 est utilisé pour calculer les FC de trois catégories : 1) toxicité humaine, 2) toxicité aquatique et 3) toxicité terrestre. Ce modèle a été développé dans une optique européenne. (Jolliet et al., 2003)

Tableau 2.6 : Modèles utilisés dans la méthode IMPACT2002+ (adapté de (Jolliet et al., 2003))

Catégorie de problèmes	Modèle de calcul des FC	Catégorie de dommages
Toxicité humaine (cancérogènes et non-cancérogènes)	IMPACT 2002	Santé humaine
Effets respiratoires (substances inorganiques)	Ecoindicator 99	
Radiations ionisantes	Ecoindicator 99	
Réduction de la couche d'ozone	USEPA et Ecoindicator 99	
Oxydation photochimique	Ecoindicator 99	Qualité des écosystèmes
Toxicité aquatique	IMPACT2002	
Toxicité terrestre	IMPACT2002	
Acidification/eutrophisation terrestre	Ecoindicator 99	
Acidification aquatique	CML 2002	
Eutrophisation aquatique	CML 2002	
Utilisation des terres	Ecoindicator 99	Changements climatique
Changements climatique	IPCC 2001 (500)	
Énergie primaire non-renouvelable	ecoinvent	Utilisation des ressources
Extraction des minerais	Ecoindicator 99	

2.3 Conclusion de la revue de littérature

Il existe clairement un problème de contamination par les HAP et le B[a]P dans la région des Grands Lacs et le bassin du St-Laurent. Un cadre légal et politique existe afin de contrôler et réduire cette contamination.

Il existe un besoin d'intégration entre les émissions, les concentrations environnementales, et les données d'exposition et d'effet pour supporter les décisions politiques et établir les priorités en termes de réductions à la source dans la région des Grands Lacs et le bassin du St-Laurent.

Il devient donc pertinent d'intégrer les concepts d'analyse du cycle de vie dans l'évaluation des impacts des substances toxiques prioritaires dans la région des Grands Lacs.

Chapitre 3 MÉTHODOLOGIE

Ce mémoire est présenté comme un mémoire par article. Un seul article a été soumis et est présenté au chapitre suivant (Chapitre 4). Des résultats complémentaires ont été obtenus en plus de ceux exposés dans l'article et sont présentés au Chapitre 5. La méthodologie utilisée globalement pour le projet est résumée ici. Les parties de la méthodologie qui s'appliquent aux résultats de l'article sont détaillées dans l'article même.

Les étapes méthodologiques sont les suivantes :

1. Choix du modèle multimédia
 - a. Vu l'intérêt des chercheurs impliqués dans ce projet pour le modèle IMPACT 2002 et son utilisation répandue, il est donc d'intérêt de développer et investiguer ce modèle.
2. Choix de la substance à utiliser pour tester les modifications au modèle
 - a. Le benzo[a]pyrène est choisi comme substance. La justification de ce choix est présentée dans l'article au chapitre 4.
3. Régionalisation du modèle IMPACT 2002 pour la région des Grands Lacs et du St-Laurent
 - a. Collecte de données géographiques propres à la région des Grands Lacs et de données de production agricole dans cette région. Sources : Statistiques Canada, US Geological Survey, Pêches et Océans Canada, US Department of Agriculture
 - b. Modification des paramètres géographiques et de production agricole du modèle IMPACT 2002 adapté à l'Amérique du Nord imbriqué dans le monde pour créer le modèle GL adapté à la région des Grands Lacs imbriqués dans l'Amérique du Nord
 - c. Collecte de données physico-chimiques du B[a]P dans la littérature. Source : Mackay et al. (1997)

- d. Collecte de données mesurées d'émission de B[a]P. Source : National Emissions Inventory, Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory (Great Lakes Commission, 2006)
- e. Production de résultats, en particulier de concentrations en B[a]P calculées dans l'environnement et les produits agricoles
- f. Comparaison des concentrations en B[a]P calculées à l'aide du modèle GL et du modèle IMPACT 2002
- g. Collecte de données mesurées de concentration en B[a]P dans l'environnement. Sources : Environnement Canada, Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, Great Lakes Commission (2007a)
- h. Collecte des données mesurées de concentration en B[a]P dans les produits agricoles. Source : Kazerouni et al. (2001)
- i. Comparaison des concentrations en B[a]P calculées à l'aide du modèle GL avec celles mesurées (obtenues aux étapes 3.g. et 3.h.) pour les compartiments environnementaux et les produits agricoles
- j. Analyse des voies d'exposition au B[a]P dans la région des Grands Lacs
- k. Comparaison des fractions prises de B[a]P calculées par le modèle GL et empiriques (obtenues en combinant les données de production agricoles destinées à la consommation humaine et les concentrations mesurées)
- l. Investigation des causes de différences observées entre les concentrations environnementales calculées et mesurées de B[a]P. Étude sur deux paramètres :
 - i. Demi-vies
 - ii. Facteur de biotransfert

4. Choix de données physico-chimiques des HAP
 - a. Proposition d'un nouveau jeu de données physico-chimiques pour les HAP par Li et al. (2010)
 - b. Reprise des étapes 3.e., 3.f., et 3.i. avec le jeu de données de Li pour le B[a]P
 - c. Comparaison des résultats de concentrations environnementales et agricoles calculées avec les deux jeux de données (Mackay et Li) par rapport aux concentrations mesurées pour le B[a]P
 - d. Choix du jeu de données final pour les 16 HAP prioritaires
5. Développement des concepts d'EEF et de TES
 - a. Investigation sur la problématique et les méthodologies d'estimation des impacts potentiels sur la santé humaine dus aux émissions dans la région des Grands Lacs
 - b. Constat du lien entre la méthodologie des TEF et l'approche du modèle GL
 - c. Développement des équations de calcul de l'EEF et du TES
6. Applications aux 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs
 - a. Évaluation des EEF pour les 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs
 - b. Comparaison entre les méthodes des EEF et du modèle GL pour évaluer l'impact potentiel sur la santé humaine en utilisant les émissions des 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs
 - c. Développement d'une solution graphique pour appliquer l'outil TES
 - d. Application du TES au comté de St-Lawrence, dans l'état de New York, pour classer les sources d'émissions des 16 HAP selon leur impact potentiel sur la santé humaine.

Chapitre 4 FROM TOXIC EQUIVALENCY FACTORS TO EMISSION EQUIVALENCY FACTORS: HUMAN HEALTH IMPACT OF 16 PAH EMISSIONS IN THE GREAT LAKES – ST. LAWRENCE REGION

4.1 Authors

G. Soucy, O. Jolliet, J. Dettling, D.S. Li, M. Margni, L. Deschênes

4.2 Abstract

The Emission Equivalency Factor (EEF) presented in this paper bridges the gap for estimating potential human health impacts from emissions by combining the intake-based Toxicity Equivalency Factor (TEF) with the intake fraction (iF). A multimedia fate and exposure model adapted to the Great Lakes region calculates iF for 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Using benzo[a]pyrene, predicted iF [4.2×10^{-4}] is in agreement with the observed overall iF range [1.2×10^{-4} ; 1.0×10^{-3}] $\text{kg}_{\text{intake}}/\text{kg}_{\text{emitted}}$, despite important differences between observed and predicted soil and sediment concentrations. Calculated Great Lakes intake fractions for 16 PAH range by a factor 2300 from 2.6×10^{-7} to 5.9×10^{-4} $\text{kg}_{\text{intake}}/\text{kg}_{\text{emitted}}$, and EEF, from 1.2×10^{-6} to 2.1. Benzo[a]pyrene, dibenz[ah]anthracène, benzo[a]anthracene and chrysene combined represent 3% of the total 16 PAH mass emitted in the Great Lakes region. However, they account for 33% of the human intake and almost 80% of the potential human health impact of the 16 PAH. Wood combustion is the most important emission sources in St-Lawrence County, NY, in terms of mass, whereas aluminum plant production dominates when considering potential impacts on human health. Taking into account the whole source to impact relationship can significantly affect results, hence the importance to weight emission by EEF rather than TEF.

4.3 Introduction

The North American Great Lakes (GL) are the largest freshwater system in the world (Ghassemi, 2007). The large surface areas, temperate climate, and long residence time of the lakes make them particularly susceptible to accumulation of toxic chemicals. A major source of these chemicals is air emissions from the surrounding region which can be deposited to the lakes (Arzayus et al., 2001; Cohen et al., 2002; Buckley et al., 2004). A long term concern in the region has been prioritizing pollutants in order to focus legal and technical efforts to reduce

contamination. A number of organizations are involved in this process, and a range of different tools have been used to achieve this purpose.

“The Great Lakes Air Deposition (GLAD) program is coordinated by the Great Lakes Commission to address the deposition of toxic pollutants to the waters of the Great Lakes region and to promote coordinate efforts to reduce such deposition and the resulting adverse impacts on human and wildlife health” (Great Lakes Commission, 2006). The Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory (the Inventory) has more than 15 years of history (Governors of the Great Lakes States, 1986; Annex 15 of the GLWQA: Airborne Toxic Substances, 1987; Great Waters section of the Clean Air Act Amendments, 1990) and quantifies air emissions in the GL region to address regional atmospheric deposition and to support emission reduction strategies through modeling efforts, multi-media risk assessment and the design of monitoring programs in the Great Lakes region (Great Lakes Commission, 2008). Building on these inventories, there is a need for integration between emissions, environmental concentrations, and exposure and effect data, in order to support policy decisions and to set priorities in source reduction. More specifically, when reporting on the Inventory, the challenges are extracting yearly trends and identifying which chemicals sources affect human health the most from over 200 pollutants distributed over more than 2000 source classifications in over 600 counties or districts.

To date, total mass of all compounds has often been used to monitor variation in pollutants emitted to the environment from one year to another. Suffice it to say some substances are considerably more harmful to human health or the environment than others, which makes it clear that mass alone is poorly suited to evaluate the changes in potential impact on the environment or human health caused by a variation in the emission inventory.

Toxic Equivalency Factors (TEF) were used in previous efforts to weigh PAH emissions impacts to take into account the relative toxicity of substances (Tsai et al., 2004; Chen et al., 2009; Rajput et Lakhani, 2009; Zhang et Tao, 2009). TEF are typically risk-based multipliers relying on toxicological dose-response studies only (Nisbet et LaGoy, 1992) that are meant to multiply pollutant intakes rather than pollutant emissions. TEF do not take the fate of the chemicals in the environment nor the human population exposure into consideration. This method is therefore not

comprehensive enough in characterizing emissions inventories with respect to their potential impacts on human health.

Life Cycle Impact Assessment (LCIA) and Risk Assessment (RA) frameworks already combine fate and exposure with the toxicity of a substance to calculate so-called characterization factors or toxicity potentials. Examples of such multimedia and multi-exposure pathways models capable to evaluate the fate of pollutants emitted and the resulting human exposure in a single metric are CalTOX (McKone, 1993), USES-LCA (Huijbregts et al., 2000), EUSES (Vermeire et al., 1997), IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005) and USEtox (Rosenbaum et al., 2008). Multimedia models have been developed for the Great Lakes region (Zhang et al., 2003; Luo et Yang, 2007). However they do not address the chemical exposure to humans, nor considerations of differing toxic potency.

According to the Great Lakes Binational Toxics Strategy (Browner et Marchi, 1997) , persistent toxic substances of most concern for the Great Lakes are divided into two categories: i) twelve Level I substances selected on the basis of their previous nomination to lists relevant to the pollution of the Great Lakes Basin including benzo[a]pyrene (B[a]P) and ii) Level II substances are those for which Canada or the United States has grounds to indicate their persistence in the environment, potential for bioaccumulation and toxicity. They include “PAH as a group” that will be the focus of the present paper.

This paper attempts to meet one of the objectives of the GLAD program, i.e. “to enhance the [Great Lakes] region’s modeling capabilities to better understand the sources, transport, fate and exposure routes for pollutants of concern” (Great Lakes Commission, 2006) by developing a methodology to evaluate the potential health impacts and set priorities among a multi-compound emission inventory. More specifically, the Toxic Equivalency Factors (TEF) assessment approach is expanded by including fate and exposure modeling answering the following questions:

1. How can the TEF concept be expanded to weigh emissions rather than intakes?
2. How can regional factors for PAH, applicable to the Great Lake region, be calculated?
3. Which PAH emission has the most impact on human health?

4. Which are the most important PAH emitting sources in terms of human health impact?

For this purpose a multimedia and multi-exposure pathways model is first adapted to the GL region, model predictions are then evaluated against monitoring observations for B[a]P, and finally an application example is presented using priority PAH-16.

4.4 Methodology

4.4.1 Model Framework

The TEF were developed based on human and animal data relating intake for a substance to toxicological outcome. They express the intrinsic toxic property of a chemical intake in respect to a reference chemical (Nisbet et LaGoy, 1992) and are therefore appropriate to compare intakes of pollutants (Petry et al., 1996). The Toxic Equivalency Score of a mixture (TES_i [kg_{ref substance equivalent}]) is given by multiplying the intake of a substance i by humans (I_i [kg_{intake i}]) with the corresponding Toxic Equivalency Factor (TEF_i [kg_{ref substance equivalent}/kg_{intake i}]), B[a]P being the selected reference substance for PAH:

Equation 4.1

$$TES = \sum_i TEF_i \cdot I_i$$

In order to relate the Toxic Equivalency Score to emission rather than intake, we need to account for the complex transfer processes and chemical transformation that relates emissions source to intake. These relationships can be represented by a single multiplier characterizing the source to human intake relationship defined by (Bennett et al., 2002) as the intake fraction. By definition, the intake fraction iF [iF kg_{intake i}/kg_{emitted i}] is the fraction of a chemical emission into the environment that is ultimately inhaled or ingested by the entire population:

Equation 4.2

$$iF_i = I_i / M_i$$

with M_i [$\text{kg}_{\text{emitted } i}$] the emitted mass of substance i to a given environmental media.

Combining equations (4.1) and (4.2) enables us to introduce the concept of Equivalent Emission Factor (EEF_i) as the multiplication of the equivalent intake fraction ($iF_i/iF_{B[a]P}$) by the Toxic Equivalency Factor (TEF_i):

Equation 4.3

$$TES = \sum_i TEF_i \cdot iF_i \cdot M_i = iF_{B(a)P} \cdot \sum_i EEF_i \cdot M_i = iF_{B(a)P} \cdot M_{\text{tot } B(a)P \text{ equivalent}}$$

Where:

Equation 4.4

$$EEF_i = TEF_i \cdot iF_i / iF_{B(a)P}$$

and the total mass of substance in kg benzo[a]pyrene equivalent is given by:

Equation 4.5

$$M_{\text{tot } B(a)P \text{ equivalent}} = \sum_i EEF_i \cdot M_i$$

This concept builds on the framework and characterization factors proposed by the SETAC Europe Working Group on Life Cycle Impact Assessment (LCIA) for characterizing human toxic impacts in LCA and subsequent work within the UNEP/SETAC Life Cycle Initiative addressing both LCIA and comparative screening Risk Assessment modeling framework (Hertwich et al., 2002a; Krewitt et al., 2002; Rosenbaum et al., 2008). Rosenbaum (2007) showed that multimedia multipathways intake fractions matrices can be expressed as the product of a fate matrix by an exposure matrix, enabling the differentiation between individual routes of exposures and intake pathways :

Equation 4.6

$$iF_i = FF_i \cdot XF_i$$

While the present paper will focus on PAH emissions in the great Lakes, transforming emissions of various PAH into B[a]P equivalent, this Emission Equivalency concept and equation (4.4) can be applied to other classes of chemicals, for example dioxin-like compounds to transform the intake based TEF (Van den Berg et al., 2006) into EEF. Hauschild (2008) and Rosenbaum (2008) extend this concept to a more general chemical screening by proposing effect factors that are analogous to TEF, but can be applied for the screening of a wider range of chemicals.

4.4.2 Model regionalisation & parameterization

Various models are available to calculate intake fractions (USES-LCA (Huijbregts et al., 2000), BETR (MacLeod et al., 2001), CalTOX (McKone, 1993), USEtox (Rosenbaum et al., 2008)). Among them, the IMPACT 2002 model (Pennington et al., 2005) was selected here to calculate the intake fraction for the GL region, since it offers the possibility to calculate intake fractions at various scales and resolutions, with a spatialized version specifically developed for North America (Humbert et al., 2009). IMPACT2002 is a multimedia and multi-exposure pathway

model including effect, and damage assessment. It is a first order linear equation based model that predicts steady-state chemical concentrations in environmental media and accounts for multiple exposure pathways that link chemical concentrations in the atmosphere, soil, surface water, and vegetation to human intake through inhalation and ingestion. It allows the calculation of human toxicity and ecotoxicity caused by organic and inorganic pollutants. The human effect assessment is expressed in terms of disability adjusted life years (DALYs) and rely on the work of (Crettaz et al., 2002) and (Pennington et al., 2002) for carcinogenic and non-carcinogenic effects respectively.

The selected case study to illustrate the methodology focuses on the emissions to air of PAH-16 within the Great Lakes and St-Lawrence region. The considered region is the Great Lakes and St-Lawrence River basin (GL). It is defined here by the eight adjacent states to the Lakes, i.e. Illinois, Indiana, Michigan, Minnesota, New York, Ohio, Pennsylvania, Wisconsin, and the two neighbouring Canadian provinces of Ontario and Quebec, barring the districts of Kenora and Cochrane in Ontario, and the Regional County Municipality of Nord-du-Québec in Quebec. These three areas are not considered because they are vast, relatively removed from the basin, and their population density is very low, and almost no emissions come from them. Since this study focuses on human health impacts, including these regions would “dilute” artificially the calculated environmental concentrations. This GL region is represented as nested within the bigger region of North America (NA) defined here as the rest of Canada and the United States to account for the potential impacts generated by transboundary emissions.

Regional parameters for these geographies are combined such that there are two regional sets of data, one for the GL region and the other for NA, as defined above. They reflect the population, geography, and agricultural production of each region. The two regional sets of data are entered into the multi-media multipathway model identified in the previous step to create an adapted version of this model to the GL/NA region (“the GL model”).

Parameters for the Great Lakes Region are taken from governmental sources (Statistics Canada, Fisheries and Oceans Canada, US Department of Agriculture, and US Geological Survey) and from the North American version of IMPACT 2002 by Humbert et al. (2009) for the rest of North America. See supporting information for the parameters list.

4.4.3 Model evaluation

The model is first evaluated against monitored concentrations according to the procedure proposed by (Margni et al., 2004). This consists in evaluating predicted (i.e. results calculated from the model) fate and exposure concentration against the range of monitored results and evaluate their relevance in respect to the impact pathways contributing to the overall intake fraction.

Benzo[a]pyrene (B[a]P), CAS number 50-32-8, was selected to carry out a validation on the adapted model. B[a]P is one of the twelve Level I substances under the Great Lakes Binational Toxics Strategy (Browner et Marchi, 1997) since it is highly carcinogenic (UNECE, 1988) in (Hauck et al., 2008). It is also defined under the Aarhus Protocol of the United Nations Convention on Long-range Transboundary Air Pollution as a persistent organic pollutant (POP). Data on this substance is comprehensive (reported emissions, measured concentration in the environment and food) and accessible. Other studies have chosen B[a]P as an evaluative chemical because of its multi-media behaviour (Prevedouros et al., 2004b; Pennington et al., 2006; Luo et Yang, 2007; Hauck et al., 2008).

Reported emissions of B[a]P from the Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory (Great Lakes Commission, 2006) are taken as an input for the model evaluation. Only emissions to air are considered since B[a]P from known sources is mainly airborne. Main sources of B[a]P are fireplaces and woodstoves, fluidized bed catalytic cracking units at refineries, metal production (in particular aluminum), controlled and wild fires open burning, and mobile sources such as engine combustion (Prevedouros et al., 2004a).

4.4.4 Physico-Chemical Properties of PAH-16

The environmentally relevant physical-chemical data are crucial as model inputs to determine intake fraction. Since various sources are available in the literature, we will first conduct a sensitivity study to determine intake fraction from three datasets (Table 1). The final selection of the dataset will then be made in the above-described evaluation step.

The first dataset used is mainly based on the summary values of Mackay's handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals (Mackay et al., 1997). The

other dataset was derived from EPI 4.0 dataset (US Environmental Protection Agency, 2009a) for photo-oxidation in air, as well as sediment, vegetation, and soil, Chen et al. (2001) for photolysis in air, Howard and Printup (1991) for photolysis and biodegradation in water under the hypothesis that photo-oxidation and photolysis do not apply for the chemical absorbed on the particle phase in air and water, respectively. The photolysis degradation was also adjusted for the water depth according to Schwarzenbach (2003). A 100% absorption to particles in air/water will result in the elimination of the photo-oxidation in air and photolysis in water.

For all datasets, Henry's constant is 0.0457 (Pa.m³/mol) from Syracuse Research Corporation (2002) and log K_{ow} is 6.04 from Mackay et al. (1997).

Table 4.1: Physical-chemical parameters of B[a]P. The original dataset from Mackay (1997) is compared with the revised dataset from Li (2010), which includes the degradation in air and water via photolysis and considers 100% partition of B[a]P on particle phase.

	Mackay dataset	Source	Li at 100% dataset	Source
tropospheric degradation half life (hours)	170	(Mackay et al., 1997)	0.5 ¹	EPI Suite 4.0 (Chen et al., 2001)
water-column degradation half life (hours)	1700	(Mackay et al., 1997)	4171 ¹	EPI Suite 4.0 (Chen et al., 2001) Water depth adjusted to 93m
sediment degradation half life (hours)	55000	(Mackay et al., 1997)	13000	EPI Suite 4.0
vegetation degradation half life (hours)	17000	equal to soil	13000	equal to soil
Soil surface layer degradation half life (hours)	17000	(Mackay et al., 1997)	13000	EPI Suite 4.0
Soil root zone degradation half life (hours)	17000	(Mackay et al., 1997)	13000	EPI Suite 4.0
Soil vadose layer degradation half life (hours)	17000	(Mackay et al., 1997)	13000	equal to root soil

¹Li et al. (2010) assumes an emission of B[a]P 100% adsorbed to particulate matter in air or water. If B[a]P is in equilibrium between gas or water phase and particulate (50% dissolved) the tropospheric degradation half life remains virtually identical (0.49 hour) but the water-column degradation half-life is reduced from 4171 to 254 hours.

4.5 Results and Discussion

4.5.1 Model Evaluation

4.5.1.1 Environmental concentrations

The GL model is evaluated by first comparing the calculated environmental concentrations of B[a]P with available monitored concentration in soil, sediments, water and air compartments (Figure 4.1). The emission rate of B[a]P are 41 tonnes/year and 40 tonnes/year in the GL region

and North America, respectively. The two different set of physical-chemical properties as per Table 1 are used. Model predictions of air fall within the monitored range, while predicted B[a]P concentration in water span in a range between the lowest monitored value down to 2 orders of magnitude lower than the monitored concentrations. Concentrations in soil and sediment of B[a]P are lower than the monitored range by 3 to 5 orders of magnitude. Since the main exposure pathway for human intake is air to plant deposition and in a lesser extent on transfer from water via fish (see discussion below), the focus of this discussion paper will be on air and water and their subsequent transfers. A more detailed discussion on soil and sediment is presented in supporting information.

Compared to the Mackay dataset, the revised B[a]P input dataset considers photolysis in air and in water in addition to photo-oxidation (in air) and biodegradation (in water), respectively. In air, the photolysis rate is the main driver determining the residence time and is about one order of magnitude larger than photo-oxidation, leading to a predicted concentration of B[a]P in air 36 times lower than the one based on Mackay value. Introducing photolysis in air has another important consequence: it also reduces the transferred fraction and resulting concentrations into the other environmental media by a factor proportional to the reduction in air residence time. Since photolysis in air acts on both gaseous and particle-bound phases, the residence time is identical whether the B[a]P emission takes place as a gas or as 100% particulate bound.

Since in water photolysis is assumed to only act on B[a]P dissolved phase, the equilibrium hypothesis for which 50% of the chemical is dissolved (calculations are based on an equilibrium mass balance considering K_{OW} partitioning coefficient and particle/aqueous volumetric fraction: as indicated in the Table 1 footnote) leads to a 16 times lower half-life than when considering that 100% of the B[a]P is adsorbed to particles. This leads to an underestimated value of one additional order of magnitude, Li's 100% adsorption residence time being itself one order of magnitude below the observed range and the Mackay data due to higher degradation in air.

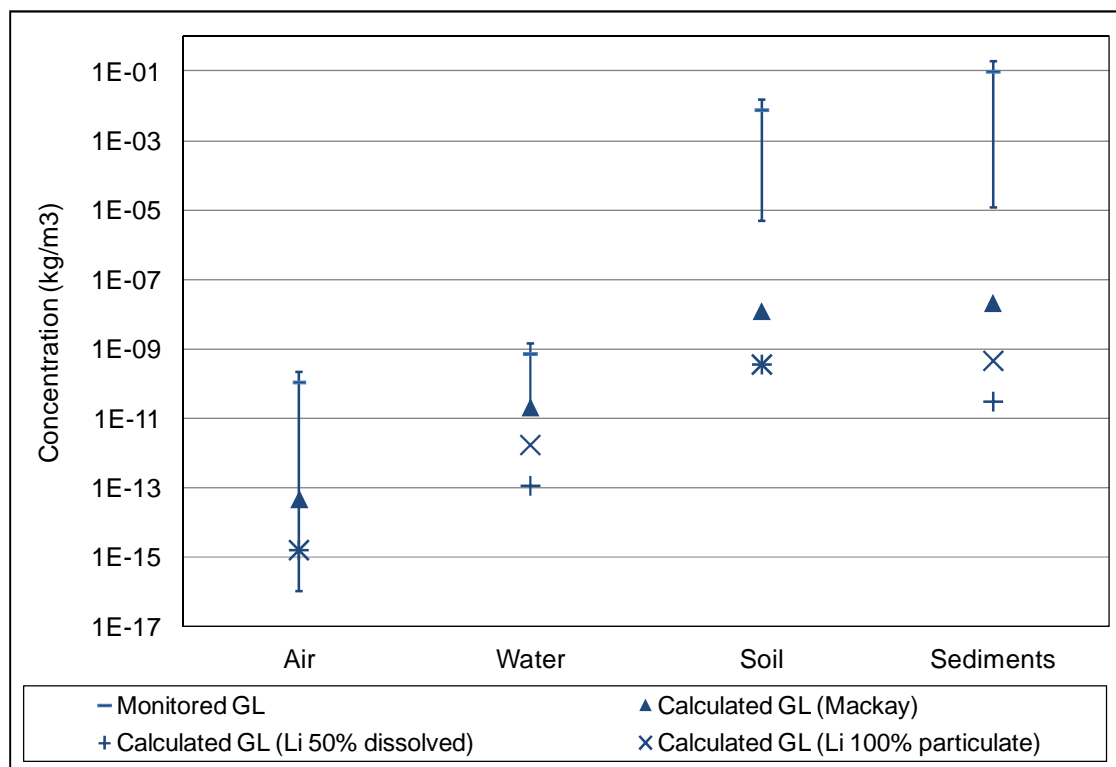


Figure 4.1: Calculated vs. monitored concentrations of B[a]P in environmental compartments of the Great Lakes. Monitored data is from the Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, from Environment Canada, and from the Great Lakes Commission (2007a). Three sets of data are plotted referring to physico-chemical properties taken from Mackay (1997) and Li (2010) for 50% dissolved phase and 100% adsorbed to particulate.

4.5.1.2 Food concentrations and intake fractions

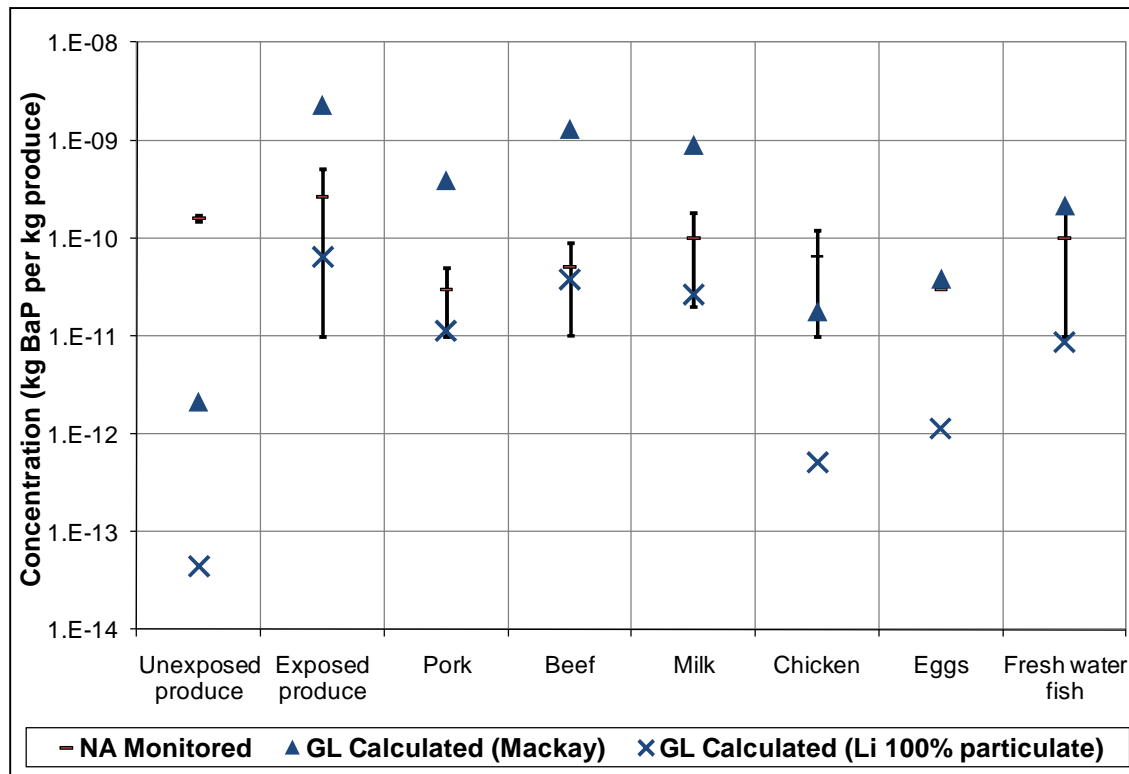


Figure 4.2: Calculated vs. actual concentrations of B[a]P in food. Monitored data is for North America, from Kazerouni et al. (2001). Two sets of data are plotted referring to physico-chemical properties taken from Mackay (1997) and Li (2010) for 100% adsorbed to particulate.

Predicted and monitored exposure concentrations are compared on Figure 4.2. Calculated food concentrations of B[a]P based on Li's dataset fall within the monitored concentration range for exposed produce (fruits/vegetables/grains), pork, beef and milk. Since the Mackay dataset does not consider photolysis in air, it overestimates the concentration in exposed produce as well as in meat and milk. The predicted concentration of B[a]P in unexposed produce (agricultural produce non directly exposed to the contaminant in air, such as soy, potatoes, citrus fruits, and nuts) is lower than the monitored range by two orders of magnitude, confirming the findings of Pennington (2006) and showing that the stem concentration of the IMPACT 2002 model is not adequate to predict unexposed produce.

4.5.1.3 Intake

The relevance of the environmental and exposure produce concentrations can only be evaluated by discussing the relative contribution of each exposure pathway to the overall intake fraction. Figure 4.3 compares predicted (based on model calculations) and empirical (based on monitored results) iF per impact pathway and ranks them in a decreasing order. Differences between predicted and empirical iF are proportional to the observed exposure concentrations (Figure 4.3) and therefore the same explanations apply. Dominant iF are exposed produce, followed by milk and meat. This implies that exposure concentration in exposed produce and concentration in air are the ones determining the accuracy of model prediction with monitored observation. In this respect, B[a]P physico-chemical parameters of Li's for 100% adsorbed to particulate seems more appropriate than Mackay data. It seems especially appropriate to include the photolysis as degradation process to avoid overestimation of the B[a]P intake fraction.

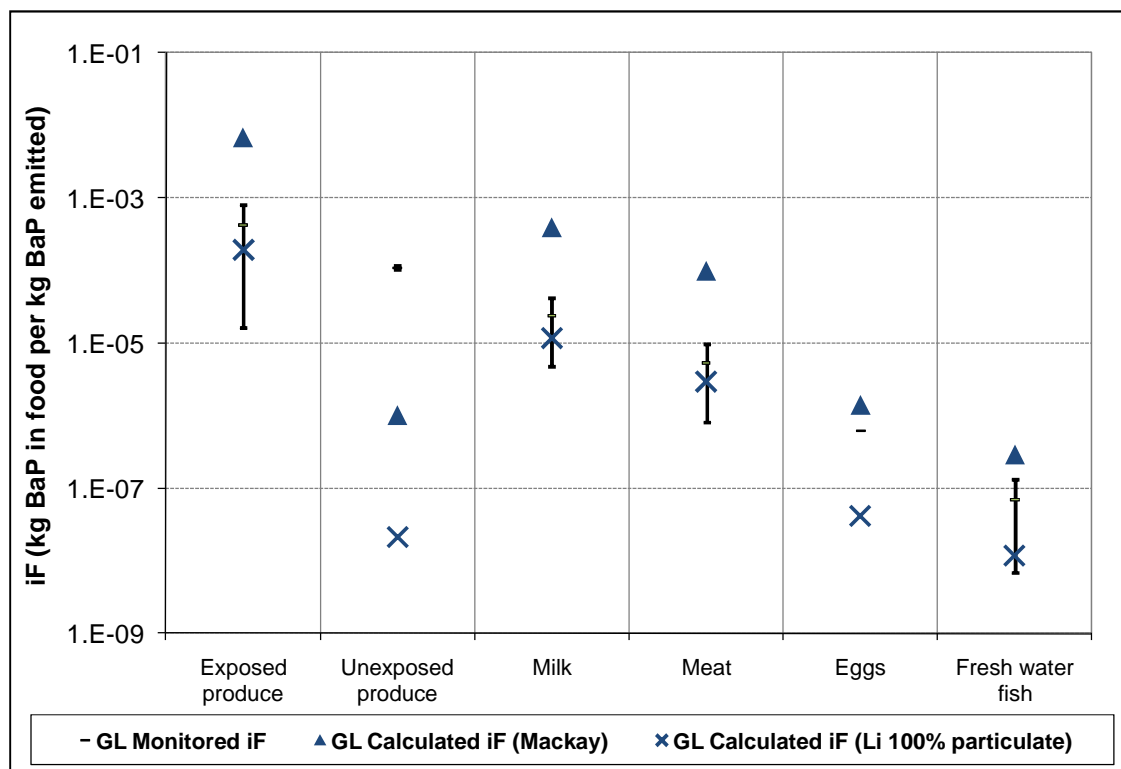


Figure 4.3: Intake fraction of B[a]P per exposure pathway: comparison between predicted and monitored values. Monitored values are calculated using concentrations from Kazerouni et al. (2001) and agricultural data from Statistics Canada and US Department of Agriculture. Two sets of data are plotted referring to physico-chemical properties taken from Mackay (1997) and Li (2010) for 100% adsorbed to particulate.

4.5.2 Great Lakes versus North American Intake and intake fractions

The contribution of one region to the pollution of the other, i.e. the fraction of an emission taking place within the Great Lakes region (GL) affecting the North American population excluding GL (NA) and vice versa, can be evaluated by examining the calculated iF for each region: a) for an emission in North America only, b) for an emission in the Great Lakes only and c) for a mixed scenario corresponding to the 2002 reported emission levels of 4.5 kg/h in NA and 4.7 kg/h in GL.

Once photolysis is considered in Li's dataset, Figure 4.4 shows a limited exchange of pollutant the two regions (less than 0.6%), reflecting the relatively low long-range transport capacity of B[a]P. The emission location strongly influences the magnitude of the iF, emission of B[a]P emitted in the GL are about 5 times more efficient at entering the population, than when occurring in NA.

Overall, when combining actual 2002 reported emissions for both regions, the B[a]P iF for the GL + NA population is 1.2×10^{-4} , i.e. for each kilogram of B[a]P emitted in the GL + NA air, 0.12 g are expected to be taken in by the GL + NA population (scenario “combined emissions” in Figure 4.4). One can also observe that the location of an emission influence the magnitude of the iF; emission of B[a]P emitted in the GL are about 5 times more efficient at entering the population, than when occurring in NA.

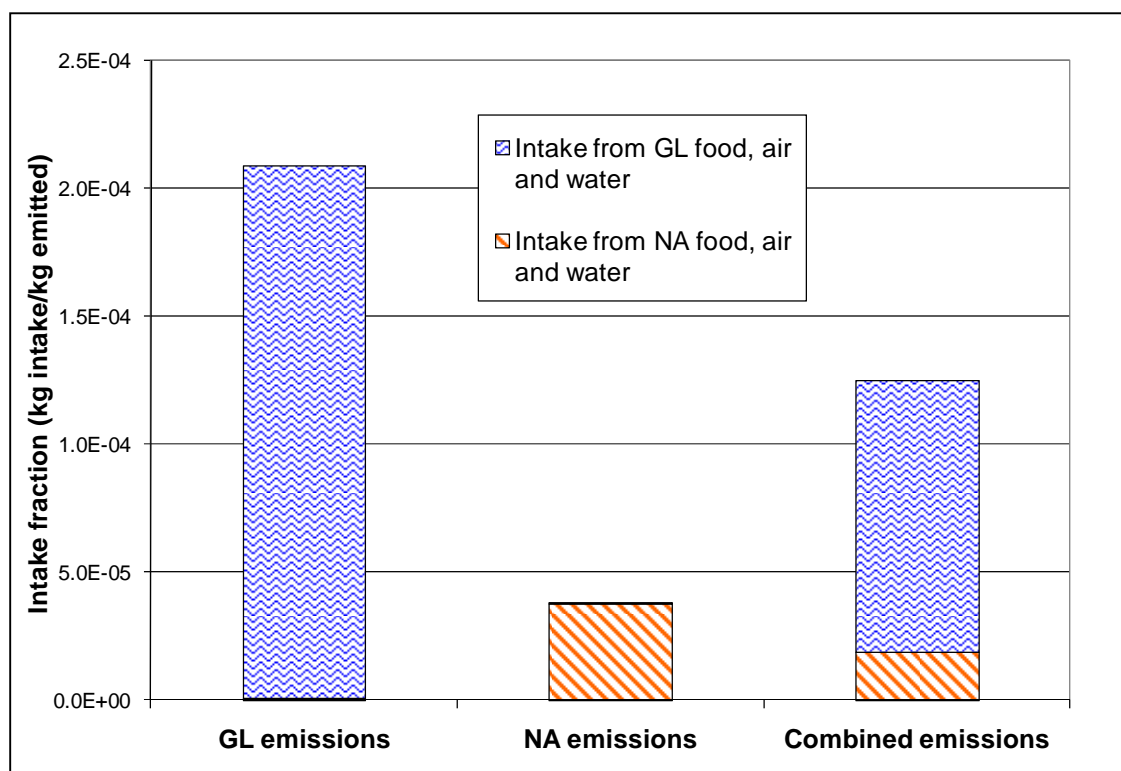


Figure 4.4: IF in the GL and NA for three different emission scenarios of B[a]P only – Li's dataset with 100% adsorbed to particulate

4.5.3 Emission Equivalent Factors and relative contribution of each of the 16 PAHs in the Great Lakes

4.5.3.1 Proposed EEF

The EEF for the 16-PAH are calculated applying Equation 4. Physico-chemical properties to calculate the iF for each PAH are taken from Li et al. (2010) (see supporting information for the extensive list of properties) and TEF values are taken from Nisbet and LaGoy (1992). Table 4.2 presents the results for the full set of EEF reflecting the regional aspect of fate and exposure by integrating the iF specifically calculated for the GL region and normalized by B[a]P. Calculated Great Lakes intake fractions for 16 PAH range by a factor 2300 from 2.6×10^{-7} to 5.9×10^{-4} kg_{intake}/kg_{emitted}.

The TEF represent the toxicity equivalency score of each of the 16-PAH in relationship with the B[a]P at the intake level, i.e. it correspond to the ratio of effect factors as defined in both LCIA and comparative screening Risk Assessment (Hertwich et al., 2002a; Krewitt et al., 2002; Rosenbaum et al., 2008). The TEF of B[a]P equals 1, being this chemical the reference substance. EEF expresses a similar equivalency, but at the emission level, i.e. encompassing the entire cause-effect chain from the emission to the toxic effects. This can also be expressed as the ratio of so-called characterization factors of PAH divided by that of B[a]P as defined in both LCIA and comparative screening Risk Assessment (Hertwich et al., 2002a; Krewitt et al., 2002; Rosenbaum et al., 2008). The EEF also has the B[a]P as a reference substance, with a value of 1.

Integrating fate and exposure assessment in the new equivalency factor EEF potentially increases the discriminating power between PAH from a factor 5000 (ratio between the highest and the lowest TEF) up to a factor 10^6 (ratio between the highest and the lowest EEF).

Table 4.2: Proposed iF and EEF for 16 priority PAH emitted in the Great Lake Region using Li at 100% dataset. TEF are from Nisbet and LaGoy (1992), yearly emission rates are taken from the Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory 2002 reported emissions, and $iF_{B[a]P}$ is $2.08E-04 \text{ kg}_{\text{intake}}/\text{kg}_{\text{emitted}}$

CAS	Chemical Name	Emission M_i (kg/h)	$iF_i/iF_{B[a]P}$ (dimension- less)	TEF ($\text{kg}_{\text{intakeB[a]P}}/\text{kg}_{\text{intake } i}$)	EEF ($\text{kg}_{\text{emittedB[a]P}}/\text{kg}_{\text{emitted } i}$)
53-70-3	Dibenz[ah]anthracene	2	0.4	5	2.14
50-32-8	Benzo[a]pyrene	5	1	1	1.00
205-99-2	Benzo[b]fluoranthene	4	2.8	0.1	0.28
207-08-9	Benzo[k]fluoranthene	2	1.8	0.1	0.18
193-39-5	Pyrene, indeno(1,2,3-cd)-	7	1.4	0.1	0.19
56-55-3	Benzo[a]anthracene	11	0.5	0.1	0.052
218-01-9	Chrysene	8	1.6	0.01	0.016
191-24-2	Benzo[ghi]perylene	4	1.4	0.01	0.019
206-44-0	Fluoranthene	15	0.8	0.001	0.00075
85-01-8	Phenanthrene	45	0.04	0.01	0.00044
120-12-7	Anthracene	8	0.02	0.01	0.00020
129-00-0	Pyrene	15	0.2	0.001	0.00019
86-73-7	Fluorene	14	0.02	0.001	0.000016
83-32-9	Acenaphthene	11	0.003	0.001	3.12E-06
91-20-3	Naphthalene	617	0.002	0.001	2.10E-06
208-96-8	Acenaphthylene	98	0.001	0.001	1.25E-06

4.5.3.2 Intake fraction and intake in GL

Figure 4.5 illustrates the contribution of intake fraction (iF) and toxic equivalent factors (TEF) on the 16-PAH emissions to calculate the Toxic Equivalency Score (TES).

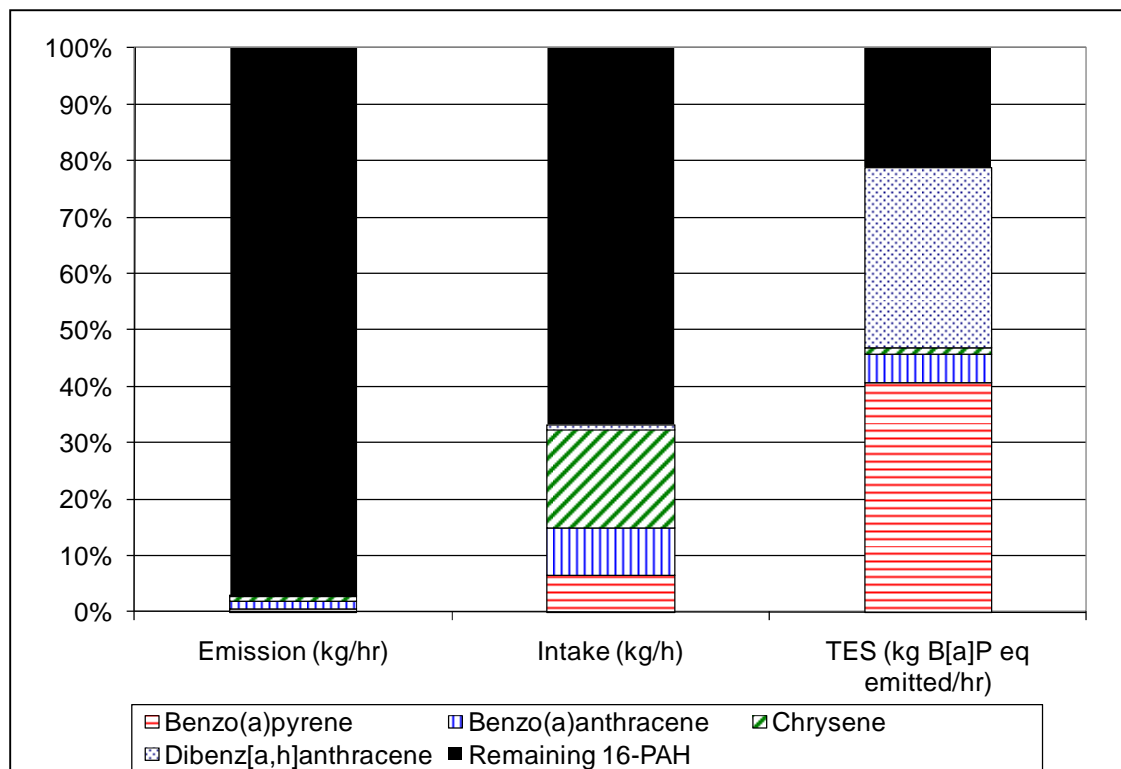


Figure 4.5 : Relative contribution of 16-PAH emissions, intakes and toxic equivalent score (TES) in the GL region.

The combined emissions of B[a]P, Benzo[a]anthracene, Chrysene and Dibenz[ah]anthracene represent 3% of the 16-PAH emissions occurring in the GL region. However, these four chemicals contribute to 33% of the total 16-PAH intake by humans. The chemical specific fate in the environment and exposure to humans explain the change in their relative importance. Both concepts are conveyed in the iF since it relates emission to intake.

The combined fate, exposure and effect weighting factor, i.e. the TES of the four chemicals altogether represents over 79% of the total human health effect generated by the 16-PAH. This illustrates how the impact of a substance not only depends on the toxicity, but also on the fate and exposure to that substance. Overlooking the importance of the iF can lead to an incomplete assessment a substance's impact on human health.

The newly proposed indicator TES expand the capabilities to identify chemical with high potential impact on human health combining fate, exposure and effect modeling steps. For example, based on the 2002 reported emissions in the Inventory, there are five orders of magnitude difference between the TES of B[a]P and the TES of Acenaphthylene, the most and the least damaging emission, respectively. Only a factor 20 difference is observed in their yearly emission rates on a mass basis.

4.5.4 Contribution of various sources at regional level

To illustrate the application of the proposed metric, the results of a case study analyzing the emission inventory of 16-PAH in St-Lawrence County (NY) are presented in Figure 4.6. Residential wood combustion is the biggest contributor (88%) of 16-PAH emitted on a mass basis. Naphthalene and acenaphthylene account for 40% and 30% respectively of residential wood combustion emissions. Combined aluminum plant emissions, being constituted of B[a]P at 99.9%, account for 3% of total 16-PAH emitted.

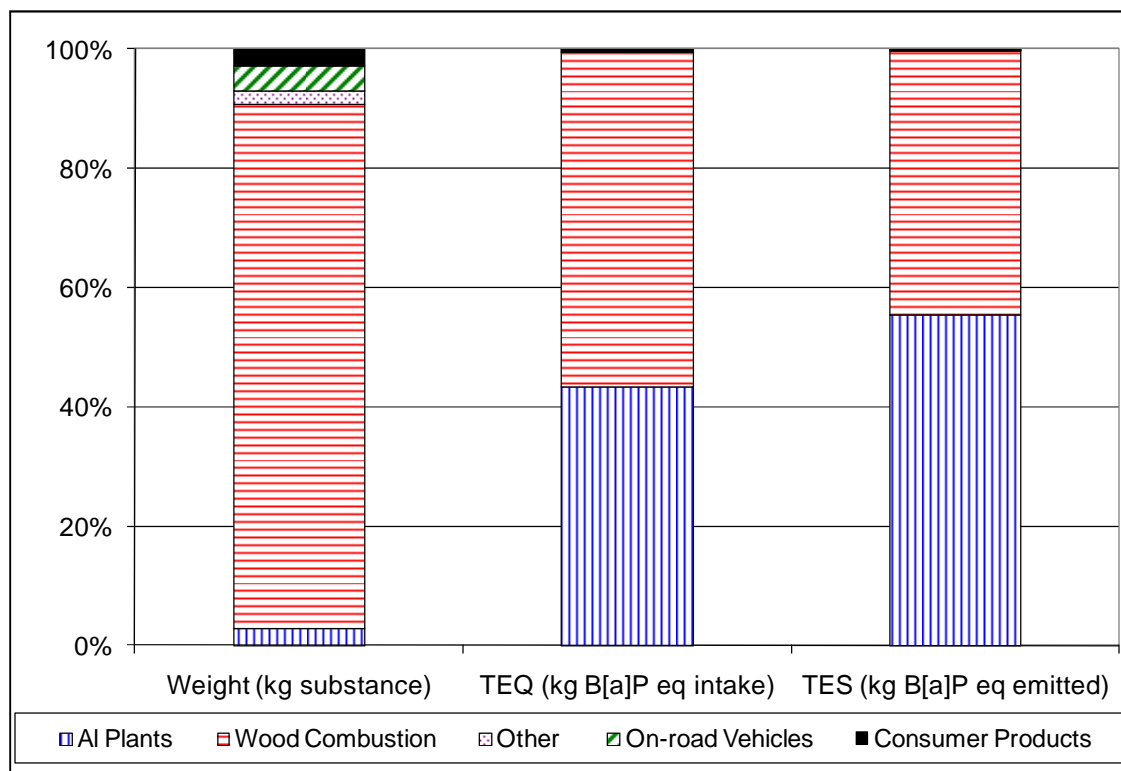


Figure 4.6: Relative importance of PAH emission sources according to different methods: total mass, TEQ ($TEQ = \sum TEF_i \cdot M_i$) and TES.

TEF weighed emissions are dominated by residential wood combustion at 56% of total toxicity. The toxicity from residential wood combustion primarily comes from dibenz[ah]anthracene (65%), followed by B[a]P (13%). The aluminum plants represents 43% of the total 16-PAH's toxicity. B[a]P is responsible for 99.99% of the toxicity attributed to the aluminum plants.

EEF weighed emissions, however, give a slightly different picture. Residential wood combustion is no longer the biggest contributor with 44% of the total 16-PAH potential impact, the most impact in this source coming mainly from dibenz[a,h]anthracene with 46%, followed by B[a]P with 21%. The aluminum plants appear to be the most important contributor with 55% of the overall impact. B[a]P remains the most prominent substance, it is responsible for 99.99% of the impact of the aluminum plants. The largest contributor changed because the iF of B[a]P is

around twice that of dibenz[ah]anthracene (see also Table 4.2). Although naphthalene and acenaphthylene have the highest overall weight, 43% and 25% respectively, their iF are the lowest, respectively 7000 and 5000 times lower than for B[a]P, thus not contributing much to human health impact.

Tackling residential wood combustion (made of naphthalene at 80%) will significantly reduce the total mass of 16-PAH emitted but will not have such an extensive effect on reducing potential impacts on human health. For optimal results, emission reduction efforts should primarily target sources with a large TES. For example, based on EEF for the GL region, reducing emissions of B[a]P by one kilo is equivalent to reducing Naphthalene emissions by almost 476 tonnes in terms of human health impact.

4.6 Conclusion

In this paper we demonstrated that in a context where the objective is to minimise the potential impact on human health of toxic emissions, a method which combines toxicity and the relationship between emission and intake, as opposed to an assessment based on mass of substance emitted or only toxicity weighed emissions is to be preferred. The TEF concept was expanded to the EEF concept by taking the equivalent intake fraction into account. The EEF expresses the emission equivalency factor in respect to B[a]P covering the entire source-to-effect chain, and not solely the intake-to-effect as per the TEF. Specifically developed for 16-PAH reported in the emission inventory Great Lakes region, we demonstrated that the EEF increases the discriminating power between PAH emissions from 3 to 6 orders of magnitude. Applied to the annual emission inventory of the Great Lake region, the resulting toxic equivalent score TES (i.e. weighted emission inventory) allowed to identify B[a]P, benzo[a]anthracene, chrysene and dibenz[ah]anthracene being the emission having the most impact on human health.

The multimedia and multi-exposure pathways model used to obtain the intake fraction provided relatively accurate estimations for B[a]P, but showed being highly sensitive to the parameterization of substance specific physico-chemical properties. Discrepancies between predicted and monitored environmental concentrations should be further explored, particularly when addressing aquatic or terrestrial eco-toxicity and uncertainty better qualified to test the robustness of the conclusions.

Ultimately, the methodology presented in this paper can serve to identify major contributing sources to the potential impacts on human health, develop tailored measures to reduce emissions at hotspots, evaluate the effects of targeted action.

4.7 Acknowledgements

The authors would like to thank: Louise Lapierre from the Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec for providing environmental concentrations for the St-Lawrence basin; Tom Dann from Environment Canada for providing environmental concentrations for the Great Lakes region; Rima Maneh for providing initial regional data; Réjean Samson and the CIRAIG for providing financial support; the Ministère des Relations Internationales du Québec for providing financial support; the Great Lakes Commission for providing support and information.

4.8 Supporting Information Available

The supporting information contains the list of parameters that were changed from the IMPACT 2002 to create the GL model, a discussion on soil and sediments calculated concentrations versus monitored data, and Li et al. (2010) suggested physico-chemical properties for 16 PAH.

4.9 Literature Cited

Ahtiainen, J., Aalto, M., Pessala, P., 2003. Biodegradation of chemicals in a standardized test and in environmental conditions. *Chemosphere* 51 (6), 529-537.

Annex 15 of the GLWQA: Airborne Toxic Substances (1987).

Armitage, J.M., Cousins, I.T., Hauck, M., Harbers, J.V., Huijbregts, M.A.J., 2007. Empirical evaluation of spatial and non-spatial European-scale multimedia fate models: results and implications for chemical risk assessment. *Journal of Environmental Monitoring* 9 (6), 572-581.

Aronson, D., Boethling, R., Howard, P., Stiteler, W., 2006. Estimating biodegradation half-lives for use in chemical screening. *Chemosphere* 63 (11), 1953-1960.

- Arzayus, K.M., Dickhut, R.M., Canuel, E.A., 2001. Fate of atmospherically deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chesapeake Bay. *Environ Sci Technol* 35 (11), 2178-2183.
- Bennett, D.H., McKone, T.E., Evans, J.S., Nazaroff, W.W., Margni, M.D., Jolliet, O., Smith, K.R., 2002. Defining intake fraction. *Environ Sci Technol* 36 (9), 206A-211A.
- Browner, C., Marchi, S. (1997). Great Lakes Binational Toxics Strategy. Retrieved June 15, 2006, from <http://www.epa.gov/glnpo/p2/bns.html>
- Buckley, D.R., Rockne, K.J., Li, A., Mills, W.J., 2004. Soot Deposition in the Great Lakes: Implications for Semi-Volatile Hydrophobic Organic Pollutant Deposition. *ES&T* 38 (6), 1732-1739.
- Chen, J., Quan, X., Yan, Y., Yang, F., Peijnenburg, W.J.G.M., 2001. Quantitative structure-property relationship studies on direct photolysis of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol. *Chemosphere* 42 (3), 263-270.
- Chen, Y.-C., Tsai, P.-J., Mou, J.-L., 2009. Reducing PAH Emissions from the Iron Ore Sintering Process by Optimizing Its Operation Parameters. *Environ Sci Technol* 43 (12), 4459-4465.
- Cohen, M.D., Draxler, R.R., Artz, R., Commoner, B., Bartlett, P., Cooney, P., Couchot, K., Dickar, A., Eisl, H., Hill, C., Quigley, J., Rosenthal, J.E., Niemi, D., Ratte, D., Deslauriers, M., Laurin, R., Mathewson-Brake, L., McDonald, J., 2002. Modeling the atmospheric transport and deposition of PCDD/F to the Great Lakes. *Environ Sci Technol* 36 (22), 4831-4845.
- Crettaz, P., Pennington, D., Rhomberg, L., Brand, K., Jolliet, O., 2002. Assessing human health response in life cycle assessment using ED(10)s and DALYs: Part 1 - Cancer effects. *Risk Anal.* 22 (5), 931-946.
- European Commission Joint Research Centre, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part II. Institute for Health and Consumer Protection, Ispra, Italy.

Ghassemi, F., 2007. Inter-basin water transfer: case studies from Australia, United States, Canada, China, and India. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Great Lakes Toxic Substances Control Agreement (1986).

Great Lakes Commission. (2006). Great Lakes Air Deposition Program. Retrieved August, 2006, from <http://www.glc.org/glad>

Great Lakes Commission, 2007. Benzo(a)pyrene in the Great Lakes environment. Great Lakes Commission, Ann Arbor.

Great Lakes Commission. (2008). Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory. Retrieved January 7th, 2009, from <http://wiki.glin.net/display/RAPIDS/Home>

Great Waters section of the Clean Air Act Amendments (1990).

Hauck, M., Huijbregts, M.A.J., Armitage, J.M., Cousins, I.T., Ragas, A.M.J., van de Meent, D., 2008. Model and input uncertainty in multi-media fate modeling: Benzo[a]pyrene concentrations in Europe. *Chemosphere* 72 (6), 959-967.

Hauschild, M.Z., Huijbregts, M., Jolliet, O., MacLeod, M., Margni, M., van de Meent, D.V., Rosenbaum, R.K., McKone, T.E., 2008. Building a model based on scientific consensus for life cycle impact assessment of chemicals: The search for harmony and parsimony. *ES&T* 42 (19), 7032-7037.

Hertwich, E.G., Jolliet, O., Pennington, D.W., Hauschild, M., Schulze, C., Krewitt, W., Huijbregts, M., 2002. Chap 4: Fate and Exposure Assessment in the Life-Cycle Impact Assessment of Toxic Chemicals. in: Udo de Haes, H.A., Finnveden, G., Goedkoop, M., Hauschild, M., Hertwich, E.G., Hofstetter, P., Jolliet, O., Klöpffer, W., Krewitt, W., Lindeijer, E., Mueller-Wenk, R., Olsen, I., Pennington, D.W., Potting, J., Steen, B. (Eds.). *Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, FL, USA.

Howard, P.H., Printup, H.T., 1991. *Handbook of environmental degradation rates*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan

- Huijbregts, M.A.J., Thissen, U., Guinee, J.B., Jager, T., Kalf, D., van de Meent, D., Ragas, A.M.J., Sleeswijk, A.W., 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.
- Humbert, S., Manneh, R., Shaked, S., Wannaz, C., Horvath, A., Deschênes, L., Jolliet, O., Margni, M., 2009. Assessing regional intake fractions in North America *Sci. Total Environ.* 407 (17), 4812-4820
- Kazerouni, N., Sinha, R., Hsu, C.-H., Greenberg, A., Rothman, N., 2001. Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food and Chemical Toxicology* 39 (5), 423-436.
- Krewitt, W., Pennington, D.W., Olsen, S.I., Crettaz, P., Jolliet, O., 2002. Chap 5: Indicators for Human Toxicity in Life-Cycle Impact Assessment. in: Udo de Haes, H.A., Finnveden, G., Goedkoop, M., Hauschild, M., Hertwich, E.G., Hofstetter, P., Jolliet, O., Klöpffer, W., Krewitt, W., Lindeijer, E., Mueller-Wenk, R., Olsen, I., Pennington, D.W., Potting, J., Steen, B. (Eds.). *Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, FL, USA.
- Li, D.S., Huijbregts, M., Jolliet, O., 2010. Human health impacts of individual PAHs for sector specific emission mixtures. Not yet published.
- Luo, Y., Yang, X., 2007. A multimedia environmental model of chemical distribution: Fate, transport, and uncertainty analysis. *Chemosphere* 66 (8), 1396-1407.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., 1997. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- MacLeod, M., Woodfine, D.G., Mackay, D., McKone, T., Bennett, D., Maddalena, R., 2001. BETR North America: A regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America. *Environmental Science and Pollution Research* 8 (3), 156-163.

- Margni, M., Pennington, D.W., Amman, C., Jolliet, O., 2004. Evaluating multimedia/multipathway model intake fraction estimates using POP emission and monitoring data. *Environmental Pollution* 128 (1-2), 263-277.
- McKone, T.E., 1993. CalTOX, A Multimedia Total Exposure Model For Hazardous-Waste Sites - Part I: Executive Summary. Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency, Sacramento, California.
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16 (3), 290-300.
- Pennington, D., Crettaz, P., Tauxe, A., Rhomberg, L., Brand, K., Jolliet, O., 2002. Assessing human health response in life cycle assessment using ED(10)s and DALYs: Part 2 - Noncancer effects. *Risk Anal.* 22 (5), 947-963.
- Pennington, D.W., Margni, M., Ammann, C., Jolliet, O., 2005. Multimedia fate and human intake modeling: Spatial versus nonspatial insights for chemical emissions in Western Europe. *Environ Sci Technol* 39 (4), 1119-1128.
- 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* 12 (3), 450-475.
- Petry, T., Schmid, P., Schlatter, C., 1996. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) *Chemosphere* 32 (4), 639-648
- Prevedouros, K., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004a. Modelling the atmospheric fate and seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Chemosphere* 56 (3), 195-208.
- Prevedouros, K., MacLeod, M., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004b. Modelling the fate of persistent organic pollutants in Europe: Parameterisation of a gridded distribution model. *Environmental Pollution* 128 (1-2), 251-261.

- Rajput, N., Lakhani, A., 2009. PAHs and their Carcinogenic Potencies in Diesel Fuel and Diesel Generator Exhaust. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 15 (1), 201 - 213.
- Rosenbaum, R.K., Bachmann, T.M., Gold, L.S., Huijbregts, M.A.J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., Hauschild, M.Z., 2008. USEtox-the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment* 13 (7), 532-546.
- Rosenbaum, R.K., Margni, M., Jolliet, O., 2007. A flexible matrix algebra framework for the multimedia multipathway modeling of emission to impacts. *Environment International* 33 (5), 624-634.
- Schwarzenbach, R.P., 2003. *Environmental organic chemistry*. Wiley, Hoboken, N.J.
- Sun, P., Basu, I., Blanchard, P., Backus, S.M., Brice, K.A., Hulting, M.L., Hites, R.A., 2007. Temporal and spatial trends of atmospheric toxic substances near the Great Lakes: IADN results through 2003. in: Environment Canada, U. S. Environmental Protection Agency (Eds.). *Air Quality Research Branch (EC) and Great Lakes National Program Office (USEPA), Toronto and Chicago*.
- Syracuse Research Corporation. (2002). PhysProp chemical property database. Merrill Lane, Syracuse, New York 132-4080. from <http://www.syrres.com/esc/>
- Tsai, P.-J., Shih, T.-S., Chen, H.-L., Lee, W.-J., Lai, C.-H., Liou, S.-H., 2004. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers. *Atmospheric Environment* 38 (2), 333-343
- 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. Protocol on Persistent Organic Pollutants. (1988).

US Environmental Protection Agency. (2009). EPI Suite 4.0. from <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedl.htm>

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., 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, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93 (2), 223-241.

Vermeire, T.G., Jager, D.T., Bussian, B., Devillers, J., denHaan, K., Hansen, B., Lundberg, I., Niessen, H., Robertson, S., Tyle, H., vanderZandt, P.T.J., 1997. European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES). Principles and structure. *Chemosphere* 34 (8), 1823-1836.

Vink, J.P.M., Van Der Zee, S.E.A.T.M., 1997. Pesticide biotransformation in surface waters: Multivariate analyses of environmental factors at field sites. *Water Research* 31 (11), 2858-2868.

Zhang, Q., Crittenden, J.C., Shonnard, D., Mihelcic, J.R., 2003. Development and evaluation of an environmental multimedia fate model CHEMGL for the Great Lakes region. *Chemosphere* 50 (10), 1377-1397.

Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* 43 (4), 812-819.

4.10 Supporting information

4.10.1 Model parameterization

The framework for the GL model is the nonspatial version of IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005). The model parameters that were adapted to the GL region are presented in Table S1. The numerical values are presented directly in the GL model.

Table 4.S1: Parameters adapted in the GL model

Zone	Module	Parameter
Oceanic	Oceanic water	area oceanic water (m2)
		temp (K)
	Sediment	area sediment (m2)
	Exposure (usable production in considered zone)	sea fish (kg/yr)
Water-shed	Soil	area soil (m2)
		temp (K)
		rainfall rate (m/h)
	Bulk Vegetation	temp (K)
	Water	mean depth (m)
		surface area (m2)
		temperature (annual average) (K)
	Sediment-Land	area sediment (m2)
	Exposure	population (nb of people)
	Exposure (usable production in considered zone)	sum unexposed produce (kg/yr)
		sum exposed produce (kg/yr)
		fresh water fish (kg/yr)
		pigs (kg/yr)
		beef (kg/yr)
		broilers (kg/yr)
		goat and sheep meat (kg/yr)
		eggs (kg/yr)
		dairy products (Cow milk) (kg/yr)
	Number of heads	pigs (nb)
		beef+veal (nb)
broilers (nb of utility chicks of table strains hatched)		
goat and sheep (nb)		
laying hens (nb)		
dairy cattle (nb)		
Air	Air	rainfall rate (m/h)
		temp (K)
		paved area with drainage systems (m2)
		area water (m2)

		area soil (m2)
	Exposure	population (nb of people)
	Exposure (usable production in considered zone)	sum unexposed produce (kg/yr)
		sum exposed produce (kg/yr)
		pigs (kg/yr)
		beef (kg/yr)
		broilers (kg/yr)
		goat and sheep meat (kg/yr)
		eggs (kg/yr)
		dairy products (cow milk) (kg/yr)
	Number of heads	pigs (nb)
		beef+veal (nb)
		broilers (nb of utility chicks of table strains hatched)
		goat and sheep (nb)
		laying hens (nb)
		dairy cattle (nb)
Advection	Air advection	air advection between air cells
	Watershed and oceanic surface water advection	water advection between watersheds

4.10.2 Discussion of soil and sediment concentrations

Calculated soil concentration is underestimated by 3 (Mackay data) to 4 (Li at 100% particulate) orders of magnitude. Degradation is responsible for about two thirds of B[a]P removed from soil, while volatilization is responsible for the remaining third. The minimum soil half-life value required to obtain a calculated soil concentration within the monitored range was found by manual iteration to be at least 7600 years. This is 4000 times higher than half-life provided by Mackay and 23,000 times higher than Li's. Using another multimedia and multi-pathways model, USEtox (Rosenbaum et al., 2008), the two literature values for soil half-life yield calculated soil concentrations also fall below the monitored range, degradation being the largest contributor of loss processes in soil (more than 99%). The theoretical minimum soil half-life value required to predict a concentration within the monitored range with USEtox is approximately 38 years, which is still more by a factor of about 20 than the measured value of 2 years reported by Mackay.

Concentration into sediment is underestimated by 3 to 5 orders of magnitude. For the same reasons as for water, the predicted B[a]P concentration based on Li are 1 to 2 orders of magnitude lower than the ones calculated with Mackay's dataset. Degradation and burial processes are then by far the largest contributors to removal process for both datasets.

A previous study evaluating the performance of three multimedia models, at a European scale (Armitage et al., 2007) showed that, calculated B[a]P concentrations in soil and sediment were systematically below the monitored concentrations whether the model used was SimpleBox 3.0, EVn-BETR, or IMPACT 2002, whereas air and water concentrations were closer to the observed values. Four possible reasons have been identified to explain underestimated environmental concentration of B[a]P in soil, water and sediments.

1) Half-life evaluation methods do not necessarily reflect the process occurring in the natural environment. Degradation data provided by Mackay are based on empirical values. Tests for ready biodegradability have been devised as screening methods to determine whether a chemical has the potential to be easily biodegraded and are not suitable for prediction of actual rates of biodegradation in the environment. An important difference between the standard tests (Organization for Economic Cooperation and Development Test Guidelines and ISO standards) and environmental conditions is the concentration of the tested chemical which results in significantly different kinetic regimes (Ahtiainen et al., 2003; European Commission Joint Research Centre, 2003). Also, the temperature and the microbial biomass are higher in those tests than in the environment (European Commission Joint Research Centre, 2003). Moreover, biodegradation half-lives are highly variable, i.e. up to three orders of magnitude for the same compound (Vink et Van Der Zee, 1997; Ahtiainen et al., 2003; Aronson et al., 2006).

2) Monitored environmental concentrations adopted in this study (from monitoring stations from Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, from Environment Canada, and from the Great Lakes Commission (2007)) may not be representative of the average concentration in the region. These values were obtained from many different sources and originally were not collected purposely for a multimedia model evaluation exercise. Measurements were likely taken because of a concern in the area which increases the likelihood of finding the substance in the collected samples and for the measured concentration to be higher

than the average in the region. Multimedia models predict concentrations assuming an even distribution of the contaminant across the region and a continuous emission source. It is difficult to estimate if the sampling location was contaminated at the time of sampling, for each sample. Actual environmental contamination may vary in time and space and this reality is not reflected in multimedia models (Sun et al., 2007). It is a limitation of this approach and must be taken into consideration when looking at the results.

3) It also appears that there is something fundamentally misunderstood about soil mechanisms. Based on the observations of results from IMPACT 2002, USEtox and from the study by Armitage (2007), models consistently under-predict soil concentration, not only for B[a]P but also for similar persistent organic contaminants. Changing the original European geographical parameters in IMPACT 2002 to create the GL model has made this more apparent with B[a]P results. The major difference between the European and Great Lakes geographies is the ratio of water to soil which is much greater in the GL region. It is thus plausible that one or more mechanisms related to soil contamination, more specifically interactions between water, soil and contaminants, are not adequately taken into account in models. The mechanisms in questions either: i) were assumed to be negligible when elaborating the models, ii) were attributed a lower importance relatively to other mechanisms, or iii) are still misinterpreted to this day.

4) Finally the estimated emissions to air in North America as a whole are not as comprehensive as those for the Great Lakes region where numerous studies take place as part of efforts by a range of governmental and non-governmental organizations focusing on the area. It is thus possible that actual emissions in the rest of North America are underestimated which would result in underestimating the contribution of NA to the GL region's concentration in B[a]P. However, the importance of this contribution is unlikely to be significant, because the contribution of the currently estimated NA emissions to GL pollution is relatively minimal (below 1%). The hypothesis on the small importance of the precision of emissions is supported by Luo and Yang (2007) who found that uncertainty in emission contributed less to outcome variance than chemical properties.

4.10.3 PAH data

The table below provides de physico-chemical properties suggested by Li et al. (2010).

Table 4.S2: 16 PAH physico-chemical properties suggested by Li et al. (2010)

Substance	CAS	Tropospheric degradation half life (hours)	water-column degradation half life (hours)	sediment degradation half life (hours)	vegetation degradation half life (hours)	Soil surface layer degradation half life (hours)	Soil root zone degradation half life (hours)	Soil vadose layer degradation half life (hours)
Benzo[a]pyrene	50-32-8	0.49	4171	13000	13000	13000	13000	13000
Benzo[a]anthracene	56-55-3	0.80	6321	13000	13000	13000	13000	13000
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	1.26	11247	13000	13000	13000	13000	13000
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	0.85	33492	13000	13000	13000	13000	13000
Chrysene	218-01-9	1.26	14618	13000	13000	13000	13000	13000
Dibenz[ah]anthracene	53-70-3	0.31	13981	13000	13000	13000	13000	13000
Pyrene, indeno[1,2,3-cd]-	193-39-5	0.89	15884	13000	13000	13000	13000	13000
Acenaphthene	83-32-9	2.81	850	8100	8100	8100	8100	8100
Acenaphthylene	208-96-8	0.68	1212	3240	3240	3240	3240	3240
Anthracene	120-12-7	2.09	3640	13000	13000	13000	13000	13000
Benzo[ghi]perylene	191-24-2	0.88	14863	13000	13000	13000	13000	13000
Fluoranthene	206-44-0	3.14	5957	13000	13000	13000	13000	13000
Fluorene	86-73-7	5.53	1052	3240	3240	3240	3240	3240
Phenanthrene	85-01-8	3.74	1358	13000	13000	13000	13000	13000
Pyrene	129-00-0	1.75	15160	13000	13000	13000	13000	13000
Naphthalene	91-20-3	6.72	76	8100	8100	8100	8100	8100

Chapitre 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

Les résultats présentés dans ce chapitre portent sur 1) la comparaison du modèle GL avec IMPACT 2002, 2) le devenir et l'exposition au B[a]P dans les GL, et 3) la chaîne de cause à effet entre les émissions de HAP et les impacts sur la santé humaine.

À moins d'une indication contraire, les résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus en utilisant le jeu de données basé sur les données de Mackay présenté au chapitre 4.

5.1 Comparaison avec le modèle européen

Le modèle GL a été créé à partir du modèle IMPACT 2002 dont les données géographiques sont basées sur l'Europe. Afin de s'assurer que les changements apportés pour générer le modèle GL n'affectent pas le fonctionnement même du modèle et que les résultats obtenus soient cohérents avec ce qui a été observé avec IMPACT 2002, les résultats des deux modèles sont comparés dans les sous-sections qui suivent.

Le Tableau 5.1 permet de resituer la définition des régions pour chacun des modèles. L'indice (1) indique toujours la petite région et (0) la grande région. Les compartiments principaux sont l'air (A), l'eau douce (W), la région océanique (O), le sol (soil). L'air de la grande région pour un modèle donné serait donc A0.

Tableau 5.1 : Définition des régions pour le modèle GL et IMPACT 2002

	Petite région (1)	Grande région (0)
Modèle GL	Région des Grands Lacs et bassin du St-Laurent (GL)	Amérique du Nord (AN)
IMPACT 2002	Europe (EU)	Monde

5.1.1 Concentrations environnementales

Lorsqu'une émission de 1kg/h de B[a]P est émise dans l'air de la petite région – région des GL pour le modèle GL et Europe pour le modèle IMPACT 2002 – la différence entre les concentrations calculées par les deux modèles pour un même compartiment environnemental

s'explique bien par les différences géographiques. Le Tableau 5.2 compare les paramètres géographiques des deux petites régions et la Figure 5.1 illustre les concentrations calculées avec les deux modèles.

Tableau 5.2 : Quotient des paramètres géographiques des GL et de l'EU

	GL/EU
Surface d'eau douce	2.96×10^0
Surface océanique	2.68×10^{-4}
Surface totale d'eau	9.74×10^{-2}
Surface du sol	7.06×10^{-1}
Surface totale de la région	3.91×10^{-1}
Volume d'air	3.91×10^{-1}
Profondeur de l'eau douce	5.20×10^0
Débit d'air (volumétrique) entre A1 et A0	8.01×10^{-1}
Débit d'eau (volumétrique) de W1 vers O1	6.49×10^{-1}

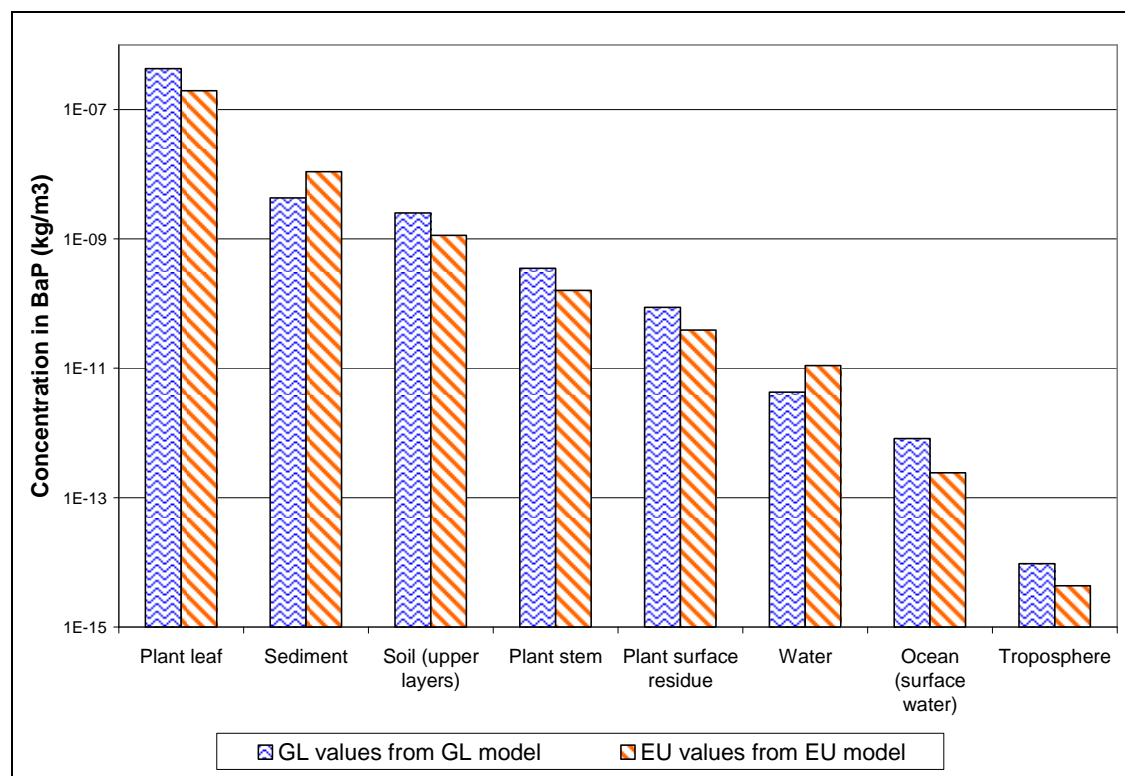


Figure 5.1 : Concentrations de B[a]P calculées dans les certains compartiments environnementaux des GL et de l'EU avec leur modèles respectifs pour une émission de 1kg/h dans l'air de la petite région

Sauf pour les sédiments et l'eau douce, les concentrations calculées dans les GL sont plus élevées qu'en Europe par un facteur de 2.2 à 3.3. Puisqu'une même quantité d'émission est faite dans chacune des régions et que la région des GL est presque 3 fois plus petite que la région de l'Europe, il est logique que les concentrations y soient plus élevées.

La tendance inverse pour les concentrations des sédiments et de l'eau douce, les deux 2.5 fois plus petites dans les GL qu'en Europe, est due à la surface d'eau douce et à la profondeur de celle-ci, respectivement presque 3 et plus de 5 fois plus grandes dans les GL qu'en Europe. Le volume d'eau fraîche est plus de 15 fois plus grand dans les GL qu'en Europe et donc compense pour la petite taille de la région des GL dans la dilution de la pollution par le B[a]P dans l'eau douce.

Puisque la majorité de la pollution qui se rend aux sédiments provient de l'eau, la faible concentration dans l'eau explique celle dans les sédiments. Les autres paramètres qui définissent la taille des régions changent dans les mêmes proportions entre les GL et l'Europe, et donc ne contrebalancent pas les effets expliqués ci-dessus. Par exemple, la surface du sol des GL est 0.7 fois celle de l'Europe, et la surface totale des GL est 0.4 fois celle de l'Europe.

5.1.2 Concentrations dans les aliments

De la même façon, les différences entre les concentrations calculées avec chacun des modèles dans les aliments pour une émission de 1kg/h dans la petite région peuvent être expliquées. Tel qu'illustré à la Figure 5.2, les concentrations dans les aliments sont environ 2.2 fois plus grandes dans les GL qu'en Europe, sauf pour les poissons d'eau douce. Tel que constaté à la section précédente, les concentrations environnementales sont 2.2 à 3.3 fois plus grandes dans les GL. Il n'est donc pas surprenant que la concentration dans les aliments soit aussi plus élevée dans les GL qu'en Europe.

Pour ce qui est des poissons d'eau douce, la concentration dans l'eau douce est 2.5 fois plus grande dans les GL, ce qui se traduit par une concentration 2.5 fois plus élevée dans les poissons des GL que ceux d'Europe.

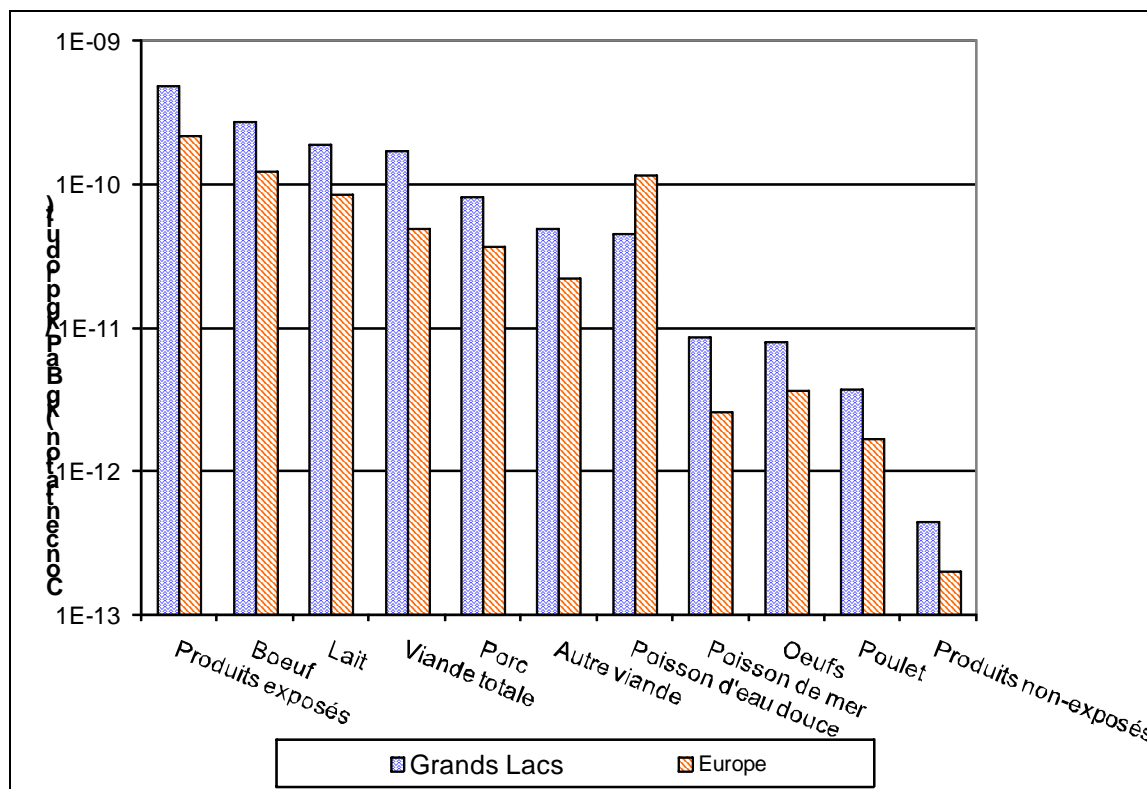


Figure 5.2 : Concentrations de B[a]P calculées dans les certains aliments produits dans les GL et en Europe avec les modèles respectifs pour une émission de 1kg/h dans l'air de la petite région

Suite aux observations faites dans cette sous-section et celle qui précède, il ne semble pas que le changement de géographie ait affecté le fonctionnement même du modèle.

5.1.3 Comparaison avec des concentrations mesurées dans l'environnement

Dans l'article présenté au chapitre 4, les concentrations en B[a]P dans les compartiments environnementaux calculées à l'aide du modèle GL sont comparées avec des concentrations mesurées dans l'environnement. La Figure 5.3 présente ces résultats et les met en relief avec ceux pour l'Europe (concentrations mesurées et calculées à l'aide d'IMPACT 2002). Les concentrations calculées sont obtenues en utilisant les émissions actuelles rapportées telles que définies dans l'article.

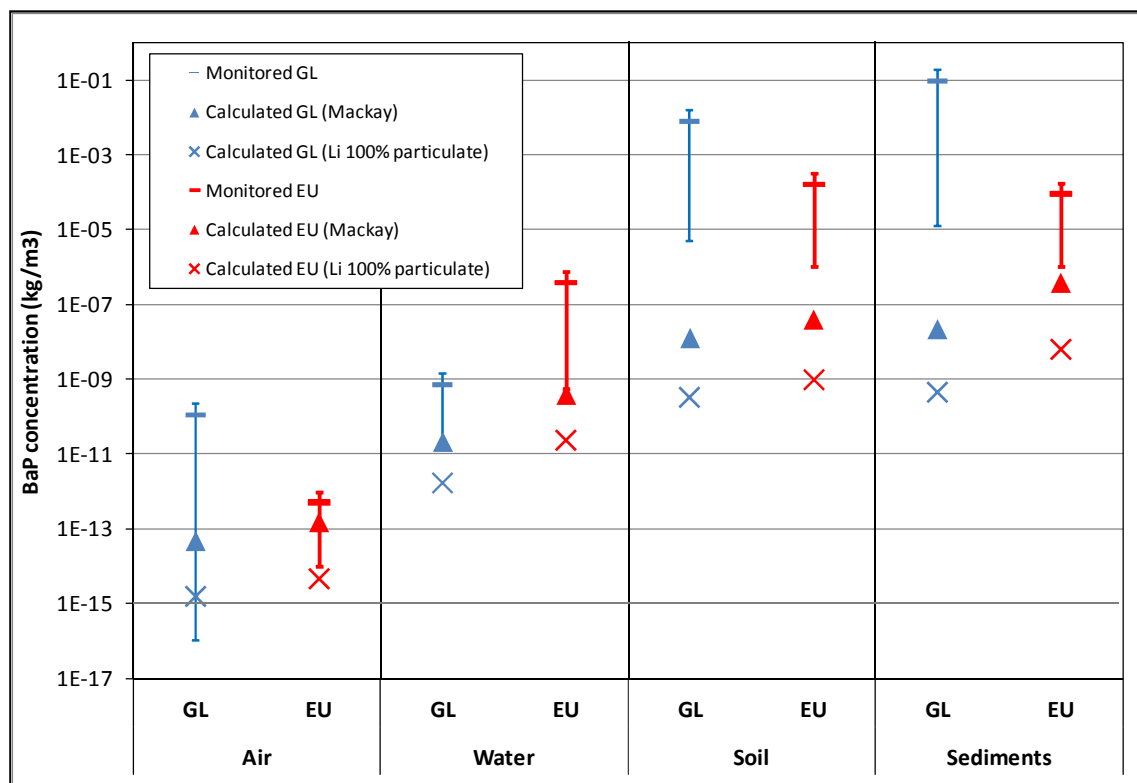


Figure 5.3 : Concentrations en B[a]P mesurée et calculée à l'aide du modèle adapté à la région des Grands Lacs (GL) et du modèle original IMPACT 2002 adapté à l'Europe (EU) dans le sol, les sédiments, l'eau et l'air, en utilisant les jeux de données physico-chimiques de Mackay et de Li

Notons tout d'abord que le jeu de données de Li génère des concentrations en général d'un ordre de grandeur plus petit que le jeu de données de Mackay. Le même effet est observé pour les deux modèles. Tel qu'expliqué dans l'article, la demi-vie du B[a]P dans l'air est plus faible dans le jeu de données de Li et donc la concentration dans l'air est plus faible. L'émission de B[a]P étant uniquement faite dans l'air, une concentration plus faible dans l'air engendre donc de plus faibles concentrations dans les autres compartiments. Les deux modèles réagissent donc de la même façon.

D'autre part, la variation entre les concentrations calculées et l'intervalle mesuré est semblable pour les deux modèles.

Les tendances observées pour les deux modèles sont les mêmes. Cela confirme que les changements apportés pour générer le modèle GL fournissent un équivalent au modèle IMPACT 2002 adapté à la région des GL.

Puisqu'IMPACT 2002 a été validé par Margni (2004) et Pennington (2005), le modèle GL est un modèle valable.

5.1.4 Comparaison avec le modèle consensuel USEtox

Les concentrations en B[a]P dans l'air, l'eau et le sol sont obtenues avec le modèle USEtox en utilisant le même jeu de données qu'avec le modèle GL, soit celui de Mackay, sauf pour la demi-vie dans l'eau qui est prise comme la valeur suggérée par EPI Suite 4.0 pour les lacs.

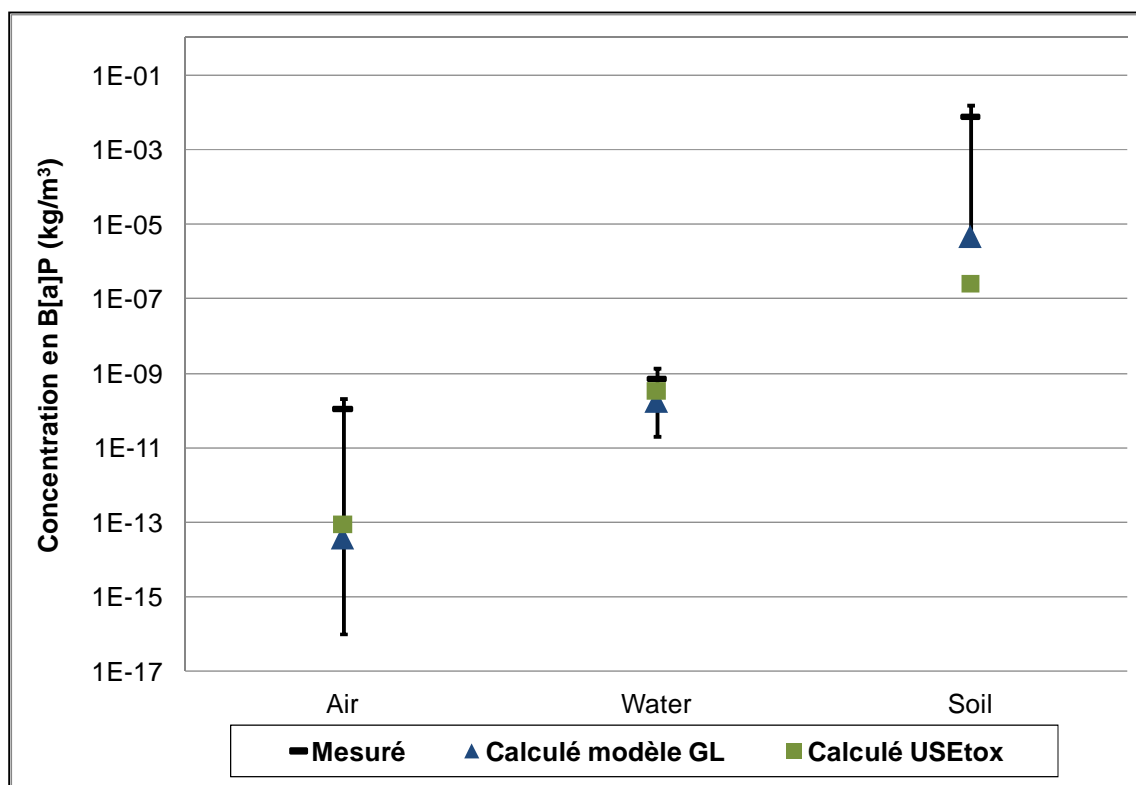


Figure 5.4 : Comparaison des concentrations en B[a]P dans l'air, l'eau et le sol mesurées et calculées avec le modèle GL et USEtox, en utilisant les données de Mackay sauf pour la demi-vie dans l'eau qui provient d'EPI Suite 4.0

La concentration en B[a]P dans le sol calculée par USEtox est plus près de l'intervalle mesuré dans l'environnement qu'en la calculant avec le modèle GL. D'autre part, la demi-vie dans l'eau des lacs est plus longue que dans les rivières. Vu le contexte de la région des Grands Lac, il est judicieux de choisir une estimation de demi-vie dans l'eau plus élevée, soit de 22 350 heures plutôt que de 1700 heures. L'estimation des concentrations par les deux modèles s'en trouve améliorée par rapport aux concentrations observées dans l'environnement.

5.2 Devenir et exposition au B[a]P dans les GL

5.2.1 Devenir du B[a]P

La dégradation apparaît comme le principal mécanisme de disparition du B[a]P des compartiments environnementaux, en particulier dans le sol (67% en AN et les GL), les sédiments (97% pour les sédiments d'eau douce et 67% pour les sédiments océaniques, pour l'AN et les GL), et l'eau (98% pour les GL et 62% pour l'AN). Pour quatre compartiments, la dégradation n'est pas le principal mécanisme d'enlèvement, soient les résidus de surface (de la végétation), l'océan, les profondeurs océaniques, et l'air.

Les résultats du modèle montrent que les résidus de surface de la végétation se retrouvent dans les feuilles de la végétation de la même région à 99.9%. Cela est peu probable en réalité puisqu'une partie des résidus de surface peut être enlevée par le vent ou la pluie.

Le B[a]P de l'océan se déplace principalement dans les profondeurs océaniques de la même région (95% du B[a]P de l'océan de l'AN va vers les profondeurs océaniques de l'AN, et 93% du B[a]P de l'océan des GL va vers les profondeurs océaniques des GL). L'inverse est aussi vrai. Le transfert se fait à 97% pour l'AN et les GL. Les échanges entre les deux compartiments océan et profondeurs océaniques sont les plus importants pour les deux régions GL et AN, et sont réciproques.

L'air est le seul compartiment pour lequel le principal mécanisme n'est pas le même pour les deux régions GL et AN. La Figure 5.5 illustre le devenir du B[a]P de l'air de chacune des régions. Le B[a]P de l'air de l'AN se dépose principalement dans l'océan (29%) alors que le B[a]P de l'air des GL se dépose principalement sur les feuilles de la végétation (31%). Le reste du B[a]P se divise dans plusieurs compartiments pour les deux régions. La distribution du

devenir de ce contaminant est plus variée pour l'air car l'émission se produit dans le compartiment air.

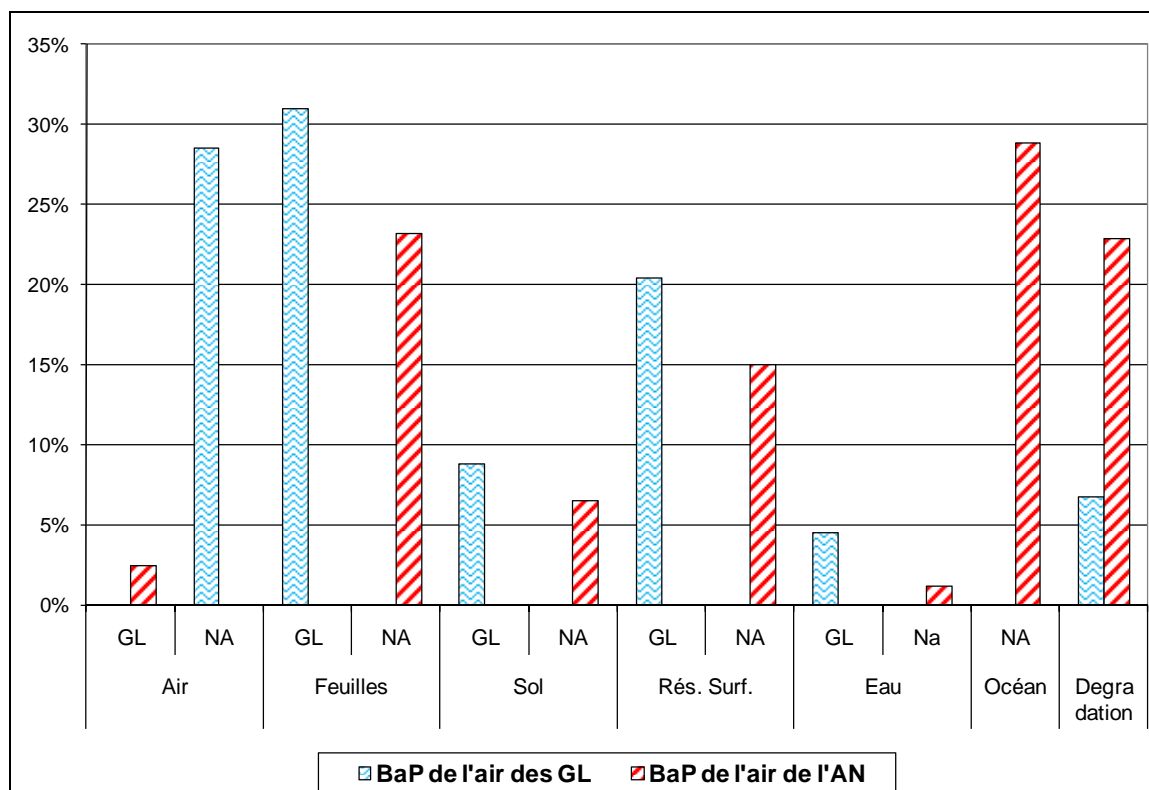


Figure 5.5 : Disparition du B[a]P de l'air des GL et de l'AN vers d'autres compartiments et par dégradation

5.2.2 Fraction prise par ingestion et par inhalation

La Figure 5.6 illustre les fractions prises par la population des Grands Lacs par l'ingestion d'aliments et d'eau et par inhalation de l'air ambiant, pour les 16 HAP prioritaires. La fraction prise par ingestion est de 1 à 4 ordres de grandeur plus grande que la fraction prise par inhalation, sauf pour le naphthalène où la fraction prise par inhalation est 2.4 fois plus grande.

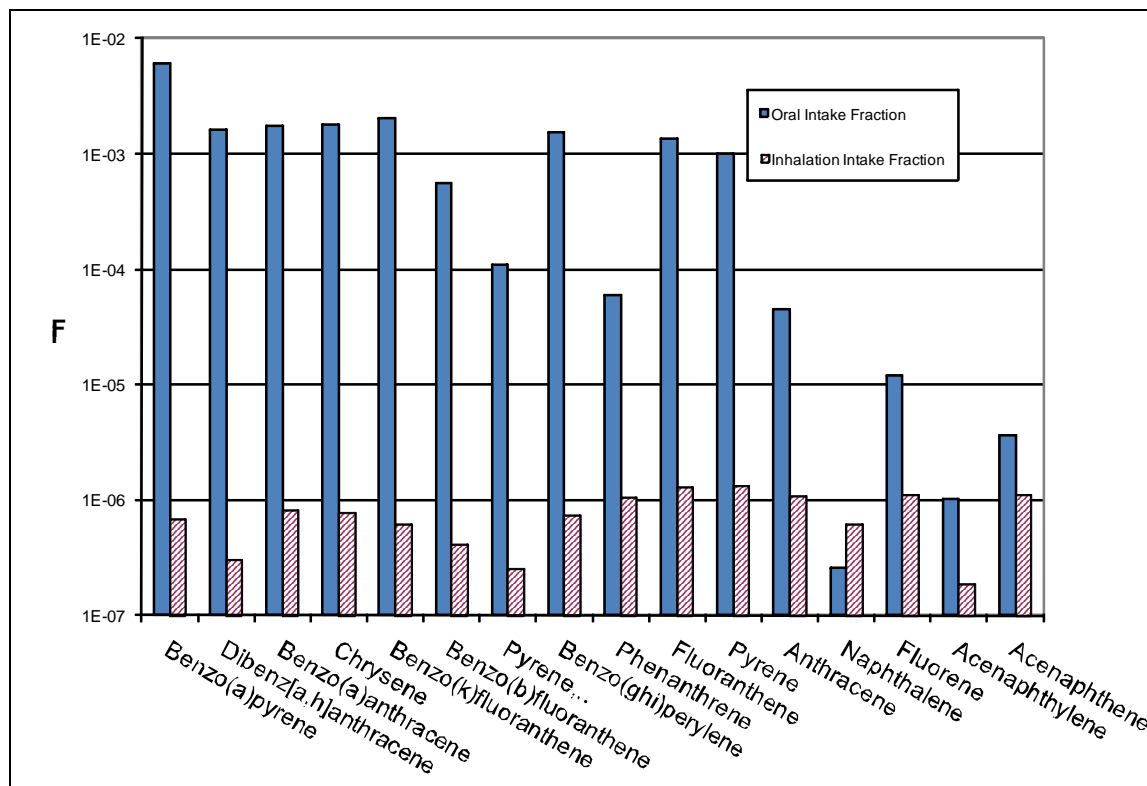


Figure 5.6 : Fractions prises par ingestion et par inhalation pour les 16 HAP prioritaires dans les GL calculées avec le modèle GL

Les HAP prioritaires se entrent donc dans le corps des humains de la population des Grands Lacs principalement par l'alimentation (*oral intake fraction*) et peu par la respiration de l'air ambiant (*inhalation intake fraction*). Cette conclusion est supportée par l'étude de Robinson et al. (2008) qui ont analysé la réponse dans l'urine et la fonction pulmonaire de pompiers exposés à de la fumée (HAP). Suite une exposition à de la fumée, aucun changement significatif n'a été observé dans un marqueur de l'urine ou dans la fonction pulmonaire. L'exposition aux HAP par inhalation de fumée est donc très faible.

En analysant la Figure 5.7, l'ingestion de produits « exposés » (*Exposed produce* : fruits, légumes, grains), de lait et de viande semblent contribuer à la fraction prise par ingestion totale. Les œufs, les produits non-exposés (*Unexposed produce* : soya, pommes de terre, noix), les poissons d'eau douce, et l'eau ont une contribution moyenne. Les poissons de mer ont la plus faible contribution à la fraction prise.

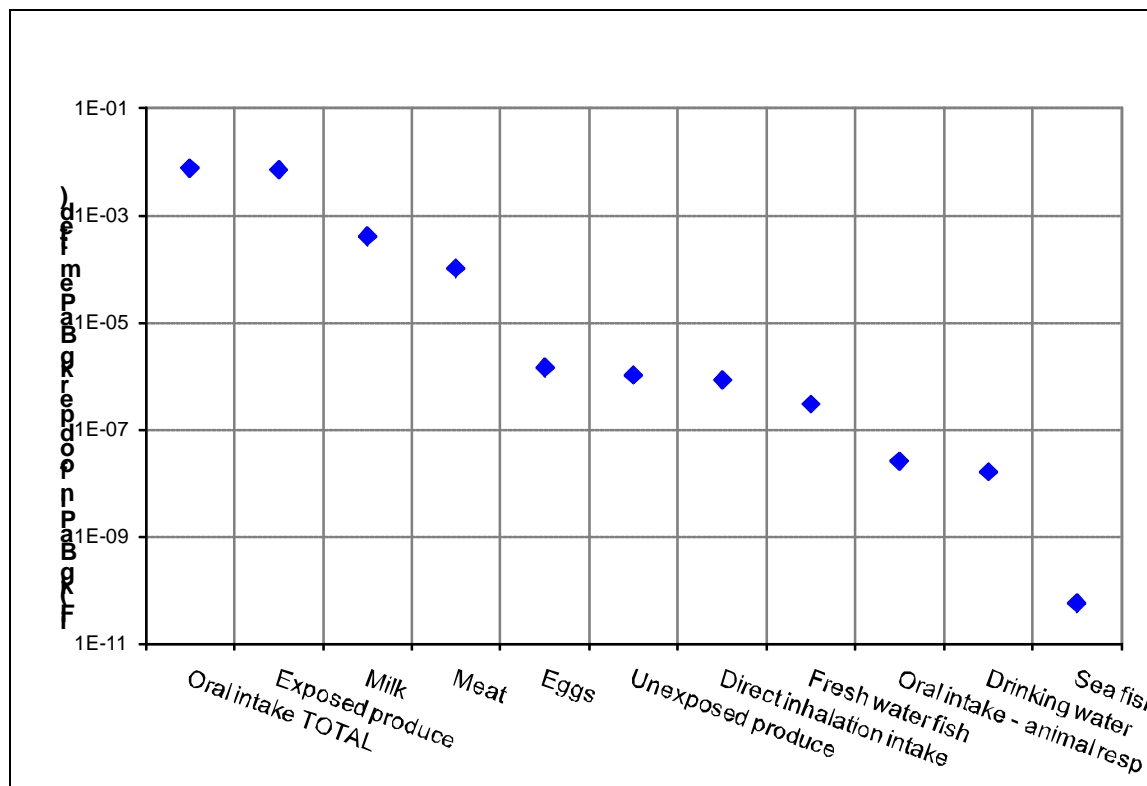


Figure 5.7 : Fractions prises par ingestion à travers différents aliments et par inhalation pour le B[a]P dans les GL calculées avec le modèle GL

5.3 Évaluation et utilisation du TES

Les conclusions basées sur les résultats de la méthode du TES sont comparées à celles basées sur une évaluation avec le modèle GL. Ensuite, un outil graphique est présenté pour faire la lecture du TES d'une substance.

5.3.1 Comparaison du TES avec le modèle GL

Le modèle GL est utilisé pour obtenir la fraction prise qui entre dans le calcul du TES. En réalité, le modèle GL, basé sur IMPACT 2002, fournit non seulement une mesure de l'effet sur la santé humaine au même titre que le TES, mais aussi une évaluation du dommage sur la santé humaine en DALY (*Disability Adjusted Life Years*) (voir section 2.2.3.1 à la page 26).

Il est donc intéressant d'évaluer si le modèle GL seul fournit un résultat semblable à ce qu'on observe avec le TES. La Figure 5.8 présente les résultats d'évaluation du dommage avec le

modèle GL et de l'effet à l'aide de la méthode du TES. Il est important de ne pas confondre les effets et les dommages (voir section 2.2.4 à la page 28).

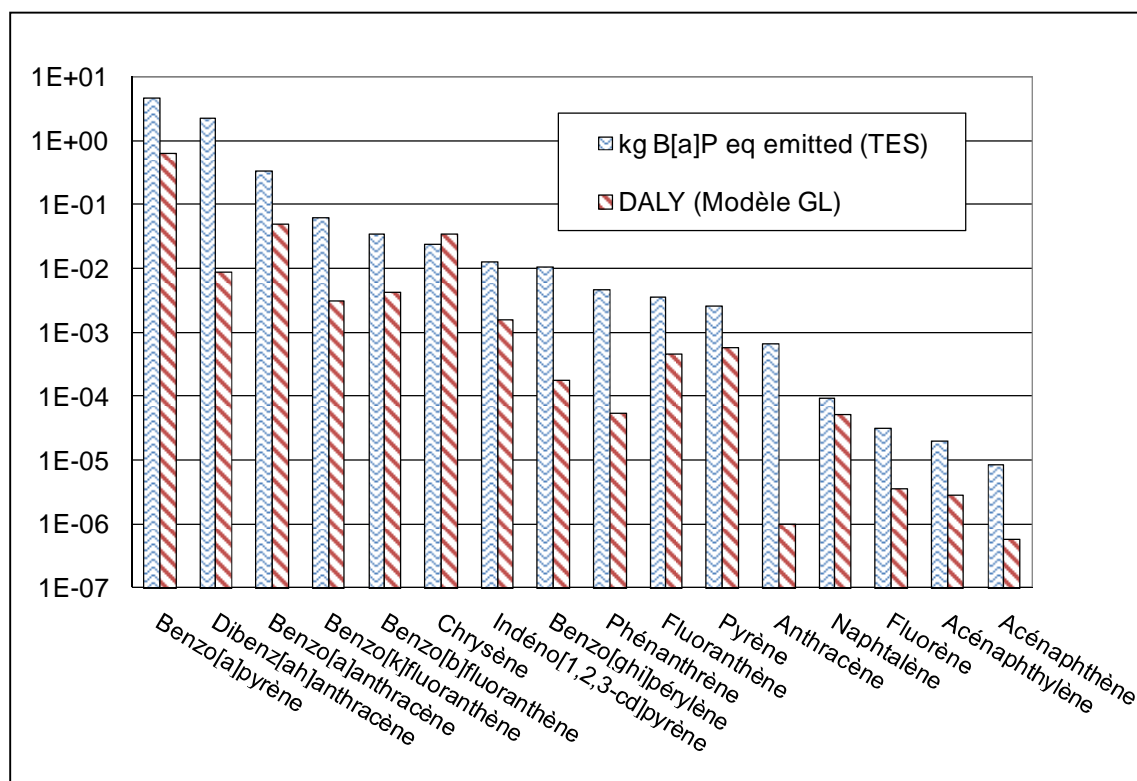


Figure 5.8 : Évaluation des émissions des 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs à l'aide des EEF (méthode du TES) et à l'aide du modèle GL.

Les deux méthodes classent les polluants relativement dans le même ordre d'importance à quelques exceptions près (dibenz[ah]anthracène, chrysène, et anthracène). La substance dominante est le benzo[a]pyrène avec $6,04 \times 10^{-1}$ DALY et $4,52 \text{ kg}_{\text{B[a]P}} \text{ émis}$ selon le modèle GL ou la méthode des TES respectivement. L'acénaphthène est la substance la moins importante avec $5,62 \times 10^{-7}$ DALY et $8,3 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{B[a]P}} \text{ émis}$ selon le modèle GL ou la méthode des TES respectivement. Les deux méthodes séparent les deux substances extrêmes de 6 ordres de grandeur. La méthode du TES donne donc une classification très semblable à celle obtenue avec le modèle GL et permet aussi bien de distinguer les polluants entre eux. Dans le cadre d'une étude, la méthode du TES serait donc valable pour comparer les substances ou les sources d'émissions entre elles.

5.3.2 Utilisation graphique du TES

Les deux graphiques suivants, Figure 5.9 et Figure 5.10, sont conçus pour être lus côte à côte afin de déterminer la masse de B[a]P émis équivalent selon la méthode du TES pour une substance dont on connaît la fraction prise (iF) et le TEF, ainsi que l'émission annuelle.

Le premier graphique (Figure 5.9) permet de déterminer l'EEF d'une substance. Tel que déterminé à l'Equation 4.4 (à la page 39) dans l'article au chapitre 4, l'EEF est le produit de la fraction prise normalisée avec le B[a]P et du TEF. En connaissant l' iF et le TEF d'une substance, l'EEF peut être lu sur l'ordonnée.

En juxtaposant le second graphique (Figure 5.10) à droite du premier, une droite horizontale peut être tracée pour retrouver l'EEF sur l'ordonnée du second graphique à partir du premier. Selon l'émission, la masse de B[a]P émis équivalent est ensuite lue sur les droites obliques du second graphique. Ce graphe est basé sur l'Equation 4.3 (à la page 39) présentée dans l'article au chapitre 4.

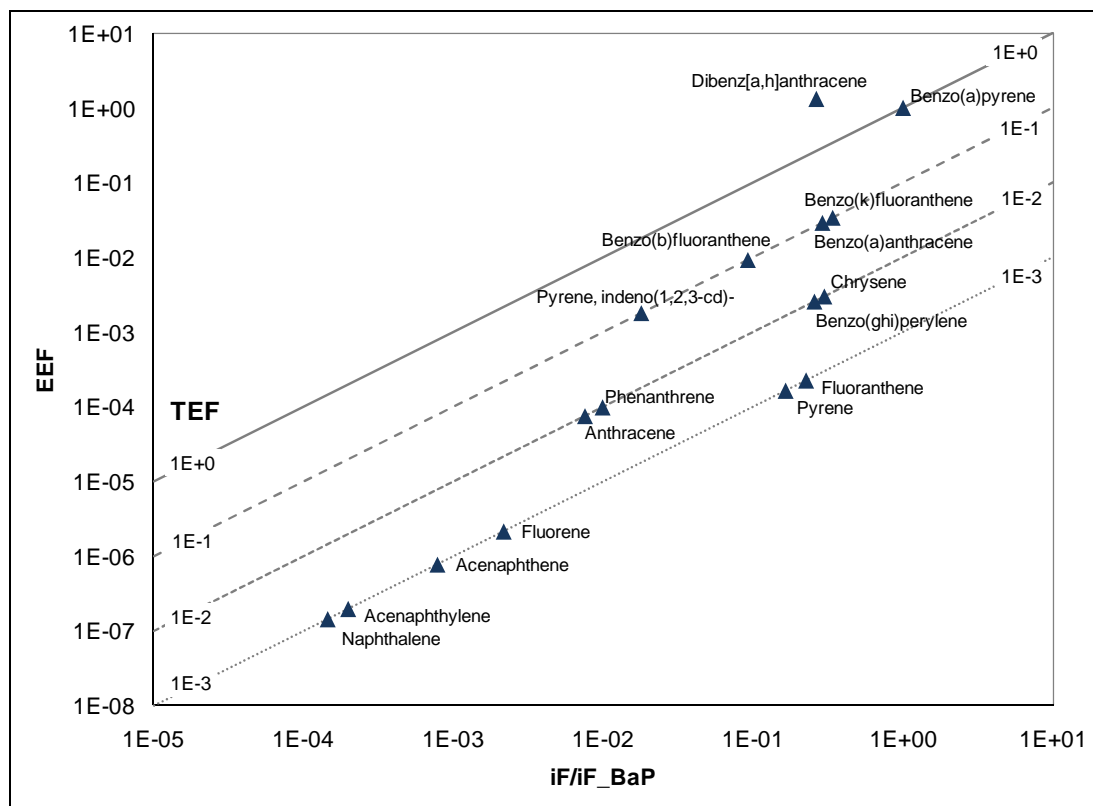


Figure 5.9 : EEF en fonction de la fraction prise (iF) et du TEF

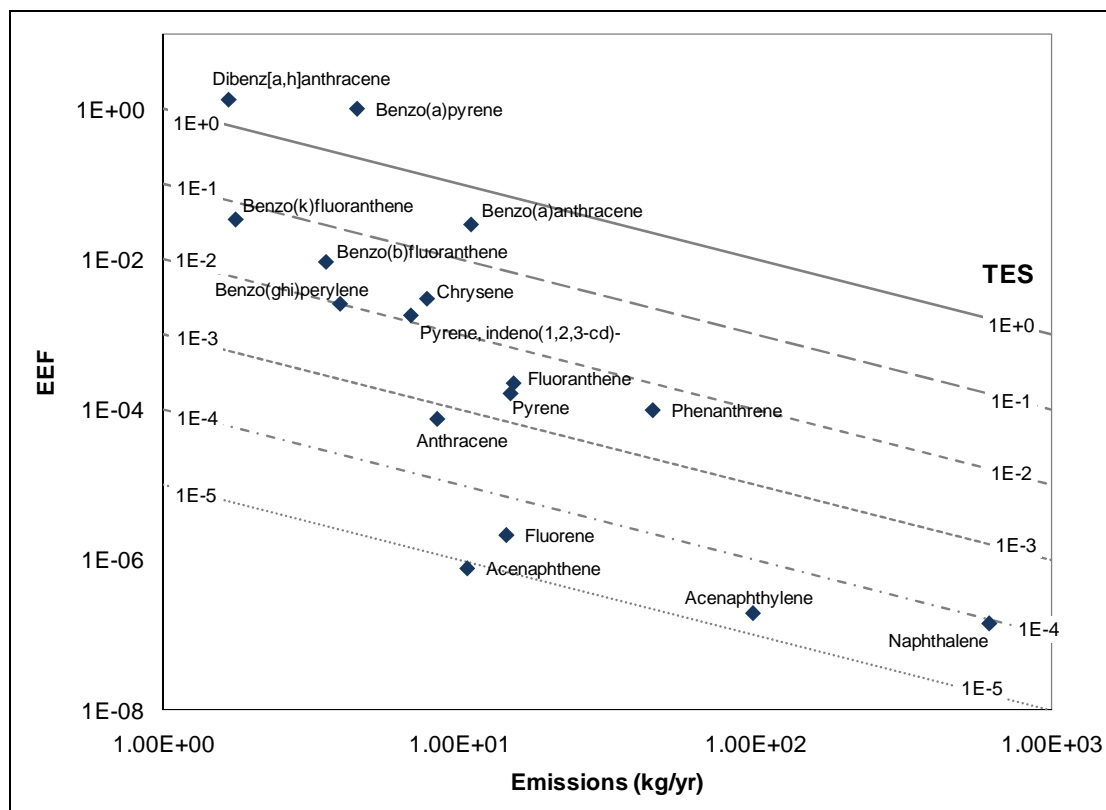


Figure 5.10 : EEF en fonction de l'émission et du TES

Chapitre 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Les résultats des chapitres précédents sont discutés dans cette section en fonction des deux hypothèses de recherche qui ont orienté ce projet (hypothèses présentées à la section 0, page 8).

6.1 Hypothèse I : Adaptation du modèle IMPACT 2002 à la région des Grands Lacs

La première hypothèse telle que présentée en introduction se lit comme suit :

« Il est possible d'adapter à la région des Grands Lacs un modèle multimédia à voies multiples d'exposition existant – IMPACT 2002 – et que le modèle résultant fournisse des valeurs acceptables d'évaluation des concentrations environnementales, agricoles et de prise de polluant par la population. Des valeurs acceptables sont définies comme étant égales à un ordre de grandeur près aux valeurs réelles mesurées, ou bien qui suivent la même tendance que le modèle original. »

6.1.1 Évaluation du modèle GL

6.1.1.1 Comparaison avec le modèle original IMPACT 2002 pour l'Europe

En utilisant les données de Mackay pour les propriétés physico-chimiques du B[a]P – en particulier les demi-vies dans l'air, l'eau, les sédiments, la végétation, le sol (surface, zone racinaire et zone vadose) – les concentrations environnementales obtenues à partir du modèle GL sont à un ordre de grandeur des valeurs mesurées dans l'environnement, tel que présenté à la Figure 5.3 (à la page 73), sauf pour les le sol et les sédiments. La différence pour le sol est plus faible que le minimum mesuré dans l'environnement par 2 ordres de grandeur, $1,22 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3 \notin [4,80 \times 10^{-6}; 1,55 \times 10^{-2}] \text{ kg/m}^3$. Les sédiments sont 3 ordres de grandeur plus petits que le minimum mesuré, $2,08 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3 \notin [1,20 \times 10^{-5}; 1,87 \times 10^{-1}] \text{ kg/m}^3$.

Les concentrations en B[a]P dans le sol et les sédiments obtenues à partir du modèle original IMPACT 2002 sont aussi plus petites que les valeurs mesurées dans l'environnement par 2 et 1 ordres de grandeur, soit $3,88 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3 \notin [1,00 \times 10^{-6}; 3,16 \times 10^{-4}] \text{ kg/m}^3$ et $3,78 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^3 \notin [1,00 \times 10^{-6}; 1,78 \times 10^{-4}] \text{ kg/m}^3$ respectivement. Par rapport aux résultats obtenus à partir du

modèle européen, ceux obtenus avec le modèle GL sont proportionnels aux changements des variables géographiques.

L'hypothèse I n'est donc pas réfutée.

6.1.1.2 Comparaison avec SimpleBox 3.0, EVn-BETR et IMPACT 2002

Armitage et al. (2007) ont évalué la performance de trois modèles multimédia à l'échelle européenne en comparant les concentrations modélisées et celles mesurées dans l'environnement (air, eau, sédiments et sol) pour quatre HAP, dont le B[a]P, et l'hexachlorobenzène. Les modèles étudiés sont SimpleBox 3.0, EVn-BETR et IMPACT 2002. Les résultats obtenus par ces auteurs sont très semblables à ceux obtenus avec le modèle GL, pour tous les modèles. En effet, les trois modèles étudiés par Armitage et al. (2007) évaluent bien les concentrations dans l'air mais sous-estiment les concentrations dans le sol par 1 à 3 ordres de grandeur, et dans le sol par 1 à 2 ordres de grandeur.

Deux des trois causes proposées par Armitage et al. (2007) pour expliquer la sous-estimation de la concentration des cinq substances étudiées (B[a]P, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, hexachlorobenzène) dans les sédiments sont semblables à celles exposées en détail dans l'information de support de l'article au Chapitre 4 (section 4.10.2 à la page 65) pour expliquer la sous-estimation des concentrations dans le sol, soit la représentativité des données mesurées dans l'environnement et l'imprécision de l'estimation des émissions. Un résumé de ces deux causes est présenté plus loin dans ce chapitre à la section 6.1.2.1, spécifiquement aux points 2 et 4. Ces causes s'appliquent au B[a]P mais peuvent être étendues aux substances présentées par Armitage et al. (2007).

6.1.1.3 Comparaison avec USEtox

Les résultats obtenus avec le modèle GL sont comparables à ceux obtenus avec le modèle consensuel USEtox. La concentration dans le sol semble aussi causer problème à ce modèle. Par contre, augmenter la demi-vie dans l'eau semble améliorer l'estimation du modèle GL pour la concentration non seulement dans l'eau mais aussi dans le sol. (Figure 5.4 à la page 74). Il faut se questionner sur la représentativité de cet effet. Le calcul mathématique fait en sorte que la

concertation en BaP calculée dans le sol se retrouve plus près de l'intervalle mesuré mais cela reflète-t-il bien les mécanismes de devenir qui entrent en jeu?

6.1.2 Discussion sur la performance du modèle GL

6.1.2.1 Comparaison des concentrations modélisées et mesurées de B[a]P dans le sol

Quatre points de discussion sur le sol sont présentés en détail dans l'information de support de l'article (section 4.10.2 à la page 65) pour expliquer la différence entre la valeur de la concentration du B[a]P calculée et l'intervalle de concentration mesuré pour cette substance dans l'environnement. Ces quatre points sont repris ici :

1. Les méthodes d'évaluation des demi-vies ne reflètent pas nécessairement les processus qui se produisent dans l'environnement naturel. Les valeurs de demi-vie proposées par Mackay sont basées sur des mesures expérimentales. Les tests de biodégradation ont été conçus comme des méthodes de screening pour déterminer si une substance a le potentiel d'être facilement biodégradée. Ils ne sont pas appropriés pour prédire les taux de biodégradation dans l'environnement. Une différence importante entre les tests standards (Organisation de coopération et de développement économique, et standards ISO) et les conditions environnementales est la concentration des substances testées qui résulte à des régimes cinétiques significativement différents (Ahtiainen et al., 2003; European Commission Joint Research Centre, 2003). De plus, la température et les micro-organismes sont plus élevés dans ces tests que dans l'environnement (European Commission Joint Research Centre, 2003). D'autre part, les taux de biodégradation sont hautement variables, jusqu'à trois ordres de grandeur pour une même substance (Vink et Van Der Zee, 1997; Ahtiainen et al., 2003; Aronson et al., 2006).
2. Les concentrations mesurées dans l'environnement des Grands Lacs qui sont utilisées pour évaluer les valeurs calculées ne sont peut-être pas représentatives des concentrations moyennes dans la région des Grands Lacs. En effet, les données proviennent de stations de surveillance du Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec et d'Environnement Canada, et aussi de diverses études répertoriées par la Commission des Grands Lacs (Great Lakes Commission, 2007a) qui ont mesuré des

concentrations environnementales. Ces valeurs n'ont pas été prises dans le but d'évaluer des modèles multimédia. Les emplacements des points d'échantillonnage ont très probablement été choisis à cause d'une préoccupation particulière de contamination à ces endroits. La probabilité de mesurer des concentrations de polluant à ces endroits est donc plus élevée et leur concentration sera plus élevée que la moyenne de la région. Les modèles multimédia prédisent une concentration pour un contaminant en supposant une distribution uniforme à travers toute la région et une source d'émission continue. Il est difficile d'estimer si le site d'échantillonnage a un historique de contamination ancienne au moment de l'échantillonnage. La contamination environnementale varie dans le temps et selon l'endroit, et cette réalité n'est pas reflétée dans les modèles multimédia (Sun et al., 2007). Cela est une des limites de l'approche présentée ici et doit être prise en considération lorsque les concentrations calculées et mesurées sont comparées.

3. Il se peut qu'il y ait un ou plusieurs mécanismes du sol ou interactions dans celui-ci qui ne soit pas encore bien compris. En se basant sur les résultats obtenus avec IMPACT 2002, USEtox, et l'étude d'Armitage et al. (2007), les modèles sous-évaluent systématiquement la concentration dans le sol, non seulement pour le B[a]P mais pour d'autres POP aussi. Le changement de paramètres géographiques dans IMPACT 2002 pour créer le modèle GL a fait ressortir la sous-évaluation de la concentration dans le sol pour le B[a]P. La principale différence entre les caractéristiques géographiques de l'Europe et des Grands Lacs est le ratio d'eau par rapport au sol qui est plus grand dans les Grands Lacs. Il est donc plausible qu'un ou plusieurs mécanismes reliés à la contamination du sol, plus spécifiquement en interaction avec l'eau, n'est pas adéquatement pris en compte dans les modèles multimédia. Pour le ou les mécanismes en question, il y a quelques possibilités : i) ils ont été supposés négligeables lors de l'élaboration du modèle alors qu'ils ont une grande importance, ii) ils ont été pris en compte mais attribué une importance plus faible, ou bien iii) ils sont encore méconnus et incompris à ce jour.
4. L'estimation des émissions dans l'air de l'Amérique du Nord n'est pas aussi complète que celle pour la région des Grands Lacs qui fait l'objet de nombreuses études encouragées par les gouvernements et les organisations non-gouvernementales. Il est

donc possible que les émissions en B[a]P en AN soient sous-estimées ce qui résulterait en un calcul de concentrations sous-estimées pour cette substance. Cependant, l'importance de la contribution de l'AN à la pollution des Grands Lacs n'est fort probablement pas significative suite aux analyses de devenir entre les régions du modèle (moins de 1%). Par ailleurs, plusieurs auteurs remarquent que l'incertitude sur les valeurs d'émissions contribuait moins aux variations de calcul de concentration que les propriétés physico-chimiques des contaminants (Hertwich et al., 1999; Greenfield et Davis, 2005; Luo et Yang, 2007). L'impact de l'AN sur les Grands Lacs est donc probablement faible en réalité.

Dans le cadre d'une évaluation de modèles multimédia spatialisés (IMPACT 2002, EVn BETR et BETR Global), Hauck et al. (2008) rapportent que le processus de dégradation dans le sol est celui qui a la plus grande influence sur les concentrations en B[a]P dans le sol calculées par les trois modèles. En combinant ce constat de Hauck et al. (2008) avec les remarques d'Armitage et al. (Armitage et al., 2007) présentées à la section 6.1.1.2, cela revient à questionner les valeurs de demi-vie de certains HAP dans le sol (point 1 ci-dessus), ainsi que la compréhension et l'importance relative de tous les mécanismes de devenir et de dégradation des HAP dans le sol (point 3 ci-dessus), pour pouvoir déterminer la valeur la plus appropriée comme demi-vie du sol.

Par exemple, la biodégradation des contaminants par les micro-organismes est très difficile à estimer à grande échelle car chaque site contaminé peut avoir une réaction différente à la même contamination, selon la biodisponibilité du contaminant (fonction du type de sol, des accepteurs d'électrons, du vieillissement de la contamination) et les micro-organismes présents. (Dudal, 2000)

D'autre part, une incohérence a été remarquée dans le modèle GL. Une augmentation du temps de demi-vie d'un polluant dans le sol devrait en théorie augmenter la concentration calculée de ce polluant dans le sol. Pour le B[a]P, on observe cela jusqu'à une valeur de demi-vie dans le sol d'environ 1×10^9 heures (114 000 ans). Au-delà de cette valeur, la concentration obtenue diminue faiblement. Cette demi-vie est farfelue pour le B[a]P mais permet de vérifier que la réponse du modèle, c'est-à-dire la concentration de B[a]P dans le sol, n'est pas proportionnelle au temps de demi-vie dans le modèle. La concentration en B[a]P dans le sol devient inversement

proportionnelle à partir d'un certain point, ce qui n'a pas de sens. Un exercice semblable a été effectué avec le modèle USEtox. La concentration en B[a]P dans le sol continue d'augmenter même avec une demi-vie très élevée, jusqu'à 1×10^{20} heures.

En se basant sur les faits présentés dans cette section, il y a donc lieu de revoir le calcul de la concentration dans le sol dans IMPACT 2002 pour améliorer la réponse de ce modèle en termes de concentration dans le sol.

6.1.2.2 Comparaison des concentrations modélisées et mesurées de B[a]P dans les sédiments

Pour ce qui est des sédiments, les observations faites pour le sol peuvent aussi s'appliquer, soit les points 1 à 4 présentés à la section précédente. Les paragraphes suivants apportent de la substance pour les points 1 et 2 en particuliers pour ce qui est de la concentration calculée dans les sédiments.

Le modèle de devenir des HAP développé par Greenfield et Davis (2005) pour l'eau et les sédiments dans la Baie de San Francisco montre que le processus de dégradation dans les sédiments est celui qui a le plus d'influence sur l'estimation du devenir des HAP dans les sédiments et l'eau. Les conclusions de Hauck et al. (2008) obtenues dans le cadre d'une évaluation de modèles multimédia spatialisés (IMPACT 2002, EVn BETR et BETR Global) vont dans le même sens. En effet, Greenfield et Davis expliquent que les taux de dégradation des HAP ont une grande influence et présentent une grande incertitude, ce qui suggère qu'une amélioration de l'estimation du taux de dégradation améliorerait les prédictions de leur modèle. Cela va dans le sens du point 1 expliqué à la section précédente sur le sol (section 6.1.2.1).

Les modèles multimédia comme le modèle GL, IMPACT 2002 et le modèle de Greenfield et Davis (2005) calculent une concentration en régime permanent en supposant que l'entrée de polluant est constante dans le temps. Cependant, les émissions dans l'environnement ne sont pas constantes dans le temps. Il est donc possible que certains endroits aient un historique de contamination inégal, par exemple suite à un déversement ponctuel ou une activité industrielle passée plus intense pendant une certaine période de temps. D'ailleurs, c'est parfois selon l'historique de contamination des sites que les emplacements des points de mesure sont choisis pour faire un suivi de la concentration environnementale (point 2 de la section 6.1.2.1). La

pollution historique rend ces endroits sensibles et susceptibles de dépasser des niveaux de contamination maximums établis. La pollution « ancienne » fait donc que la concentration actuelle dans l'environnement est plus élevée que si les émissions avaient toujours été au niveau actuel. La concentration estimée à partir des modèles multimédia est donc plus faible que la réalité. Les modèles multimédia ne sont présentement pas conçus pour tenir compte de l'aspect dynamique de la contamination dans les compartiments environnementaux, particulièrement les sédiments et le sol car ces compartiments sont susceptibles à la contamination ancienne. Le questionnement sur l'applicabilité du régime permanent est partagé par Armitage et al. (2007) ainsi que par Greenfield et Davis (2005).

L'étude de Lu et al. (2005a) est très intéressante pour illustrer la pollution ancienne dans les sédiments. L'analyse en laboratoire d'échantillons de sédiments pris dans des plans d'eau du Wisconsin en 2002 montre une contamination aux HAP prioritaires qui date de 1848 à 2002. La variation des concentrations des différents HAP dans les sédiments est en fonction de l'emplacement des sédiments et le temps de déposition des couches. Cette variation est en accord avec les événements historiques de contamination (décharges industrielles, durée de vie d'une usine de gaz, et tempête).

Il est donc pertinent de poursuivre les travaux de modélisation multimédia en mode dynamique. (Levasseur et al., 2008)

6.1.2.3 Comparaison des concentrations modélisées et mesurées de B[a]P dans l'air et l'eau

L'advection dans l'air et l'eau est plus élevée que dans le sol et les sédiments (les vitesses du vent et des courants aquatiques sont beaucoup plus grandes que les vitesses d'écoulement dans le sol et les sédiments). Le temps de réponse est donc plus rapide dans l'air et dans l'eau lorsqu'une émission est faite dans ces compartiments. Cela non seulement rend ces deux compartiments moins susceptibles à la contamination ancienne mais fait en sorte que le régime permanent y est plus rapidement atteint. Les modèles multimédia comme le modèle GL qui supposent un régime permanent sont donc plus appropriés pour calculer les concentrations dans l'air et l'eau.

En effet, la concentration de B[a]P calculée dans l'air avec le modèle GL appartient à l'intervalle mesuré dans l'environnement, $4,65 \times 10^{-14} \text{ kg/m}^3 \in [1,00 \times 10^{-16}; 2,20 \times 10^{-10}] \text{ kg/m}^3$. Pour l'eau, la

concentration est sur la limite inférieure de l'intervalle observé, $2,07 \times 10^{-11}$ kg/m³ appartient presque à $[2,00 \times 10^{-11}; 1,40 \times 10^{-9}]$ kg/m³.

Il est à noter que l'intervalle des concentrations de B[a]P mesurées dans l'environnement est très large, de 6 ordres de grandeur, comparativement à l'eau, au sol et aux sédiments qui ont respectivement des intervalles de 2, 4, et 4 ordres de grandeur. (Tableau 2.3 à la page 17). Il est donc plus probable que la prédiction du modèle soit dans l'intervalle observé pour le compartiment air.

6.1.2.4 Facteur de biotransfert (BTF – *Biotransfer Factor*)

Dans le modèle GL, les facteurs de biotransfert pour le lait, la viande et les œufs sont évalués à l'aide du coefficient de partition octanol-eau lorsqu'aucune valeur n'est disponible pour une substance. Le facteur de biotransfert permet d'évaluer le devenir des contaminants dans les produits. Il est de l'avis d'experts du modèle IMPACT 2002 que le BTF pourrait être responsable des calculs trop élevés des concentrations dans les aliments en B[a]P.

Cela étant dit, il ne semble pas y avoir consensus dans la littérature pour expliquer de quel paramètre le facteur de biotransfert est en fonction.

Certains supportent que le BTF est en fonction de la quantité et la qualité de la matière organique dissoute (MOD) (Akkanen et al., 2001) alors que d'autres démontrent que les variations du BTF en fonction de la MOD ne sont que le résultat du hasard (Haitzer et al., 2001).

Les BTF pour le bœuf, le lait, les racines, la végétation et les poissons sont montrés comme étant corrélés avec le coefficient de partition octanol-eau (K_{OW}) des HAP (Travis et Arms, 1988; Van Hattum et Cid Montanes, 1999; Lu et al., 2005b).

D'autres encore établissent un lien avec la température pour les espèces marines et montrent que sans normaliser le BTF avec la quantité de lipides, le K_{OW} n'est pas un bon indicateur pour déduire le BTF. (Petersen et Kristensen, 1998; Hendriks et al., 2007)

(Hendriks et al., 2007) proposent pour leur part un modèle mécanistique, le modèle OMEGA, qui décrit la distribution des substances dans les organismes en intégrant la théorie de la fugacité des substances chimiques et l'allométrie biologique (« changement dans les proportions du corps

d'un animal au cours de sa croissance, selon le développement d'un de ses membres qui peut être lent ou rapide » www.le-dictionnaire.com).

Il semble donc que la transformation et l'accumulation des substances soient hautement spécifiques aux substances elles-mêmes et aux organismes concernés. (Kulhanek et al., 2005; Hendriks et al., 2007). La plupart des études présentées dans cette section qui traitent du BTF le font à très petite échelle. Le modèle GL comme les modèles multimédia en général tentent d'estimer un effet à beaucoup plus grande échelle. Les valeurs et corrélations présentées par ces études ne s'appliquent donc pas aisément au contexte des modèles multimédia.

6.1.3 Propriétés physico-chimiques des HAP : comparaison des jeux de données de Mackay et Li

L'objectif de l'article présenté au Chapitre 4 était de développer et calculer un jeu d'EEF pour les HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs qui soit représentatif de la réalité (objectif 3 du projet global, voir la section 1.3 à la page 9). Deux jeux de données physico-chimiques sont comparés dans l'article. Le premier est basé sur des données empiriques regroupées dans le manuel de Mackay (Mackay et al., 1997). Le second est basé sur des données proposées par Li et al., une publication qui sera soumise en 2010 à l'International Journal of Life Cycle Assessment, et qui proviennent principalement d'EPI Suite 4.0 (US Environmental Protection Agency, 2009a).

L'EEF d'une substance est calculé avec la fraction prise (iF pour *intake fraction*) et le TEF de la substance. Il est donc important d'obtenir des iF représentatives. L'iF est la somme des iF de ce qui est ingéré et inhalé par la population. Le calcul des iF passe donc par la concentration en polluant dans les produits agricoles, dans l'air et dans l'eau. Il était donc important que le modèle GL calcule des concentrations en polluants dans les produits agricoles représentatives des concentrations que l'on retrouve dans les produits agricoles.

Tel qu'expliqué plus haut dans ce chapitre, les concentrations calculées avec le modèle GL dans le sol et les sédiments sont sous-estimées par rapport aux valeurs mesurées pour le B[a]P, en utilisant le jeu de données de paramètres physico-chimiques de Mackay (voir Figure 4.1 à la page 46). Par contre, avec ce jeu de données, les concentrations de B[a]P dans les produits agricoles sont surestimées d'un à deux ordres de grandeur par rapport aux valeurs mesurées

(Figure 4.2 à la page 47) pour les produits exposés (les fruits, les légumes et les grains), le porc, le bœuf et le lait. Les concentrations en B[a]P dans le poulet, les œufs et le poisson d'eau douce sont dans l'intervalle observé. La concentration dans les produits non-exposés (le soya, les pommes de terre, les noix, les agrumes) est par contre 2 ordres de grandeur plus faible que l'intervalle observé. Les valeurs exactes sont fournies dans le Tableau 6.1 qui suit.

Tableau 6.1: Concentrations calculées et mesurées en B[a]P dans les produits agricoles

	Concentration calculés (kg/m ³)		Concentrations mesurées (kg/m ³)	
	Jeu de données de Mackay	Jeu de données de Li	Minimum	Maximum
Produits exposés	$2,14 \times 10^{-12}$	$4,46 \times 10^{-14}$	$1,50 \times 10^{-10}$	$1,70 \times 10^{-10}$
Produits non-exposés	$2,32 \times 10^{-09}$	$6,36 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$5,10 \times 10^{-10}$
Porc	$3,93 \times 10^{-10}$	$1,14 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$5,00 \times 10^{-11}$
Bœuf	$1,32 \times 10^{-09}$	$3,81 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$9,00 \times 10^{-11}$
Lait	$9,04 \times 10^{-10}$	$2,62 \times 10^{-11}$	$2,00 \times 10^{-11}$	$1,80 \times 10^{-10}$
Poulet	$1,79 \times 10^{-11}$	$5,17 \times 10^{-13}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$1,20 \times 10^{-10}$
Œufs	$3,87 \times 10^{-11}$	$1,12 \times 10^{-12}$	$3,00 \times 10^{-11}$	$3,00 \times 10^{-11}$
Poisson d'eau douce	$2,17 \times 10^{-10}$	$8,64 \times 10^{-12}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$1,90 \times 10^{-10}$

Le jeu de données physico-chimiques de Li par contre permet de calculer des concentrations en B[a]P dans les produits exposés, le porc, le bœuf et le lait qui sont dans l'intervalle observé. La concentration en B[a]P calculée dans les poissons demeure acceptable par rapport à l'intervalle observé. Cependant, les concentrations en B[a]P calculées dans les œufs, le poulet et les produits non-exposés sont respectivement de 1, 2 et 4 ordres de grandeurs plus faibles que les intervalles observés. (Voir Tableau 6.1)

De façon générale, le jeu de données de Li permet de calculer des concentrations dans les produits agricoles plus près des valeurs mesurées pour le B[a]P. La précision des iF et donc du EEF du B[a]P se voit améliorée par rapport aux valeurs calculées avec le jeu de données de Mackay (Figure 4.2 à la page 47). Cette conclusion est étirée aux 15 autres HAP prioritaires.

C'est pourquoi le jeu de données de Li est privilégié pour calculer les EEF des 16 HAP prioritaires.

Par contre, les concentrations environnementales en B[a]P calculées avec le jeu de données de Li sont plus faibles que concentrations environnementales obtenues avec le jeu de données de Mackay, lesquelles étaient déjà faibles par rapport aux intervalles mesurés (Figure 4.1 à la page 46). La concordance des concentrations en B[a]P dans les produits agricoles avec les données de Li semble donc être un faux positif.

En effet, le modèle GL semble très sensible aux variations de paramètres physico-chimiques, plus qu'aux changements géographiques. La Figure 5.3 (à la page 73) montre bien à quel point les concentrations en B[a]P calculées pour les GL et l'Europe à partir de leur modèle respectif sont relativement proches pour chacun des compartiments malgré les changements radicaux de taille de surface et de type de géographie. Par exemple, avec les données de Mackay, la concentration en B[a]P dans le sol de l'Europe est de $3,88 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3$ et celle des Grands Lacs est de $1,22 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3$, alors que la région des Grands Lacs est plus petite par un ordre de grandeur et la surfaces de l'eau douce est 3 fois plus grande (voir Tableau 5.2 à la page 70). D'autres auteurs ont commenté dans le même sens : suite à une étude de sensibilité, Hertwich et al. (1999) observent que l'incertitude des données relatives aux substances chimiques est plus importante que la variabilité du type de géographie (*landscape*) et des paramètres d'exposition. Greenfield et Davis (2005) ainsi que Luo et Yang (2007) font un constat semblable.

Il semble donc que les points 1 et 3 soulevés à la section 6.1.2.1, respectivement sur l'amélioration des méthodes d'évaluation des demi-vies et les mécanismes incompris du sol, en plus des mécanismes de devenir des contaminants dans les produits agricoles, particulièrement pour le poulet, les œufs et les produits exposés, devraient être investigués plus en profondeur.

Il est à noter que l'intervalle de concentration en B[a]P observé des produits exposés est très étroit dû à la rareté des données sur ces produits. Malgré cela, il apparait que le calcul de la concentration dans ces produits doit être revu puisque peu importe le jeu de données utilisé, la valeur calculée est loin de l'intervalle observé en termes de concentration en B[a]P. (Figure 4.2 à la page 47)

D'autre part, les valeurs proposées par Li et al. (2010) sont principalement tirées de EPI Suite 4.0 (US Environmental Protection Agency, 2009a). Deux études, celle de Gouin et al. (2004) et celle d'Aronson et al. (2006), remettent en question la précision des valeurs de demi-vie obtenues avec des logiciels d'estimation.

Dans l'étude de Gouin et al. (2004), les demi-vies de 233 substances pour l'air, l'eau, le sol et les sédiments obtenues avec le logiciel d'estimation EPIWIN (Meylan, 1999) diffèrent significativement des demi-vies trouvées dans les manuels de référence. Ils suggèrent qu'EPIWIN surestime la réactivité des POP. Ils concluent premièrement que les demi-vies maximales par défaut utilisées par EPIWIN sont trop courtes, en particulier pour les PCB, et deuxièmement, qu'il existe un besoin de calibration plus approfondie par rapport aux demi-vies expérimentales pour un vaste éventail de substances, incluant les POP, pour augmenter la fiabilité des logiciels d'estimation.

Pour leur part, Aronson et al. (2006) montrent que les mesures statistiques standard paramétrée et non-paramétrée donnent de faibles corrélations mais une classification binaire donne de meilleurs résultats. En classant les demi-vies des substances par catégories (critère de demi-vie de 60 jours), les logiciels d'estimation BIOWIN3 et BIOWIN5 assignent une demi-vie dans la bonne catégorie 77% et 68% du temps, et ce pour 228 substances. Il est de leur avis qu'il n'est pas réaliste de s'attendre à mieux avec des logiciels qui ne se basent que sur la structure chimique des substances, la biodégradation étant hautement variable. Les demi-vies de 45 substances organiques, pour lesquelles 10 valeurs mesurées ou plus sont disponibles, sont analysées. Une différence jusqu'à 3 ordres de grandeur peut être observée entre le minimum et le maximum pour une même substance. Cela a des implications importantes lorsqu'il faut choisir une seule valeur pour valider les logiciels d'estimation comme BIOWINTM, développer de nouveaux modèles basés sur la structure des substances, et effectuer de la modélisation multimédia du devenir des substances. Des résultats semblables sont rapportés par Vink et van der Zee (1997) ainsi qu'Ahtiainen et al. (2003).

Les conclusions de Gouin et al. (2004) et Aronson et al. (2006) remettent en question les choix faits par Li et al. (2010) pour les demi-vies et pointent plutôt vers une amélioration des calculs de devenir plutôt que vers la remise en question des valeurs de demi-vies utilisées, afin d'obtenir

une cohérence entre les concentrations environnementales calculées et les concentrations agricoles calculées. Dans le cas présent, avec les données de Mackay, les concentrations environnementales sont sous-estimées et les concentrations agricoles sont surestimées. Pour ce qui est des résultats avec les données de Li, les concentrations environnementales sont encore plus sous-estimées et les concentrations agricoles sont correctes. Peu importe le jeu de données, il ne semble pas y avoir de cohérence entre la sur- ou sous-estimation des concentrations environnementales et agricoles, d'où l'intérêt de se pencher sur les calculs et la compréhension de tous les mécanismes de devenir qui entrent en jeu.

6.2 Hypothèse II : Développement d'un indicateur d'évaluation des impacts sur la santé humaine

La seconde hypothèse telle que présentée en introduction se lit comme suit :

« Il est possible de développer un indicateur pertinent d'évaluation des impacts sur la santé humaine à partir des émissions qui permet de distinguer les polluants les uns des autres et conséquemment les sources polluantes – le *Toxicity Equivalency Score* ou TES – en combinant un indicateur existant de prise de polluant – comme la fraction prise – à un indicateur existant de toxicité – comme le TEF. »

6.2.1 Comparaison du TES avec le modèle GL

En utilisant les données de Mackay pour les propriétés des HAP, le classement des HAP prioritaires est comparable qu'on utilise le TES ou bien le modèle GL. (Figure 5.8 à la page 79)

De plus, on distingue les polluants les uns des autres. Il y a 6 ordres de grandeur entre le l'acénaphène, la substance avec le plus petit TES, et le B[a]P, la substance avec le plus grand TES, parmi les 16 HAP prioritaires. On distingue aussi les sources les unes des autres car il y a 5 ordres de grandeur entre la source avec le TES minimum, soit les produits de consommation, et la source avec le TES maximum, les alumineries. (Figure 4.6 à la page 55)

6.2.2 Attributs du TES

Le TES est élaboré à partir de la fraction prise et du TEF. La fraction prise bénéficie d'un consensus dans la communauté scientifique quant à sa définition (Bennett et al., 2002). Son

calcul dans l'exemple des HAP est effectué en utilisant le modèle multimédia « modèle GL » basé sur la méthodologie d'IMPACT 2002 qui est reconnue.

Pour sa part, le TEF est un concept qui est accepté de longue date (Petry et al., 1996) – pour les HAP, les valeurs couramment utilisées encore aujourd'hui sont celles de Nisbet et LaGoy de 1992 – et qui est déjà utilisé comme système de pondération (Tsai et al., 2004; Chen et al., 2009; Rajput et Lakhani, 2009; Zhang et Tao, 2009). Ce concept est donc accessible et a déjà la confiance des parties prenantes, malgré l'hypothèse de linéarité de la toxicité sous-jacente au TEF.

La combinaison de la fraction prise au TEF bonifie la méthode du TEF pour pondérer un inventaire d'émission de façon adéquate en intégrant le devenir des contaminants et l'exposition humaine au concept de toxicité des TEF. Le TES est la multiplication de l'iF normalisé avec le B[a]P et du TEF (qui est déjà normalisé avec cette même substance). La simplicité du calcul du TES le rend transparent et facilement compréhensible. Le caractère robuste du TEF et de l'iF est déjà démontré, ce qui confère au TES sa robustesse.

L'hypothèse II est donc démontrée.

Chapitre 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les conclusions spécifiques du projet sont présentées en premier lieu, puis les recommandations pour poursuivre la recherche sont abordées.

7.1 Conclusions

Tout d'abord, les conclusions spécifiques du projet sont présentées en fonction des objectifs de recherche. En second lieu, des conclusions plus générales au niveau de l'impact politique des résultats sont abordées.

7.1.1 Réponse aux objectifs du projet

Dans cette section, les résultats obtenus dans ce projet de recherche sont évalués par rapport aux objectifs énoncés à la section 1.3 (à la page 9).

1. Tester l'adaptabilité du modèle IMPACT 2002 à la région des Grands Lacs et du St-Laurent

Le modèle IMPACT 2002 a été régionalisé pour la région des Grands Lacs et du St-Laurent. Ainsi, le modèle GL est obtenu. La performance du modèle GL est comparable à celle d'IMPACT 2002. On montre ainsi que le modèle IMPACT 2002 peut être adapté à une région plus petite que l'Europe et qui possède des caractéristiques géographiques différentes.

2. Étendre le concept des TEF (*Toxicity Equivalency Factors*) pour pondérer les émissions d'inventaire plutôt que la prise de polluants et développer le TES (*Toxicity Equivalency Score*)

Le calcul de l'EEF (*Emission Equivalency Factor*) d'une substance est développé en combinant la fraction prise normalisée avec celle du B[a]P au TEF. Ainsi, les EEF sont conçus pour pondérer un inventaire d'émission afin d'obtenir un TES. À travers le travail présenté, il est démontré que le TES permet de distinguer les sources d'émissions les unes des autres en termes d'impact sur la santé humaine, et que l'EEF, pour sa part, en fait de même pour les substances. Le TES est un outil d'évaluation des impacts potentiels sur la santé humaine.

3. Fournir un jeu d'EEF pour les HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs et du St-Laurent

En utilisant le modèle GL (objectif 1) pour calculer les iF spécifiques à la région des Grands Lacs et du St-Laurent, les EEF pour les 16 HAP prioritaires dans la région des Grands Lacs et du St-Laurent sont calculés. Malgré certaines difficultés au niveau du calcul des concentrations environnementales, le jeu de données physico-chimiques de Li pour les 16 HAP est utilisé pour calculer les iF à l'aide du modèle GL, puisqu'il en résulte des concentrations dans les produits agricoles plus près des valeurs observées – les iF étant en fonction de ces dernières concentrations.

4. Montrer par un exemple concret d'émission de HAP dans une partie de la région des Grands Lacs quel HAP a le plus d'impact sur la santé humaine dans cette zone et quelles sont les sources les plus dommageables, en utilisant la méthodologie développée

Le jeu d'EEF développé pour les 16 HAP prioritaires est utilisé pour pondérer l'inventaire de ces substances dans le comté de St-Lawrence, dans l'état de New York. Le TES obtenu par source indique que la source de HAP potentiellement la plus menaçante pour la santé humaine est l'industrie métallique, plus précisément la production d'aluminium. La substance la plus menaçante parmi les 16 HAP dans la région est le B[a]P.

Les résultats de ce projet répondent donc en partie à l'un des objectifs du programme GLAD en permettant de mieux comprendre les sources, le devenir et les voies d'exposition des 16 HAP prioritaires qui sont des polluants préoccupants dans la région des Grands Lacs.

7.1.2 Impacts politiques

L'évaluation des concentrations dans l'environnement et d'exposition au B[a]P servent aux représentants de la CGL lors d'événements politiques comme le « *Great Lakes Day* », une rencontre qui a lieu annuellement à Washington en mars. Les projets de politiques et réglementations élaborés lors de telles rencontres ont des conséquences directes sur l'industrie et l'environnement. Le développement des valeurs d'EEF apporte une nouvelle perspective en permettant l'analyse d'un inventaire d'émission en termes d'impact sur la santé humaine plutôt qu'en termes de masse ou de toxicité.

Les sources qui contribuent le plus à l'impact sur la santé humaine dans une région donnée ne sont pas nécessairement les sources ayant le plus grand débit d'émissions polluantes. Un inventaire pondéré par les EEF peut être utile lors de la comparaison de l'évolution annuelle des émissions, dans l'élaboration d'objectifs de réduction d'émissions, ou pour la détermination de seuils réglementaires d'émission, des activités poursuivies entre autres par la Stratégie binationale sur les produits toxiques dans les Grands Lacs (É-U et Canada) et les systèmes de gestion d'écosystème tels que le *Great Lakes Water Quality Agreement*.

Il faut cependant garder en tête que les EEF ne sont qu'un outil parmi de nombreux autres à la disposition des décideurs et que plusieurs évaluations de types différents doivent être mises de l'avant en combinaison avec des consultations d'experts avant de prendre position. Une cohérence doit être distinguée dans l'information fournie par les différents outils afin de donner de la légitimité aux décisions prises pour assurer le consensus des parties prenantes et la mise en œuvre de solutions ayant un bénéfice environnemental durable.

Il faut être conscient des impacts politique et économique que les résultats et les solutions proposées peuvent avoir. Il s'agit donc d'apporter une attention particulière à la communication des résultats, qui doit être faite de façon claire et non biaisée, à un public qui n'est pas toujours composé de scientifiques.

7.2 Recommandations

Suite à l'évaluation de la performance du modèle GL, il apparaît qu'une étude poussée sur les points suivants permettrait d'améliorer l'évaluation des concentrations environnementales et des produits agricoles :

1. Il serait pertinent de revoir les mécanismes de devenir des HAP afin d'améliorer leur compréhension et leur importance relative à grande échelle, particulièrement dans le sol et les sédiments, afin de bonifier l'estimation des concentrations environnementales et agricoles par les modèles multimédia. Ces modèles s'appliquent généralement à des zones hétérogènes mais les raisonnements appliqués sont tirés d'études sur de plus petites zones homogènes.

2. Certains logiciels d'estimation des demi-vies tiennent compte des caractéristiques régionales des compartiments. En effet, on observe dans la littérature une grande variation des demi-vies empiriques pour un même compartiment environnemental de différentes régions. Il serait donc intéressant de collecter des données représentatives de différentes régions et de demi-vies empiriques dans ces régions pour étudier la précision des logiciels d'estimation des demi-vies.
3. Le facteur de biotransfert (BTF pour biotransfer factor) ne bénéficie pas d'un consensus quant aux facteurs dont il est en fonction à petite ou grande échelle. Les études sur ce facteur portent sur de très petites régions comparativement à celles auxquelles les modèles multimédia sont appliquées. Il serait donc important d'établir les paramètres qui gouvernent le BTF à grande échelle pour améliorer la performance des modèles multimédia.

RÉFÉRENCES

- Aas, E., Beyer, J., Jonsson, G., Reichert, W.L., Andersen, O.K., 2001. Evidence of uptake, biotransformation and DNA binding of polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlantic cod and corkwing wrasse caught in the vicinity of an aluminium works. *Marine Environmental Research* 52 (3), 213-229.
- Accord Canada-Ontario concernant l'écosystème du bassin des Grands Lacs (1994).
- Ahtiainen, J., Aalto, M., Pessala, P., 2003. Biodegradation of chemicals in a standardized test and in environmental conditions. *Chemosphere* 51 (6), 529-537.
- Akkanen, J., Penttinen, S., Haitzer, M., Kukkonen, J.V.K., 2001. Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo a pyrene in European river waters. *Chemosphere* 45 (4-5), 453-462.
- Annex 15 of the GLWQA: Airborne Toxic Substances (1987).
- Armitage, J.M., Cousins, I.T., Hauck, M., Harbers, J.V., Huijbregts, M.A.J., 2007. Empirical evaluation of spatial and non-spatial European-scale multimedia fate models: results and implications for chemical risk assessment. *Journal of Environmental Monitoring* 9 (6), 572-581.
- Aronson, D., Boethling, R., Howard, P., Stiteler, W., 2006. Estimating biodegradation half-lives for use in chemical screening. *Chemosphere* 63 (11), 1953-1960.
- Arzayus, K.M., Dickhut, R.M., Canuel, E.A., 2001. Fate of atmospherically deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chesapeake Bay. *Environ Sci Technol* 35 (11), 2178-2183.
- Bakker, M.I., Koerselman, J.W., Tolls, J., Kolloffel, C., 2001. Localization of deposited polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves of *Plantago*. *Environ Toxicol Chem* 20 (5), 1112-1116.

- Bare, J.C., Norris, G.A., Pennington, D.W., McKone, T., 2002. TRACI: The Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts. *Journal of Industrial Ecology* 6 (3-4), 49-78.
- Beland, P., DeGuise, S., Girard, C., Lagace, A., Martineau, D., Michaud, R., Muir, D.C.G., Nofstorm, R.J., Pelletier, E., Ray, S., Shugart, L.R., 1993. Toxic compounds and health and reproductive effects in St. Lawrence Beluga Whales. *J. Great Lakes Res.* 19 (4), 766-775.
- Bennett, B.G., 1982. The exposure commitment method for pollutant exposure evaluation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 6 (4), 363-368.
- Bennett, D.H., McKone, T.E., Evans, J.S., Nazaroff, W.W., Margni, M.D., Jolliet, O., Smith, K.R., 2002. Defining intake fraction. *Environ Sci Technol* 36 (9), 206A-211A.
- Boffetta, P., Jourenkova, N., Gustavsson, P., 1997. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes and Control* 8 (3), 444-472.
- Boundary Waters Treaty (1909).
- Browner, C., Marchi, S. (1997). Great Lakes Binational Toxics Strategy. Accession: June 15, 2006, <http://www.epa.gov/glnpo/p2/bns.html>
- Buckley, D.R., Rockne, K.J., Li, A., Mills, W.J., 2004. Soot Deposition in the Great Lakes: Implications for Semi-Volatile Hydrophobic Organic Pollutant Deposition. *ES&T* 38 (6), 1732-1739.
- Chen, J., Quan, X., Yan, Y., Yang, F., Peijnenburg, W.J.G.M., 2001. Quantitative structure-property relationship studies on direct photolysis of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol. *Chemosphere* 42 (3), 263-270.
- Chen, S.C., Liao, C.M., 2006. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. *Sci. Total Environ.* 366, 112-123.

- Chen, Y.-C., Tsai, P.-J., Mou, J.-L., 2009. Reducing PAH Emissions from the Iron Ore Sintering Process by Optimizing Its Operation Parameters. *Environ Sci Technol* 43 (12), 4459–4465.
- Chinnici, F., Natali, N., Spinabelli, U., Riponi, C., 2007. Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in woody chips used as adjuvant in wines, vinegars and distillates. *LWT - Food Science and Technology* 40 (9), 1587-1592.
- Clark, R., Taberski, K., 1998. Contaminant levels in fish tissue from San Francisco Bay. *Proceedings of the 1997 Conference on California and the World Ocean. Part 2 (of 2).* ASCE Reston VA USA, San Diego, CA, p. 1619.
- Cohen, M.D., Draxler, R.R., Artz, R., Commoner, B., Bartlett, P., Cooney, P., Couchot, K., Dickar, A., Eisl, H., Hill, C., Quigley, J., Rosenthal, J.E., Niemi, D., Ratte, D., Deslauriers, M., Laurin, R., Mathewson-Brake, L., McDonald, J., 2002. Modeling the atmospheric transport and deposition of PCDD/F to the Great Lakes. *Environ Sci Technol* 36 (22), 4831-4845.
- Crettaz, P., Pennington, D., Rhomberg, L., Brand, K., Jolliet, O., 2002. Assessing human health response in life cycle assessment using ED(10)s and DALYs: Part 1 - Cancer effects. *Risk Anal.* 22 (5), 931-946.
- Dixit, D., Anderson, J.W., 2005. Distribution of naphthalenes within exposed fundulus similus and correlations with stress behavior. 2005 International Oil Spill Conference, IOSC 2005. Global Engineering Documents Englewood CO 80112 United States, Miami Beach, FL, United States, p. 2038.
- Drouillard, K.G., Tomczak, M., Reitsma, S., Haffner, G.D., 2006. A river-wide survey of polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and selected organochlorine pesticide residues in sediments of the Detroit River - 1999. *J. Great Lakes Res.* 32 (2), 209-226.
- Dudal, Y., 2000. Biodisponibilité du pentachlorophénol durant son transport en milieux poreux saturés. *Génie Chimique. École Polytechnique de Montréal, Montréal*, p. 188.

- Environnement Canada, US Environmental Protection Agency. (1990). Réseau de mesure des dépôts atmosphériques. http://www.msc-smc.ec.gc.ca/iadn/index_f.html
- European Commission Joint Research Centre, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part II. Institute for Health and Consumer Protection, Ispra, Italy.
- Evans, J.S., Thompson, K.M., Hattis, D., 2000. Exposure efficiency: Concept and application to perchloroethylene exposure from dry cleaners. *Journal of the Air & Waste Management Association* 50 (9), 1700-1703.
- Evans, J.S., Wolff, S.K., Phonboon, K., Levy, J.I., Smith, K.R., 2002. Exposure efficiency: an idea whose time has come? *Chemosphere* 49 (9), 1075-1091.
- Ghassemi, F., 2007. Inter-basin water transfer: case studies from Australia, United States, Canada, China, and India. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Goedkoop, M., Hofstetter, P., Mueller-Wenk, R., Spriensma, R., 1998. The Eco-Indicator 98 Explained. *International Journal of Life Cycle Assessment* 3 (6), 352-360.
- Goedkoop, M., Spriensma, R., 2000. The Eco-indicator 99: A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment, second edition. PRé Consultants B.V., Amersfoort, The Netherlands, p. 142.
- Gouin, T., Cousins, I., Mackay, D., 2004. Comparison of two methods for obtaining degradation half-lives. *Chemosphere* 56 (6), 531-535.
- Gouvernement du Canada, US Environmental Protection Agency. (2008). Les Grands Lacs: Atlas écologique et manuel des ressources. Accession: March 21, 2010, <http://www.epa.gov/glnpo/atlas/index-f.html>
- Great Lakes Toxic Substances Control Agreement (1986).
- Great Lakes Commission. (2006). Great Lakes Air Deposition Program. Accession: August, 2006, <http://www.glc.org/glad>

- Great Lakes Commission, 2007a. Benzo(a)pyrene in the Great Lakes environment. Great Lakes Commission, Ann Arbor.
- Great Lakes Commission. (2007b). Great Lakes Commission des Grands Lacs. Accession: August, 2007, www.glc.org
- Great Lakes Commission. (2008). Great Lakes Regional Toxic Air Emissions Inventory. Accession: January 7th, 2009, <http://wiki.glin.net/display/RAPIDS/Home>
- Great Lakes Water Quality Agreement (1978).
- Great Waters section of the Clean Air Act Amendments (1990).
- Greenfield, B.K., Davis, J.A., 2005. A PAH fate model for San Francisco Bay. *Chemosphere* 60 (4), 515-530.
- Guinee, J., Heijungs, R., 1993. A proposal for the classification of toxic substances within the framework of life cycle assessment of products. *Chemosphere* 26 (10), 1925-1944.
- Haitzer, M., Akkanen, J., Steinberg, C., Kukkonen, J.V.K., 2001. No enhancement in bioconcentration of organic contaminants by low levels of DOM. *Chemosphere* 44 (2), 165-171.
- Hauck, M., Huijbregts, M.A.J., Armitage, J.M., Cousins, I.T., Ragas, A.M.J., van de Meent, D., 2008. Model and input uncertainty in multi-media fate modeling: Benzo[a]pyrene concentrations in Europe. *Chemosphere* 72 (6), 959-967.
- Hauschild, M.Z., Huijbregts, M., Joliet, O., MacLeod, M., Margni, M., van de Meent, D.V., Rosenbaum, R.K., McKone, T.E., 2008. Building a model based on scientific consensus for life cycle impact assessment of chemicals: The search for harmony and parsimony. *ES&T* 42 (19), 7032-7037.
- Hellou, J., Leonard, J., Collier, T.K., Ariese, F., 2006. Assessing PAH exposure in feral finfish from the Northwest Atlantic. *Mar Pollut Bull* 52 (4), 433-441.

- Hendriks, A.J., Smitkova, H., Huijbregts, M.A.J., 2007. A new twist on an old regression: Transfer of chemicals to beef and milk in human and ecological risk assessment. *Chemosphere* 70 (1), 46-56.
- Hertwich, E.G., Jolliet, O., Pennington, D.W., Hauschild, M., Schulze, C., Krewitt, W., Huijbregts, M., 2002a. Chap 4: Fate and Exposure Assessment in the Life-Cycle Impact Assessment of Toxic Chemicals. Dans: Udo de Haes, H.A., Finnveden, G., Goedkoop, M., Hauschild, M., Hertwich, E.G., Hofstetter, P., Jolliet, O., Klöpffer, W., Krewitt, W., Lindeijer, E., Mueller-Wenk, R., Olsen, I., Pennington, D.W., Potting, J., Steen, B. (Eds.). *Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, FL, USA.
- 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. *Environ Toxicol Chem* 20 (4), 928-939.
- Hertwich, E.G., McKone, T.E., 2001. Pollutant-specific scale of multimedia models and its implications for the potential dose. *Environ Sci Technol* 35 (1), 142-148.
- Hertwich, E.G., McKone, T.E., Pease, W.S., 1999. Parameter uncertainty and variability in evaluative fate and exposure models. *Risk Anal.* 19 (6), 1193-1204.
- Hertwich, E.G., Pease, W.S., McKone, T.E., 1998. Evaluating toxic impact assessment methods: what works best? *Environ Sci Technol* 32 (5), 138A-144A.
- Hertwich, E.G., Pennington, D.W., Bare, J.C., 2002b. Chap 1: Introduction. Dans: Udo de Haes, H.A., Finnveden, G., Goedkoop, M., Hauschild, M., Hertwich, E.G., Hofstetter, P., Jolliet, O., Klöpffer, W., Krewitt, W., Lindeijer, E., Mueller-Wenk, R., Olsen, I., Pennington, D.W., Potting, J., Steen, B. (Eds.). *Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, FL, USA.
- Howard, P.H., Printup, H.T., 1991. *Handbook of environmental degradation rates*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan

- Huggett, R.J., Neff, J.M., Stegeman, J.J., Woodin, B., Parker, K.R., Brown, J.S., 2006. Biomarkers of PAH exposure in an intertidal fish species from Prince William Sound, Alaska: 2004-2005. *Environ Sci Technol* 40 (20), 6513-6517.
- Huijbregts, M.A.J., Thissen, U., Guinee, J.B., Jager, T., Kalf, D., van de Meent, D., Ragas, A.M.J., Sleeswijk, A.W., 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.
- Humbert, S., Manneh, R., Shaked, S., Wannaz, C., Horvath, A., Deschênes, L., Jolliet, O., Margni, M., 2009. Assessing regional intake fractions in North America *Sci. Total Environ.* 407 (17), 4812-4820
- International Joint Commission. (2008). Treaties and agreements: About the Great Lakes Water Quality Agreement. Accession: January 7th, 2009, <http://www.ijc.org/rel/agree/quality.html>
- Johnson, L.L., Ylitalo, G.M., Arkoosh, M.R., Kagley, A.N., Stafford, C., Bolton, J.L., Buzitis, J., Anulacion, B.F., Collier, T.K., 2007. Contaminant exposure in outmigrant juvenile salmon from Pacific Northwest estuaries of the United States. *Environ Monit Assess* 124 (1-3), 167-194.
- Jolliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G., Rosenbaum, R., 2003. IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *International Journal of Life Cycle Assessment* 8 (6), 324-330.
- Jolliet, O., Saadé, M., Crettaz, P., 2005. Analyse du cycle de vie - Comprendre et réaliser un écobilan. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Jones-Otazo, H.A., Diamond, M.L., Richardson, G.M., 2005. An interagency comparison of screening-level risk assessment approaches. *Risk Anal.* 25 (4), 841-853.

- Kazerouni, N., Sinha, R., Hsu, C.-H., Greenberg, A., Rothman, N., 2001. Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food and Chemical Toxicology* 39 (5), 423-436.
- Kelly, T.J., Czuczwa, J.M., Stickse, P.R., Sverdrup, G.M., Koval, P.J., Hodanbosi, R.F., 1991. Atmospheric and Tributary Inputs of Toxic-Substances to Lake Erie. *J. Great Lakes Res.* 17 (4), 504-516.
- Kim, S.R., Halden, R.U., Buckley, T.J., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in human milk of nonsmoking U.S. women. *ES&T* 42 (7), 2663–2667.
- Kipopoulou, A.M., Manoli, E., Samara, C., 1999. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environmental Pollution* 106 (3), 369-380.
- Krewitt, W., Pennington, D.W., Olsen, S.I., Crettaz, P., Jolliet, O., 2002. Chap 5: Indicators for Human Toxicity in Life-Cycle Impact Assessment. Dans: Udo de Haes, H.A., Finnveden, G., Goedkoop, M., Hauschild, M., Hertwich, E.G., Hofstetter, P., Jolliet, O., Klöpffer, W., Krewitt, W., Lindeijer, E., Mueller-Wenk, R., Olsen, I., Pennington, D.W., Potting, J., Steen, B. (Eds.). *Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, FL, USA.
- Kulhanek, A., Trapp, S., Sismilich, M., Janku, J., Zimova, M., 2005. Crop-specific human exposure assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in Czech soils. *Sci. Total Environ.* 339 (1-3), 71-80.
- Levasseur, A., Bage, G., Deschênes, L., Samson, R., 2008. The basics of dynamic LCA development. The 8th International Conference on Ecobalance, Tokyo, Japan.
- Li, D.S., Huijbregts, M., Jolliet, O., 2010. Human health impacts of individual PAHs for sector specific emission mixtures. Not yet published.

- Llobet, J.M., Falco, G., Bocio, A., Domingo, J.L., 2007. Human exposure to polychlorinated naphthalenes through the consumption of edible marine species. *Chemosphere* 66 (6), 1107-1113.
- Lu, J., Bzdusek, P.A., Christensen, E.R., Arora, S., 2005a. Estimating Sources of PAHs in Sediments of the Sheboygan River, Wisconsin, by a Chemical Mass Balance Model. *J. Great Lakes Res.* 31 (4), 456-465.
- Lu, Z.-Q., Zheng, W.-J., Ma, L., 2005b. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in roots of three mangrove species in Jiulong River Estuary. *Journal of Environmental Sciences* 17 (2), 285-289.
- Luo, Y., Yang, X., 2007. A multimedia environmental model of chemical distribution: Fate, transport, and uncertainty analysis. *Chemosphere* 66 (8), 1396-1407.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., 1997. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- MacLeod, M., Bennett, D.H., Perem, M., Maddalena, R.L., McKone, T.E., Mackay, D., 2004. Dependence of intake fraction on release location in a multimedia framework: A case study of four contaminants in North America. *J. Ind. Ecol.* 8 (3), 89-102.
- MacLeod, M., Woodfine, D.G., Mackay, D., McKone, T., Bennett, D., Maddalena, R., 2001. BETR North America: A regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America. *Environmental Science and Pollution Research* 8 (3), 156-163.
- Margni, M., Pennington, D.W., Amman, C., Jolliet, O., 2004. Evaluating multimedia/multipathway model intake fraction estimates using POP emission and monitoring data. *Environmental Pollution* 128 (1-2), 263-277.
- McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C., Watson, J.G., 2003. Emissions from charbroiling and grilling of chicken and beef. *Journal of the Air and Waste Management Association* 53 (2), 185-194.

- McKone, T.E., 1993. CalTOX, A Multimedia Total Exposure Model For Hazardous-Waste Sites - Part I: Executive Summary. Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency, Sacramento, California.
- Meylan, W., 1999. EPIWIN v.3.04. Syracuse Research Corporation, Syracuse, NY.
- Moermond, C.T.A., Roessink, I., Jonker, M.T.O., Meijer, T., Koelmans, A.A., 2007. Impact of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon sequestration in sediment on bioaccumulation in aquatic food webs. *Environ Toxicol Chem* 26 (4), 607-615.
- Moret, S., Dudine, A., Conte, L.S., 2000. Processing effects on the polyaromatic hydrocarbon content of grapeseed oil. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (12), 1289-1292.
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16 (3), 290-300.
- Pennington, D., Crettaz, P., Tauxe, A., Rhomberg, L., Brand, K., Jolliet, O., 2002. Assessing human health response in life cycle assessment using ED(10)s and DALYs: Part 2 - Noncancer effects. *Risk Anal.* 22 (5), 947-963.
- Pennington, D.W., Margni, M., Ammann, C., Jolliet, O., 2005. Multimedia fate and human intake modeling: Spatial versus nonspatial insights for chemical emissions in Western Europe. *Environ Sci Technol* 39 (4), 1119-1128.
- 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* 12 (3), 450-475.
- Petersen, G.I., Kristensen, P., 1998. Bioaccumulation of lipophilic substances in fish early life stages. *Environ Toxicol Chem* 17 (7), 1385-1395.
- Petry, T., Schmid, P., Schlatter, C., 1996. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) *Chemosphere* 32 (4), 639-648

- Prevedouros, K., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004a. Modelling the atmospheric fate and seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Chemosphere* 56 (3), 195-208.
- Prevedouros, K., MacLeod, M., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004b. Modelling the fate of persistent organic pollutants in Europe: Parameterisation of a gridded distribution model. *Environmental Pollution* 128 (1-2), 251-261.
- Protocole à la convention des Nations Unies sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants (1998).
- Rajput, N., Lakhani, A., 2009. PAHs and their Carcinogenic Potencies in Diesel Fuel and Diesel Generator Exhaust. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 15 (1), 201 - 213.
- Robinson, M.S., Anthony, T.R., Littau, S.R., Herckes, P., Nelson, X., Poplin, G.S., Burgess, J.L., 2008. Occupational PAH exposures during prescribed pile burns. *Annals of Occupational Hygiene* 52 (6), 497-508.
- Rosenbaum, R.K., Bachmann, T.M., Gold, L.S., Huijbregts, M.A.J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., Hauschild, M.Z., 2008. USEtox-the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment* 13 (7), 532-546.
- Rosenbaum, R.K., Margni, M., Jolliet, O., 2007. A flexible matrix algebra framework for the multimedia multipathway modeling of emission to impacts. *Environment International* 33 (5), 624-634.
- Schwarzenbach, R.P., 2003. *Environmental organic chemistry*. Wiley, Hoboken, N.J.

- Simko, P., 2002. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 770 (1-2), 3-18.
- Sun, P., Basu, I., Blanchard, P., Backus, S.M., Brice, K.A., Hulting, M.L., Hites, R.A., 2007. Temporal and spatial trends of atmospheric toxic substances near the Great Lakes: IADN results through 2003. Dans: Environment Canada, U. S. Environmental Protection Agency (Eds.). Air Quality Research Branch (EC) and Great Lakes National Program Office (USEPA), Toronto and Chicago.
- Syracuse Research Corporation. (2002). PhysProp chemical property database. Merrill Lane, Syracuse, New York 132-4080. <http://www.syrres.com/esc/>
- Toffoletto, L., Bulle, C., Godin, J., Reid, C., Deschênes, L., 2005. LUCAS - A New LCIA Method Used for a Canadian-Specific Context. *Int. J. LCA OnlineFirst*, 1-10.
- Travis, C.C., Arms, A.D., 1988. BIOCONCENTRATION OF ORGANICS IN BEEF, MILK, AND VEGETATION. *Environ Sci Technol* 22 (3), 271-274.
- Tsai, P.-J., Shih, T.-S., Chen, H.-L., Lee, W.-J., Lai, C.-H., Liou, S.-H., 2004. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers. *Atmospheric Environment* 38 (2), 333-343
- Udo de Haes, H.A., Finnveden, G., Goedkoop, M., Hauschild, M., Hertwich, E., Hofstetter, P., Jolliet, O., Klöpffer, W., Krewitt, W., Lindeijer, E., Mueller-Wenk, R., Olsen, I., Pennington, D., Potting, J., Steen, B., 2002. Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Pensacola, USA.
- 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. Protocol on Persistent Organic Pollutants. (1988).

US Environmental Protection Agency. (2009a). EPI Suite 4.0.
<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedi.htm>

US Environmental Protection Agency. (2009b). Great Lakes Pollution Prevention and Toxics Reduction. Accession: March 21, 2010, <http://www.epa.gov/glnpo/p2.html>

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., 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, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93 (2), 223-241.

Van Hattum, B., Cid Montanes, J.F., 1999. Toxicokinetics and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater isopods. *Environ Sci Technol* 33 (14), 2409-2417.

Venkataraman, C., Raymond, J., 1998. Estimating the lung deposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with multimodal urban aerosols *Inhalation Toxicology* 10, 183–204.

Vermeire, T.G., Jager, D.T., Bussian, B., Devillers, J., denHaan, K., Hansen, B., Lundberg, I., Niessen, H., Robertson, S., Tyle, H., vanderZandt, P.T.J., 1997. European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES). Principles and structure. *Chemosphere* 34 (8), 1823-1836.

Vink, J.P.M., Van Der Zee, S.E.A.T.M., 1997. Pesticide biotransformation in surface waters: Multivariate analyses of environmental factors at field sites. *Water Research* 31 (11), 2858-2868.

Wennrich, L., Popp, P., Zeibig, M., 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbon burden in fruit and vegetable species cultivated in allotments in an industrial area. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82 (10), 677-690.

Zhang, Q., Crittenden, J.C., Shonnard, D., Mihelcic, J.R., 2003. Development and evaluation of an environmental multimedia fate model CHEMGL for the Great Lakes region. *Chemosphere* 50 (10), 1377-1397.

Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* 43 (4), 812-819.

ANNEXES

Les annexes de ce projet sont des fichiers Excel fournies sur un CD. Ces fichiers sont :

- A. Impact model - public 1.21 - Great Lakes 3b - To OJ sept 09 - lds1b.xls : le modèle GL
- B. Great Lakes IMPACT model - Input data 3a.xls : le fichier de paramétrisation du modèle GL
- C. Compilation 15.xls : les calculs et graphiques pour le BaP avec les données de Mackay et celle de Li
- D. PAH Analysis 7 - dataset1.xlsx : les calculs et graphiques pour les 16 HAP avec les données de Mackay
- E. PAH Analysis 7 – dataset2.xlsx : les calculs et graphiques pour les 16 HAP avec les données de Li
- F. SourceComparison Charts GS1.xls : Données des 16 HAP dans le comté de St-Lawrence, NY