UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION DU DEVENIR ENVIRONNEMENTAL D'UN MÉLANGE ORGANIQUE COMPLEXE: INFLUENCE DE L'HUILE DE TRAITEMENT DES POTEAUX AU PCP SUR LA MIGRATION VERTICALE DES DIOXINES ET FURANES DANS LES SOLS

CÉCILE BULLE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE CHIMIQUE)
NOVEMBRE 2007

© Cécile Bulle, 2007.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-37123-7
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-37123-7

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

MODÉLISATION DU DEVENIR ENVIRONNEMENTAL D'UN MÉLANGE ORGANIQUE COMPLEXE : INFLUENCE DE L'HUILE DE TRAITEMENT DES POTEAUX AU PCP SUR LA MIGRATION VERTICALE DES DIOXINES ET FURANES DANS LES SOLS

présentée par : BULLE Cécile

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

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

M. LEGROS Robert, Ph.D., président

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

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

M. DUBOIS Charles, Ph.D., membre

Mme DIAMOND Miriam, Ph.D., membre

DÉDICACE

À Yann, à Martin, à Valérian, à Faustine, à tous leurs enfants et petits-enfants, en espérant leur laisser une planète débarrassée de toutes les graines de baobabs…

« Or il y avait des graines terribles sur la planète du petit prince...
C'étaient les graines de baobabs.
Le sol de la planète en était infesté.
Or un baobab, si l'on s'y prend trop tard, on ne peut jamais plus s'en débarrasser.
Il encombre toute la planète. Il la perfore de ses racines.
Et si la planète est trop petite, et si les baobabs sont trop nombreux, ils la font éclater. »

Extrait du Petit Prince d'Antoine de Saint-Exupéry

« Gai et pas gai sont dans un bateau. C'est toujours pas gai qui rame »
Extrait de Okilélé de Claude Ponti

REMERCIEMENTS

Ce doctorat représente toute une tranche de ma vie, probablement l'une des plus enrichissantes, et je tiens à remercier ici tous ceux qui m'ont soutenue et accompagnée au cours de ces années.

Tout d'abord Louise et Réjean, qui m'ont épaulée et supervisée tout au long de ce doctorat. Louise, merci pour ta gentillesse permanente, ta disponibilité et ta faculté extraordinaire de dissoudre tous les problèmes en quelques phrases. Je me rappelle une conversation que nous avions eue au cours de laquelle tu avais parlé de ta quête d'une improbable « vraie bonne personne ». Personnellement, je sais que les « vraies bonnes personnes » existent, puisque je te connais. Réjean, merci de m'avoir aidé à remettre en question régulièrement mes idées acquises et de m'avoir ainsi permis d'aiguiser mes arguments scientifiques au fil de nos rencontres.

Merci à Bell Canada et à Hydro-Québec pour leur soutien financier.

Merci à Manon et Lucie, qui se sont succédées au laboratoire, rivalisant de rigueur, d'efficacité et de bonne humeur. Votre aide et vos conseils ont été précieux lors de chacun de mes passages au laboratoire.

Merci Sandra pour ton aide inestimable lors de la correction de mon anglais, pour ta disponibilité quasi-permanente et pour ta gentillesse chronique…

Merci à François Bertrand de m'avoir fait profiter de son expertise précieuse en modélisation et d'avoir accepté de participer à la rédaction de l'un des manuscrits présentés dans cette thèse.

Merci à Pierre-Guy, Barbara, Andréanne et Geneviève, qui ont réalisé leur PFE ou leur stage avec moi. Ça a été un plaisir de travailler avec vous. Chacun d'entre vous a, par sa rigueur scientifique ou par son efficacité au laboratoire, apporté sa contribution à l'avancement de ce doctorat.

Merci, merci, merci à Valérie et Manuele pour les « tempêtes de cerveaux » impromptues que je vous ai imposées régulièrement et au cours desquelles vous m'avez été d'une aide précieuse. Lorsque je me suis perdue, à l'occasion, dans les dédales des équations de mon modèle, vous avez tous deux été de véritables boussoles pour m'indiquer la bonne direction…

Merci Gontran, grand maître es bidouillage informatique et humour flegmatique, pour tous les trucs et dépannages dont tu m'as fait profiter…

Pour l'ambiance extraordinaire qui y règne, mélange équilibré d'amitié, de bonne humeur et d'ébullition intellectuelle, merci à toute l'équipe du CIRAIG : travailler au quotidien avec vous tous est un réel plaisir.

Un merci tout particulier à mes parents, qui ont été un peu inquiets de me voir reprendre les études, un peu tristes de voir leurs petits-enfants vivre si loin de chez eux, mais qui m'ont pourtant toujours soutenue. Oui, je suis loin, mais votre amour et votre confiance ont une importance énorme pour moi.

Et puisqu'ils ont tous « fait un doctorat » avec moi, partageant mes joies et me soutenant dans les moments plus difficiles, merci à « mes hommes »… À mes « Titous », Yann et Martin, qui sont nés au cours de ce doctorat et qui sont chaque jour une source d'espoir, de nuits blanches, d'amusement, de souci, de fierté, d'exaspération… en bref, de bonheur familial parfait… À Valérian, qui était un petit garçon que je connaissais à peine depuis quelques mois quand nous sommes arrivés au Canada... À présent, nous nous sommes côtoyés pendant la moitié de ta vie, et je veux te remercier de ton amitié et te dire à quel point je suis fière de voir le jeune homme épanoui que tu es en train de devenir… À Pierre-Emmanuel, qui a décidé de me suivre au Canada, puis choisi d'arrêter de travailler pour s'occuper de nos enfants afin que je poursuive ce doctorat en toute sérénité. Je sais que ça a été encore plus long pour toi que pour moi, pourtant tu as toujours gardé ton sens de l'humour (légendaire ?)… Je me sens très maladroite au moment de te dire merci pour ton aide, pour ton amour, pour ta confiance, pour ton soutien, pour une famille heureuse… Et surtout, merci pour « gai et pas gai »....

RÉSUMÉ

L'huile de préservation du bois au pentachlorophénol (PCP), utilisée notamment pour le traitement des poteaux d'utilité publique, est un exemple très intéressant de mélange organique complexe. Elle est en effet constituée d'un mélange d'hydrocarbures pétroliers (l'huile de préservation du bois) dans laquelle sont solubilisés approximativement 5% massiques de PCP et elle contient, en outre, des traces de polychlorodibenzo-p-dioxines et furanes (PCDD/F), qui sont des impuretés du PCP. Il existe, à l'heure actuelle assez peu d'outils pour évaluer l'influence des contaminants organiques les uns sur les autres en ce qui concerne leur devenir environnemental. Il existe pourtant, de manière évidente, des interactions qui modifient le devenir de certains contaminants hydrophobes en présence d'une phase organique similaire à l'huile de préservation du bois ou en présence de surfactants comme le PCP en conditions basiques.

Les composés extrêmement hydrophobes comme les PCDD/F ont une affinité marquée pour les phases organiques telles l'huile de préservation du bois. Celles-ci ont donc la faculté de les entraîner dans une certaine mesure lors de leurs déplacements dans le sol. Le PCP, quant à lui, peut également influencer la biodégradation de l'huile du fait de sa toxicité, ainsi que la partition de l'huile entre le sol et l'eau du fait de ses propriétés d'agent tensioactif sous certaines conditions de pH.

L'hypothèse de recherche qui sous-tend les travaux de cette thèse est la suivante :

La mobilité des PCDD/F dans le sol est dépendante du devenir des co-contaminants en présence (huile de préservation du bois, PCP).

L'objectif principal de cette thèse est donc d'évaluer les devenirs parallèles des PCDD/F et de leurs co-contaminants afin d'être capable d'estimer quelles influences et interactions interviennent. Pour atteindre cet objectif, un modèle a été établi, qui permet de tenir compte de l'affinité des PCDD/F pour l'huile de préservation de bois, qui est assimilée à un compartiment environnemental dans lequel une partie des PCDD/F va se répartir.

Le devenir environnemental de ce compartiment huile est également décrit par le modèle, sa migration verticale dans le sol, sa biodégradation, etc. En ce qui concerne l'influence du PCP, elle a été mesurée en déterminant au laboratoire les propriétés de l'huile (solubilité aqueuse, constante cinétique de biodégradation, coefficient de partition entre le sol et l'eau) en présence et en absence de 5% massique de PCP. Une étude de sensibilité a été réalisée afin d'estimer les paramètres de modélisation les plus sensibles pour être en mesure de concentrer les efforts de recherche sur la définition la plus précise possible de ces paramètres sensibles. Il a ainsi été mis en évidence que les propriétés des PCDD/F étaient relativement peu sensibles, mais que les propriétés de l'huile et la conductivité hydraulique des sols étaient les paramètres dont la variabilité influençait le plus la profondeur de migration des PCDD/F.

Dans un second temps, le modèle a pu être validé à l'aide d'une série d'expériences en colonnes de sol organique et de sable (colonnes de 30 cm de haut et 10 cm de diamètre). Des ajouts quotidiens d'huile de préservation de bois contenant 5% massique de PCP technique (et par conséquent des PCDD/F) ont été réalisés au sommet des colonnes. Des triplicatas de colonnes ont été sacrifiés pour échantillonnage au bout de 7 jours, 14 jours, 21 jours et 35 jours pour chacun des sols. Les concentrations de C_{10}-C_{50} et de PCDD/F ont été mesurées à différentes profondeurs dans les colonnes échantillonnées. Les résultats du modèle tenant compte ou non de l'influence de l'huile au PCP ont été confrontés aux concentrations mesurées à différentes profondeurs pour l'huile et pour les PCDD/F. Il a ainsi pu être mis en évidence qu'en tenant compte de l'influence de l'huile de préservation, le modèle donnait une bien meilleure description de la migration observée des PCDD/F. En tenant compte uniquement des propriétés des PCDD/F, leur extrême hydrophobicité aurait dû aboutir à une absence totale de migration. Pourtant, des teneurs élevées de PCDD/F ont été mesurées jusqu'en bas des colonnes de sable et de sol organique au bout de 35 jours, suggérant qu'une quantité importante de PCDD/F a migré au-delà de 30 cm de profondeur. Cette migration observée des PCDD/F est attribuable à l'influence de l'huile de préservation de bois en phase libre qui migre dans le sol, entraînant les PCDD/F dans sa migration, comme décrit par le modèle.

Par la suite, les prédictions du modèle ont été confrontées à des concentrations de PCDD/F mesurées sur le terrain aux pieds de poteaux traités au PCP situés dans trois types de sols (argile, sable et sol organique). Pour chaque type de sol, deux poteaux différents ont été échantillonnés. Sept échantillons composites ont été prélevés par poteau à des distances allant de 0 à 50 cm et des profondeurs allant de 0 à 100 cm. Pour chaque échantillon, les teneurs en PCDD/F, en huile et en PCP ont été déterminées. Pour les deux poteaux situés en sol organique, les teneurs en PCDD/F mesurées en surface près des poteaux sont beaucoup plus élevées (80000 et 120000 pg TEQ WHO_{98}/g sol) que pour les échantillons situés en sol argileux(24000 et 38000 pg TEQ WHO_{98}/g sol) et sablonneux (11000 et 18000 pg TEQ WHO_{98}/g). Pour tous les types de sols, des concentrations de PCDD/F supérieures au bruit de fond ont été mesurées jusqu'à 1 mètre de profondeur près des poteaux. Les concentrations ainsi mesurées ont été confrontées aux prédictions du modèle, confirmant que l'influence de la présence d'huile en phase libre permet d'expliquer la migration des PCDD/F par entraînement. L'accent a donc pu être mis sur l'importance de tenir compte de l'influence des co-contaminants lors de l'évaluation du danger relié aux microsites situés aux pieds de poteaux contaminés. En effet, pour certains types de sols comme le sable, l'entraînement des PCDD/F par l'huile profondément dans le sol induit un danger de contamination des aquifères sous-jacents aux poteaux. Du fait de la migration verticale significative, il y a alors un volume de sol contaminé aux PCDD/F important, mais à des teneurs relativement faibles. Pour d'autres types de sols, qui ont tendance à limiter la migration verticale de l'huile du fait de leur forte teneur en matière organique et de leur forte activité microbienne (comme le sol organique), le danger est davantage lié à une teneur très élevée de PCDD/F dans le sol de surface. Le volume de sol contaminé est moindre que dans le cas du sable, mais avec des concentrations bien plus élevées.

De nombreux éléments restent cependant trop flous pour obtenir une description vraiment précise du sort des PCDD/F dans les sols en présence d'huile de préservation du bois au PCP.

L'influence du PCP a été évaluée en mesurant les propriétés d'une solution huileuse contenant 5% massique de PCP, or il est probable que la concentration de PCP évolue dans le temps du fait de cinétiques de biodégradation et de mécanismes de migration différents pour l'huile et le PCP. Il serait intéressant de pouvoir modéliser ou interpoler l'effet du PCP sur l'huile au lieu de le mesurer, mais pour être en mesure de le faire, davantage de sols devraient être étudiés. De la même manière, la conductivité hydraulique en conditions saturées a été utilisée comme approximation de la conductivité des sols non saturés. En effet, la teneur en eau des sols n'est pas fixe dans le temps, et influence la conductivité hydraulique. En toute rigueur il aurait fallu tenir compte de cette évolution de la teneur en eau du sol et l'utiliser pour estimer la conductivité du sol. Par ailleurs, les émissions précises de PCDD/F provenant des poteaux ne sont pas connues et elles ont dû être estimées. En bref, par de nombreux aspects, les prédictions du modèle restent des tendances et non une image précise de la réalité. Cependant, à l'aide d'un jeu de données extrêmement faciles à obtenir pour un sol donné et un poteau donné, le modèle est en mesure d'estimer de manière fiable la possibilité de migration des PCDD/F. Ceci en fait un modèle de criblage efficace, déjà intégré dans un logiciel d'aide à la décision pour l'analyse du danger écotoxicologique lié aux microsites contaminés situés au pied des poteaux traités au PCP.

ABSTRACT

Pentachlorophenol (PCP) wood preserving oil, which has been used intensively for utility poles treatment, is a good example of an organic complex mixture. It is comprised of a mixture of petroleum hydrocarbons (wood-preserving oil) in which approximately 5% w/w PCP is dissolved and contains traces of polychlorodibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs), which are PCP impurities. Very few tools are available for evaluating the influence of organic contaminants on each other's environmental fate. Interactions between organic contaminants have already been shown and it seems evident that the presence of an organic phase such as wood preserving oil would be able to modify the fate of some hydrophobic compounds, just as the presence of a surfactant such as PCP probably does under alkaline conditions.

Extremely hydrophobic contaminants like PCDD/Fs have a very strong affinity for organic phases such as wood preserving oil. Those organic phases then have the ability to carry those hydrophobic compounds while migrating vertically in soils. PCP is able to influence oil biodegradation in two ways. On the one hand, it can reduce oil biodegradation kinetics via toxic effects to soil microorganisms, or, on the other hand, PCP can enhance bioavailability by behaving as a surfactant under certain pH conditions.

The research assumption underlying this thesis is the following:

PCDD/F mobility in soil is dependant on their co-contaminant's fate (wood preserving oil and PCP)

This thesis' main objective is to estimate the fates of both PCDD/Fs and of their co-contaminants in order to evaluate the influences and interactions occurring between them. To fulfill this objective, a model was developed that takes into account PCDD/F affinity for wood preserving oil, which is modeled as an environmental compartment, into which a certain amount of PCDD/Fs will partition. This oil « environmental compartment » has its own fate, which is also described by the model, including vertical migration, biodegradation, etc.

The influence of PCP has only been determined in the laboratory by measuring the properties of the oil (aqueous solubility, biodegradation kinetic constant, partition coefficient between soil and water) in the presence and absence of 5% w/w PCP. A sensitivity study was conducted in order to evaluate which model parameters were the most sensitive, to focus subsequent research efforts towards defining those parameters as precisely as possible. In this fashion, it was shown that PCDD/F properties were relatively insensitive, but that oil properties and soil hydraulic conductivity were parameters whose variability had the greatest influence on PCDD/F predicted migration depth.

Column assays were performed with sand and organic soil in order to validate the model predictions (24 columns with a 10 cm diameter and 30 cm height). Wood preserving oil containing 5%w/w technical PCP (and consequently traces of PCDD/Fs) was added daily to the top of each soil column. A column triplicate was sacrificed for sampling after 7 days, 14 days, 21 days and 35 days for each soil. C_{10}-C_{50} and PCDD/Fs were quantified at different depths in columns. Model predictions in the presence and absence of PCP wood preserving oil were compared with measured levels at different depths for oil and for PCDD/Fs. It was demonstrated that the model results fit better with observed PCDD/F migration when accounting for the influence of the PCP wood preserving oil. Accounting only for PCDD/F properties, a total lack of migration was predicted due to their extreme hydrophobicity. However, during column assays, high levels of PCDD/Fs were measured at even the lowest layers of each column (in sand and in organic soil) after 35 days, suggesting that significant amounts of PCDD/Fs had migrated deeper than 30 cm. The observed PCDD/F migration can be attributed to PCP wood preserving oil free phase migration in soil, carrying PCDD/Fs in its migration as described by the model.

Subsequently, model predictions were compared with measured PCDD/F concentrations in soils surrounding PCP treated poles, for three soil types (clay, sand and organic soil). For each soil type, the soils around two different poles were sampled.

Seven composite samples were prepared for each pole at distances from the pole between 0 to 50 cm and depths between 0 and 100 cm. For each sample, the concentrations of PCDD/Fs, C_{10}-C_{50} and PCP were determined. PCDD/F levels found at the surface close to the poles located in organic soil were much higher (80000 and 120000 pg TEQ WHO_{98}/g soil) than in the clay (24000 and 38000 pg TEQ WHO_{98}/g soil) or sand (11000 and 18000 pg TEQ WHO_{98}/g soil). For all soil types, measured PCDD/F levels close to the poles were higher than background levels to a depth of 1 meter. Measured concentrations were compared to model predictions, which confirmed the prevailing influence of PCP wood preserving oil on PCDD/F vertical migration. It has been shown here how important it is to account for the co-contaminant's influence when evaluating the danger linked to micro-contaminated sites around PCP treated poles. For certain soils, such as sand, PCDD/Fs carried deeply by oil can represent a danger linked to contaminated water from underlying aquifers. Because of extended vertical migration, a high volume of contaminated soil has to be dealt with, but with relatively low contamination levels. In the case of other types of soils which tend to limit oil vertical migration due to their high organic content and high microbial activity (as in the organic soil studied here), the danger is more linked to high PCDD/F concentration in surface soil. The contaminated soil volume to be dealt with is then smaller than in the case of sand, but with a much higher TEQ level.

The model still needs improvement in order to precisely assess PCDD/F fate in soil in the presence of PCP wood preserving oil. PCP influence was estimated by measuring oil properties in the presence of 5% PCP, but the level of PCP in oil will likely vary in time due to different biodegradation kinetics and migration mechanisms between oil and PCP. It would also be interesting to model or interpolate PCP influence on oil fate instead of measuring it, but to be able to do so, more soils need to be studied. Furthermore, the model makes a simplifying assumption that hydraulic conductivity in the vadose zone is equal to saturated hydraulic conductivity. In fact, the soil water content varies with time and influences the hydraulic conductivity.

To be rigorous, the evolution of water content in soil should be taken into account to determine soil hydraulic conductivity. Another significant source of uncertainty is the lack of precise data available regarding PCDD/F emissions from PCP treated poles. The result of these deficiencies is that model predictions can only be interpreted as tendencies and not as a precise picture of reality. Nevertheless, with a very limited set of easily-obtained data, the model allows a reliable estimation of the possible PCDD/F vertical migration under a given pole and for a given soil, allowing it to serve as an efficient screening model. It has already been integrated in an ecotoxicological danger analysis software used to assess the danger linked to contaminated microsites around PCP treated poles.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE ..... *iv*

REMERCIEMENTS ..... *vi*

RÉSUMÉ ..... *viii*

ABSTRACT ..... *xii*

TABLE DES MATIÈRES ..... *xvi*

LISTE DES TABLEAUX ..... *xx*

LISTE DES FIGURES ..... *xxii*

LISTE DES ANNEXES ..... *xxv*

LISTE DES NOTATIONS ..... *xxvi*

AVANT PROPOS ..... *xxix*

Communications scientifiques générées ..... **xxix**

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION *1*

CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE *5*

2.1. Les dioxines et furanes **5**

2.2. Sources de PCDD/F **6**

2.2.1. Les sources naturelles 7

2.2.2. Les sources anthropiques provenant de procédés chimiques 7

2.2.3. Les sources anthropiques provenant de procédés thermiques 8

2.2.4. Les sources secondaires (« réservoirs ») 9

2.2.5. Le bois traité au PCP comme source de PCDD/F 10

2.3. Sort des PCDD/F **13**

2.3.1. Partition dans l'environnement 13

2.3.2. Dégradation par des micro-organismes 16

2.3.3. Dégradation photolytique 18

2.3.4. Prise en charge par les plantes 19

2.3.5. Mobilité des PCDD/F dans les différents compartiments de l'environnement 20
2.3.6. Influence de l'huile et des co-contaminants sur la mobilité des PCDD/F dans les sols 27
2.3.7. Modélisation 31

2.4. Effets des PCDD/F 37
2.4.1. Toxicité 37
2.4.2. Facteurs d'équivalence Toxique 41
2.4.3. Influence des co-contaminants sur les effets des dioxines et furanes 44

CHAPITRE 3 : PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES TRAVAUX 45

3.1. Approche conceptuelle 45
3.1.1. Influence de l'huile sur le sort des PCDD/F : 45
3.1.2. Influence du PCP sur le sort des PCDD/F : 45

3.2. Hypothèse de recherche et objectifs 46

3.3. Méthodologie générale 47
3.3.1. Estimation des émissions de PCDD/F des poteaux traités au PCP 47
3.3.2. Établissement du modèle 50
3.3.3. Détermination des paramètres nécessaires à la modélisation 54
3.3.4. Validation du modèle à l'aide d'essais en colonnes 62
3.3.5. Validation du modèle lors d'une campagne d'échantillonnage sur le terrain 63

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE SENSIBILITÉ SUR LE MODÈLE DE CRIBLAGE PERMETTANT D'ESTIMER LE DEVENIR ENVIRONNEMENTAL DE L'OCDD EN PRÉSENCE D'HUILE DE PRÉSERVATION DU BOIS AU PCP. 65

4.1. Présentation du premier manuscrit 65

4.2. Sensitivity study of an OCDD environmental fate screening model in soils in the presence of PCP wood-preserving oil. 66
4.2.1. Abstract 66
4.2.2. Introduction 67
4.2.3. Material and methods 70
4.2.4. Results and discussion 84
4.2.5. Conclusion 91
4.2.6. Acknowledgement 91

CHAPITRE 5 : MIGRATION VERTICALE DES PCDD/F DANS LE SOL : INFLUENCE DE L'HUILE DE TRAITEMENT DES POTEAUX AU PCP. COMPARAISON DES PREDICTIONS DU MODÈLE AVEC LES RÉSULTATS DES ESSAIS EN COLONNES *92*

5.1. Lien entre le premier et le deuxième manuscrit **92**

5.2. PCDD/F vertical migration in soil: Influence of PCP pole-treating oil. Model prediction versus column experiments **93**

5.2.1. Abstract 93

5.2.2. Introduction 94

5.2.3. Experimental section 97

5.2.4. Results and discussion 103

5.2.5. Acknowledgments 113

CHAPITRE 6 : INFLUENCE DE L'HUILE DE PRÉSERVATION DE POTEAUX AU PCP SUR LE SORT DES PCDD/F : ÉVALUATION DU DANGER RELIÉ AUX MICRO-SITES CONTAMINÉS AUTOUR DES POTEAUX DE SERVICE *114*

6.1. Lien entre le deuxième et le troisième manuscrit **114**

6.2. Influence of PCP pole-treating oil on PCDD/F fate: Evaluating the danger of contaminated micro-sites around utility poles **115**

6.2.1. Abstract 115

6.2.2. Introduction 116

6.2.3. Experimental section 118

6.2.4. Results and discussion 126

6.2.5. Acknowledgments 139

CHAPITRE 7 : DISCUSSION GÉNÉRALE *140*

CHAPITRE 8 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS *150*

8.1. Contribution **150**

8.2. Recommandations **152**

8.3. Perspectives **153**

RÉFÉRENCES *155*

ANNEXES *177*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau AP-1 : Publications générées par les travaux de la thèse xxx
Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques des PCDD/F retenues dans le cadre de ce doctorat. 15
Tableau 2-2 : Facteurs d'équivalence toxique des PCDD/F 43
Tableau 3-1 : Coefficients de partition des PCDD/F entre l'eau, l'huile et le sol en présence de PCP (K_{sw}^{d} coefficient de partition sol-eau, K_{pw}^{d} coefficient de partition huile-eau, K_{ps}^{d} coefficient de partition huile-sol) (Jackson et Bisson 1990)..... 55
Table 4.1: a) Data used for the simulations and uncertainties, case of the sand..... 77
Table 4.1: b) Data used for the simulations and uncertainties, case of the clay 78
Table 4.1: c) Data used for the simulations and uncertainties, case of the organic soil 79
Table 4.1: d) Minimum and maximum values used in the variability study between soils..... 79
Table 5.1: Data used for modeling..... 101
Table 5.2: Mass balance for oil predicted by the model and observed in columns 111
Table 5.3: Mass balance for PCDD/F predicted by the model and observed in columns (percentage of total emitted mass of PCDD/F)..... 112
Table 6.1 (part 1): Pole description and contaminants daily rates of emissions used for modelization..... 121
Table 6.1 (part 2): Pole description and contaminants daily rates of emissions used for modelization..... 122
Table 6.2: Data used for modeling..... 125
Table 6.3 a): Physico-chemical results for field samples located in clay nearby selected poles..... 127
Table 6.3 b): Physico-chemical results for field samples located in organic soil nearby selected poles..... 128
Table 6.3 c): Physico-chemical results for field samples located in sand nearby selected poles..... 129

Table 6.4: Percentage of total emitted TEQ in sampled layers (depths: 0 cm, 50 cm and 100 cm). Confrontation of model predictions accounting for PCP-wood preserving oil, model predictions for PCDD/F without co-contaminants and field measurements. 136

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1: Formule générale des PCDD/F 5

Figure 3-1 : a) Modèle de partition des PCDD/F. Le compartiment « huile » représente l'huile de préservation du bois totale (sous forme de phase libre, dissoute dans l'eau et adsorbée au sol). b) Modèle de partition de l'huile. c) Modèle en boîtes. 53

Figure 3.2 : Récapitulatif des 24 colonnes de sol préparées pour le suivi de la migration verticale de l'huile et des PCDD/F 63

Figure 3.3 : Plan d'échantillonnage autour des poteaux. A) vue en plan. B) vue de côté. 64

Figure 4.1 : OCDD and wood-preserving oil conceptual fate model a) OCDD multimedia fate model. The oil compartment represents total oil (NAPL, dissolved in water and adsorbed to soil) b) Wood-preserving oil multimedia fate model, c) Multibox model 72

Figure 4.2: Model algorithm and equations governing mass balances, partition equilibriums, NAPL formation and hydrodynamic transport of oil and water. 75

Figure 4.3 : a) Simulation results for OCDD in the presence of oil and PCP after a 60-day period in sand, clay and organic soil. For sand, a first simulation was performed with Kswd calculated from Seth et al. equations (1999) and Kpwd = Kow and another simulation with Kswd and Kpwd measured by Jackson and Bisson (1990) ("Sand (Kd Jackson)" on the graph). 84

Figure 4.3 b) Influence of co-contaminants on the modeled fate of OCDD in sand. Percentage of total emitted OCDD in each soil layer after 60 days. 85

Figure 4.3 c) Influence of co-contaminants on the modeled fate of OCDD in clay. Percentage of total emitted OCDD in each soil layer after 60 days 85

Figure 4.3 : d) Influence of co-contaminants on the modeled fate of OCDD in organic soil. Percentage of total emitted OCDD in each soil layer after 60 days. 86
Figure 4.4 : Coefficient of the variability on OCDD migration depth following a 10% uniform distribution variation on each data input 89
Figure 4.5: Rank correlation charts. Input data uncertainty contribution to the OCDD migration depth uncertainty in a) sand, b) clay and c) organic soil. d) Contribution of input parameter variability between possible minimum and maximum values for all soils (see Table 4.1d)) on the variability of OCDD migration depth in these soils. 90
Figure 5.1 : PCDD/F and pole-treating oil fate model a) PCDD/F congener multimedia fate model. The oil compartment represents total oil (NAPL, dissolved in water and adsorbed to soil) b) Wood-preserving oil multimedia fate model, c) Multibox model (adapted from Bulle et al. , 2007). 99
Figure 5.2: Model algorithm and equations governing mass balances, partition equilibriums, NAPL formation, biodegradation kinetic and hydrodynamic transport. Adapted from Bulle et al. (2007). 100
Figure 5.3. Comparison of model predictions with concentrations measured in column samples for C10-C50 in organic soil and sand after 7, 14, 21 and 35 days.....104
Figure 5.4. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for OCDD in sand and organic soil after 14 and 35 days.....105
Figure 5.5. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for HxCDD in sand and organic soil after 14 and 35 days. 106

Figure 5.6. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for HpCDD in sand and organic soil after 14 and 35 days. 107
Figure 5.7. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for HpCDF in sand and organic soil after 14 and 35 days..... 108
Figure 5.8. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for OCDF in sand and organic soil after 14 and 35 days..... 109
Figure 6.1: Sample points located around PCP-treated poles..... 119
Figure 6.2: Comparison of measured and sample levels of PCDD/Fs at three different depths (0, 50 and 100 cm) for the six poles studied. 132
Figure 6.3: Comparison of predicted repartition of total emitted TEQ for the six sampled poles in the presence and in the absence of oil and PCP (in layers of 2.4 cm)..... 134

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX.....177

ANNEXE 2 : RAPPORT D'ETUDE - DEVELOPPEMENT DU MODELE DE COMPORTEMENT DU PCP DANS L'ENVIRONNEMENT : VERSION FINALE. PREPARE PAR GUY LEFEBVRE ET GREGOIRE KAMINSKI.....250

ANNEXE 3 : CERTIFICAT D'ANALYSE DE PSC SERVICES ANALYTIQUES POUR LA CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE – EXEMPLE DE RESULTATS D'ANALYSE DES PCDD/F POUR LE POTEAU 1 (PROFONDEUR 0 CM, DISTANCE 0 CM) ET DE RESULTAT DES ELEMENTS DE CONTROLE (MATERIAUX DE REFERENCE ET BLANCS).....280

LISTE DES NOTATIONS

C_{10}-C_{50}	Hydrocarbures contenant entre 10 et 50 atomes de carbones
CCA	Chromate de Cuivre et d'Arsenic
cmc	concentration critique de formation de micelles
$C_p{}^d{}_{n,t}$	Concentration dans l'huile de préservation des poteaux du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé à un temps t dans une tranche n
$C_w{}^d{}_{n,t}$	Concentration dans l'eau du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé à un temps t dans une tranche n
$C_w{}^p{}_{n,t}$	Concentration dans l'eau de l'huile de préservation des poteaux à un temps t dans une tranche n
DL_{50}	Dose Létale pour 50% de la population étudiée
dt	Pas de temps entre chaque itération dans le modèle
FET (TEF)	Facteur d'Equivalence Toxique (Toxic Equivalent Factor)
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HpCDD	Heptachlorodibenzo-p-dioxine
HpCDF	Heptachlorodibenzo furane
HxCDD	Hexachlorodibenzo-p-dioxine
HxCDF	Hexachlorodibenzo furane
I-TEQ	Toxicité équivalente en utilisant les FET proposés par l'EPA (US Environmental Protection Agency) en 1989
k_1	Taux d'émission du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé
k_2	Taux d'émission d'huile de préservation des poteaux
$K_{h\ non\ sat}$	Conductivité hydraulique en milieu non saturé
$K_{h\ sat}$	Conductivité hydraulique en milieu saturé (van Genuchten, 1980)
$k_m{}^p$	Constante cinétique de biodégradation du premier ordre de l'huile de préservation des poteaux
$k_m{}^p{}_0$	Constante cinétique de biodégradation de l'huile de préservation des poteaux mesurée pour une teneur en huile inférieure au seuil toxique
K_{oc}	Coefficient de partition carbone organique-eau
K_{ow}	Coefficient de partition octanol-eau

K_{ps}^{d}	Coefficient de partition entre l'huile de préservation des poteaux et le sol du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé
K_{pw}^{d}	Coefficient de partition entre l'huile de préservation des poteaux et l'eau du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé
K_{sw}^{d}	Coefficient de partition entre le sol et l'eau du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé
K_{sw}^{p}	Coefficient de partition entre le sol et l'eau de l'huile de préservation des poteaux
l	Paramètre de connectivité des pores (van Genuchten, 1980)
m	Paramètre d'ajustement (van Genuchten, 1980)
$M^{d}_{n,t}$	Masse totale du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé contenu dans une tranche n au temps t
$M^{d}_{out\ n,t}$	Masse totale du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé quittant la tranche n entre le temps t et le temps t+dt
$M^{p}_{n,t}$	Masse totale d'huile de préservation des poteaux contenue dans la tranche n au temps t
$M^{p}_{out\ n,t}$	Masse totale d'huile de préservation des poteaux quittant la tranche n entre le temps t et le temps t+dt
M_s	Masse de sol sec par tranche
n	Numéro de la tranche
$NAPL_{n,t}$	Masse d'huile de préservation des poteaux présente en phase libre dans la tranche n au temps t (Non Aqueous Liquid Phase)
n_{max}	Nombre total de tranches modélisées
NOEL	Concentration sans effet observé (No Observed Effect Level)
OCDD	Octachlorodibenzo-p-dioxine
OCDF	Octachlorodibenzo furane
PCDD	Polychlorodibenzo-p-dioxine
PCDD/F	Polychlorodibenzo-p-dioxines et furanes
PCDF	Polychlorodibenzo furane
PCP	Pentachlorophénol
PeCDD	Pentachlorodibenzo-p-dioxine
PeCDF	Pentachlorodibenzo furane
POP's	Polluants Organiques Persistants (Persistent Organic Polutants)
Q_w	Débit vertical de l'eau dans le sol
ρ^{p}	Densité de l'huile de préservation des poteaux

S_e	Degré de saturation effectif du milieu (van Genuchten, 1980)
S_w^d	Solubilité aqueuse du congénère de PCDD/F dont le sort est modélisé
S_w^p	Solubilité aqueuse de l'huile de préservation des poteaux
t	temps
T	Temps total de simulation
TCDD	Tetrachlorodibenzo-p-dioxine
TCDF	Tetrachlorodibenzo furane
TEQ	Toxicité Équivalente
TEQ WHO_{94}	Toxicité équivalente en utilisant les FET proposés par l'Organisation Mondiale pour la Santé (WHO, Word Health Organisation) en 1994
TEQ WHO_{98}	Toxicité équivalente en utilisant les FET proposés par l'Organisation Mondiale pour la Santé (WHO, Word Health Organisation) en 1998
V_w	Volume d'eau contenu dans chaque tranche

AVANT PROPOS

Communications scientifiques générées

L'ensemble des travaux effectués pendant ce doctorat est résumé dans cette thèse. Ces travaux ont également donné lieu à plusieurs communications scientifiques au cours des trois dernières années sous forme d'articles, d'affiches ou de présentations orales. Ces communications sont présentées en détail dans le Tableau A.P.1.

Tableau AP-1 : Publications générées par les travaux de la thèse

Date	Type de publication	Détails de la communication scientifique	Auteurs
mai 2005	Présentation orale	Neuvième colloque du Chapitre St-Laurent, Montréal: *"Modélisation de l'influence de co-contaminants (huile et PCP) sur le sort des PCDD/F dans le sol. "*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
août 2005	Présentation orale	Dioxin'2005, 25th symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistant Organic Pollutants (POP's), Toronto: *"Modelization of the influence of wood-preserving oil and PCP on the fate of PCDD/Fs in soil."*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
2005	Article (short paper)	Organohalogen Compounds volume 67, page 1875: *"Modelization of the influence of wood-preserving oil and PCP on the fate of PCDD/Fs in soil."*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
mai 2006	Affiche	SETAC Europe 16th annual meeting, La Haye (Hollande): *"Modelization of the influence of wood-preserving oil and PCP on the fate of PCDD/Fs in different types of soil. "*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
juin 2006	Présentation orale	Dixième colloque du chapitre St-Laurent, Québec: *"Étude de sensibilité sur un modèle de détermination du sort environnemental de l'Octachloro-dibenzo-p-dioxine (OCDD) dans les sols en présence d'huile de préservation du bois au pentachlorophénol (PCP)."*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
2006	Article	*Chemosphere, (accepté en décembre 2006) : "Sensitivity study of an OCDD environmental fate screening model in soils in the presence of PCP wood-preserving oil."*	Bulle, C., Bertrand, F., Samson, R. et Deschênes, L.
nov. 2006	Affiche	*SETAC North America 27th annual meeting, Montréal: "Environmental fate of a complex organic mixture in soil : modelization of the influence of wood preserving oil and PCP on the fate of OCDD."*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
mai 2007	Affiche	*SETAC Europe 17th annual meeting, Porto (Portugal): "Influence of biodegradation kinetic of pentachlorophenol (PCP) wood-preserving oil on the fate of polychloro dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/F) in soils."*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
2007	Article	Soumis à Environmental Science and Technology: *"PCDD/F vertical migration in soil: influence of PCP pole treating oil. Model prediction versus column experiments."*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.
2007	Article	Soumis à Environmental Science and Technology: *"Importance of PCP pole treating oil influence on PCDD/F fate while evaluating the danger linked to contaminated micro-sites around utility poles."*	Bulle, C., Samson, R. et Deschênes, L.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

> *« La teneur élevée en aromatiques de l'huile impériale de conservation des poteaux confère au produit une bonne solubilité qui contribue à limiter la formation de boues et de dépôts à la surface du bois, ce qui atténue la teinture du bois traité et évite l'excès d'huile. »*

Ceci est un extrait de la fiche technique d'Esso (Esso 2003) vantant les qualités de l'huile de conservation des poteaux destinée à être utilisée en combinaison avec le pentachlorophénol (PCP) pour le traitement des poteaux de services d'utilité publique (comme, par exemple, ces poteaux de téléphone ou d'électricité qui sont installés dans à peu près chaque jardin de ville ou de banlieue). Lors de son traitement, un poteau ne recevra pas que cette huile (qui est classée comme toxique par le règlement canadien SIMDUT en raison de sa teneur élevée en composés aromatiques) et du PCP (qui est lui-même loin d'être un composé inoffensif). Il recevra également des traces de polychlorodibenzo-p-dioxines et furanes (PCDD/F) qui sont présents sous forme d'impuretés traces dans le PCP de grade technique, et dont la toxicité est extrêmement élevée. En effet, le PCP est l'un des composés chimiques contenant la teneur la plus élevée en PCDD/F (UNEP 1999). Tout cela signifie qu'il y a dans la cour de « monsieur tout le monde » un poteau traité au PCP contenant, dépendamment du poteau, entre 25 kg et 180 kg d'un « cocktail » de contaminants organiques principalement constitué d'un mélange d'hydrocarbures (l'huile de conservation des poteaux) et de PCP, avec une pincée de dioxines et furanes (selon le modèle de Lefebvre et Kaminski, 1999). À titre d'exemple, un poteau de pin gris de 14 mètres de haut et de 37,5 cm de diamètre contient, à la suite de son traitement, près de 75 kg de cette huile de conservation, ainsi que 4 kg de PCP (Lefebvre et Kaminski 1999). Il a également une teneur en dioxines et furanes correspondant à une toxicité équivalente de 10,3 mg TEQ WHO_{98} en utilisant les concentrations en PCDD/F dans le PCP suggérées par Environnement Canada pour l'inventaire national des rejets polluants (Environnement Canada 2002b).

Le problème prend toute son envergure lorsque l'on considère que l'ensemble des poteaux traités au PCP du territoire canadien représente actuellement 47% des émissions totales de dioxines et furanes vers les sols selon l'inventaire national des rejets polluants (CCME 2003). Il s'agit donc à la fois d'une quantité extrêmement importante de contaminants, mais également d'une contamination très diffuse. On peut bien parler ici de « la cour de monsieur tout le monde », puisqu'en 2005 près de 3 millions de ces poteaux étaient en service sur les territoires du Québec et de l'Ontario, et près de 60 millions aux Etats-Unis (EPRI 1995a). Par ailleurs ces poteaux de bois sont présents notamment dans les zones à forte densité de population, où les risques d'exposition sont les plus élevés, puisque leur fonction est d'acheminer des services comme l'électricité, le câble ou le téléphone vers les résidences.

On peut donc s'interroger, à juste titre, à propos du devenir environnemental de cette huile si « riche en aromatiques », qui a la vertu de « ne pas rester en excès sur le bois » du fait de sa « bonne solubilité » (Esso 2003). On peut se demander également ce que deviennent les autres contaminants présents dans ce cocktail chimique, notamment les PCDD/F. Cette problématique liée à la présence de PCDD/F dans les sols au pied des poteaux de bois traités au PCP est assez particulière puisqu'il s'agit d'une contamination organique complexe, et l'état actuel des connaissances ne permet pas de la gérer de manière adéquate. Le devenir environnemental des PCDD/F a déjà été largement couvert par de nombreuses études. Les PCDD/F sont des composés fortement hydrophobes, très peu volatils et difficilement dégradés dans le sol. La plupart des études ont donc conclu qu'ils avaient une très faible mobilité et une grande persistance dans les premiers centimètres de sol du fait de leur forte adsorption à la matière organique du sol (Kitunen, *et al.* 1987; Suzuki, *et al.* 1998). Ceci semble confirmé par des campagnes d'échantillonnage sur le terrain (Assmuth et Vartiainen 1994; Ellis 1997; Hagenmaier, *et al.* 1992; Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990).

Cependant aucune de ces études ne semble appropriée à la situation bien particulière des produits de préservation de bois au PCP en solution dans de l'huile diesel. En effet, dans ce cas, les PCDD/F sont présents sous forme de traces au sein d'un mélange complexe de contaminants et leur devenir dans le sol est influencé de manière importante par la présence de ces co-contaminants. Étant donné leur grande hydrophobicité, les PCDD/F se retrouvent préférentiellement dans la phase organique, l'huile, qui va se comporter comme un vecteur et les entraîner lors de son déplacement dans le sol. Le PCP qui peut, sous certaines conditions de pH, se comporter comme un surfactant, peut diminuer la tension de surface entre l'huile diesel et l'eau du sol. Ceci va soit favoriser le déplacement de l'huile dans le sol en émulsion dans l'eau, soit faciliter sa biodégradation du fait de sa plus grande biodisponibilité. Par ailleurs l'huile diesel et le PCP sont biodégradés dans le sol et vont disparaître plus rapidement que les PCDD/F après avoir favorisé leur migration. Il s'agit donc d'un problème complexe qui est mal représenté par les modèles actuellement utilisés pour décrire le devenir des PCDD/F dans le sol.

Une étude a déjà mis en évidence la présence de dioxines et furanes dans les sols entourant les poteaux (Gargiulo 2000). L'éventualité d'une migration de PCDD/F dans les aquifères sous-jacents à certains poteaux serait tout particulièrement préoccupante. En effet, étant donné la toxicité extrêmement élevée de certaines dioxines et furanes, des concentrations même infimes dans l'eau des aquifères sous-jacents aux poteaux présenteraient un risque élevé pour la santé humaine en cas de consommation de l'eau de ces aquifères. Il est donc essentiel de pouvoir évaluer l'étendue de ce problème et le danger réel liés à la présence de microsites contaminés aux pieds de ces poteaux. Cependant, étant donné le coût prohibitif des analyses de PCDD/F dans les sols et le nombre extrêmement élevé de poteaux, il n'est pas envisageable d'effectuer des analyses systématiques des sols autour des poteaux traités au PCP. D'où la nécessité d'être en mesure de modéliser le devenir des PCDD/F.

La revue de littérature qui suit résume l'état actuel des connaissances en ce qui concerne :

- Les sources de PCDD/F : L'emphase sera mise plus particulièrement les produits de traitement du bois au PCP;
- Le sort des dioxines et furanes : l'accent sera mis ici sur la modélisation du sort et sur l'influence de la présence de co-contaminants comme l'huile et le PCP sur le devenir environnemental des PCDD/F;
- L'effet des PCDD/F et l'influence éventuelle des co-contaminants sur cet effet;

Cette revue de littérature est suivie d'une présentation générale des travaux de recherche réalisés au cours de ce doctorat comprenant la méthodologie générale utilisée, les objectifs et l'hypothèse de recherche.

Au cours de ce projet de recherche, un modèle de criblage a été établi afin d'évaluer l'influence de l'huile au PCP sur le devenir environnemental des PCDD/F dans les sols. Afin de connaître les paramètres les plus sensibles pour être en mesure de simplifier la collecte de données et de concentrer les efforts de recherche de la manière la plus adéquate, une étude de sensibilité de ce modèle a été réalisée, ce qui fait l'objet du premier manuscrit présenté dans cette thèse. Le modèle a été par la suite validé par une série d'expériences en laboratoire sur des colonnes de sols organique et sablonneux en conditions définies. Les résultats de cette confrontation des prédictions du modèle aux mesures expérimentales en colonnes fait l'objet du second manuscrit. Une campagne d'échantillonnage au pied de six poteaux de bois traités au PCP a été réalisée afin de confronter les prédictions du modèle aux données de terrain pour trois types de sols différents (argileux, organique et sablonneux). La nécessité de tenir compte de l'influence de l'huile de préservation des poteaux au PCP sur la migration verticale des PCDD/F lors de l'analyse du danger lié aux microsites contaminés situés autour des poteaux a été ainsi mise en évidence dans le cadre du troisième manuscrit. Pour finir, l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce doctorat est discuté au niveau du chapitre de synthèse, puis une conclusion et des recommandations sont proposées.

CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE

2.1. Les dioxines et furanes

Les dioxines sont, sans conteste, la classe de composés chimiques qui a été la plus étudiée de l'histoire des sciences environnementales. En 2000, l'EPA recensait plus de 7000 manuscrits publiés depuis 1975 sur les dioxines, leur toxicité, leur transport et leur devenir environnemental (EPA 2000). Il a été également estimé que plus de 3 milliards de dollars US ont été investis en recherche dans le but de comprendre les concentrations de ces composés dans l'environnement et dans les tissus humains ainsi que leurs effets néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine (Gough 2003). Pourtant de nombreux éléments restent encore à élucider.

Les PCDD/F sont une classe de composés aromatiques tricycliques possédant de 1 à 8 atomes de chlore qui présentent des caractéristiques physiques et chimiques relativement similaires. Dans le cas des PCDD, deux cycles benzéniques sont connectés par deux atomes d'oxygène; dans le cas des PCDF, par un seul atome d'oxygène. Leur structure générale est représentée à la Figure 2-1.

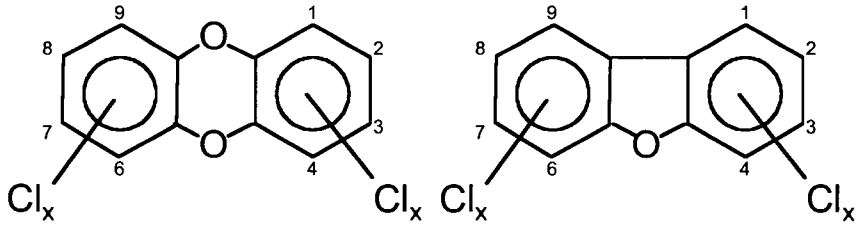


Figure 2-1: Formule générale des PCDD/F

Il existe 75 isomères de polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et 135 de polychloro-dibenzofuranes (PCDF). Des études de toxicité ont mis en évidence que les différents isomères avaient des toxicités très différentes. Les congénères avec des atomes de chlores en positions 2,3,7 et 8 sont particulièrement préoccupants du fait de leur toxicité élevée, de leur stabilité et de leur persistance dans l'environnement (INERIS 2004).

2.2. Sources de PCDD/F

Contrairement à la plupart des polluants organiques persistants dans l'environnement (PCP, pesticides, etc.), les PCDD/F n'ont jamais été fabriqués volontairement et n'ont jamais eu aucune utilité. Ce sont les sous-produits indésirables et hautement toxiques de plusieurs procédés industriels chimiques (notamment la synthèse du PCP) et de procédés thermiques (Fiedler, *et al.* 1990; Rice et O'Keefe 1995).

Les sources de dioxines et furanes dans l'environnement ont été largement décrites dans la littérature (EPA 1998; Fielder 1996; UNEP 1999; WHO 1989) . Les sources primaires de PCDD/F dans l'environnement peuvent être naturelles ou anthropiques, issues de procédés industriels chimiques et de procédés thermiques. Étant donné leur grande stabilité physique, chimique et biologique, les PCDD/F sont persistants dans l'environnement et vont avoir tendance à s'accumuler, suite à leur émission de sources dites « primaires », dans d'autres matrices de l'environnement (sols contaminés, compost, boues, bois traité) qui vont se comporter comme des réservoirs. Ces réservoirs sont considérés comme sources secondaires de dioxines et furanes.

Il semble probable que toutes les sources de PCDD/F ne sont pas encore répertoriées ni même connues. Baker et Hites (Baker et Hites 2000) ont mis en évidence, en faisant un bilan de masse, que les dépositions atmosphériques sont deux fois plus importantes que les émissions répertoriées. La différence a été attribuée dans cette étude à la synthèse photolytique d'OCDD à partir du PCP dans l'atmosphère.

En ce qui concerne les sources répertoriées, on note une nette diminution des émissions au cours des dernières décennies suite à la prise de conscience de la toxicité des PCDD/F. Celle-ci a entraîné de nouvelles législations et la mise au point de nouveaux procédés. Aux États-unis entre 1987 et 1995 les émissions totales de PCDD/F (en équivalents toxiques) ont diminuées de près de 80 % (Hays et Aylward 2003).

Un inventaire des émissions en Europe en 2004 a permis de mettre en évidence une diminution considérable des émissions industrielles, notamment au niveau des incinérateurs, tant et si bien qu'il est probable que les sources non industrielles deviennent rapidement les plus préoccupantes en Europe (Quaß, *et al.* 2004). En 2006, Hassanin et al ont confirmé cette nette tendance à la diminution des teneurs de PCDD/F dans l'atmosphère en Angleterre (Hassanin, *et al.* 2006).

2.2.1. Les sources naturelles

Des études ont montré que des sédiments vieux de 300 à 1000 ans présentaient de faibles concentrations en congénères les moins toxiques des dioxines et furannes (Jansson, *et al.* 1987). D'autres ont mis en évidence la présence de concentrations non négligeables (de l'ordre de 100 pg/g) de PCDD/F dans des sols collectés entre 1800 et 1900 (Green, *et al.* 2001). La présence de ces dioxines et furanes a été attribuée aux feux de forêt et aux éruptions volcaniques, bien que l'importance de ces sources soit encore mal connue (Gouvernement du Canada 1990).

Les PCDD/F semblent se former naturellement dans les sols de forêts de conifères (Hoekstra, *et al.* 1999). Cependant par rapport aux sources industrielles chimiques et thermiques, la formation biologique semble négligeable (UNEP 1999). Par ailleurs d'anciens tissus humains momifiés ont été analysés et leur contenu en PCDD/F s'est révélé extrêmement faible en comparaison avec la teneur actuelle (EPA 1994a).

2.2.2. Les sources anthropiques provenant de procédés chimiques

Sous le terme de « procédés chimiques » sont englobées les réactions qui ont lieu principalement en phase liquide à des températures inférieures à 220°C. Au cours de ces procédés, le produit formé se trouve dans le réacteur et les PCDD/F qui ont été produits en cours de réaction vont se retrouver généralement plutôt émis dans l'eau ou dans le sol que dans l'atmosphère (Douben, *et al.* 1995).

Historiquement, une des principales sources de PCDD/F dans l'environnement a été la production et l'utilisation de produits organochlorés. La synthèse industrielle de tous les composés aromatiques polychlorés résulte en la formation de dioxines.

Les facteurs favorisant la formation des PCDD/F sont les températures élevées (au-delà de 150°C), les milieux alcalins, la présence de rayons ultraviolets et la présence de radicaux libres dans les réactions. De tous les procédés chimiques humides, les procédés de synthèse des chlorophénols sont ceux qui ont la plus forte propension à produire des PCDD/F (UNEP 1999).

Certains changements apportés aux procédés industriels ont permis de réduire notablement les concentrations de PCDD/F dans ces produits. Par exemple, depuis 1987, la production de PCP aux États-Unis est fortement surveillée afin que la teneur en HxCDD (hexachloro-dibenzo-p-dioxine) ne dépasse pas une teneur moyenne de 2 mg/kg et la teneur maximale de 4 mg/kg. Suite à cette mesure réglementaire, la concentration moyenne annuelle en HxCDD du PCP produit par les deux principaux producteurs Américains (Vulcan et KMG-Bernuth) est à l'heure actuelle de 1,7 mg/kg (Eduljee et Dyke 1996). Cette surveillance, couplée à des mesures de restriction de l'usage du PCP interdisant son usage résidentiel, a également entraîné une forte réduction des émissions de PCDD/F dans l'environnement.

2.2.3. Les sources anthropiques provenant de procédés thermiques

Le terme de « procédé thermique » s'applique ici à tout procédé dont la température est typique d'une combustion (de l'ordre de 800°C et au-dessus). Dans ce cas, les émissions de PCDD/F vont se retrouver avec une plus forte probabilité dans l'atmosphère (Douben, *et al.* 1995).

Aujourd'hui, les sources principales de PCDD/F dans l'atmosphère sont les procédés thermiques (UNEP 1999). Pour cette raison, la grande majorité des études portant sur la production et l'émission de PCDD/F à l'heure actuelle traite des sources thermiques, des émissions atmosphériques, de la déposition atmosphérique, etc.

Parmi les sources thermiques, on retrouve l'incinération des déchets (municipaux, cliniques, dangereux et boues d'épuration), l'industrie de l'acier, les usines de recyclage (métaux non ferreux, fonderies, Aluminium, Cuivre, Plomb, Zinc, Étain), la production énergétique (carburants fossiles, combustion du bois, gaz des sites d'enfouissement), la circulation automobile et le chauffage des résidences (charbon, huile, gaz, bois) (EPA 1994a; UNEP 1999). Van Oostdam et Ward (1995) ont analysé la suie provenant de foyers au bois utilisant du bois salé (bois ramassé sur les grèves). Ils ont mis en évidence une teneur en PCDD/F de 20 à 90 fois supérieure à celle mesurée dans la suie provenant de foyers n'ayant pas brûlé de bois salé, ce qui a été attribué à la présence de chlore dans le sel (van Oostdam et Ward 1995).

Les incendies de bâtiments sont également une source thermique notable de PCDD/F, en particulier du fait de la combustion des matières plastiques contenant du chlore. Plusieurs études ont été réalisées à la suite des attentats du 11 septembre 2001 pour déterminer l'augmentation de PCDD/F dans l'atmosphère puis dans les eaux usées de Manhattan attribuables à l'incendie des tours jumelles (Litten, *et al.* 2003; Rayne, *et al.* 2005; Tang, *et al.* 2004). Dans certains pays en voie de développement, les déchets solides qui sont brûlés à ciel ouvert représentent également une source importante de PCDD/F dont on commence à se préoccuper (Minh, *et al.* 2003). Des teneurs élevées en PCDD/F ont ainsi été retrouvées dans les sols d'un village participant au « recyclage » des ordinateurs en Chine, dans lequel d'importantes quantités de plastique ont brûlé à ciel ouvert (Leung , *et al.* 2007).

2.2.4. Les sources secondaires (« réservoirs »)

Les réservoirs de dioxines et furannes sont définis comme étant des matrices dans lesquelles les PCDD/F sont déjà présents. Les PCDD/F qui s'y trouvent n'ont pas été générés récemment, mais sont concentrés au sein du réservoir. Une des caractéristiques de ces sources secondaires est qu'elles ont le potentiel de réémettre des dioxines et furannes dans l'environnement.

Les réservoirs de PCDD/F comprennent notamment les boues d'épuration, le compost, le fumier liquide utilisés comme fertilisant, les sites d'enfouissement, les décharges, les sols contaminés, les sédiments contaminés et le bois traité au PCP (UNEP 1999).
Jusqu'à présent, aucun pays n'a fait d'inventaire exhaustif de ses réservoirs de PCDD/F. Cependant, il est envisagé que ces sources secondaires soient responsables d'une grande partie de la contamination des sols – et par conséquent des eaux souterraines. Selon Environnement Canada (Environnement Canada 1999), les principales sources de PCDD/F dans les sols sont l'utilisation des pesticides (source primaire), l'épandage de boues d'épuration et la présence de bois traité tels que les poteaux de services et les traverses de chemins de fer (sources secondaires).

2.2.5. Le bois traité au PCP comme source de PCDD/F

2.2.5.1. <u>Contexte</u>

Le bois traité au PCP est considéré comme une source secondaire de PCDD/F. Parmi les principales sources de PCDD/F, le pentachlorophénol (PCP) est un cas particulier et préoccupant : c'est l'un des produits chimiques contenant le taux le plus élevé de dioxines et furanes, il a été utilisé massivement pendant des décennies pour le traitement du bois et, notamment, des poteaux de bois utilisés pour les lignes aériennes de télécommunication et d'électricité. Les sols à la base de ces poteaux de bois sont donc autant de microsites susceptibles d'être contaminés par des PCDD/F. Cela représente plus de 3 millions de sites pour le Québec et l'Ontario, 7 millions au Canada (Environnement Canada 1999) et plus de 60 millions aux Etats-Unis (EPRI 1995a, 1995b). Ces microsites sont dispersés sur le territoire et sont concentrés dans les zones résidentielles où les risques d'exposition sont les plus élevés.

Au Canada en 1999, 12 usines de préservation du bois utilisaient 500 tonnes de PCP annuellement (Environnement Canada 1999). Au cours du dernier quart de siècle, plus de 400 000 tonnes de PCP ont été utilisées dans le monde (Grosse 2000). Le PCP est intensivement utilisé au Canada et partout ailleurs dans le monde comme fongicide pour le traitement du bois, et plus particulièrement des poteaux de services, des années 40 à nos jours.

2.2.5.2. *Historique*

En 1941 les tout premiers traitements de poteaux de bois au PCP ont lieu au moment où les chlorophénates sont acceptés comme produits de préservation du bois au Canada. Il faut cependant attendre une dizaine d'années avant que l'usage du PCP ne se généralise. Entre 1950 et 1965 le pentachlorophénol est utilisé pour le traitement d'environ 80% des poteaux de bois mis en service au Canada (Ruddick 1991). Dans les années 60, les toutes premières publications concernant la présence de dioxines et de furanes sous forme de traces dans le PCP paraissent (Arsenault 1976). En 1970, l'opinion publique commence à se préoccuper de manière plus prononcée des dioxines suite à un article à sensation publié dans le New Yorker (Whiteside 1970). Whiteside souligne les effets tératogènes de certaines dioxines et le fait qu'elles provoquent la chloracné, entre autres risques pour la santé humaine. Dans cet article, le fait que le PCP et d'autres chlorophénols sont des précurseurs chimiques des PCDD/F sous certaines conditions de température est signalé.En 1970, les premiers résultats d'analyses mettant en évidence la présence d'hexa, hepta et ocatachlorodibenzo-p-dioxines dans le PCP sont obtenus (Arsenault 1976). Dans les années 1970 le CCA (Chromate de Cuivre et d'Arsenic) fait son apparition sur le marché des produits de préservation du bois, mais le PCP continue d'être utilisé préférentiellement (Ruddick 1991). Entre 1972 et 1987, suite à la mise en évidence de la présence de PCDD/F dans le PCP, de nombreuses études sont menées pour en déterminer la teneur et évaluer le risque qui y est associé (Buser et Bosshardt 1976; Cull, *et al.* 1984; Cull, *et al.* 1983; Firestone, *et al.* 1972).

C'est seulement dans les années 1980 que l'usage du PCP commence à décliner au profit du CCA. Les principales raisons qui ont justifié la poursuite de l'usage du PCP jusqu'à nos jours sont d'une part son efficacité supérieure à prolonger la durée de vie des poteaux de bois jusqu'à une moyenne de 40 ans (Ruddick 1991) et d'autre part le fait qu'il ne durcisse pas le bois, contrairement au CCA (ce qui rend le travail des poseurs de ligne dangereux). En 1987, les teneurs en PCDD/F dans le PCP diminuent considérablement, notamment du fait d'un changement de législation aux Etats-Unis, et l'usage résidentiel est désormais proscrit par la loi.

2.2.5.3. Teneur en PCDD/F du PCP

De nombreuses études ont mis en évidence des concentrations importantes de OCDD, HpCDD, OCDF et HpCDF dans le PCP (Buser et Bosshardt 1976; Cui et Ruddick 2001; Cull, *et al.* 1984; Cull, *et al.* 1983; Firestone, *et al.* 1972; Grosse 2000; Hakk et Larsen 2000; Orazio 1992), mais les résultats varient de plusieurs ordres de grandeur d'une étude à l'autre, avec une nette diminution de la teneur en PCDD/F depuis la mise en place de la législation de 1987.

La teneur en PCDD/F dans le PCP a été considérée pour cette étude comme étant égale à celle recommandée par Environnement Canada (Environnement Canada 2002b) pour le calcul des rejets polluants des usines de traitement de bois dans le cadre de l'inventaire national des rejets polluants :

- OCDD 733 mg/kg
- OCDF 211 mg/kg
- HpCDD 26,8 mg/kg
- HpCDF 56,5 mg/kg
- HxCDD 1,41 mg/kg
- HxCDF 6,63 mg/kg

Tous les auteurs s'accordent sur le fait que le PCP contient surtout des PCDD/F très chlorés, principalement de l'OCDD, avec une quantité non négligeable d'HpCDD, OCDF et HpCDF et des traces d'HxCDD et HxCDF. Le PCP synthétisé depuis 1987 ne contient pas de PeCDD/F ni de TCDD/F.

2.2.5.4. Campagnes d'échantillonnage autour de poteaux traités au PCP

Gargiulo (Gargiulo 2000) a échantillonné les sols au pieds de poteaux de bois traités au PCP dans deux types de sols (sablonneux et argileux) et a détecté la présence de dioxines et de furanes jusqu'à une distance de 6 pieds des poteaux. Une nette diminution de la teneur en TCDD/F a été observée au-delà de 7,5 cm, mais aucune corrélation n'a été établie entre les concentrations et la distance du poteau ou la profondeur. Il a cependant uniquement analysé les 2,3,7,8-TCDD/F, qui ne sont pas du tout des congénères représentatifs du PCP, aucunes données ne sont disponibles sur les autres congénères de PCDD/F dans son étude.

Gurprasad et al. ont également réalisé une campagne d'échantillonnage de sols à proximité de poteaux traités au PCP tout en mesurant la teneur en PCDD/F du bois en surface des poteaux. Ils ont également mis en évidence une teneur élevée en PCDD/F au pieds des poteaux et une décroissance rapide de cette teneur en s'éloignant du poteau, mais aucune corrélation n'a pu être établie entre la concentration dans le bois et celle dans le sol (Gurprasad, *et al.* 1995).

2.3. Sort des PCDD/F

2.3.1. Partition dans l'environnement

La compréhension du transport et du devenir des PCDD/F dans les différents compartiments de l'environnement passe par une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques de ces composés car ce sont elles qui vont déterminer leur devenir environnemental. Une revue critique des données disponibles dans la littérature en ce qui concerne les propriétés des PCDD/F a été réalisée par l'INERIS en 2004 et des valeurs ont été recommandées pour les propriétés à la suite de cette revue.

Ces valeurs recommandées pour les propriétés ont été testées dans le modèle multimédia CalTox à la place des propriétés par défaut disponibles dans le modèle pour une étude de cas. Cet exercice a abouti à la détermination d'un indice de risque 23 fois plus petit avec les propriétés recommandées qu'avec les propriétés par défaut. Ceci met en évidence l'importance de bien utiliser les valeurs les plus appropriées des propriétés dans le cadre d'une modélisation environnementale (INERIS 2004).

De nombreuses études ont été réalisées pour mesurer les différentes propriétés physico-chimiques des PCDD/F mais des différences de plusieurs ordres de grandeur existent entre les valeurs disponibles dans la littérature (Bärring, *et al.* 2002; Friesen, *et al.* 1985; Friesen, *et al.* 1990; Friesen et Webster 1990; Govers et Krop 1998; Harner, *et al.* 2000; Lodge 1989; Lodge 2002; Lodge et Cook 1989; Malloy 1994; Marple, *et al.* 1986a; Marple, *et al.* 1986b; Schroy, *et al.* 1985; Shiu, *et al.* 1988). L'EPA (2000) a donc répertorié l'ensemble des données de la littérature concernant les propriétés physico-chimiques des PCDD/F, exercice qui a été renouvelé et complété plus récemment par l'INERIS (EPA 2000; INERIS 2004). La validité de ces données a été évaluée au regard des méthodologies utilisées pour les obtenir et en considérant que toute valeur mesurée était plus valide qu'une valeur estimée. Le Tableau 2.1 récapitule les propriétés physico-chimiques retenues par ces études pour les 17 PCDD/F chlorés en position 2,3,7 et 8 qui correspondent selon l'EPA et l'INERIS aux données les plus fiables en l'état actuel des connaissances dans ce domaine.

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques des PCDD/F retenues dans le cadre de ce doctorat.

Congénère	Solubilité aqueuse	Pression de vapeur	Coeff. de partition octanol/eau	Coeff. de partition eau/carbone organique
	S_w[d] (ng/l)	(Pa à 25°C)	log K_{ow}	log K_{oc}
TCDD	19,3 (25°C)[(a)]	$2,00.10^{-7}$ [(d)]	6,80 [(f)]	6,41 [(h)]
PeCDD	118 (20°C)[(b)]	$5,86.10^{-8}$ [(e)]	6,64 [(d)]	6,25 [(h)]
HxCDD	4,42 (20°C) [(b)]	$5,07.10^{-9}$ [(e)]	7,80 [(d)]	7,41 [(h)]
HpCDD	2,4 (20°C)[(b)]	$7,46.10^{-10}$ [(e)]	8,00 [(d)]	7,61 [(h)]
OCDD	0,074 (25°C)[(b)]	$1,10.10^{-10}$ [(e)]	8,20 [(d)]	7,81 [(h)]
TCDF	419 (22,7°C)[(c)]	$2,00.10^{-6}$ [(e)]	6,10 [(g)]	5,71 [(h)]
PeCDF	240 (22,7°C)[(c)]	$2,27.10^{-7}$ [(e)]	6,79 [(d)]	6,40 [(h)]
HxCDF	8,25 (22,7°C)[(c)]	$3,20.10^{-8}$ [(e)]	7,10 [(d)]	6,61 [(h)]
HpCDF	1,35 (22,7°C)[(c)]	$4,67.10^{-9}$ [(e)]	7,40 [(d)]	7,01 [(h)]
OCDF	1,16 (22,7°C)[(c)]	$5,00.10^{-10}$ [(e)]	8,78 [(g)]	8,39 [(h)]

(a) (Marple, *et al.* 1986b), (b) (Shiu, *et al.* 1988), (c) (Friesen, *et al.* 1990), (d) (Mackay, *et al.* 1992), (e) (Rordorf 1989), (f) (Marple, *et al.* 1986a), (g) (Burkhard et Kuehl 1986), (h) (Walters et Guiseppi-Elie 1988)

Les PCDD/F sont des composés très persistants avec une forte affinité pour la matière organique du sol et des sédiments. Le nombre d'atomes de chlore et leur position sur les cycles benzéniques influencent à la fois les propriétés physico-chimiques et la toxicité des PCDD/F. D'une manière générale ce sont des composés très peu solubles dans l'eau et ayant un coefficient de partition octanol-eau élevé, une faible pression de vapeur et une tendance à la bioaccumulation (EPA 1994a; Gouvernement du Canada 1990).

Le manque de données sur les propriétés physico-chimiques des PCDD/F reste important. Les PCDD/F possédant des atomes de chlore en positions 2,3,7 et 8 ont été davantage étudiés, le 2,3,7,8-TCDD étant le congénère qui a reçu le plus d'attention. Un facteur qui a limité les recherches sur les propriétés des PCDD/F est leur grande toxicité qui nécessite de prendre des précautions extrêmes lors de leurs manipulation (EPA 2000).

2.3.2. Dégradation par des micro-organismes

2.3.2.1. Biodégradation aérobie et anaérobie, demi-vie

La biodégradation des PCDD/F est reconnue comme étant très difficile étant donné les propriétés physico-chimiques de ces composés. En effet, les PCDD/F sont très hydrophobes, ils vont se retrouver fortement adsorbés sur la matière organique du sol ou des sédiments. Or la biodégradation d'un composé implique sa présence en phase aqueuse (sa biodisponibilité). Cela signifie que les PCDD/F sont des composés récalcitrants à la biodégradation.

Il a cependant été mis en évidence que certains micro-organismes avaient la capacité de se servir des PCDD/F comme substrat lors de leur croissance, de les modifier ou de les assimiler. Cette biodégradation peut avoir lieu en conditions aérobies (Arthur et Frea 1989; Bumpus, *et al.* 1985; Hutter et Philippi 1982; Klecka et Gibson 1980; Matsumura et Benezet 1973; Parsons et Storms 1989; Quensen et Matsumura 1983; Valli, *et al.* 1992; Wilkes, *et al.* 1996) ou anaérobies (Beurskens, *et al.* 1995; Fetzner et Lingens 1994; Mohn et Tiedje 1992) et peut être effectuée par des souches pures ou par les micro-organismes indigènes provenant d'un milieu contaminé. En ce qui concerne les composés avec un nombre de chlore plus élevé, comme ceux présents dans le PCP, ils semblent davantage récalcitrants. Adriaens et al. (Adriaens, *et al.* 1996; Adriaens, *et al.* 1995; Adriaens et Grbic-Galic 1992, 1994) ont étudié la dégradation anaérobie de PCDD/F fortement chlorés en microcosmes. Ils ont mis en évidence des taux de dégradation faibles (correspondant à des périodes de demie-vie de 1 à 4 ans) et aboutissant à la formation et l'accumulation des PCDD/F moins chlorés. La dégradation anaérobie des congénères les plus chlorés tels que l'OCDD ou le HpCDD relativement peu toxiques peut aboutir par ces voies de dégradation à la formation de 2,3,7,8-TCDD excessivement toxique (Barkovskii et Adriaens 1995).

Il n'a cependant jamais été mis en évidence de biodégradation sur le terrain et les mécanismes de biodégradation des PCDD/F n'ont a ce jour été observés qu'en laboratoire. Lors de ces expériences, le contaminant est injecté directement dans la matrice, ce qui le rend probablement plus facilement biodisponible aux micro-organismes que dans des conditions naturelles.

La littérature donne des valeurs de demi-vie dans les sols très contradictoires. Paustenbach et al. ont fait une revue des études sur la persistance des PCDD/F dans les sols et ont conclu que le 2,3,7,8-TCDD avait une demi-vie de 25 à 500 ans (Paustenbach, *et al.* 1992). McLachlan et al. ont établi une demi-vie de l'ordre de 20 ans (McLachlan, *et al.* 1996) et l'EPA recense dans la littérature des estimations de demi-vie de 10 ou 12 ans pour le 2,3,7,8-TCDD selon certaines sources alors que selon d'autres aucune diminution de concentration de 2,3,7,8-TCDD n'a pu être mise en évidence en 33 ans (EPA 2000).

2.3.2.2. *Effet de la présence d'huile et de co-contaminants sur la biodégradation*

Comme cela a été dit au paragraphe précédent, ce qui rend les PCDD/F notablement récalcitrants est leur absence de biodisponibilité due à leur forte hydrophobicité. Or la présence de certains co-contaminants comme le PCP pourrait favoriser une augmentation de la solubilité aqueuse des PCDD/F en agissant comme un agent tensioactif. Il est donc possible que la présence de co-contaminants modifie les propriétés de biodégradabilité des PCDD/F. Cependant l'influence de co-contaminants tels l'huile diesel et le PCP sur la biodégradation des PCDD/F ne semble pas avoir été étudiées pour l'instant.

Quensen et al. ont mis en évidence que le 2,3,7,9-TCDD était métabolisé par des souches pures de *Nocardiopsis* spp. et de *Bacillus megaterium* et que le degré de métabolisme était fortement dépendant du solvant utilisé pour l'ajout du TCDD dans le milieu de culture (Quensen et Matsumura 1983).

Par ailleurs Loonen et al. ont étudié l'influence de la présence de sédiments sur la bioaccumulation des PCDD/F par les guppies (*Poecilia reticulata*) et ont mis en évidence une diminution des facteurs de bioconcentration des différents congénères étudiés (de 15% pour le 2,3,7,8-TCDF à 82% pour l'OCDD) en présence des sédiments (Loonen, *et al.* 1994). Cette influence a été attribuée à la présence de matière organique dans les sédiments qui réduirait la biodisponibilité des PCDD/F. La présence d'une phase organique pourrait éventuellement, de la même manière, réduire la biodisponibilité des PCDD/F.

Il semble donc probable que la présence de co-contaminants ait une influence sur la biodisponibilité et sur le taux de biodégradation des PCDD/F, mais aucune étude de ce phénomène n'apparaît dans la littérature.

McBain et al. ont mené une étude sur la biodégradation du PCP et des PCDD/F présents dans les poteaux de bois en vue de résoudre par une dégradation biologique les problèmes de disposition de ces poteaux en fin de vie. Le bois a été réduit en sciures et mis en suspension en solution aqueuse en présence de différents micro-organismes aptes à la biodégradation du PCP (les bactéries *Rhodococcus chlorophenolicus* et *Flavobacterium* sp. et le champignon *Phanerochaete chrysosporium*). La biodégradation du PCP a été très efficace avec plus de 99% du PCP dégradé en 14 jours, mais aucune dégradation de PCDD/F n'a été mise en évidence (McBain, *et al.* 1995).

2.3.3. Dégradation photolytique

2.3.3.1. Photolyse des PCDD/F

La photolyse par rayonnement solaire est le mécanisme abiotique de dégradation des PCDD/F le plus important dans l'eau et le sol de surface. En effet, les PCDD/F ont tendance à absorber les radiations électromagnétiques de longueur d'onde supérieure à 290 nm (c'est la limite inférieure de longueur d'onde des radiations solaires atteignant la terre) et sont par conséquent sensibles à la photolyse directe par le soleil.

Les voies de la dégradation photolytique des PCDD/F ne sont pas encore élucidées, mais la photodéchlorination aboutissant à la formation de congénères moins chlorés est la voie la plus probable. En ce qui concerne les sols, ce mécanisme ne peut avoir lieu que dans la partie accessible au rayonnement solaire, c'est-à-dire les premiers millimètres en surface (EPA 2000).

La photolyse par rayonnement ultraviolet est également un mécanisme efficace de dégradation des PCDD/F qui présente l'inconvénient d'aboutir, pour l'OCDD, à la formation préférentielle de 2,3,7,8-TCDD nettement plus toxique (Miller, *et al.* 1989).

2.3.3.2. Influence de l'huile et des co-contaminants sur la dégradation photolytique :

La dégradation par les rayonnements solaires est plus rapide lorsque les PCDD/F sont en solution dans certains solvants, notamment l'hexadécane (Kieatiwong, *et al.* 1990). Dans les sols contenant de l'hexadécane (1 à 5%), deux fois plus de TCDD a été dégradé et la photodégradation s'est poursuivie après 5 jours d'irradiation alors qu'elle s'était arrêtée dans le sol ne contenant pas de solvant. Cela suggère que la présence d'huile pourrait favoriser la dégradation photolytique des PCDD/F à la surface du sol.

En ce qui concerne la photolyse par rayonnement ultraviolet, elle n'est possible dans les sols qu'en présence d'un solvant organique ou d'une solution aqueuse de surfactant (EPA 2000), elle pourrait donc également être favorisée par la présence d'huile et de PCP.

2.3.4. Prise en charge par les plantes

Un autre mécanisme de transformation susceptible d'affecter le sort des PCDD/F dans les sols est leur prise en charge par les plantes. En effet, les contaminants peuvent pénétrer dans les plantes par le sol (via les racines puis le xylème) ou par l'atmosphère (déposition humide sur les feuilles ou absorption par les stomates) (Simonich et Hites 1995). Mais les PCDD/F étant très lipophiles, ils vont se retrouver davantage sur l'extérieur des racines et sur les particules de sol et ne seront pas absorbés à l'intérieur des racines.

Par contre certaines plantes de la famille des cucurbitacées (courgette, citrouille...) ont la capacité d'accumuler les PCDD/F en quantité supérieure aux autres fruits et légumes, sans doute à cause d'un exsudat libéré par leurs racines qui permettrait la mobilisation des PCDD/F à partir des particules de sol et leur prise en charge par la plante (Hulster, *et al.* 1994).

2.3.5. Mobilité des PCDD/F dans les différents compartiments de l'environnement

Les PCDD/F sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, incluant l'air, le sol, l'eau, les sédiments, les animaux... La mobilité des PCDD/F implique un transport au sein de l'un des compartiments ou à la frontière entre compartiments. Les teneurs habituellement rencontrées dans les différents compartiments de l'environnement sont présentées dans les sections suivantes. Les normes concernant ces teneurs ainsi que les principaux mécanismes de transport sont présentées pour chaque compartiment.

2.3.5.1. Dans l'atmosphère :

La concentration dans l'air ambiant reste généralement très faible, souvent inférieure à 0.5 pg/m^3. Par contre dans les régions urbaines, l'air contient entre 5 et 20 pg/m^3, allant jusqu'à 100 pg/m^3 à proximité des sources d'émission (Rice et O'Keefe 1995).

Au Canada une directive sur la qualité de l'air fixe une limite de 30 pg/m^3 pour les dioxines totales et les furanes totaux (Gouvernement du Canada 1990).

La mobilité des PCDD/F dans l'atmosphère a fait l'objet de nombreuses études car les émissions atmosphériques sont considérées depuis longtemps comme les plus préoccupantes sources de PCDD/F (Hites et Harless 1991). Le fait de retrouver des PCDD/F même dans le grand nord, loin de toute source d'émission, est dû notamment à la grande mobilité des PCDD/F dans l'atmosphère (Fisk, *et al.* 2005; Hung, *et al.* 2002; Stern, *et al.* 2005).

Les principaux mécanismes de transport dans l'atmosphère et de transfert depuis l'atmosphère sont le transport aérodynamique, la déposition sèche et la déposition humide.

De ces différents mécanismes, c'est la déposition humide des particules atmosphériques sous forme de pluie ou de neige qui semble être le principal mécanisme d'enlèvement des PCDD/F de l'atmosphère en terme de masse (EPA 2000). La déposition humide est également considérée comme le principal mécanisme d'entrée des PCDD/F dans les compartiments sol et sédiments.

2.3.5.2. *Dans l'eau :*

En ce qui concerne l'eau, les PCDD/F sont très peu solubles et vont donc se retrouver en concentrations infinitésimales et difficilement détectables. Peu d'études ont été réalisées pour quantifier la concentration en PCDD/F dans les eaux, y compris les eaux de consommation. Selon Birmingham et al., une concentration de 46 pg/l d'OCDD a été détectée dans un échantillon sur 800 d'eau potable en Ontario (Birmingham, *et al.* 1989). Une étude réalisée par Jobb et al. sur 236 échantillons d'eau de consommation provenant des États-Unis et du Canada rapporte une concentration moyenne en PCDD/F de 0.0056 pg/kg (Jobb, *et al.* 1990). Au Canada la teneur en dioxines totales dans l'eau potable est limitée à 15 pg/l TEQ WHO_{98} et dans l'eau de surface la teneur en 2,3,7,8-TCDD est limitée à 10 pg/l (Gouvernement du Canada 1990).

Les principaux mécanismes de transport intervenant dans l'eau sont l'adsorption/désorption, la diffusion, le transport hydrodynamique et la volatilisation. Ces différents mécanismes interviennent également dans le transport dans les sols et seront présentés de manière plus détaillée au paragraphe suivant. Lorsqu'ils sont dans l'eau, les PCDD/F ont tendance à s'adsorber sur les sédiments et sont ensuite soumis à la sédimentation.

2.3.5.3. *Dans le sol :*

Les PCDD/F ont tendance à s'adsorber fortement à la matière organique. Ils sont donc considérés comme peu mobiles et persistants, leur concentration y sera par conséquent nettement plus élevée que dans l'air ou dans l'eau.

Les teneurs en PCDD/F dans les sol superficiels de différentes zones (urbaines, rurales, forestières) ont été mesurées dans différents pays, loin de toute source d'émission

ponctuelle (Fiedler, *et al.* 1990). L'étude la plus complète à ce sujet est celle qui a été réalisée en Angleterre (Creaser, *et al.* 1990) : les sols ont été systématiquement échantillonnés sur une grille dont les mailles mesurent 50 km. Une douzaine de ces points correspondaient à des sites proches de sources ponctuelles avec des teneurs plus élevées. Une fois ces points éliminés, les échantillons restants ont été subdivisés entre zones urbaines (à teneur plus élevée) et zones rurales. Ceci permet d'avoir une idée relativement précise du « bruit de fond » sur les territoires Anglais et Irlandais. Les concentrations moyennes obtenues pour ces échantillons de sol vont de 6.6 pg/g (PeCDD) à 191 pg/g (OCDD) dans les zones rurales et de 65 pg/g (TCDD) à 9980 pg/g (OCDD) pour les zones urbaines. Au Canada, des concentrations de 50 à 14100 pg/g de PCDD/F totaux ont été trouvées dans des sols exposés à des émissions de PCDD/F (Birmingham, *et al.* 1989). En ce qui concerne les bruits de fond de PCDD/F retrouvés dans les sols d'Amérique du Nord et d'Europe, ils ont été estimé respectivement par l'EPA à 7,96 et 8,69 ng/kg TEQ WHO_{94} (EPA 1994a). Une étude récente a été réalisée pour déterminer les concentrations dans les sols ruraux de l'état de Washington, qui a mis en évidence une teneur moyenne de 0,14 ng/kg TEQ WHO_{98} (Rogowski et Yake 2005).

Au Québec les critères génériques du ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs concernant les teneurs en PCDD/F dans les sols sont de 12 ng/kg TEQ WHO_{98} pour les sols en zone résidentielle (critère A), de 15 ng/kg TEQ WHO_{98} pour les sols en zone commerciale (critère B) et de 750 ng/kg TEQ WHO_{98} pour les sols situés en zone industrielle (critère C).

Les différents mécanismes de transport des PCDD/F une fois que ceux-ci ont pénétré dans la zone vadose du sol sont les suivants : adsorption / désorption, percolation et érosion, diffusion et transport hydrodynamique en milieu non saturé.

Si ces phénomènes aboutissent au transfert des PCDD/F vers la zone saturée, ces derniers sont alors soumis à d'autres mécanismes de transport : battement de nappe, transport hydrodynamique en milieu saturé. Les différents mécanismes de transport des PCDD/F dans les sols ont été relativement peu étudiés et voici les éléments qui ressortent de la littérature à leur sujet :

2.3.5.3.1. Volatilisation à partir du sol :

La volatilisation des PCDD/F à partir du sol semble être négligeable du fait de la très faible pression de vapeur de ces composés. Ils sont davantage susceptibles de se retrouver dans l'atmosphère sous forme d'aérosols qu'en phase gazeuse (Hassanin, *et al.* 2006; Lee, *et al.* 1999; Lohmann, *et al.* 2000).

Une étude réalisée à Seveso n'a mis en évidence aucune contribution notable de la volatilisation du 2,3,7,8-TCDD depuis le sol à la concentration atmosphérique en 2,3,7,8-TCDD (Fattore, *et al.* 2003).

2.3.5.3.2. Adsorption / désorption

Les principaux sites d'adsorption dans le sol sont la matière organique du sol et l'argile. L'adsorption sur la matière organique est surtout favorisée par l'hydrophobicité du composé qui s'adsorbe alors que l'adsorption sur l'argile est davantage influencée par sa charge ionique. Les PCDD/F étant particulièrement hydrophobes, ils vont donc être fortement adsorbés sur la matière organique. Le coefficient d'adsorption sur la matière organique K_{oc} (coefficient de partition entre l'eau et le carbone organique à l'équilibre) permet de quantifier la tendance des composés chimiques à s'adsorber sur la matière organique. Les PCDD/F sont parmi les composés organiques qui témoignent de la plus grande affinité pour la matière organique (Adriaens et Grbic-Galic 1992; Puri, *et al.* 1992; Yanders, *et al.* 1989).

Une étude récente de Frankki et al. s'est concentrée sur l'étude des coefficients de partition des PCDD/Fs sur les différentes formes de matières organiques présentes dans le sol (matière organique dissoute et matière organique particulaire). Cette étude a mis en évidence une adsorption légèrement préférentielle des PCDD/Fs sur la matière organique particulaire par rapport à la matière organique dissoute (Frankki, *et al.* 2006).

2.3.5.3.3. Érosion et percolation

Très peu de données sont reportées dans la littérature en ce qui concerne la percolation des PCDD/F dans la zone vadose du sol. Freeman et al., qui ont étudié le comportement du 1,2,7,8-TCDD dans le premier centimètre de surface d'un sol, n'ont observé aucun changement dans la distribution verticale des concentrations en TCDD en 16 mois, mise à part une baisse de 50% dans les 3 premiers millimètres qui a été attribuée à la photolyse et à la volatilisation (Freeman, *et al.* 1987).

Le fait que les PCDD/F soient très peu solubles dans l'eau, qu'ils possèdent une très grande affinité pour la matière organique du sol et soient récalcitrants à la biodégradation implique que l'érosion du sol vers les cours d'eau est un mécanisme de transport important pour les PCDD/F (Nicholson, *et al.* 1993; Paustenbach, *et al.* 1992).

2.3.5.3.4. Diffusion

Overcash et al. et Dougherty et al. ont mesuré la diffusion du 2,3,7,8 TCDD dans des sols contenant différents solvants organiques (oléate d'éthyle, tetradécane, sulfoxyde de diméthyl, 2-propanol et 1-butanol) et ont démontré que le mouvement du TCDD pouvait être prédit en utilisant les constantes d'adsorption et de désorption, la diffusivité et la tortuosité du sol (Dougherty, *et al.* 1994; Overcash, *et al.* 1991). Ces analyses ont été réalisées afin de déterminer quel serait le solvant le plus efficace pour désorber le TCDD du sol lors d'une réhabilitation. Par contre aucune étude n'a été réalisée sur la diffusion des PCDD/F dans le sol en absence de solvants.

2.3.5.3.5. Transport hydrodynamique en milieu non saturé

La conductivité hydraulique en milieu non saturé ($K_{h\ non\ sat}$) permet de décrire la mobilité de la phase aqueuse du sol vers la nappe souterraine, principalement par gravité, et l'entraînement des contaminants en solution dans cette phase aqueuse.

Cette conductivité hydraulique en milieu non saturé peut être évaluée à partir de la conductivité hydraulique en milieu saturé à l'aide du modèle de van Genuchten-Mualen (van Genuchten 1980) présenté dans l'équation 2.1:

$$K_{h\ non\ sat}(S_e) = K_{h\ sat}\, S_e^{\,l} \left[1 - (1 - Se^{1/m})^m\right]^2 \qquad (2.1)$$

Avec S_e le degré de saturation effectif du milieu

l le paramètre de connectivité des pores

m un paramètre d'ajustement

$K_{h\ sat}$ la conductivité hydraulique en milieu saturé

Cela signifie que pour connaître la conductivité hydraulique en milieu non saturé, il faut connaître non seulement le type de sol, mais également la connectivité des pores dans ce sol et le degré de saturation effectif du sol. Or le degré de saturation effectif sur le terrain varie dans le temps, la conductivité hydraulique dans la zone vadose aux pieds des poteaux va ainsi varier en fonction des précipitations, de l'évaporation, etc.

2.3.5.4. <u>*Dans les sédiments :*</u>

De la même manière que dans les sols, les PCDD/F vont s'adsorber fortement à la matière organique des sédiments et vont, là encore, être peu mobiles et persistants. La concentration moyenne des sédiments en PCDD/F est évaluée par l'EPA à 3.91 ng/kg pour l'Amérique du Nord et 34.89 ng/kg pour l'Europe (EPA 1994b). Bien entendu, les sédiments prélevés près de sources de PCDD/F présentent des concentrations plus élevées (Norwood, *et al.* 1989). Au Canada un objectif a été fixé qui limite la concentration en 2,3,7,8-TCDD dans les sédiments à 10 µg/kg.

Une fois adsorbés aux sédiments, les principaux mécanismes de transport des PCDD/F sont les suivants : sédimentation, enfouissement, remise en suspension, prise en charge par les organismes aquatiques.

2.3.5.5. *Dans les organismes vivants :*

Les PCDD/F ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et ont été détectés dans toutes les espèces sauvages qui ont été étudiées. Ils sont présents dans la chaîne alimentaire des animaux et des humains (Stephens, *et al.* 1990; Stephens, *et al.* 1995). Chaque Canadien a une concentration détectable de PCDD/F dans ses tissus adipeux et en cela ne se singularise pas des habitants de tous les autres pays industrialisés, qui subissent le même sort (Gouvernement du Canada 1990).

Au Canada la teneur tolérée dans les poissons est de 20µg/kg de 2,3,7,8-TCDD dans la partie comestible du poisson. Dans les tissus des autres organismes aquatiques, elle est de 10 µg/kg de 2,3,7,8-TCDD et dans les autres organismes vivants destinés à la consommation humaine (viande, volaille) la tolérance est nulle (Gouvernement du Canada 1990).

Une fois que les PCDD/F sont entrés dans la chaîne trophique, il peut y avoir bioamplification du fait de la prédation et les organismes supérieurs (oiseaux ou ours se nourrissant de poissons par exemple) présenteront souvent des teneurs en PCDD/F plus élevées (Paasivirta 1998). La présence de bois traité au PCP sur des sites d'élevage a été pointée du doigt comme étant à l'origine d'une concentration anormalement élevée en PCDD/F chez certains troupeaux de bœufs suite à un contact cutané, au mâchage ou au léchage de ce bois traité (Fries, *et al.* 2002; Larsen et Feil 1999; Winters, *et al.* 2000). Pour cette raison, la présence de PCDD/F dans les sols est préoccupante car elle peut être une voie d'entrée dans la chaîne trophique. Il a par exemple été démontré que les vaches et les moutons consommaient jusqu'à 7% de sol en broutant de l'herbe (Pohl, *et al.* 1995).

Stephens et al. (1995) ont démontré que des poulets se nourrissant sur des sols présentant des contaminations aussi faibles que 42 ng/kg TEQ WHO_{94} PCDD/F pouvaient bioaccumuler suffisamment de PCDD/F pour représenter une menace pour la santé humaine dans le cas de personnes se nourrissant principalement avec les poulets et les œufs de leur ferme dont le sol serait contaminé (Stephens, *et al.* 1995).

Les organismes aquatiques (poissons et invertébrés) et les organismes terrestres (mammifères, oiseaux et invertébrés) peuvent bioaccumuler et bioconcentrer les PCDD/F, notamment ceux qui sont fortement chlorés. Les mécanismes et les voies par lesquelles s'effectuent ces phénomènes ne sont pas totalement éclaircis, cependant la bioaccumulation est en partie expliquée par la grande hydrophobicité des PCDD/F et leur tendance à se fixer dans les tissus adipeux des organismes vivants. Quant à la bioconcentration, elle est reliée au fait que ces molécules fortement chlorées sont trop grosses pour être excrétées des organismes. En ce qui concerne les organismes aquatiques, deux rapports de l'EPA rassemblent de nombreuses informations sur la bioaccumulation du 2,3,7,8-TCDD (EPA 1993, 1995). Ces rapports contiennent une revue de littérature assez complète de données de bioaccumulation pour les organismes aquatiques (Branson, *et al.* 1983; De Voogt, *et al.* 1990; Hawker 1990; Matsumura et Benezet 1973; Mehrle, *et al.* 1988; Opperhuizen, *et al.* 1986; Sijm et Opperhuizen 1988; Veith, *et al.* 1979) et terrestres (Eduljee et Gair 1996; Geyer, *et al.* 1986; McLachlan et Hutzinger 1990; Stephens, *et al.* 1995).

2.3.6. Influence de l'huile et des co-contaminants sur la mobilité des PCDD/F dans les sols

2.3.6.1. Étude de l'influence des phases organiques sur le devenir des PCDD/F

Först et al. ont étudié l'influence d'un mélange de pristane et d'hexadécane (1:1) sur la mobilité du 2,3,7,8-TCDD dans les sols. Ils ont mis en évidence un seuil de concentration de la phase organique de 40 mg/l d'eau en dessous duquel aucun mouvement du TCDD n'a lieu. Par contre, une fois le seuil dépassé le comportement de sorption au sol du TCDD change radicalement et le coefficient de partition entre le sol et l'eau se modifie en faveur de la solubilisation du TCDD. Pour une teneur en phase organique de 120 mg/l il y a autant de TCDD en solution dans l'eau qu'adsorbé au sol (Först, *et al.* 1995).

Yousefi et Walter et al. ont étudié les cinétiques d'adsorption et de désorption des PCDD au sol en présence de méthanol et ont démontré que, même en présence de méthanol, l'adsorption des PCDD/F sur la matière organique du sol restait très forte. La légère désorption observée a été attribuée à un enlèvement de la matière organique du sol (Walters et Guiseppi-Elie 1988; Yousefi 1989).

Webster et al. ont mis en évidence l'augmentation de la solubilité de certains PCDD en présence de différentes fractions organiques dissoutes : acide fulvique, acide humique et acide humique synthétique (Webster, *et al.* 1986). Osako et Kim et al. ont étudié l'augmentation du lessivage des PCDD/F (notamment les plus chlorés) lors de la mise en décharge des cendres d'incinérateurs en présence d'une phase organique similaire à de l'acide humique dissout. Des concentrations totales de l'ordre de 300 ng/g de PCDD/F ont été détectées dans le sol sous-jacent à la décharge à une profondeur de 14,5 mètres et le mouvement vertical vers le bas des congénères fortement chlorés a été mis en évidence lors d'expériences en lysimètres. En laboratoire, une augmentation du lessivage des PCDD/F a été observée en présence d'acide humique dissout synthétique (Kim et Lee 2002; Kim, *et al.* 2002; Osako 2002).

Isosaari et al. ont réalisé l'extraction des PCDD/F d'un sol contaminé à l'aide d'huile d'olive (ratio huile:sol de 1:1). Ils ont mis en évidence une désorption rapide des PCDD/F de la matière organique du sol et un partition préférentielle dans l'huile : au bout de 5h, 91% TEQ PCDD/F ont été extraits du sol (Isosaari, *et al.* 2001).

2.3.6.2. *Mise en évidence de l'influence de l'huile sur le devenir des PCDD/F :*

L'échantillonnage du site de traitement de bois de Pensacola en Floride a révélé la contamination de l'aquifère sous-jacent à des concentrations aussi élevées que 3900 ng/l d'OCDD (alors que la solubilité aqueuse de l'OCDD est de 10 ng/l dans de l'eau pure). Ce phénomène pourraient être expliquées par la présence des co-contaminants qui auraient augmenté la solubilité aqueuse de ce composé (Pereira, *et al.* 1985).

De la même manière Jackson et Bisson. ont observé des solubilités aqueuses en présence d'huile et de PCP de 56 à 39000 ng/l pour des HxCDD et des OCDD (Jackson et Bisson 1990) au lieu des valeurs de l'ordre des 0.4 à 10 ng/l reportés par Shiu et al (Shiu, *et al.* 1988). L'échantillonnage d'un site fortement contaminé au PCP en solution dans de l'huile en Oregon a également permis de mettre en évidence une concentration détectable d'OCDD, de HpCDD et de HxCDD à environ 1,4 km de distance du site où avait eu lieu la contamination (Hackett, *et al.* 1986).

Bien entendu, il s'agit de cas extrêmes où des quantités énormes de produits de traitement de bois ont été déversées, mais ces résultats restent en contradiction avec les prédictions d'immobilité des PCDD/F dans les sols suggérées par leurs propriétés physico-chimiques. Il a été évoqué dans ces différentes situations que le transport et la solubilité inattendus des PCDD/F devaient être dus à la présence de l'huile de préservation de bois dans laquelle est dilué le PCP appliqué au bois lors de son traitement.

Puri et al. ont étudié le coefficient de distribution des PCDD/F entre de l'huile usée et le sol et ont mis en évidence une désorption lente mais régulière des PCDD/F du sol vers l'huile usée en milieu saturé. Il a ainsi été mis en évidence qu'une grande quantité d'huile dans le sol pouvait jouer un rôle important dans le transport des PCDD/F (Puri, *et al.* 1989).

Orazio et al. (Orazio 1992; Orazio, *et al.* 1992), Kapila et al. (Kapila, *et al.* 1989), Puri et al. (Puri, *et al.* 1990) et Yanders et al. (Yanders, *et al.* 1989) ont également étudié l'influence de la présence d'huile usée sur la migration des PCDD/F dans des colonnes de sol sous des conditions naturelles et expérimentales. Ils ont mis en évidence une migration lente vers le bas des PCDD/F qu'ils ont attribué au mouvement gravitationnel et par capillarité de l'huile usée dans la colonne de sol.

Le mouvement s'est accentué lors d'épisodes de pluie, ce qui a été attribué au déplacement de l'huile et à la migration des suspensions colloïdales. La migration a également été favorisée lors de l'ajout ultérieur d'huile usée non contaminée.

2.3.6.3. *Mise en évidence de l'influence du PCP sur le devenir des PCDD/F*

Yousefi (Yousefi 1989) a mis en évidence une réduction de l'adsorption des PCDD/F sur le sol en présence de PCP en batch. Elle interprète cette réduction de l'adsorption par l'influence du PCP sur la solubilité des PCDD/F, sur le pH de la solution et/ou sur les interactions entre les PCDD/F et la matière organique du sol.

Orazio a mis en évidence l'influence du pH élevé d'un sol (pH de 8.1) qui, combiné à la présence de PCP, favorise encore davantage le mouvement des PCDD/F du fait de l'ionisation du PCP (dont le pKa est de 4.75) en ion phénolate (Orazio 1992). Le PCP ionisé peut alors se comporter comme un agent tensioactif du fait de la présence d'une part du noyau benzénique possédant cinq atomes de chlore (très hydrophobe) et d'autre part de la charge négative de l'ion O^-, hydrophile, ce qui semble réduire les interactions entre la matière organique du sol et les PCDD/F hydrophobes, favorisant la formation de micelles qui permettent le transport des PCDD/F et augmentent leur solubilité aqueuse apparente. Orazio a ainsi mis en évidence une augmentation sensible de la solubilité aqueuse de la 2,7-dichloro-dibenzo-p-dioxine (de 0,5 µg/kg à 7,5 µg/kg) et de la 1,2,3,4-tetrachloro-dibenzo-p-dioxine (de 0,4 µg/kg à 7 µg/kg) lorsque la concentration de PCP augmente dans un sol de pH 8,1.

Cet effet de surfactant du PCP n'est notable que pour un pH du sol suffisamment élevé pour que le PCP se retrouve sous forme ionisée et à partir d'une concentration de PCP suffisante pour se rapprocher de la concentration critique de formation de micelles (cmc) qu'Orazio estime à 5 mg/l (Orazio 1992). L'effet d'un surfactant en dessous de cette concentration critique de formation des micelles est généralement négligeable (Sun et Inskeep 1995), mais pour les substances très hydrophobes il peut être tout de même décelable du fait de l'abaissement de la tension de surface entre le composé hydrophobe et l'eau (Dulfer, *et al.* 1995).

Cela implique que les congénères les plus chlorés, qui sont les plus hydrophobes, seront plus sensibles à la présence d'un surfactant que les congénères moins chlorés (Schramm, *et al.* 1995).

Jackson et al. parlent également de la formation d'une émulsion entre l'huile de préservation du bois et l'eau qui est favorisée par la présence du PCP, ce qui a tendance à augmenter la solubilité aqueuse des PCDD/F (Jackson et Bisson 1990).

Cependant Kitunen et al. et Valo et al. ont mené plusieurs études sur la mobilité des PCDD/F dans les sols suite à une contamination au PCP en solution aqueuse et n'ont mis en évidence aucun mouvement des PCDD/F au-delà des premiers cm à la surface des sols (Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990; Kitunen, *et al.* 1985; Valo, *et al.* 1985). Il en va de même pour les expériences en colonne de Orazio pour lesquelles aucun mouvement notables des PCDD/F fortement chlorés n'a été mis en évidence en présence de différentes concentrations de PCP (Orazio 1992). Orazio en a conclu que, dans des conditions de terrain, il était peu probable que la cmc du PCP soit dépassée, donc que le PCP seul ne devrait pas avoir d'influence notoire sur le devenir environnemental des PCDD/F dans les sols.

2.3.7. Modélisation

À la base de toute modélisation du sort de substances chimiques dans l'environnement, on retrouve la loi d'action de masse (Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743-1794) :

> *"Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'Art, ni dans celles de la Nature, et l'on peut en principe poser que dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération, que la qualité des principes est la même et qu'il n'y a que des changements, des modifications".*

2.3.7.1. Modélisation cinétique

2.3.7.1.1. Définition générale

La cinétique s'intéresse à la vitesse des transformations et interprète ces vitesses en termes de mécanismes microscopiques (investigation sur les étapes et les chemins réactionnels).

Toutes les réactions chimiques et biologiques ont une vitesse. Certaines sont lentes, d'autres rapides. Il est donc important d'identifier les processus pour lesquels une description cinétique sera plus appropriée :

- Les processus lents
- Les mécanismes pour lesquels le transport exerce un certain contrôle (transfert au sein d'un compartiment ou entre différents compartiments)
- Les processus dont la vitesse est influencée par certains facteurs (catalyse, inhibition…)
- Les processus irréversibles

2.3.7.1.2. Exemple de modèle cinétique: les Modèles en boîtes

Les modèles en boîtes sont des modèles dynamiques faisant intervenir à la fois des cinétiques de transformation et transport.

Le type de modèle « one box » considère comme son nom l'indique une « boîte » qui peut représenter des éléments à des échelles aussi variées par exemple qu'un lac, où une couche de 1 mm de sol, ou une cellule, ou la planète terre… Le principe de la modélisation en boîte est de suivre le devenir du contaminant à travers les parois de la boîte :

- Ce qui entre dans la boîte en provenance de toutes les sources (Ii, Ij…)
- Ce qui sort de la boîte par les différentes voies possibles (Oi, Oj…)
- Ce qui est produit dans la boîte (Pi, Pj)
- Ce qui réagit dans la boîte et disparaît (Ri, Rj)

Un bilan de masse permet, en utilisant les cinétiques d'entrée, de sortie, d'apparition et de disparition du contaminant dans la boîte (de volume V), de connaître l'évolution de la concentration du contaminant présent dans la boîte dans le temps.

$dCi/dt = 1/V\ (\Sigma Ii - \Sigma Oi - \Sigma Ri + \Sigma Pi)$

Les modèles de type « multibox » sont exactement les mêmes types de modèles, mais on rajoute d'autres boîtes qui échangent une certaine quantité de contaminant avec la première. Il est possible d'ajouter ainsi autant de boîtes que désirées, mais la complexité des systèmes naturels rend vite ce genre de modèles très complexe.

2.3.7.2. Modélisation thermodynamique

2.3.7.2.1. Définition générale

La thermodynamique suppose que les réactifs mis en présence peuvent réagir sans limitation due au transport. Elle s'applique aux processus rapides qui peuvent être considérés comme « à l'équilibre ». Dans ce cas, il est possible de considérer les constantes d'équilibre k pour décrire les mécanismes de transformation, ainsi que les constantes de partition K pour décrire les équilibres de concentrations entre différents compartiments environnementaux.

2.3.7.2.2. Exemple de modèle thermodynamique: les modèles multimédias

Une fois dans l'environnement, les substances vont se répartir entre les différents compartiments qui composent celui-ci (air, eau, sol, sédiments, biota...) et cette répartition va dépendre de certaines propriétés physico-chimiques de ces substances (solubilité aqueuse, pression de vapeur, constantes de partition entre l'octanol et l'eau, entre la matière organique et l'eau, biodégradabilité...). Par ailleurs cette substance va subir des transformations chimiques, physiques ou biologiques dans les compartiments de l'environnement (Mackay et MacLeod 2002).

La compréhension du devenir des substances chimiques dans l'environnement est donc délicate étant donné le nombre de paramètres qui interviennent et l'objectif de la modélisation multi-compartiments est de simplifier cette problématique complexe tout en tenant compte des processus de transport et de transformation majeurs.

Ce type de modèle permet d'évaluer le devenir environnemental des substances chimiques en se basant principalement sur leurs propriétés physico-chimiques, même avec des données relativement imprécises sur les compartiments environnementaux dans lesquels elles vont se répartir.

Il existe à l'heure actuelle de nombreux modèles multi-compartiments à des échelles très variées, que ce soit pour le calcul du transport de molécules de Biphényls Polychlorés à travers la membrane d'une cellule ou pour le calcul de la répartition globale des insecticides contenant de l'hexachlorocyclohexane sur l'ensemble de la planète (Wania et Mackay 1999).

2.3.7.3. Modèles utilisés pour déterminer le sort des PCDD/F

2.3.7.3.1. Répartition globale :

Suzuki et al. ont utilisé un modèle multi-compartiments de type modèle de fugacité pour déterminer le sort des PCDD/F dans l'environnement pour des émissions continues et constantes avec pour source les émissions atmosphériques d'incinérateurs municipaux dans un environnement caractéristique au Japon (Suzuki, *et al.* 1998). Les compartiments pris en compte ont été l'air, l'eau, le sol et les sédiments. Le principal flux de PCDD/F qui a été mis en évidence est la déposition humide vers le sol et l'eau et il a été conclu que les PCDD/F se retrouvaient préférentiellement dans le sol et les sédiments (Suzuki, *et al.* 1998). Suzuki et al. ont utilisé un autre modèle du même type mais en tenant compte de l'érosion du sol par le vent et de sources additionnelles telles que le PCP. La simulation montre que l'impact de l'érosion est relativement faible. Par contre la présence de sources additionnelles a une influence notable sur les résultats. Par ailleurs des différences de comportement ont été mises en évidence entre les congénères (Suzuki, *et al.* 2000).

Les sources thermiques sont actuellement considérées comme les plus importantes d'un point de vue quantitatif, la modélisation de la répartition des PCDD/F émis dans l'atmosphère a donc recueilli une attention toute particulière. Brzuzy et al. ont mis en évidence une relation entre la déposition atmosphérique des PCDD/F et la concentration en PCDD/F dans les premiers cm à la surface du sol (Brzuzy et Hites 1995).

Eisenberg et al. ont réalisé une étude sur la dynamique du transport des PCDD/F dans l'atmosphère par une modélisation à deux compartiments (air et sol) à l'aide des équations du modèle CalTOX (Eisenberg, *et al.* 1998). Bennett et al. ont modélisé une distance de déplacement caractéristique du 2,3,7,8-TCDD dans l'atmosphère de 600 km qui expliquerait la déposition de ce contaminant quasi-uniformément dans l'hémisphère nord (Bennett, *et al.* 1998).

Trapp et al. ont modélisé la volatilisation des PCDD/F du sol vers l'atmosphère et leur prise en charge par la végétation dans le cas de sols fortement contaminés. Ce mécanisme semble négligeable pour des contaminations faibles (Trapp et Matthies 1997).

Meneses et al. ont modélisé les échanges de PCDD/F du sol et de la végétation avec les autres compartiments et ont mis en évidence que le mécanisme principal d'apport de PCDD/F vers les plantes est l'absorption par les feuilles des PCDD/F présents dans l'air et que le mécanisme principal d'apport de PCDD/F vers le sol est la déposition humide depuis l'atmosphère (Meneses, *et al.* 2002).

2.3.7.3.2. Dans les sols et les sédiments:

Les dioxines et furanes ne bougent pratiquement pas dans les sols et les sédiments du fait de leur adsorption sur la matière organique. Les sols et les sédiments sont donc considérés comme des « puits » dans lesquels les PCDD/F sont immobilisés et rendus inoffensifs (puisqu'ils ne sont plus biodisponibles). Une fois dans le sol ou les sédiments, les PCDD/F sont très difficilement biodégradés et leur demi-vie dans le sol a été estimée entre 10 ans et 500 ans (EPA 2000; McLachlan, *et al.* 1996; Paustenbach, *et al.* 1992).

Dalla Valle et al. ont utilisé un modèle multi-compartiments air-eau-sédiments pour estimer la distribution et les flux de PCDD/F dans les canaux de Venise. Ils ont mis en évidence une différence notable de comportement entre les différents congénères, les plus chlorés ayant tendance à s'accumuler dans les sédiments alors que les moins chlorés semblent plus mobiles avec des possibilité de re-mobilisation à partir des sédiments et de volatilisation dans l'air (Dalla Valle, *et al.* 2003).

2.3.7.3.3. Modélisation de l'influence d'une phase organique sur le devenir des PCDD/F

La majorité des recherches menées dans le domaine de la modélisation du transport des PCDD/F n'ont pas considéré la présence d'une phase organique. Or les PCDD/F, extrêmement hydrophobes et très peu volatiles, vont avoir tendance selon ces modèles à s'adsorber à la matière organique du sol et à rester immobilisés dans les premiers centimètres de sol de manière quasi irréversible. Dans de telles conditions, une contamination des aquifères sous-jacents aux sites contaminés par des PCDD/F est très peu probable.

Une approche intéressante a été choisie par Pollard et al., qui ont tenu compte de la présence de la phase organique en proposant un modèle de fugacité dans lequel l'un des compartiments environnementaux est composé de la matière organique du sol à laquelle s'ajoute la phase huileuse libre présente sur un site contaminé. Ce modèle permet de mettre en évidence que les PCDD/F vont se retrouver préférentiellement non seulement dans la matière organique du sol mais également dans l'huile présente dans le sol (Pollard, *et al.* 1993). Cependant ce modèle ne tient pas compte des déplacements de l'huile dans le sol ni du fait que les PCDD/F vont se répartir en proportion plus grande dans l'huile que dans la matière organique du sol si l'on en croit les résultats de Jackson et al. concernant la partition des PCDD/F entre l'huile, le sol et l'eau (Jackson et Bisson 1990).

Une approche similaire à celle de Pollard a été élaborée par Zemanek et al. en 1997 pour déterminer l'influence de la phase organique libre sur le sort d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) au niveau de sites contaminés à la créosote. Par contre cette étude a été poussée un peu pus loin en étudiant la répartition des PCDD/F entre l'huile et le sol. Selon cette étude, entre 70% et 95% massiques des HAP se retrouvent dans la phase huileuse à l'équilibre (Zemanek, *et al.* 1997).

Dans un contexte un peu différent, Diamond et al. ont utilisé un modèle de fugacités multi-compartiments pour déterminer le sort des PCDD/F dans un environnement urbain. L'originalité de ce modèle tient à l'ajout d'un compartiment qui représente le film de produits organiques qui se dépose à la surface des zones imperméabilisées (asphalte ou bâtiments). Ce film a un impact non négligeable sur le sort des PCDD/F étant donné que c'est là que l'on trouve les concentrations les plus élevées en PCDD/F (Diamond, *et al.* 2001).

2.4. Effets des PCDD/F

2.4.1. Toxicité

2.4.1.1. Le 2,3,7,8-TCDD :

Dans le début des années 70, le terme « dioxine » était synonyme de 2,3,7,8-TCDD, une impureté présente dans plusieurs composés aromatiques chlorés, et de nombreuses études physico-chimiques et toxicologiques ont alors été menées sur ce composé.

La toxicité de ce composé varie énormément en fonction des espèces animales testées. Par exemple le cochon d'Inde mâle est l'animal de laboratoire le plus sensible à l'exposition au 2,3,7,8-TCDD avec une DL_{50} de l'ordre de 0.6 µg/kg alors que la DL_{50} pour le hamster est plus de 1000 fois plus élevée (1160 µg/kg). Les espèces d'oiseaux et de poissons semblent plus sensibles lors d'une exposition de courte durée que la plupart des mammifères (Fiedler, *et al.* 1990; Gouvernement du Canada 1990; Rice et O'Keefe 1995).

L'exposition de mammifères à long terme à de faibles doses de 2,3,7,8-TCDD affecte la reproduction, crée des malformations à la naissance, endommage le foie et supprime le système immunitaire. L'exposition de rongeurs au 2,3,7,8-TCDD à certaines doses provoque le cancer (Gouvernement du Canada 1990).

Sur la base de ces études animales le 2,3,7,8-TCDD est considéré comme cancérigène et ayant un effet néfaste sur la reproduction et le système immunitaire. La courbe dose-réponse du 2,3,7,8-TCDD a permis d'établir une NOEL (No Observed Effect Level) de 1 ng/kg pour les effets cancérigènes et sur la reproduction. Les effets sur le système immunitaire ont été mis en évidence à de faibles doses mais la relation dose-réponse n'a pas été établie clairement (Fiedler, *et al.* 1990).

2.4.1.2. *Les autres PCDD/F :*

Par la suite d'autres sources de dioxines ont été identifiées dans l'environnement, et leurs analyses ont permis de mettre en évidence la présence d'autres PCDD/F. Cependant la toxicité chronique de ces autres congénères a été nettement moins étudiée : il aurait été difficile de réaliser le même effort que pour le 2,3,7,8-TCDD pour chacun des 209 autres congénères. Les données de la littérature montrent cependant qu'il existe une grande variabilité de toxicité entre les différents isomères de PCDD/F.

Les PCDD/F possédant des atomes de chlore en position 2,3,7 et 8 sont ceux qui ont davantage tendance à être retenus par le corps humain et par celui des animaux et à se concentrer dans la graisse du corps et dans les organes gras comme le foie (Gouvernement du Canada 1990).

L'octachloro-dibenzo-p-dioxine (OCDD) ne présente quasiment aucun effet aigu même à relativement forte dose et son activité biochimique est estimée de deux ou trois ordres de grandeur plus faible que celle du 2,3,7,8-TCDD (Fiedler, *et al.* 1990).

2.4.1.3. Effets aigus et chroniques

Les effets aigus suite à une exposition aux PCDD/F sont communs à la plupart des espèces testées et sont les suivants : syndromes de dépérissement, hépatotoxicité, chloracné, changements épidermiques et lésions gastriques. D'autres réponses caractéristiques ont été observées chez certaines espèces : œdème, ascites et hypopéricarde chez le poulet, mort et résorption du fœtus chez le rat, embryotoxicité et malformations chez la souris (Ritter, *et al.* 1996).

En ce qui concerne les effets chroniques, une étude a été réalisée sur trois générations de rats pour le 2,3,7,8-TCDD administré par voie orale mélangé à leur nourriture. Une dose de 0.1 µg TCDD/kg/j aboutit à une réduction significative de la fertilité et de la survie des nouveaux nés dès la première génération. Pour une dose de 0.01 µg TCDD/kg/j, la fertilité de la deuxième et de la troisième génération est significativement réduite, de même que la taille des portées, la survie des fœtus et la survie des nouveau-nés. Pour une dose de 0.001 µg TCDD/kg/j, aucun effet adverse n'a été observé (Ritter, *et al.* 1996).

2.4.1.4. Effets sur les écosystèmes

Plusieurs incidents ont attiré l'attention publique sur les PCDD/F :

- Seveso : accident industriel qui a eu lieu en 1976, dû à la surchauffe d'un réacteur fabricant du 2,4,5-trichlorophénol et qui a libéré un nuage toxique contenant, notamment, du 2,3,7,8-TCDD;
- Missouri : en 1983 toute la ville de Times Beach fut évacuée après la découverte d'une pollution des rues par la dioxine suite à l'épandage d'huile pour contrôler la poussière.

Il est cependant difficile de déterminer dans quelle mesure les PCDD/F affectent l'environnement du fait de la présence parallèle d'un grand nombre d'autres composés organiques chlorés dans l'environnement.

Des effets néfastes sur la reproduction et des malformations à la naissance chez des oiseaux piscivores ont été mis en évidence près des Grands Lacs et sur la Côte Ouest du Canada. Au cours des années 70 des oedèmes ont été reportés chez les poussins de mouettes des Grands Lacs ainsi que des œufs fragiles et des anomalies à la naissance (100 à 200 fois plus fréquentes que le niveau habituel entre 1971 et 1975). Or, à cette période, la teneur en 2,3,7,8-TCDD dans les œufs de ces mouettes était de l'ordre de 0.489 à 1.996 µg/kg. Le taux de reproduction et le nombre de poussins malformés sont revenus à la normale après 1976. Au même moment, la teneur en 2,3,7,8-TCDD dans les oeufs est retombée en dessous de 0.5 µg/kg. Aucune relation de cause à effet n'a cependant pu être établie du fait de la présence en quantité élevée de nombreux autres contaminants dans les œufs et les individus adultes (Gouvernement du Canada 1990).
En 1982 une teneur élevée de PCDD/F a été mise en évidence dans les œufs de hérons de l'estuaire de la rivière Fraser, sur la côte ouest du Canada. La teneur en PCDD/F était également très élevé au niveau d'une autre colonie de Hérons près de l'usine de pâte à papier de Crofton, en Colombie Britannique, qui utilisait du chlore dans son procédé de blanchissement du papier. En 1987 un taux de reproduction normal des hérons a été observé dans trois autres colonies, alors que la colonie de hérons de Crofton n'a eu aucun petit. Parallèlement la teneur en 2,3,7,8-TCDD dans les œufs de cette colonie ont augmenté de 0.066 µg/kg en 1986 à 0.21 µg/kg en 1987 (Gouvernement du Canada 1990).

2.4.1.5. Effets sur les humains

Les populations humaines semblent moins sensibles aux effets des PCDD/F que la plupart des espèces animales testées en laboratoire. Des expositions sur certains lieux de travail ou lors d'accidents industriels ont eu des impacts sur la peau (chloracné) qui ont persisté pendant plusieurs années après l'épisode d'exposition. Ces expositions aux PCDD/F ont également eu des impacts neurologiques et psychologiques, ont entraîné une augmentation du taux de certaines enzymes dans le sang et ont, dans certains cas, eu des effets néfastes sur des fœtus.

Le lien entre l'occurrence du cancer ou de la mort et l'exposition de populations humaines aux PCDD/F reste équivoque : il est difficile de statuer sur les effets des PCDD/F sur la santé humaine du fait de l'exposition à de nombreux autres produits chimiques et du peu d'informations quant au taux d'exposition (Gouvernement du Canada 1990).

Le cas le plus étudié d'exposition d'une population aux PCDD/F est celui de l'accident de Seveso : 190 personnes ont eu une chloracné, aucune autre relation de cause à effet n'a pu être mise clairement en évidence en plusieurs années d'études (WHO 1989). D'autres effets sur la santé tels des neuropathies périphériques, de la fatigue, de la dépression, des changements de la personnalité, des hépatites, de l'hypertrophie du foie, des taux enzymatiques anormalement élevés et des porphyries cutanées tardives ont cependant été signalés, mais aucune relation fiable n'a pu être établie (Ritter, *et al.* 1996).

2.4.2. Facteurs d'équivalence Toxique

La toxicité des mélanges de PCDD/F dans l'environnement est généralement reportée sous la forme d'un facteur d'équivalence toxique (FET, ou TEF en anglais) qui peut être obtenu en utilisant un système de comparaison accepté internationalement. Les communautés scientifiques et réglementaires de 8 pays se sont mises d'accord sur une gamme de facteurs d'équivalence toxique qui permettent de tenir compte des 17 congénères de PCDD/F les plus toxiques dans des mélanges complexes en comparant leur toxicité par rapport à celle du 2,3,7,8-TCDD (Gouvernement du Canada 1990; Van den Berg, *et al.* 1998).

En effet, les PCDD/F sont généralement présents dans l'environnement sous forme de mélanges complexes. Il est possible de séparer et d'étudier séparément chacun des 210 congénères susceptibles d'être présent au sein du mélange, mais cela demanderait un travail titanesque.

Afin de simplifier ces démarches, de nombreux congénères ont subi des tests de toxicité animale et sur des cellules et, sur la base des similarités et des différences entre leur mode d'action sur les organismes vivants, les FET ont été établis pour permettre une comparaison.

Les FET ont été établis pour chaque PCDD/F en comparant sa toxicité à celle du 2,3,7,8-TCDD. Il a par exemple été établi que le 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzofurane (2,3,7,8-TCDF) avait une toxicité approximativement dix fois moindre que celle du 2,3,7,8-TCDD. Il lui a donc été attribué un FET de 0.1. Les seuls congénères auxquels des FET ont été attribués sont les 17 possédant des atomes de chlore en position 2,3,7 et 8 (cf. Tableau 2.2). Cela ne signifie pas pour autant que les 193 congénères restants sont inoffensifs, mais qu'ils contribuent comparativement peu à la toxicité des mélanges complexes de PCDD/F.

Calculer la toxicité équivalente (TEQ) d'un mélange complexe consiste donc à faire la somme des concentrations de chacun des 17 congénères multiplié par son FET :

$TEQ = (congénère_1 \times FET_1) + (congénère_2 \times FET_2) + ... + (congénère_{17} \times FET_{17})$

Il y a eu plusieurs séries de FET qui ont été utilisés par le passé :

- I-TEQ : Cette procédure décrite par l'EPA en 1989 assignait des FET uniquement aux 17 congénères de PCDD/F possédant des atomes de chlore en positions 2,3,7 et 8. Elle ne tient pas compte des BPC.
- TEQ-WHO_{94} : En 1994 l'Organisation Mondiale pour la Santé (WHO, Word Health Organisation) a ajouté 13 BPC au comportement semblable à celui des dioxines à la liste des composés ayant un FET (Van den Berg, *et al.* 1994).
- Cette procédure a été réévaluée en 1998 pour devenir TEQ-WHO_{98}. Certaines valeurs de FET ont alors été modifiées ce qui peut prêter à confusion lors de la comparaison de TEQ calculées par les différentes procédures. (Van den Berg, *et al.* 1998).

Il est donc important de spécifier quels facteurs d'équivalence toxique ont été utilisés lorsqu'on exprime une concentration sous forme de TEQ. Le fait que différentes méthodes aient été utilisées successivement pour mesurer les FET a une influence non négligeable sur la concentration considérée comme toxique pour un même mélange. Par exemple le PCP contient principalement de l'OCDD et de l'OCDF, qui sont à présent estimés dix fois moins toxique qu'en 1994. Ces changements successifs et leurs implications d'un point de vue réglementaire ont été vivement critiqués par Dyke et Stratford (Dyke et Stratford 2002).

Il faut par ailleurs garder à l'idée que cette approche relativement simple considère que les toxicités sont additives et ne tiens pas compte des interactions entre les PCDD/F et les autres contaminants en présence (EPA 1995). Par ailleurs les FET sont des outils de gestion du risque et ne correspondent pas nécessairement à la toxicité réelle de la substance relativement à tous les paramètres pertinents. Ils ont plutôt tendance à surestimer la toxicité des mélanges (Ritter, *et al.* 1996).

Tableau 2-2 : Facteurs d'équivalence toxique des PCDD/F

Facteurs d'équivalence toxique	I-TEQ	TEQ-WHO94	TEQ-WHO98
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,001	0,0001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,5
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,001	0,0001
FET pour les BPC	non	oui	oui

2.4.3. Influence des co-contaminants sur les effets des dioxines et furanes

La présence de co-contaminants tels ceux que l'on trouve dans l'huile de préservation des poteaux au PCP est susceptible de modifier la biodiponibilité des PCDD/F. En effet, du fait de leur hydrophobicité très élevée, les PCDD/F devraient se retrouver préférentiellement en phase huileuse plutôt qu'adsorbés au sol. Par ailleurs le PCP peut se comporter comme un agent tensioactif lorsqu'il se trouve sous forme ionisée (en conditions basique) et diminuer la tension de surface entre l'huile et l'eau (Orazio 1992). Cela peut avoir deux sortes d'impacts sur les effets des PCDD/F :

- D'une part un impact positif : si les PCDD/F sont rendus plus facilement disponibles aux micro-organismes aptes à les dégrader, cela peut favoriser leur biodégradation et diminuer leur toxicité du fait d'une baisse de leur concentration.
- D'autre part un impact négatif : il est possible que, du fait de leur biodisponibilité accrue, les organismes sensibles soient plus fortement exposés aux PCDD/F, entraînant une augmentation des effets néfastes (Dudal 2000).

CHAPITRE 3 : PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES TRAVAUX

3.1. Approche conceptuelle

Les informations recueillies lors de la revue de littérature mettent en évidence le fait que le sort des dioxines et furanes sous forme de traces est influencé par la présence de co-contaminants comme l'huile de préservation de bois au PCP, ce qui tend à augmenter leur profondeur de migration.

3.1.1. Influence de l'huile sur le sort des PCDD/F :

L'affinité très élevée des PCDD/F pour la phase huileuse est le paramètre qui semble prépondérant en ce qui concerne l'influence de l'huile de préservation de bois sur la migration des PCDD/F dans les sols. Cette phase huileuse agit comme un vecteur en entraînant les PCDD/F en profondeur dans les sols. Le sort des dioxines et furannes semble donc lié intimement au sort de l'huile de préservation de bois, qui est le compartiment environnemental dans lequel les PCDD/F se retrouvent préférentiellement à l'équilibre. L'approche proposée afin de tenir compte de cette influence de manière adéquate est de considérer un compartiment environnemental « huile », qui doit apparaître dans le modèle conceptuel, permettant de déterminer le sort des PCDD/F dans les sols. Ce compartiment environnemental étant également un contaminant, le modèle devra permettre de décrire son propre devenir parallèlement à celui des PCDD/F.

3.1.2. Influence du PCP sur le sort des PCDD/F :

En ce qui concerne le PCP, la revue de littérature permet de mettre en évidence une absence d'influence directe sur le sort des PCDD/F dans les conditions rencontrées sur le terrain (Orazio 1992). Cependant le PCP a un effet sur le sort de l'huile de préservation de bois (et donc, de manière indirecte, sur le sort des PCDD/F) pour les raisons suivantes :

- Sa toxicité : le PCP présentant une toxicité importante, il a probablement un effet négatif sur la cinétique de biodégradation de l'huile en affectant les micro-organismes du sol;

- Le comportement d'agent tensioactif du PCP lorsqu'il est ionisé pourrait augmenter la biodisponibilité de l'huile et favoriser sa biodégradation .
- La toxicité du PCP plus faible lorsqu'il est ionisé qui devrait également influencer la biodégradation de l'huile.

L'approche proposée pour tenir compte de l'influence du PCP sur la migration verticale des PCDD/F est donc différente de celle proposée pour tenir compte de l'influence de l'huile, étant donné que ce sont ici des mécanismes différents qui interviennent. Le PCP va principalement modifier le sort de l'huile, ce qui va indirectement influencer le sort des PCDD/F. C'est donc l'influence du PCP sur l'huile qui doit être décrite dans le modèle. L'approche choisie a donc été de mesurer l'influence du PCP sur les trois propriétés de l'huile les plus susceptibles d'être influencées par sa présence, soit sa cinétique de biodégradation, sa solubilité aqueuse et son coefficient de partition entre le sol et l'eau. Les propriétés mesurées en présence de PCP seront par la suite utilisées pour la modélisation.

3.2. Hypothèse de recherche et objectifs

L'hypothèse qui a justifié les travaux de recherche accomplis au cours de ce doctorat est la suivante :

La mobilité des PCDD/F dans le sol est dépendante du devenir des co-contaminants en présence (huile de préservation du bois, PCP).

L'objectif général est de développer et valider un modèle de criblage qui permette de décrire le double devenir environnemental des PCDD/F et de l'huile de préservation du bois dans le temps et dans l'espace lors d'une contamination complexe au pied d'un poteau de bois traité au PCP.

Il a été nécessaire pour remplir cet objectif d'établir et de programmer le modèle de criblage. Par la suite, sa sensibilité aux incertitudes existant sur les différents paramètres de modélisation a été testée afin de pouvoir consacrer les efforts de recherche à définir le plus précisément possible les paramètres et propriétés les plus sensibles sans s'attarder sur les paramètres pour lesquels l'incertitude a peu de conséquences (premier manuscrit).

Le modèle a par la suite été validé par des expériences de migration verticale des PCDD/F en colonnes de sol organique et de sable en présence d'huile de préservation de bois au PCP, le tout dans des conditions contrôlées au laboratoire (deuxième manuscrit). Pour finir, les prédictions du modèle ont été confrontées à des concentrations mesurées sur le terrain lors d'une campagne d'échantillonnage réalisée sur trois types de sols (organique, argileux et sablonneux) au pied de poteaux de bois traités au PCP (troisième manuscrit), ce qui a permis de mettre en évidence l'importance de tenir compte de l'influence de l'huile et du PCP lors de l'évaluation du danger écotoxicologique autour des poteaux.

3.3. Méthodologie générale

La méthodologie adoptée au cours de ce doctorat est résumée dans les paragraphes suivants. Tout d'abord, il a été nécessaire de définir le plus précisément possibles la source : quelles quantités des différents contaminants à l'étude sont émises vers le sol par les poteaux ? Par la suite, un modèle d'estimation du sort des PCDD/F et de l'huile dans les sols a été élaboré. Afin d'être en mesure d'utiliser ce modèle, un certain nombre de données ont dû être collectées, que ce soit dans la littérature ou par la mesure de certaines propriétés au laboratoire. Le modèle a été validé à l'aide d'essais en colonnes, puis confronté aux résultats d'une campagne d'échantillonnage sur le terrain afin de mieux cerner la problématique de la gestion des microsites contaminés autour des poteaux traités au PCP.

3.3.1. Estimation des émissions de PCDD/F des poteaux traités au PCP

3.3.1.1. Etudes européennes

À l'aide de l'étude des proportions des différents congénères de PCDD/F déposés sur l'herbe prélevée à différentes époques au cours du siècle dernier, il a été mis en évidence récemment (Hassanin, *et al.* 2006), que les congénères « spécifiques » au PCP (HpCDD et OCDD) ont dominé les dépôts atmosphériques de PCDD/F en Angleterre entre 1960 et 2004.

Les auteurs ne se prononcent pas par rapport au mode de transfert des PCDD/F du bois traité vers l'atmosphère. Ils écartent la possibilité d'une volatilisation directe du fait que les PCDD/F sont extrêmement peu volatils. Ils envisagent davantage une volatilisation du PCP qui se serait par la suite transformé dans l'atmosphère en HpCDD et OCDD sous l'action des UV. Une autre hypothèse proposée est que ces teneurs en PCDD/F observées sont la conséquence de mauvaises pratiques de combustion du bois traité à ciel ouvert ou dans des foyers résidentiels.

En 2004 les émissions totales provenant du bois traité au PCP en Europe ont été estimées entre 118 et 310 g TEQ WHO_{98}/ an (Quaß, *et al.* 2004). En Suède, il a été estimé que près de 200 kg de PCDD/F ont été historiquement incorporés dans du bois traité, dont près de 30 kg resterait dans du bois en service actuellement (Swedish EPA 2005).

Cependant le type de traitement au PCP utilisé en Europe diffère de celui qui est utilisé en Amérique du Nord dans la mesure où les solutions de traitement sont aqueuses et non huileuses, il est donc probable que le lessivage des PCDD/F depuis les poteaux et leur migration subséquente dans les sols diffèrent. Par ailleurs, les quantités de bois traités ne sont pas disponibles, ce qui rend difficile toute extrapolation de ces valeurs d'émissions.

3.3.1.2. Etudes nord américaines

Des études ont été menées sur les poteaux de bois afin de mettre en évidence une éventuelle migration des PCDD/F vers l'extérieur du bois. Une évolution des concentrations en PCDD/F dans le bois en fonction de l'âge des poteaux a été mise en évidence, qui pourrait être expliquée par une migration des dioxines vers l'extérieur des poteaux puis un lessivage vers le sol (Cui et Ruddick 2001; Lorber, *et al.* 2002).

Selon Winters et al. (Winters, *et al.* 1999)l'ensemble des poteaux de bois traités au PCP aux États-Unis pourrait relarguer annuellement entre 3 et 19 kg d'équivalent toxique (TEQ). Sachant que le nombre de poteaux traités au PCP en service aux États-unis est de 60 millions (EPRI 1995a, 1995b), il est possible d'estimer que la quantité de PCDD/F lessivée pour chaque poteau se situerait alors entre 0.05 mg TEQ WHO_{98}/poteau/an et 0.317 mg TEQ WHO_{98}/poteau/an.

Par contre, Environnement Canada estimait en 1999 que l'émission de PCDD/F dans le sol due à l'ensemble des poteaux de bois traités au PCP au Canada était seulement de 9 g TEQ WHO_{98}/an ce qui représenterait 0.0013 mg TEQ WHO_{98}/poteau/an (Environnement Canada 1999). Ces données ont été fournies par le CITW (Canadian Institute of Treated Wood) qui estimait qu'avant 1987, les émissions dans le sol s'élevaient à 226 g TEQ WHO_{98}/an soit 0.032 mg TEQ WHO_{98}/poteau/an (Environnement Canada 1999).

En 2003, le conseil canadien des ministres de l'environnement estimait à nouveau les émissions de PCDD/F en provenance des poteaux à 9 g TEQ WHO_{98}/an à la suite de l'inventaire national des rejet polluants, tout en précisant que cette quantité représente 47% des émissions de PCDD/F vers les sols inventoriées au Canada (CCME 2003).

Un modèle non publié développé par Lefebvre et Kaminski pour Hydro-Québec permet de déterminer les émissions d'huile de préservation de bois et de PCP des poteaux de bois traité en fonction de l'essence du bois, de l'année d'implantation des poteaux et de leurs dimensions (classe et hauteur). Ce modèle empirique estime, entre autres, les quantités d'huile et de PCP présentes initialement dans chaque poteau à la suite de son traitement. La masse initiale de PCP par poteau varie de 1,7 kg à 12,8 kg (Lefebvre et Kaminski 1999). En considérant la teneur en PCDD/F dans le PCP recommandées par Environnement Canada dans le cadre de l'inventaire national des rejets polluants (Environnement Canada 2002b), soit 2,58 mg TEQ WHO_{98} / kg PCP, il est possible d'en déduire que chaque poteau contient entre 4,39 mg TEQ WHO_{98} et 33 mg TEQ WHO_{98}.

Si l'intégralité des PCDD/F est lixiviée sur la durée de vie du poteau estimée à 35 ans, les émissions moyennes par poteau peuvent être estimées de l'ordre de 0,13 mg TEQ WHO_{98}/an à 0,94 mg TEQ WHO_{98}/an, ce qui se rapproche davantage des estimations de Winters et al. (Winters, *et al.* 1999) que de celles d'Environnement Canada (Environnement Canada 1999).

Au cours de cette étude, les données d'émission d'huile et de PCP obtenues grâce au modèle de Lefebvre et Kaminski (Lefebvre et Kaminski 1999) ont été utilisées comme données d'émission, et les PCDD/F ont été considérés comme proportionnels au PCP émis en utilisant la composition du PCP recommandée par environnement Canada (Environnement Canada 2002b). Le modèle de Lefebvre et Kaminski n'étant pas publié, la documentation relative à ce modèle a été annexée à cette thèse (annexe 2).

3.3.2. Établissement du modèle

Le modèle conceptuel, son algorithme et les équations qui le régissent sont présentés de manière plus détaillée dans le manuscrit 1, mais il est important de le présenter sommairement ici car il est au coeur de toute la méthodologie.

3.3.2.1. Partition des PCDD/F :

Si on se base dans un premier temps uniquement sur une approche thermodynamique et que l'on considère la répartition des PCDD/F dans le sol, différents compartiments environnementaux interviennent : l'air interstitiel, la biomasse, l'eau du sol, le sol et la phase organique (huile). Ces différents compartiments vont avoir un rôle plus ou moins important lors de la détermination du sort des PCDD/F :

- L'air interstitiel intervient peu sur le sort des PCDD/F étant donné leur volatilité extrêmement faible. Ce compartiment ne sera donc pas pris en compte lors de la modélisation.

❖ En ce qui concerne le compartiment biomasse, il serait intéressant de tenir compte de la bioaccumulation si l'objectif du modèle était de déterminer l'exposition de différents récepteurs (écologiques ou humains). Cependant la bioaccumulation reste un phénomène mineur en ce qui concerne le devenir des PCDD/F dans les sols et n'est pas pertinente par rapport à l'objectif de modélisation poursuivi. Le compartiment biomasse sera donc négligé lors de la modélisation. Si par la suite il s'avère nécessaire de créer un modèle d'exposition, il sera toujours possible d'utiliser les concentrations modélisées comme entrants dans un modèle d'exposition.

❖ Les compartiments restants, c'est-à-dire l'eau, le sol et l'huile de préservation du bois, vont donc être ceux qui vont intervenir dans le modèle de détermination du sort des PCDD/F.

Un premier modèle multimédia permet donc de décrire la partition des PCDD/F entre ces trois compartiments retenus en utilisant leurs coefficients de partition entre ces trois phases. (cf. Figure. 3.1.a)

3.3.2.2. *Partition de l'huile:*

L'un des compartiments environnementaux utilisés pour décrire le sort des PCDD/F est assez particulier : le compartiment huile n'est pas seulement un compartiment environnemental, il s'agit également d'un contaminant qui va avoir son propre devenir environnemental dans le sol, régit par ses propres propriétés physico-chimiques.

L'huile va donc également se répartir entre les différents compartiments du sol.

❖ L'huile de préservation de bois étant considérée comme très peu volatile, le compartiment air interstitiel est ici encore négligé.

❖ La bioaccumulation de l'huile sera également négligée pour les mêmes raisons que pour les PCDD/F.

Un modèle multimédia secondaire permet donc de décrire la partition de l'huile entre l'eau, le sol et la phase huileuse libre (NAPL, pour « Non Aqueous Liquid Phase ») en utilisant le coefficient de partition de l'huile entre le sol et l'eau ainsi que sa solubilité aqueuse. (cf. Fig 3.1.b)

3.3.2.3. *Approche cinétique :*

Les deux modèles multimédias présentés ci-dessus permettent de décrire à l'équilibre la partition des contaminants entre les différentes phases présentes dans le sol. Cela dit, certaines de ces phases sont en mouvement dans le sol (l'eau et l'huile, qui migrent verticalement) alors que les émissions d'huile et de PCP ainsi que les précipitations continuent d'entrer dans le sol. Par ailleurs, l'huile subit une certaine biodégradation.

Pour décrire adéquatement le devenir parallèle de l'huile et des PCDD/F, un modèle cinétique de type "modèle en boîtes" a été utilisé.

Chaque boîte représente une couche horizontale de sol. Les transferts de masse entre les différents compartiments de chaque boîte sont estimés à l'aide des deux modèles multimédias. Après un pas de temps, les quantités d'huile et de PCDD/F présentes dans chaque boîte sont recalculées en tenant compte de la cinétique de biodégradation de l'huile, des émissions d'huile et de PCDD/F provenant du poteau et du transport hydrodynamique de l'huile et de l'eau vers les tranches inférieures. (cf. Figure 3.1.c)

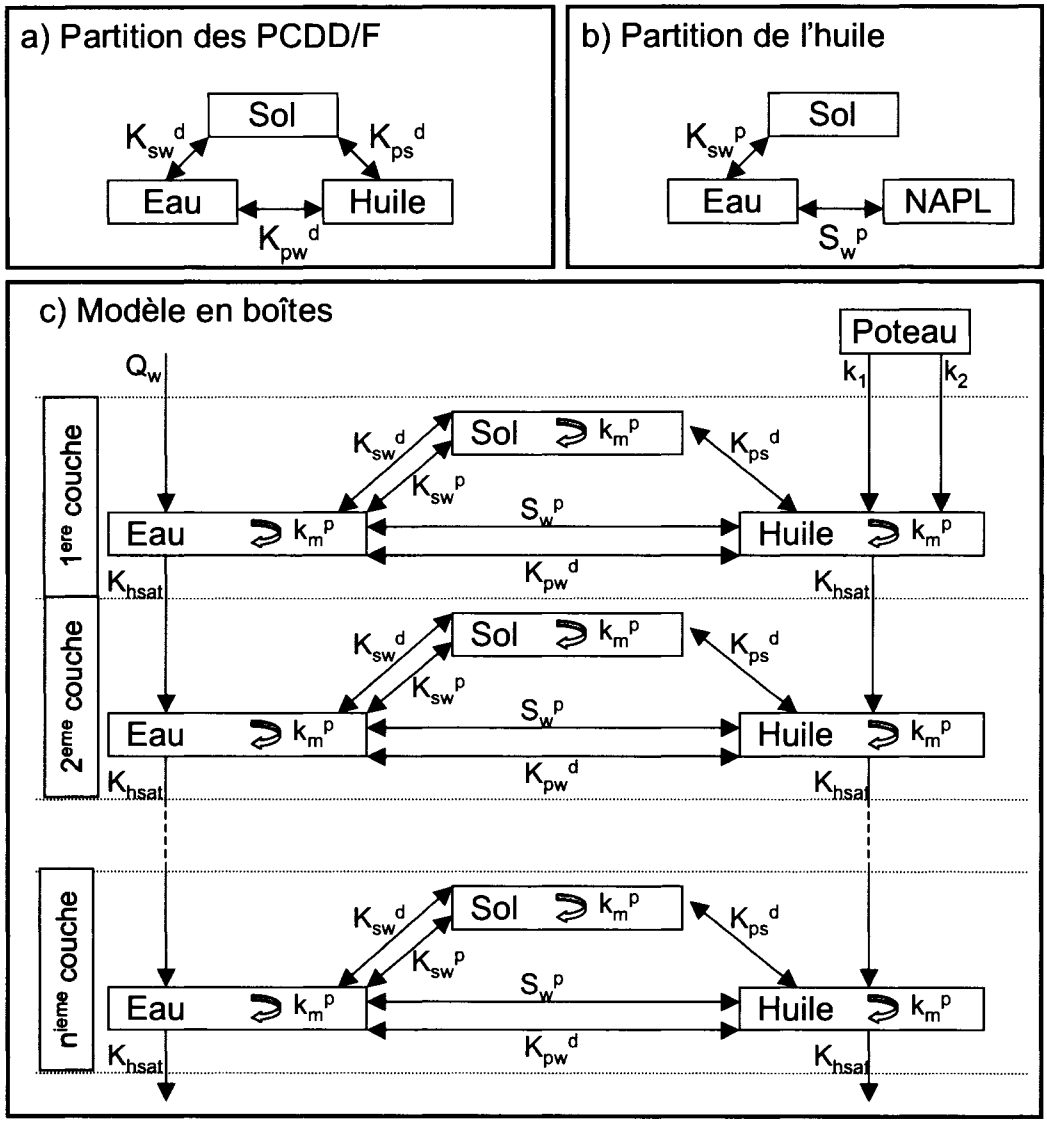


Figure 3-1 : a) Modèle de partition des PCDD/F. Le compartiment « huile » représente l'huile de préservation du bois totale (sous forme de phase libre, dissoute dans l'eau et adsorbée au sol). b) Modèle de partition de l'huile. c) Modèle en boîtes.

3.3.3. Détermination des paramètres nécessaires à la modélisation

3.3.3.1. Les PCDD/F

3.3.3.1.1. Analyse des PCDD/F

L'analyse des PCDD/F a été réalisée en laboratoire externe (Phillips analytic, puis Maxxam analytic) par GC-MS HR (chromatographie de masse haute résolution en phase gazeuse). Cette technique d'analyse est reconnue comme étant la plus fiable pour déterminer les teneurs en PCDD/F et présente l'avantage de permettre la quantification des 17 congénères de PCDD/F chlorés en position 2,3,7,8.

Ce type d'analyse est cependant extrêmement coûteux (de l'ordre de 800$ par échantillon de sol), les échantillons à analyser ont donc été soigneusement sélectionnés de manière à limiter le nombre d'analyses nécessaires.

3.3.3.1.2. Coefficients de partition des PCDD/F

Les seules propriétés des PCDD/F nécessaires pour appliquer le modèle sont leurs coefficients de partition entre l'huile, le sol et l'eau. Étant donné le coût extrêmement élevé des analyses de PCDD/F, il a été décidé dans un premier temps d'utiliser les données disponibles dans la littérature plutôt que d'effectuer des mesures spécifiques pour les trois sols étudiés. Dans un second temps, l'étude de sensibilité du modèle a permis de confirmer que le fait d'avoir des valeurs de coefficients de partition approximatifs pour les PCDD/F avait peu d'influence sur le résultat de modélisation.

L'étude la plus intéressante disponible dans la littérature à ce sujet est celle de Jackson et al., qui ont mesuré les coefficients de partition des congénères de PCDD/F présents dans le PCP entre une huile en phase libre, le sol et l'eau (Jackson et Bisson 1990). Il est cependant à déplorer que, dans cette étude, la teneur en matière organique des sols n'ait pas été spécifiée. Il est de ce fait quasiment impossible d'extrapoler ces résultats à des sols différents. Les résultats de Jackson et al. sont tout de même rappelés ici à titre indicatif. Les coefficients de partition entre l'huile, l'eau et le sol ont été mesurés pour les PCDD/F présents dans le PCP.

Les mesures ont été réalisées pour deux types d'huiles de préservation de bois au PCP : une huile neuve et une vieille huile récupérée dans un sol saturé en huile sur un ancien site de préservation de bois. De la même manière, un sol propre et un sol contaminé ont été utilisés. Les tests de partition ont été réalisés en cuvée avec soit deux phases (sol-eau ou huile-eau) soit les trois phases ensembles (huile, eau et sol). Les résultats obtenus pour ces différentes expériences sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3-1 : Coefficients de partition des PCDD/F entre l'eau, l'huile et le sol en présence de PCP (K_{sw}^{d} coefficient de partition sol-eau, K_{pw}^{d} coefficient de partition huile-eau, K_{ps}^{d} coefficient de partition huile-sol) (Jackson et Bisson 1990).

Congénère	HxCDD	HpCDD	OCDD	HxCDF	HpCDF	OCDF
Deux phases						
log K_{sw}^{d} sol propre	ND	4.35	2.43	4.62	4.60	4.64
log K_{sw}^{d} sol contaminé	4.67	4.26	4.24	4.47	4.34	4.30
log K_{pw}^{d} huile usée	3.34	3.34	3.29	3.37	3.32	3.35
log K_{pw}^{d} huile neuve	3.91	3.62	3.20	3.82	3.77	3.49
Trois phases						
log K_{sw}^{d} huile usée	3.11	3.01	3.12	3.06	2.98	3.02
log K_{pw}^{d} huile usée	4.76	4.67	4.75	4.91	4.72	4.84
log K_{ps}^{d} huile usée	1.66	1.68	1.64	1.86	1.75	1.83
log K_{sw}^{d} huile neuve	3.06	3.03	3.02	2.92	2.89	3.00
log K_{pw}^{d} huile neuve	4.33	4.64	4.78	3.64	4.05	4.47
log K_{ps}^{d} huile neuve	1.26	1.61	1.76	0.98	1.20	1.47

On note la très grande affinité des PCDD/F pour l'huile et le fait que, dans un réacteur avec les trois phases en présence, c'est dans l'huile que va se retrouver la plus importante quantité de PCDD/F. En effet, en présence des trois phases le logarithme des coefficients de partition huile-eau (log K_{pw}) mesurés est compris entre 3.64 et 4.91. Ceci signifie que les concentrations de PCDD/F dans l'huile sont environ de 4 000 à 80 000 fois supérieures aux concentrations en PCDD/F dans l'eau. En ce qui concerne le logarithme des coefficients de partition entre l'huile et le sol (log K_{ps}), il est compris entre 0.98 et 1.86.

Ceci signifie que la concentration en PCDD/F dans l'huile est approximativement de 10 à 70 fois supérieure à celles retrouvées dans le sol selon les congénères et le type d'huile et de sols étudiés.

Faute de pouvoir extrapoler ces données de Jackson et al, une autre approche a donc été choisie : il s'agit de celle recommandée par Boyd et Sun (Boyd et Sun 1990) pour évaluer l'interaction entre le PCP et un mélange d'hydrocarbures, approche similaire à celle utilisée par Diamond et al. pour modéliser la partition des PCDD/F sur des films gras déposés sur les fenêtres (Diamond, *et al.* 2001). Il s'agit d'utiliser le coefficient octanol-eau (K_{ow}) comme approximation du coefficient de partition des PCDD/F entre la phase organique (ici l'huile) et l'eau. Ce sont ces valeurs qui ont été utilisées pour la modélisation en choisissant les valeurs de K_{ow} des PCDD/F sélectionnées par l'EPA et présentées dans le Tableau 2.1. En effet, en connaissant les coefficients de partition des PCDD/F entre l'huile et l'eau, ainsi que les coefficients de partition des PCDD/Fs entre le sol et l'eau (qui peuvent également être estimés à l'aide des coefficients de partition octanol-eau des PCDD/Fs) il est possible de déduire les coefficients de partition des PCDD/Fs entre l'huile et le sol.

Différentes relations peuvent être choisies pour déterminer K_{oc}. Seth et al. recommandent l'utilisation d'une double relation permettant d'estimer une plage de valeurs pour K_{oc} pour les composés les plus hydrophobes (Seth, *et al.* 1999). Ces relations ont été choisie pour l'étude de sensibilité présentées dans le manuscrit 1 afin d'estimer la variabilité des coefficients de partition des PCDD/F entre le sol et l'eau (Équations 3.1 et 3.2):

$$\log K_{oc} = 1.08 \log K_{ow} - 0.41 \qquad \text{(limite supérieure)} \qquad (3.1)$$

$$\log K_{oc} = 0.99 \log K_{ow} - 0.81 \qquad \text{(limite inférieure)} \qquad (3.2)$$

La relation la plus souvent utilisée en première approximation pour estimer K_{oc} (Équation 3.3), est celle proposée par Karickhoff (Karickhoff 1981):

$$K_{oc} = 0{,}41\ K_{ow} \qquad (3.3)$$

Étant donné la faible sensibilité du modèle à des variations de l'ordre de celle rencontrée entre les limites supérieures et inférieures des valeurs de K_{oc} calculées selon les équations de Seth et al. (1999) (voir premier manuscrit), la valeur de K_{oc} déterminée à l'aide de l'équation 4 sera utilisée pour les deux manuscrits suivants.

Le coefficient de partition entre le sol et l'eau est estimé grace à la teneur en carbone organique du sol f_{oc} à l'aide de l'Équation 3.4 :

$$K_{sw} = f_{oc}K_{oc} \qquad (3.4)$$

En ce qui concerne le coefficient de partition des PCDD/F entre l'huile et le sol, il a été estimé en utilisant les valeurs obtenues pour les deux autres coefficients de partition (Équation 3.5) :

$$K_{hs} = K_{hw}/K_{sw} \qquad (3.5)$$

3.3.3.2. *L'huile*

Le modèle nécessite de connaître les propriétés suivantes pour l'huile :

- Solubilité aqueuse S_w^p
- Cinétique de biodégradation k_m^p
- Coefficient de partition entre le sol et l'eau K_{sw}^p

3.3.3.2.1. *L'huile assimilée à un "composé pur"*

L'huile de préservation des poteaux est un mélange d'hydrocarbures pétroliers, plus précisément une fraction légère hydrotraitée de distillats de craquage catalytique du pétrole. Elle est donc déjà, en elle-même, un mélange organique complexe. Sa composition précise n'a pas pu être obtenue auprès d'Esso pour des raisons de confidentialité. L'approche choisie pour déterminer les propriétés de l'huile nécessaires à la modélisation a donc été de considérer le mélange d'hydrocarbures comme s'il s'agissait d'un composé pur.

Cette approche est discutable : les hydrocarbures présents dans le mélange n'ont pas tous un comportement identique : par exemple ceux qui possèdent de plus longues chaînes carbonées, ou les aromatiques sont plus hydrophobes, moins facilement biodégradables et moins volatils que les hydrocarbures à chaîne plus courte.

En se fiant à la méthode proposée par le TPH Working Group (Gustafson, *et al.* 1997), il est cependant tout à fait possible d'estimer le devenir d'un mélange d'hydrocarbures relativement similaires en considérant qu'il se comporte comme un composé pur . Il est raisonnable de supposer que les composés de l'huile sont des hydrocarbures ayant des chaînes de longueurs à peu près similaires. En effet, tous ces hydrocarbures sont issus du même procédé de distillation, et possèdent une plage de points d'ébullition relativement petite (200°C à 350°C). Il faudrait en toute rigueur considérer 4 fractions pour se plier à la méthode proposée par le TPH Working Group : deux fractions d'hydrocarbures aliphatiques (ébullition entre 200°C et 270°C et ébullition entre 270°C et 350°C) ainsi que deux fractions d'aromatiques (ébullition entre 190°C et 260°C et ébullition entre 260°C et 340°C). En l'absence de données précises de composition de l'huile de conservation des poteaux, il s'est avéré impossible d'estimer la répartition des composés de l'huile entre ces quatre fractions. Une unique fraction a donc été considérée, ce qui reste discutable notamment à cause de la présence combinée d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques.

3.3.3.2.2. Analyse de l'huile

Toutes les analyses d'huile ont été réalisées à l'aide d'un GC-FID (Chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme). Les protocoles d'extraction et d'analyse suivis sont inspirés de ceux recommandés par le CEAEQ pour l'analyse des C10-C50 dans l'eau (Méthode MA 400-Hyd 1.0) et dans les sols (Méthode MA 410-Hyd 1.0) et sont disponibles en annexe (protocoles 1, 2 et 3).

La méthode a été optimisée au laboratoire pour la détection des pics des composés de l'huile de préservation de bois étudiée. Les solutions étalons ont été préparées à partir de l'huile Impériale de préservation des poteaux (Esso).

3.3.3.2.3. Détermination de la solubilité aqueuse de l'huile

La méthode de détermination de la solubilité aqueuse de l'huile consiste à mettre en contact de l'eau avec un excès d'huile sous agitation, puis à séparer les deux liquides immiscibles par décantation en ampoule à décanter.

La phase aqueuse est ensuite analysée afin de connaître la concentration d'huile en solution, qui est la solubilité aqueuse de l'huile. Le protocole de détermination de la solubilité aqueuse de l'huile est disponible en annexe (protocole 4). Il est inspiré en grande partie de la méthode ASTM E1148-02 pour la détermination de la solubilité aqueuse des composés organiques. Cette méthode a cependant été légèrement modifiée du fait de la présence d'une émulsion très forte entre l'huile et l'eau après agitation. Les deux phases ont dû être laissées dans l'ampoule à décanter pour une durée minimale de trois jours avant que la séparation des phases ne se fasse correctement et que l'eau ne redevienne limpide. Afin d'éviter que l'huile ne se biodégrade pendant cette période de décantation, il a fallu procéder aux différentes manipulations en conditions stériles.

3.3.3.2.4. Détermination de la cinétique de biodegradation de l'huile

La méthode de détermination de la cinétique de biodégradation de l'huile consiste à mettre une quantité connue d'huile dans des bioréacteurs de sol et à suivre l'évolution de la concentration d'huile au cours du temps. Un témoin abiotique permet de confirmer que la disparition de l'huile est bien attribuable uniquement à la biodégradation. La courbe d'évolution de la concentration de l'huile en fonction du temps permet de déterminer à la fois le type de cinétique (ordre 0 si la courbe est linéaire ou ordre 1 si la concentration d'huile décroît exponentiellement en fonction du temps) et la constante cinétique de biodégradation de l'huile dans le sol étudié. Le protocole de détermination de la cinétique de biodégradation de l'huile dans les sols est disponible en annexe (protocole 5). La cinétique de biodégradation de l'huile a ainsi été suivie pour les trois types de sols à l'étude (argile, sol organique et sable).

3.3.3.2.5. Détermination du coefficient de partition de l'huile entre le sol et l'eau

Le principe de la méthode de détermination du coefficient de partition de l'huile entre le sol et l'eau est d'utiliser un volume précis de solution aqueuse initiale de concentration connue en huile et d'y ajouter une masse précise de sol. Après agitation, la solution est analysée pour connaître la concentration résiduelle dans l'eau et en déduire la concentration adsorbée sur le sol.

En connaissant ainsi les concentrations d'huile dans l'eau (C_w^P) et dans le sol (C_s^P) à l'équilibre, il est possible de calculer le coefficient de partition K_{sw}^P en utilisant l'Équation 3.6 :

$$K_{sw}^P = C_s^P / C_w^P \qquad (3.6)$$

Le protocole de détermination du coefficient de partition de l'huile entre le sol et l'eau est présenté en annexe (protocole 6). Le coefficient de partition de l'huile entre le sol et l'eau a ainsi été déterminé pour les trois types de sols à l'étude (argile, sol organique et sable).

3.3.3.2.6. Influence du PCP

Le modèle décrit au paragraphe 3.3.1. ne tient pas compte de l'influence du PCP sur le sort des PCDD/F. Par contre les variables utilisées dans le modèle peuvent permettre de tenir compte de cette influence : il suffit pour cela de connaître les valeurs des propriétés de l'huile utilisées pour la modélisation en présence de PCP.

Les différentes propriétés de l'huile ont donc été déterminées d'une part pour l'huile de préservation de bois seule et d'autre part pour l'huile de préservation de bois additionnée de 5% massique de PCP, ce qui correspond à la concentration de PCP généralement présente dans les solutions de traitement de bois.

Le choix de mesurer ainsi les propriétés de l'huile en présence de 5% de PCP est discutable : il est évident que le sort de l'huile et celui du PCP ne sont pas similaires aux pieds des poteaux. Leurs cinétiques de biodégradation diffèrent, leurs coefficients de partition diffèrent, sans parler du fait que le PCP voit ses propriétés varier selon le pH du milieu. Les émissions d'huile et de PCP des poteaux ne sont pas proportionnelles dans le temps d'après les résultats du modèle de Lefebvre et Kaminski (Lefebvre et Kaminski 1999), et elles suivent même parfois des tendances totalement inverses. Il est donc mis en évidence par ce modèle d'émission que l'huile émise par les poteaux ne contient déjà plus 5% de PCP, elle peut en contenir beaucoup plus, ou beaucoup moins. Et une fois l'huile présente dans le sol au pied des poteaux, sa biodégradation et sa migration étant différentes de celle du PCP, la teneur en PCP va encore une fois varier.

Le fait de mesurer les propriétés de l'huile en présence de PCP va donc simplement permettre d'avoir une idée de l'influence du PCP sur les propriétés de l'huile, mais il faut cependant se rappeler que le mélange testé n'est absolument pas une image fiable du mélange rencontré dans les sols aux pieds des poteaux.

3.3.3.3. Propriétés des sol

3.3.3.3.1. Conductivité hydraulique en milieu non saturé

La détermination de la conductivité hydraulique en milieu non saturé passe par la détermination du degré de saturation du sol et de la connectivité des pores du sol. Si ces données sont mesurables pour un sol dans des conditions de saturation données, il faut cependant garder à l'esprit que, dans les faits, la teneur en eau du sol varie sur le terrain. Il est donc peu réaliste d'espérer connaître, ou même estimer précisément, la valeur de la conductivité hydraulique non saturée au pied de milliers de poteaux sur des périodes de plusieurs dizaines d'années dans le cadre d'un modèle de criblage.

Une approximation a donc été faite en décidant d'utiliser la conductivité hydraulique en milieu saturé comme étant une estimation de la conductivité hydraulique en milieu non saturé. Cette approximation a tendance à surestimer systématiquement la conductivité hydraulique du sol, dans la mesure où la conductivité hydraulique diminue lorsque le degré de saturation diminue. L'effet de cette approximation sera donc une surestimation systématique de la profondeur de migration, donc du risque de contamination des aquifères. Les valeurs de conductivité hydraulique en milieu saturé proposées par Carsel et al. (Carsel et Parrish 1988) ont donc été utilisées pour la modélisation.

Une autre approximation importante a été faite en considérant que l'huile et l'eau s'écoulaient à la même vitesse dans les sols. En réalité, la perméabilité relative d'un sol est différente pour l'huile et l'eau quand les deux phases sont présentes. Dans un milieu poreux contenant plus d'un fluide, les pores les plus petits contiennent le liquide mouillant (généralement l'eau) et le fluide non mouillant (donc l'huile) se retrouve dans les plus grands pores. Il y a donc un réseau d'écoulement propre qui se développe pour chacun des fluides (Lefebvre 2003).

Par ailleurs la viscosité de l'huile est supérieure à celle de l'eau. Cependant, encore une fois, pour estimer plus précisément les conductivités hydrauliques pour l'huile et l'eau, il faudrait pour chaque pas de temps estimer ces valeurs en fonction de la teneur en huile et en eau de chaque couche de sol considérée, ce qui alourdirait énormément la mise en œuvre du modèle. Par ailleurs, il a été observé au laboratoire que l'huile et l'eau formaient une émulsion très difficile à séparer lorsqu'elles étaient mises en contact. Il n'est donc pas si déraisonnable d'estimer que les deux phases se déplacent de concert.

3.3.3.3.2. Teneur en eau et en carbone organique, densité en place, pH

Les mesures des teneurs en eau et en carbone organique des sols ont été réalisées en suivant le protocole 7 disponible en annexe, la densité en place des sols a été mesurée à l'aide de la méthode présentée dans le protocole 8, et le pH en suivant le protocole 9, tous deux également présentés en annexe.

3.3.4. Validation du modèle à l'aide d'essais en colonnes

Le protocole des essais en colonnes est développé plus précisément dans le deuxième manuscrit et il est disponible en annexe (protocole 10). Le principe général de ces expérience est de procéder à un ajout journalier connu d'huile de préservation de bois additionnée de 5% massique de PCP et d'eau au sommet de chacune des colonnes remplies de sol (colonnes de 10 cm de diamètre et 30 cm de long). L'échantillonnage des colonnes se fait au bout d'un temps donné (7 jours, 14 jours, 21 jours et 35 jours) en procédant au prélèvement minutieux du sol par couches de 5 cm d'épaisseur. Les concentrations d'huile et de PCDD/F à différentes profondeur peuvent ainsi être mesurées et confrontées aux prédictions du modèle au bout d'une période donnée.

Deux types de sols ont été utilisés pour procéder à ces expériences en colonnes. D'une part un sable et d'autre part un sol organique. Pour chacun de ces sols, quatre points dans le temps ont été réalisés en triplicata. La Figure 3.2 présente les 24 colonnes préparées. La comparaison des concentrations obtenues lors des expériences en colonnes et des prédictions du modèle fait l'objet du second manuscrit.

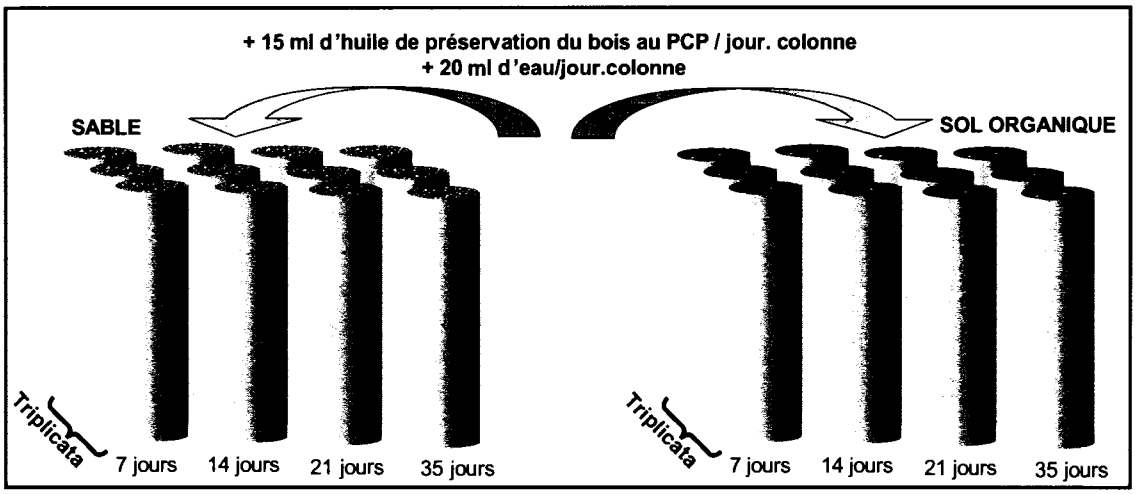


Figure 3.2 : Récapitulatif des 24 colonnes de sol préparées pour le suivi de la migration verticale de l'huile et des PCDD/F

3.3.5. Validation du modèle lors d'une campagne d'échantillonnage sur le terrain

Le protocole d'échantillonnage des sols au pied des poteaux est présenté de manière plus détaillée dans le deuxième manuscrit et le protocole complet est disponible en annexe (protocole 11). Les sols ont été échantillonnés autour de six poteaux situés dans trois types de sols (argile, sol organique et sable) à différentes profondeurs et distances des poteaux. En tout sept échantillons composites ont été prélevés et analysés autour de chacun des poteaux ainsi qu'un échantillon de sol témoin prélevé à 25 mètres de chaque poteau afin de connaître le bruit de fond. (voir Figure 3.3)

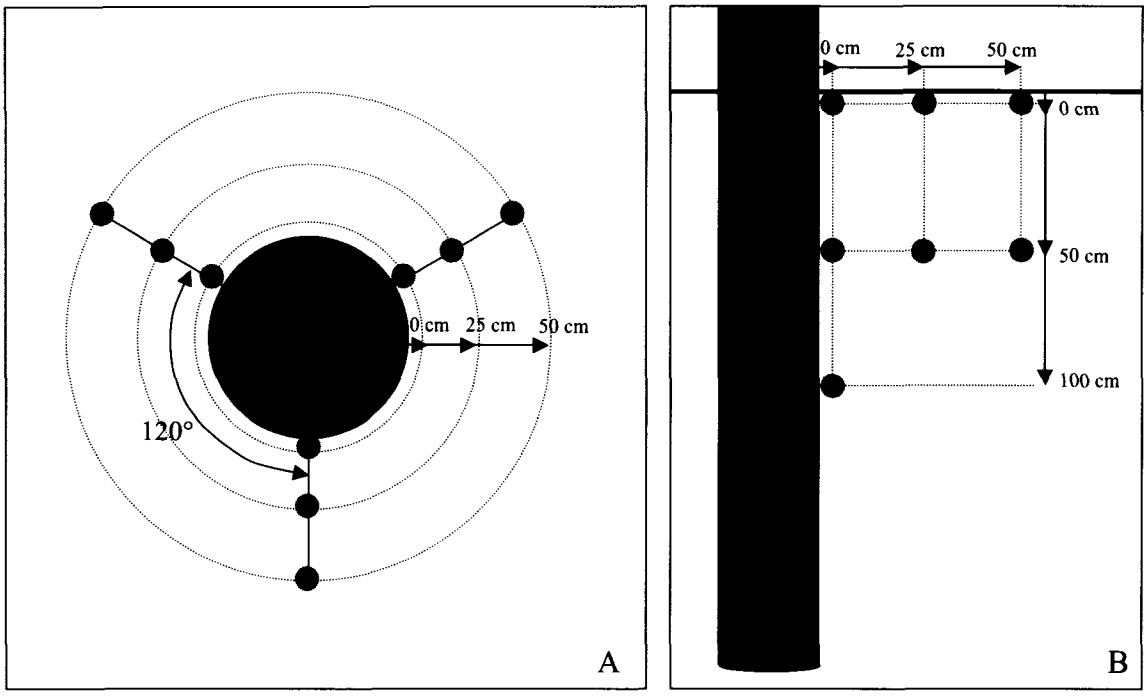


Figure 3.3 : Plan d'échantillonnage autour des poteaux. A) vue en plan. B) vue de côté.

Chaque échantillon de sol ainsi prélevé a envoyé dans un laboratoire externe (PSC services analytiques) pour être analysé afin de connaître sa teneur en PCDD/F, en C10-C50 et en PCP (le certificat d'analyse ainsi qu'un exemple de résultat d'analyse et d'éléments de contrôles est disponible en annexe 3). Les sols témoins ont également été caractérisés (teneur en eau, en carbone organique, densité en place, capacité de rétention au champ, pH, granulométrie).

Les teneurs en PCDD/F rencontrées sur le terrain pour les trois échantillons situés près de chacun des poteaux ont été confrontées aux prédictions du modèle, ce qui fait l'objet du troisième manuscrit.

Pour pouvoir effectuer les modélisations, les quantités d'huile et de PCP émises par les poteaux ont été estimées à l'aide du modèle de Lefebvre et Kaminski (Lefebvre et Kaminski 1999) en utilisant les inscriptions disponibles sur les poteaux échantillonnés concernant l'essence du bois, l'age, la classe et la longueur du poteau. Les émissions de PCDD/F ont été considérées proportionnelles aux émissions de PCP en l'absence de données plus précises sur la lixiviation des PCDD/F depuis les poteaux traités au PCP.

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE SENSIBILITÉ SUR LE MODÈLE DE CRIBLAGE PERMETTANT D'ESTIMER LE DEVENIR ENVIRONNEMENTAL DE L'OCDD EN PRÉSENCE D'HUILE DE PRÉSERVATION DU BOIS AU PCP.

4.1. Présentation du premier manuscrit

L'estimation du sort des PCDD/F dans les sols sous l'influence de l'huile de préservation du bois au PCP passe tout d'abord par la création et la programmation d'un modèle. Dans ce premier manuscrit, ce modèle est présenté et appliqué au congénère de PCDD/F le plus représentatif des dioxines et furanes présents dans le PCP, soit l'OCDD. Tout modèle n'est qu'une image plus ou moins déformée de la réalité, un équilibre entre une certaine précision nécessaire pour l'objectif recherché et une quantité d'information plus ou moins élevée à intégrer dans le modèle. Plus le modèle doit être précis, plus il doit comporter d'équations pour décrire les différents phénomènes qui interviennent, plus il est nécessaire de rechercher ou de mesurer un nombre élevé de données et plus les sources d'erreurs de modélisation sont élevées. Il est donc généralement judicieux, dans un premier temps, de programmer un modèle le plus simple possible pour répondre aux objectifs poursuivis, quitte à l'élaborer dans un second temps si nécessaire. L'objectif à atteindre avec le modèle de criblage présenté ici est de démontrer que le devenir des PCDD/F est dépendant de celui de l'huile au PCP. Afin de se concentrer sur cet objectif, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont été posés, qui sont présentées et justifiées dans ce premier manuscrit.

Une étude de sensibilité a été menée afin d'estimer la variabilité de la profondeur de migration à la suite d'une variation de 10% de chacun des paramètres utilisés dans le modèle. Cette étude permet d'estimer quels sont les paramètres entrants qui ont le plus d'influence sur le résultat de modélisation.

Cependant l'incertitude sur certains des paramètres est largement supérieure à 10%. L'incertitude sur la profondeur de migration a donc été estimée en utilisant les incertitudes de chacun des paramètres entrants. Cet exercice a permis de cerner les paramètres nécessitant d'être définis plus précisément et ceux pour lesquels l'incertitude est sans conséquences .

4.2. Sensitivity study of an OCDD environmental fate screening model in soils in the presence of PCP wood-preserving oil.

Cécile Bulle, François Bertrand, Réjean Samson, Louise Deschênes

Chemosphere (accepted in december 2006)

4.2.1. Abstract

In order to better understand the fate of polychloro dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) in soils around pentachlorophenol (PCP) treated poles, a model was developed to assess the influence of wood-preserving oil and PCP on the vertical migration of octachloro-dibenzo-p-dioxin (OCDD). Simulations were performed for three soil types: sand, clay and organic. OCDD fate was modeled in the absence of co-contaminant and in the presence of oil with or without 5 % (w/w) PCP. A variance propagation study was conducted to evaluate the model sensitivity to a small variation in input parameters, to determine the uncertainty on the migration depth modeled for each soil, and to understand the variability of this migration observed between different soil types.

The model predicts a different OCDD fate depending on the soil type with a significant migration in the case of sand and an absence of migration in the case of organic soil. No migration is predicted in the absence of co-contaminants and a migration depth of 7 to 600 cm is predicted in the presence of oil (with and without PCP). Model sensitivity also depends on the soil type: the predicted OCDD migration depth is respectively 22 cm ± 10 cm for organic soil, 71 cm ± 20 cm for clay and 566 cm ± 200 cm for sand after 60 days of emissions from a class 3, 12.2 m long pole.

Even if the input parameters have a significant uncertainty due to the lack of available data, the model results seem reliable as a first approximation to screen an eventual PCDD/F migration.

4.2.2. Introduction

PCP-based preservatives are widely used for the treatment of utility poles. EPRI (1995a) reported that approximately 60 million PCP-treated poles were in service across the US in 1995. 400 000 tons of PCP were used between 1970 and 1995 in the US (EPA 2000). Despite its broad use, this preservative has generated concern due to the presence of PCDD/Fs in PCP. The levels have varied over time as manufacturing methods have changed. Since the implementation of regulations in 1987, a decline in PCDD/F concentrations in PCP from approximately 1.7 mg $TEQ.kg^{-1}$ PCP during the late 1980s to close to 0.6 mg $TEQ.kg^{-1}$ PCP in the 1990s have been reported (EPA 2000; Lorber, *et al.* 2002).

There have been limited efforts made to study the migration of PCDD/Fs and PCP from treated poles into the environment. Ruddick (1991) and Lefebvre and Kaminski (1999) studied the depletion of PCP in treated poles. Ruddick (1991) attributed part of this depletion to the movement of carrier oil and Lorber et al. (2002) claimed that this analysis may be extended to PCDD/Fs as there is some evidence that PCDD/Fs leach from treated poles into nearby soils (Cui et Ruddick 2001; Gargiulo 2000; Gurprasad, *et al.* 1995).

The transport and fate of PCDD/Fs in soil is not clearly understood. In the absence of co-contaminants, PCDD/Fs sorb strongly to soil particles and are persistent and non-leachable in the aqueous phase (Freeman et Schroy 1986; Yanders, *et al.* 1989).

In the presence of PCP only, no significant change is observed in the fate of PCDD/Fs in soil. Several soil analyses near wood treatment facilities using NaPCP aqueous solutions revealed a high PCDD/F contamination in the surface soil layer, but no migration below 5 cm (Assmuth et Vartiainen 1994; Ellis 1997; Hagenmaier, *et al.* 1992; Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990). Column experiments by Orazio (1992) confirmed a lack of mobility of PCDD/Fs in the presence of PCP: it can act as a surfactant under alkaline conditions, but to enhance PCDD/F solubility, PCP critical micelle formation concentration must be reached (5 $mg.l^{-1}$ at pH 8.1) which is unlikely to occur in soil water due to PCP adsorption to soil, biodegradation and movement through soil.

Nevertheless, PCDD/Fs were found in subsurface soils and in aquifer waters around wood-treatment sites using an oil carrier: PCP-based preservative in North America is formulated by dissolving 5 to 7 % (w/w) PCP in a hydrocarbon solvent (wood-preserving oil). The discharge of contaminated waste from a wood treatment facility into unlined landfills in Florida (Pensacola) resulted in the contamination of the underlying sand and gravel aquifer by PCDD/Fs at concentrations as high as 2900 $\mu g.kg^{-1}$ in soil. Chlorinated dioxins on this site have migrated both vertically (24 m in depth) and horizontally (300 m) from the source of contamination (Pereira, *et al.* 1985). Ellis (1997) also reported a PCDD/F contamination (159 $\mu g\ TEQ.kg^{-1}$ sol) at depths greater than 1 m and the presence of a plume of PCDD/F-contaminated groundwater with a LNAPL (light non aqueous phase) at a former wood treatment facility where PCP dissolved in oil was used.

The migration of PCDD/Fs has been attributed to their high affinity for oil which acts as a vector while moving through the soil (Dougherty, *et al.* 1994; Jackson et Bisson 1990; Puri, *et al.* 1990; Puri, *et al.* 1992; Walters et Guiseppi-Elie 1988). Kapila et al. (1989) showed that 2,3,7,8-Tetrachloro dibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) moved readily through soil in the presence of crankcase oil. Dougherty et al. (1994) studied the efficiency of various organic liquids in removing 2,3,7,8-TCDD from soils, showing the higher affinity of 2,3,7,8-TCDD for organic solvent than for soil organic matter.

The presence of PCP together with oil may also influence the fate of PCDD/Fs by modifying the fate of oil: since PCP is highly toxic, it may slow oil biodegradation. On the other hand, as PCP acts as a surfactant under alkaline conditions, it can enhance oil bioavailability.

PCP wood-preserving oil is an example of complex organic contamination and the interactions between all contaminants need to be accounted for to understand the fate of each when modeling. Pollard et al. (1993) proposed an approach to account for the presence of the residual oil phase in the soil of abandoned wood treatment sites: they modified the mass fraction of soil organic carbon to a level consistent with the solvent extractable organic content of the soil as to represent the residual oil saturation and the soil organic matter as a single organic phase in a fugacity model. His model predicted 100% of hexachlorodibenzo-p-dioxin partition into that organic phase. Boyd and Sun (1990) conducted batch sorption isotherms to show that the affinity of hydrophobic contaminants (PCP, toluene and 2-chlorobiphenyl) for oil exceeds partitioning into soil organic matter by one order of magnitude and would be better represented by the octanol-water partition constant (K_{ow}) than by the organic carbon- water partition constant (K_{oc}).

As shown above, only a few studies on the fate of PCDD/Fs in the presence of co-contaminants can be found in literature. Moreover, to our knowledge, no model has ever been proposed to better understand the risk of PCDD/F migration in soil taking into account the influence of both oil and PCP.

The purpose of this study is to develop a model to predict the fate of PCDD/Fs in soil in the presence of these co-contaminants in order to screen PCDD/F migration in soils around PCP-treated poles. Fate simulations for octachloro-dibenzo-p-dioxin (OCDD) in three different soil types (sand, organic and clay) using literature and experimental data are presented. OCDD has been chosen as it is the most dominant PCDD/F congener present in PCP. Moreover, since OCDD is the most hydrophobic PCDD/F, it is the least susceptible to move vertically (in the absence of co-contaminants) in the soil due to its high adsorption to soil organic matter. Model results were compared qualitatively to data available in the literature.

A sensitivity study was done to check the reliability of the model results following a 10% variation of the input data. An uncertainty of the OCDD migration depth was calculated for each soil using the known uncertainties of the input parameters. Rank correlation charts were used in order to provide a better understanding as to which parameters have the greatest influence on the OCDD migration depth differences observed between soils.

4.2.3. Material and methods

4.2.3.1. Formulation of the conceptual model

The screening model developed in this paper aims at predicting whether OCDD is susceptible to migrate in soils in which a PCP-treated pole is located. It is a lumped model combining two multimedia fate models and a multibox fate model.

The first multimedia fate model (Fig. 4.1.a) describes the partition of OCDD between three environmental media: preserving oil (p), soil (s) and water (w), using OCDD partition coefficients between these three phases: K_{sw}^{d} ($cm^3.g^{-1}$), K_{ps}^{d} ($g.cm^{-3}$) and K_{pw}^{d} ($cm^3.cm^{-3}$).

The partition coefficient K_{ij}^{c} for a contaminant c (d for OCDD or p for wood-preserving oil) between two media i and j is the ratio between the contaminant c concentration in media i (C_i^c) and in media j (C_j^c) (Eq. 4.1):

$$K_{ij}^{c} = \frac{C_i^c}{C_j^c} \qquad (4.1)$$

Oil represents a special compartment as it is also a contaminant which has its own environmental fate. The second multimedia fate model (Fig. 4.1.b) describes the fate of oil using its partition coefficient between soil and water (K_{sw}^{p}, $cm^3.g^{-1}$) and its aqueous solubility (S_w^{p}, $g.cm^{-3}$) which allows determining the free phase mass (Non Aqueous Phase Liquid NAPL, in g).

A multibox fate model is then introduced in which each box represents a horizontal layer of soil (Fig. 4.1.c). This model is in fact a lumped approximation of the mass transfer equations for the species based on the two multimedia models presented in Figures 4.1.a) and 4.1.b). Since in this process mass transfer is advection-dominated, the diffusion has been neglected. The two multimedia fate models enable the calculation of OCDD and oil in each medium of a layer. After a time step (dt in d), the amount of oil and OCDD in each layer is updated using the biodegradation of oil (first-order kinetic constant k_m^{p} in d^{-1}), the amount of oil and PCDD/Fs entering and exiting each layer by hydrodynamic transport (soil hydraulic conductivity K_{hsat}, $cm.d^{-1}$) in water and in NAPL, and the emission rates of PCDD/Fs (k_1, $mg.d^{-1}$) and oil (k_2, $g.d^{-1}$) from the pole. It is assumed that, after biodegradation, the oil compartment volume is reduced, but the properties of the oil do not change.

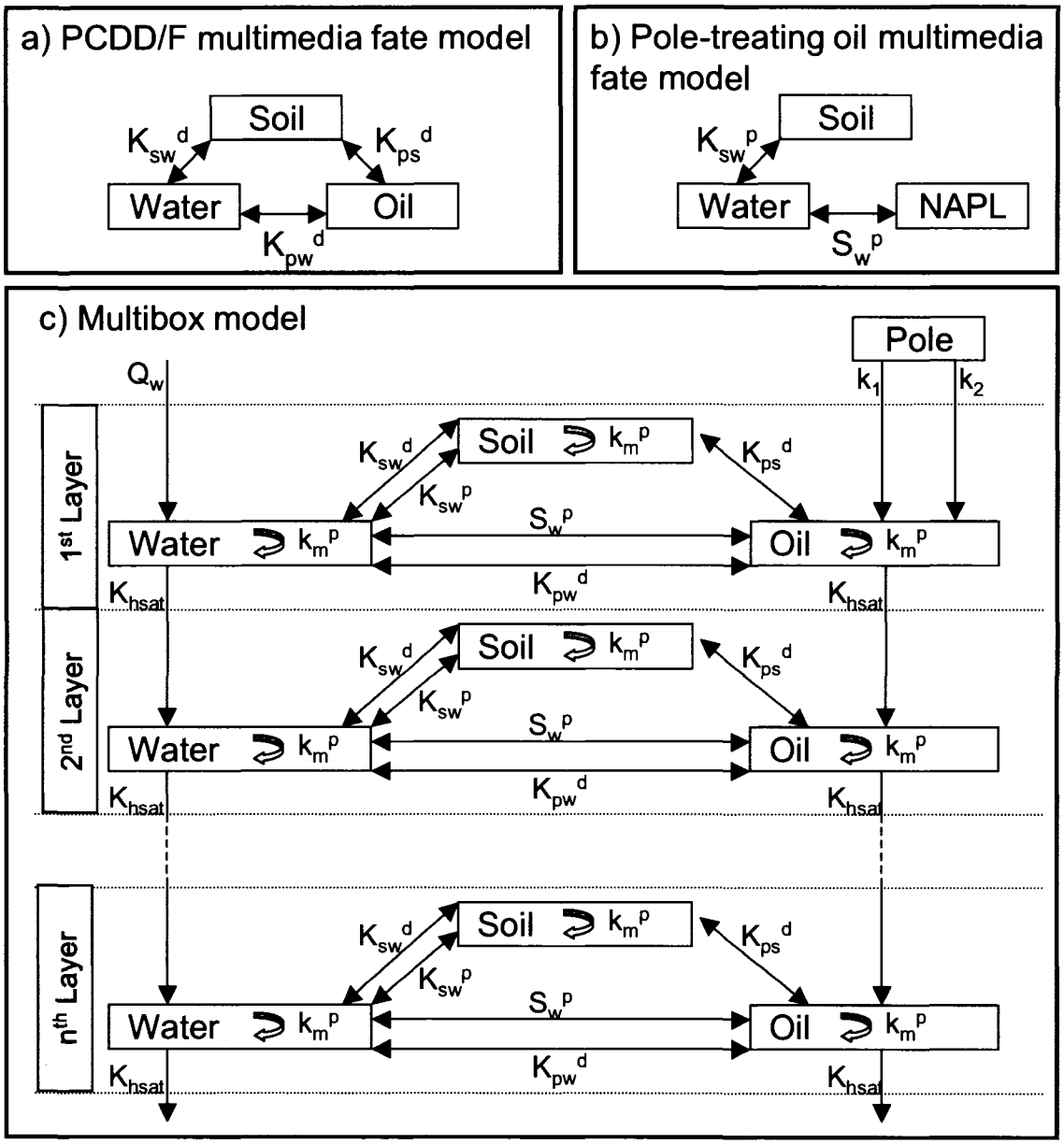


Figure 4.1 : OCDD and wood-preserving oil conceptual fate model a) OCDD multimedia fate model. The oil compartment represents total oil (NAPL, dissolved in water and adsorbed to soil) b) Wood-preserving oil multimedia fate model, c) Multibox model

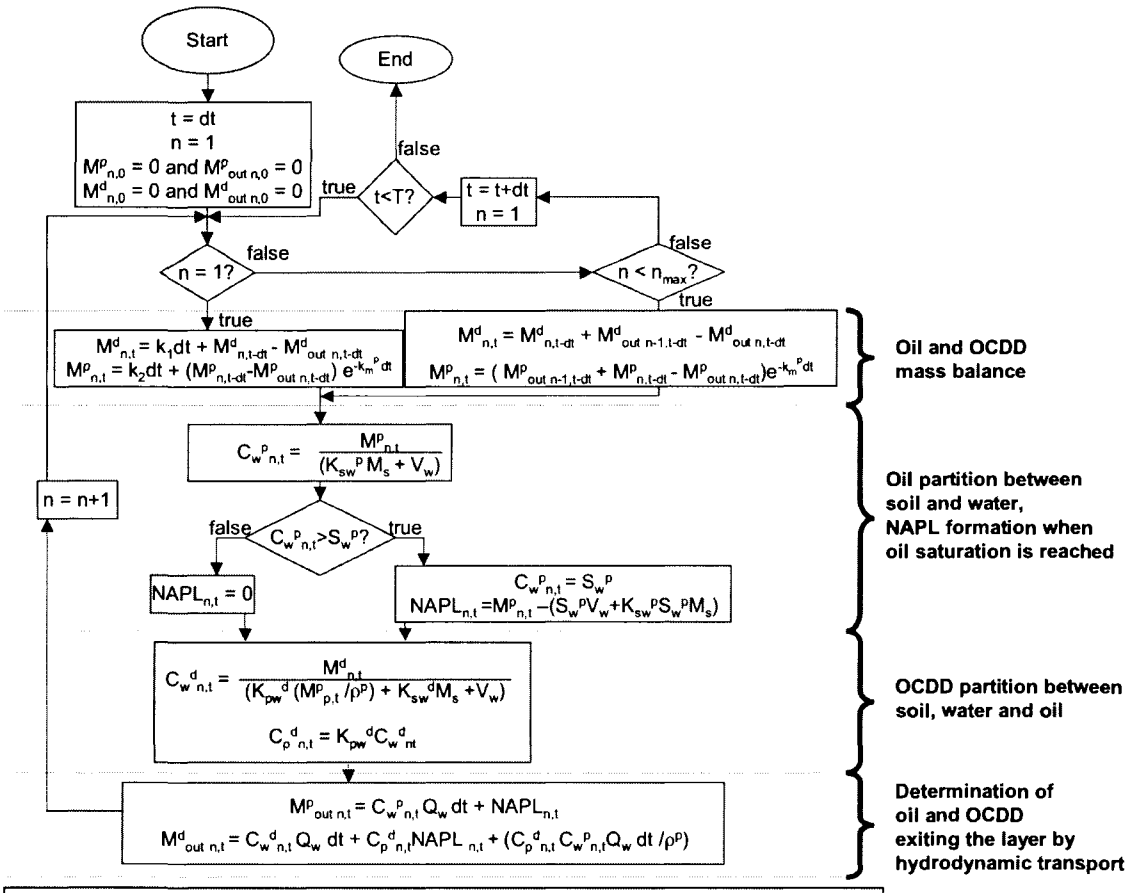
4.2.3.2. Preliminary assumptions

The model is as simple as possible: a more precise model would require precise data which are unavailable and expensive to find and a longer computational time due to the complexity of the model, to get a precision which is not needed in a screening model. The model is based on the following simplifying assumptions which are often used in environmental screening models (McKone 1996; Pollard, *et al.* 1993):

- No biological or chemical degradation of PCDD/Fs occurs (Freeman et Schroy 1986; Yanders, *et al.* 1989);
- No volatilization of any contaminant occurs. PCDD/Fs and PCP have extremely low volatilities which are neglected (Freeman et Schroy 1986; Yanders, *et al.* 1989). Oil also has a low volatility but, as a complex mixture, contains some volatile compounds. It is assumed that the oil exiting the pole has already lost its volatile mass.
- PCDD/Fs and oil are considered to be in chemical equilibrium between the three phases present in soil (NAPL, soil and water);
- Biological degradation of oil in soil follows a first-order kinetic;
- Mass transfer is considered advection-dominated, diffusion is neglected;
- Water and NAPL move downward at a speed equal to the hydraulic conductivity of the soil, even if oil does not have the same viscosity as water and moves slower in soil. To estimate the oil and water speed in soil in the unsaturated zone, a pedotransfer function should be used, and the transfer of oil and water should change depending on the water and oil content in the soil (van Genuchten 1980). As a first approximation, NAPL and water were considered to move together at the same speed in unsaturated soil, which is a reasonable assumption at intermediate moisture levels. Jackson and Bisson (Jackson et Bisson 1990) reported a very small oil retention (less than 0.4%) of oil in a soil with a low organic carbon fraction when the soil moisture level was 50% of the field capacity;
- Soil and contaminant properties are constant in space and time and are not influenced by temperature;
- Water and oil flow rates in soil are constant in space and time (steady state);

- A horizontal soil layer is thin enough to assume that concentrations are homogeneous within the layer;
- The presence of PCDD/F traces does not influence the fate of oil and PCP;
- The influence of 5% (w/w) PCP on the fate of oil can be determined by measuring the properties of oil (K_{sw}^{p}, k_m^{p}, S_w^{p}) in the presence of 5%(w/w) PCP;
- PCP alone has no influence on the fate of PCDD/Fs (Orazio 1992). The influence of PCP is only accounted for by the measurement of its influence on oil properties;
- All the contaminant emissions occur in the first soil layer. While this last assumption is false due to the fact that the depth of poles in soil is around 2 m, the purpose here is not to measure a real migration depth but to predict a possible migration of OCDD.
- The soils are not subjected to solid phase mixing processes.

Figure 4.2 presents the model algorithm that was developed with all the equations. It was implemented using an Excel spreadsheet in which the evolution of wood-preserving oil and PCDD/F concentrations are calculated as a function of depth and time.



t	time (d)
n	slice number
dt	time step (d)
$M^p_{n,t}$	Total wood-preserving oil mass in slice n at time t (g)
$M^p_{out\ n,t}$	Total wood-preserving oil mass exiting slice n between time t and time t+j (g)
$M^d_{n,t}$	Total OCDD mass in slice n at time t (mg)
$M^d_{out\ n,t}$	Total wood-preserving oil mass exiting slice n between time t and time t+j (mg)
k_1	OCDD emission rate ($mg.d^{-1}$)
k_2	Wood-preserving oil emission rate ($g.d^{-1}$)
$k_m{}^p$	Wood-preserving oil biodegradation kinetic constant (first order, d^{-1})
$C_w{}^p_{n,t}$	Wood-preserving oil concentration in water at time t in slice n ($g.cm^{-3}$)
$C_w{}^d_{n,t}$	OCDD concentration in water at time t in slice n ($mg.cm^{-3}$)
$C_p{}^d_{n,t}$	OCDD concentration in wood-preserving oil at time t in slice n ($mg.cm^{-3}$)
$K_{sw}{}^p$	Wood-preserving oil partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$)
$K_{pw}{}^d$	OCDD partition coefficient between wood-preserving oil and water ($cm^3.cm^{-3}$)
$K_{sw}{}^d$	OCDD partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$)
M_s	Dry soil mass per layer (g)
ρ^p	Wood-preserving oil density ($g.cm^{-3}$)
V_w	Water volume per layer (cm^3)
$S_w{}^p$	Wood-preserving oil aqueous solubility ($mg.cm^{-3}$)
$NAPL_{n,t}$	Wood-preserving oil free phase in slice n at time t (g)
Q_w	water flow ($cm.d^{-1}$)
n_{max}	Total number of layers
T	Simulation time (d)

Figure 4.2: Model algorithm and equations governing mass balances, partition equilibriums, NAPL formation and hydrodynamic transport of oil and water.

This algorithm shows an inner loop in which the layer number is incremented and the masses and concentrations of wood-preserving oil and OCDD in each compartment of the layer are calculated using mass balances until the computational domain depth is reached ($n = n_{max}$). An outer loop then appears in which the time is incremented until the simulation time is reached.

4.2.3.3. Estimation of input parameters: choices and justifications

The fates of oil and OCDD are modeled for different soil types: sand, clay and organic soil. Data is required on soil, oil and OCDD in order to run the model. Some of these data inputs are easily found in literature or measured, but others are more difficult or expensive to obtain: the "best available values" have been chosen in the absence of appropriate data. The parameter values and their uncertainty for each soil can be found in Table 4.1 a), b) and c). For data measured in the laboratory, the experimental variability is used as uncertainty.

Table 4.1: a) Data used for the simulations and uncertainties, case of the sand

a) Data and uncertainty for sand				
Soil properties	**Variable**	**oil**	**oil + PCP**	
Water content [(i)]	f_w	4.1% ± 2.9%	4.1% ± 2.9%	
Organic carbon content [(i)]	f_{oc}	0.38%	0.38%	
Bulk density ($g.cm^{-3}$) [(i)]	ρ_s	1.3 ± 0.064	1.3 ± 0.064	
Texture [(i)]		sand (all samples)	sand (all samples)	
Hydraulic conductivity ($cm.d^{-1}$) [(i)]	K_{hsat}	712	712	
pH [(i)]		7	7	
Wood-preserving Oil properties				
Density ($g.cm^{-3}$) [(ii)]	ρ^p	0.92		
Aqueous solubility ($g.cm^{-3}$) [(i)]	S_w^p	$1.43x10^{-4}$	$1.38x10^{-4} \pm 6x10^{-6}$	
Partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(i)]	K_{sw}^p	131	90 ± 8	
Biodegradation kinetic constant (first order, d^{-1}) [(i)]	k_m^p	0.0044	$9.7x10^{-4} \pm 4.5x10^{-4}$	
Emission rate ($g.d^{-1}$) [(iii)]	k_2	15 (min 7, max 57)	15 (min 7, max 57)	
OCDD properties				K_d Jackson [(v)]
Partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(ii)]	K_{sw}^d	$7.72x10^4$ (min $1.32x10^3$, max $1.06x10^6$)	$7.72x10^4$ (min $1.32x10^3$, max $1.06x10^6$)	$1.32\ 10^3$
Partition coefficient between wood-preserving oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(ii)]	K_{pw}^d	$1.58x10^8$ (min $5.62x10^4$, max $1.58x10^8$)	$1.58x10^8$ (min $5.62x10^4$, max $1.58x10^8$)	$5.62\ 10^4$
Emission rate ($mg.d^{-1}$) [(iii)]	k_1	1 (min 0.1, max 12)	1 (min 0.1, max 12)	
Model parameters				
Time step (d)	dt	0.14	0.14	
Slice width (cm)	w	5	5	
Slice thickness (cm)	h	100	100	
Number of slices	n_{max}	12	12	
Pole diameter (cm) [(ii)]		37.5	37.5	
Water flux ($cm.d^{-1}$) [(ii)]	Qw	0.3 (min 0.2, max 0.32)	0.3 (min 0.2, max 0.32)	

[(i)] Measured in lab, [(ii)] from literature, [(iii)]modeled, [(iv)] no detectable biodegradation occurred after 5 months, [(v)] Jackson and Bisson (1990)

Table 4.1: b) Data used for the simulations and uncertainties, case of the clay

b) Data and uncertainty for clay			
Soil properties	**Variable**	**oil**	**oil + PCP**
Water content [(i)]	f_w	25.8% ± 2.86%	25.8% ± 2.86%
Organic carbon content [(i)]	f_{oc}	0.86%	0.86%
Bulk density ($g.cm^{-3}$) [(i)]	ρ_s	1.2 ± 0.072	1.2 ± 0.072
Texture [(i)]		mainly clay (silty clay or clay loam)	mainly clay (silty clay or clay loam)
Hydraulic conductivity ($cm.d^{-1}$) [(i)]	K_{hsat}	4.8 (min 0.48, max 48)	4.8 (min 0.48, max 48)
pH [(i)]		8.2	8.2
Wood-preserving Oil properties			
Density ($g.cm^{-3}$) [(ii)]	ρ^p	0.92	0.92
Aqueous solubility ($g.cm^{-3}$) [(i)]	S_w^p	$1.43x10^{-4}$	$1.38x10^{-4} \pm 6x10^{-6}$
Partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(i)]	K_{sw}^p	594	655 ± 40
Biodegradation kinetic constant (first order, d^{-1}) [(i)]	k_m^p	0.003	0 [(iv)]
Emission rate ($g.d^{-1}$) [(iii)]	k_2	15 (min 7, max 57)	15 (min 7, max 57)
OCDD properties			
Partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(ii)]	K_{sw}^d	$1.75x10^5$ (min $1.75x10^5$, max $2.43x10^6$)	$1.75x10^5$ (min $1.75x10^5$, max $2.43x10^6$)
Partition coefficient between wood-preserving oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(ii)]	K_{pw}^d	$1.58x10^8$(min $5.62x10^4$, max $1.58x10^8$)	$1.58x10^8$(min $5.62x10^4$, max $1.58x10^8$)
Emission rate ($mg.d^{-1}$) [(iii)]	k_1	1 (min 0.1, max 12)	1 (min 0.1, max 12)
Model parameters			
Time step (d)	dt	1	1
Slice width (cm)	w	5	5
Slice thickness (cm)	h	9.6	9.6
Number of slices	n_{max}	25	25
Pole diameter (cm) [(ii)]		37.5	37.5
Water flux ($cm.d^{-1}$) [(ii)]	Qw	0.3 (min 0.2, max 0.32)	0.3 (min 0.2, max 0.32)

[(i)] Measured in lab, [(ii)] from literature, [(iii)]modeled, [(iv)] no detectable biodegradation occurred after 5 months

Table 4.1: c) Data used for the simulations and uncertainties, case of the organic soil

c) Data and uncertainty for organic soil			
Soil properties	**Variable**	**oil**	**oil + PCP**
Water content [(i)]	f_w	55.4% ± 9.08%	55.4% ± 9.08%
Organic carbon content [(i)]	f_{oc}	27.3%	27.3%
Bulk density ($g.cm^{-3}$) [(i)]	ρ_s	0.354 ± 0.002	0.354 ± 0.002
Texture [(i)]		mainly loam (sandy loam or silt loam)	mainly loam (sandy loam or silt loam)
Hydraulic conductivity ($cm.d^{-1}$) [(i)]	K_{hsat}	24 (min 10.8, max 106.1)	24 (min 10.8, max 106.1)
pH [(i)]		7.8	7.8
Wood-preserving Oil properties			
Density ($g.cm^{-3}$) [(ii)]	ρ^p	0.92	0.92
Aqueous solubility ($g.cm^{-3}$) [(i)]	S_w^p	$1.43x10^{-4}$	$1.38x10^{-4} \pm 6x10^{-6}$
Partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(i)]	K_{sw}^p	1597	1760 ± 174
Biodegradation kinetic constant (first order, d^{-1}) [(i)]	k_m^p	0.106	0.194 ± 0.08
Emission rate ($g.d^{-1}$) [(iii)]	k_2	15 (min 7, max 57)	15 (min 7, max 57)
OCDD properties			
Partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(ii)]	K_{sw}^d	$5.55x10^6$(min $5.55x10^6$, max $7.62x10^7$)	$5.55x10^6$(min $5.55x10^6$, max $7.62x10^7$)
Partition coefficient between wood-preserving oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(ii)]	K_{pw}^d	$1.58x10^8$(min $5.62x10^4$, max $1.58x10^8$)	$1.58x10^8$(min $5.62x10^4$, max $1.58x10^8$)
Emission rate ($mg.d^{-1}$) [(iii)]	k_1	1 (min 0.1, max 12)	1 (min 0.1, max 12)
Model parameters			
Time step (d)	dt	0.14	0.14
Slice width (cm)	w	5	5
Slice thickness (cm)	h	3.4	3.4
Number of slices	n_{max}	12	12
Pole diameter (cm) [(ii)]		37.5	37.5
Water flux ($cm.d^{-1}$) [(ii)]	Qw	0.3 (min 0.2, max 0.32)	0.3 (min 0.2, max 0.32)

[(i)] Measured in lab, [(ii)] from literature, [(iii)]modeled, [(iv)] no detectable biodegradation occurred after 5 months

Table 4.1: d) Minimum and maximum values used in the variability study between soils

d) Variability between soils	f_w	ρ_s ($g.cm^{-3}$)	K_{sw}^p ($cm^3.g^{-1}$)	k_m^p (d^{-1})	K_{hsat} ($cm.d^{-1}$)	K_{sw}^d ($cm^3.g^{-1}$)
minimum	4%	0.35	90	0	0.48	$1.32x10^3$
maximum	55%	1.3	1760	0.194	712	$7.62x10^7$

4.2.3.3.1. Soil description

Soil water content, organic carbon content and bulk density were measured for the three soils. Hydraulic conductivity (K_{hsat}, $cm.d^{-1}$) was not measured but approximated using soil texture (Carsel et Parrish 1988) and soil maps (Lamontagne, *et al.* 2000) which provided similar results. Uncertainty on hydraulic conductivity was determined using the texture of seven samples collected at different depths for each soil.

4.2.3.3.2. Oil properties

S_w^P, k_m^P and K_{sw}^P were measured in the laboratory with and without 5% (w/w) PCP (as described by Bulle et al. (2005) for K_{sw}^P and k_m^P).

S_w^P was measured in the laboratory according to the Standard Test Method for Measurements of Aqueous Solubility E1148-02 (ASTM 2004). The only slight modification was the use of decantation instead of centrifugation to allow phase separation.

Oil emission rate from PCP treated poles (k_2, $g.d^{-1}$) were modeled (Lefebvre et Kaminski 1999) as the emissions of a 12.2 m long red pine class 3 pole during its first year after treatment.

In order to assess the uncertainty on k_2, emission rates for the tallest (class 1, 18.3 m) and the shortest (class 7, 9.15 m) poles have been modeled and are used as maximum and minimum values for k_2.

4.2.3.3.3. OCDD properties

K_{sw}^d and K_{pw}^d have been measured by Jackson and Bisson (Jackson et Bisson 1990) for two soils with unspecified organic carbon fraction. It is therefore difficult to use their values for other soils. Given the low K_{sw}^d values obtained, the soils seem to have poor organic carbon content. Hence, these partition coefficients were used as a first approximation for the simulation in the sand as it only has 0.38% organic carbon fraction.

In the absence of available data for the other soils (clay and organic soil), K_{pw}^{d} was assumed equal to K_{ow} (as recommended by Boyd and Sun in 1990). K_{pw}^{d} is probably lower than K_{ow}, and the assumption made here tends to overestimate PCDD/F migration depth.

K_{sw}^{d} was calculated according to Seth et al. (1999)(Eq. 4.2, 4.3 and 4.4):

$\log K_{oc} = 1.08 \log K_{ow} - 0.41$ (upper limit) (4.2)

$\log K_{oc} = 0.99 \log K_{ow} - 0.81$ (lower limit) (4.3)

and $K_{sw}^{d} = f_{oc} K_{oc}$ (4.4)

K_{sw}^{d} values measured by Jackson and Bisson (1990) and assessed using K_{ow} were both used for the sand in order to compare the results and evaluate to what extent the use of K_{ow} tends to overestimate OCDD migration depth compared to K_{pw}^{d}.

Jackson and Bisson (1990) K_{pw}^{d} and K_{ow} were used respectively as minimum and maximum values to describe the uncertainty on K_{pw}^{d}.

PCDD/F emissions from PCP-treated poles (k_l, $mg.d^{-1}$) are unknown (Lorber, *et al.* 2002). k_l is here considered to be proportional to PCP emissions with 800 mg OCDD/kg PCP as recommended by Environment Canada (2002a). PCP emissions were modeled (Lefebvre et Kaminski 1999) for a 12.2 m long class 3 pole during its first year in service, as in the case of oil. To assess the uncertainty on k_l, PCP emissions for the tallest (class 1, 18.3 m) and the shortest (class 7, 9.15 m) poles have been modeled and converted into OCDD emissions.

4.2.3.3.4. Model parameters

The thickness of a layer (h, in cm) is set automatically so that all the water and oil in the free phase from the upper layer move in the next layer during one time step (dt, in d) (Eq 4.5):

$h = K_{hsat} . dt$ (4.5)

dt was chosen by trial and error in order to maintain the homogeneity of concentrations within a layer: a too high dt results in a high h value with significant differences in concentrations between two adjacent layers. On the other hand, a too small dt results in thin layers and precise model predictions, but means a longer computing time as more time steps and soil layers are needed to cover the same depth and time.

The total number of layers (n_{max}) was also chosen by trial and error in order to reach the OCDD migration depth (even during sensitivity analyses).

Pole diameter is 37.5 cm (diameter of a 12.2 m long class 3 pole).

Layer width around the pole is a sensitive parameter to set: it is needed to calculate the volume of the layer and of each compartment and hence, it influences the concentrations obtained. Previous studies (Gargiulo 2000) showed that PCDD/Fs were not detected further than in the first 7 cm around PCP treated poles. In the absence of more precise data, a layer width of 5 cm around the pole was chosen.

Water flux (in $cm^3.d^{-1}$) was set as the average annual precipitations for Montreal, with a variation between minimum and maximum monthly precipitations as uncertainty.

4.2.3.4. Sensitivity study: variance propagation and uncertainty

4.2.3.4.1. Sensitivity evaluation

A first step in this sensitivity study was to find which parameters where the most sensitive: each input parameter (ρ_s, f_{oc}, f_w, K_{hsat}, S_w^p, k_1, k_2, k_m^p, K_{pw}^d, Q_w) has undergone a uniform distribution variation of 10% (1000 random simulations) and the propagation of these variations on the migration depth of OCDD has been followed for the three soils using a Monte-Carlo analysis with the spreadsheet program Crystal Ball 7.0 (Decisioneering Corporation 2006). The migration depth has been defined as the depth of the lower limit of the last soil layer in which the OCDD concentration was greater than 1 pg/g.

The parameters for which a 10% variation contributes the most to the variation in the migration depth are the parameters which require a more precise value. On the other hand, if a 10% variation in a parameter leads to no variation in the migration depth, no precise value is needed.

4.2.3.4.2. Uncertainty evaluation

Some of the data input required for the simulations is unknown, which leads to a significant uncertainty on the chosen data. For example, Jackson and Bisson's (1990) K_{pw}^{d} and K_{ow} are different by several orders of magnitude. To assess how these uncertainties can influence the output data, each set of data for each of the three soils has undergone a uniform distribution or a normal distribution variation representing the known data uncertainty for each soil (see Table 4.1a), b) and c)). The uncertainty propagation on the OCDD migration depth was followed using a Monte-Carlo analysis (1000 simulations).

This enabled the evaluation of the model result reliability for each soil given the uncertainties on the input data. A rank correlation chart was performed in order to see which of the input data uncertainties contributed most to the OCDD migration depth variance.

4.2.3.4.3. Variability evaluation

A 10% variation is not representative of the real variability of physical parameters between the different soils. In order to assess the influence of that variability on the variance of the results, a rank correlation sensitivity study was performed using a Monte Carlo analysis with the maximum and minimum values of each parameter for all the soils (see Table 4.1d)) (3000 simulations). This enabled the determination of which input parameters were responsible for the difference in migration depth modeled for the different soils.

4.2.4. Results and discussion

4.2.4.1. *Simulation results*

4.2.4.1.1. Influence of the soil:

The OCDD simulation results in the presence of oil and PCP after 60 days are presented for the three soils in Figure 4.3 a).

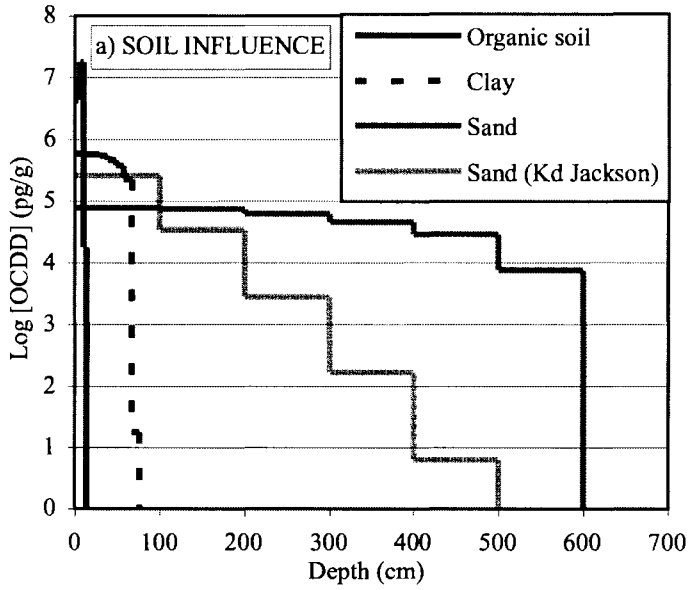


Figure 4.3 : a) Simulation results for OCDD in the presence of oil and PCP after a 60-day period in sand, clay and organic soil. For sand, a first simulation was performed with K_{sw}^{d} calculated from Seth et al. equations (1999) and $K_{pw}^{d} = K_{ow}$ and another simulation with K_{sw}^{d} and K_{pw}^{d} measured by Jackson and Bisson (1990) ("Sand (K_d Jackson)" on the graph).

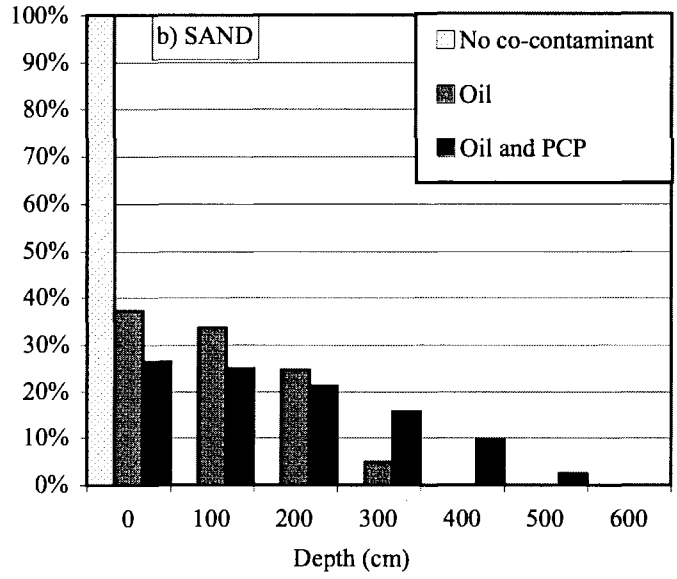


Figure 4.3 b) Influence of co-contaminants on the modeled fate of OCDD in sand. Percentage of total emitted OCDD in each soil layer after 60 days.

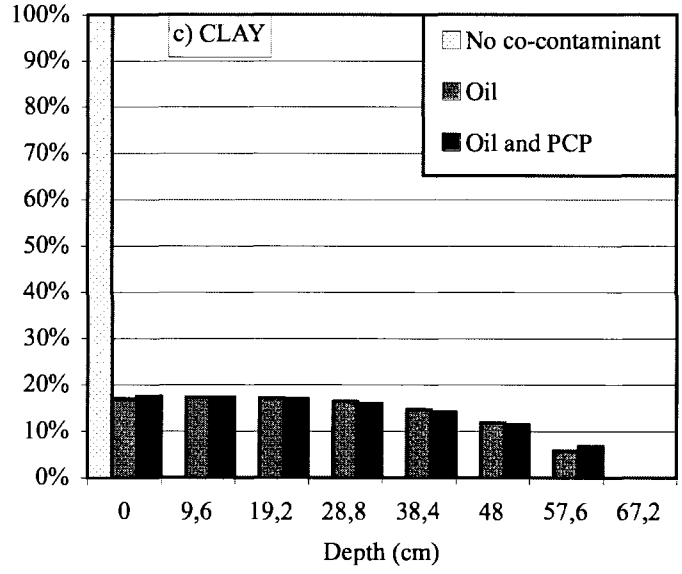


Figure 4.3 c) Influence of co-contaminants on the modeled fate of OCDD in clay. Percentage of total emitted OCDD in each soil layer after 60 days

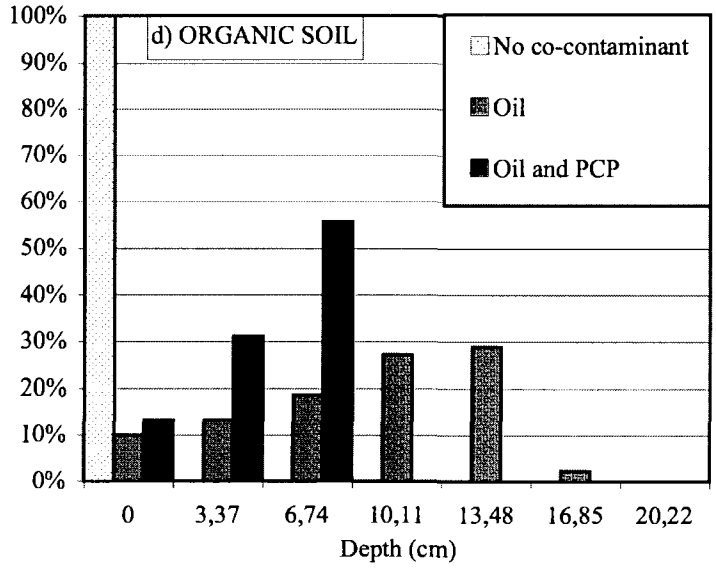


Figure 4.3 : d) Influence of co-contaminants on the modeled fate of OCDD in organic soil. Percentage of total emitted OCDD in each soil layer after 60 days.

The OCDD concentration profiles are different depending on the soil: there is a significant OCDD migration predicted for the sand (500 to 600 cm depending on the OCDD partition coefficient used) when compared with the clay (67 cm) and the organic soil (13.5 cm). As expected, the migration depth predicted using Jackson and Bisson's (1990) OCDD partition coefficients is smaller than that obtained when using K_{ow}, however both simulations predict an OCDD migration in sand.

OCDD migration depth seems to be related to the fate of oil in soil. In the organic soil, high values of K_{sw}^{p} and k_m^{p} (see Table 4.1 a), b) and c)) induce a significant adsorption and rapid oil degradation in the surface layer. Once the oil disappears, OCDD cannot migrate deeper as it is strongly partitioned onto soil organic matter (K_{sw}^{d} = 5.55x10^6 cm^3.g^{-1}). In the clay, oil is not degraded at all and the adsorption is lower than for the organic soil, therefore oil moves slowly (due to a K_{hsat} of 4.8 cm/d), but without being degraded, which could explain a deeper migration of OCDD. In the sand, the K_{hsat} is higher, and since K_{sw}^{p} and k_m^{p} are small (see Table 4.1 a), b) and c)), the oil can move quickly without being degraded, acting as a carrier for OCDD.

4.2.4.1.2. Influence of co-contaminants

Figures 4.3 b), 4.3 c) and 4.3 d) show the results of the simulations in the absence of co-contaminants, in the sole presence of oil and in the presence of oil with 5% (w/w) PCP for the three soils. In the absence of co-contaminants, the model predicts that 100% of the OCDD remains in the first soil layer which is in agreement with previous studies in soils in the absence of an oil carrier (Assmuth et Vartiainen 1994; Ellis 1997; Hagenmaier, *et al.* 1992; Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990).

The presence of oil always increases the predicted migration depth when compared to the absence of co-contaminants. The presence of 5% PCP in oil increases the modeled migration depth when compared to oil alone in the case of the sand (600 cm instead of 400 cm), it shows no significant influence in the case of clay and it slightly decreases the migration depth in the case of organic soil (10 cm instead of 22 cm). In fact, the presence of PCP decreases the oil biodegradation kinetics in the sand, probably due to its high toxicity, and increases it in the case of the organic soil (see Table 4.1 a), b) and c)), which can be attributed to the alkaline soil pH combined with a high microbial activity: in alkaline pH, PCP may act as a surfactant, decreasing the surface tension of the oil, making it more bioavailable to micro-organisms. PCP also has a slight influence on the partition constant of oil between soil and water, increasing it in the case of the organic soil and decreasing it in the case of sand (see Table 4.1 a), b) and c)). This means that in the presence of PCP, the oil will be degraded more rapidly and will be more strongly adsorbed on the organic soil; thus, OCDD will not be carried as deep by the oil in the presence of PCP.

Bulle et al. (2005) used the same model with smaller k_2 (1 g/d) and observed no significant OCDD mobility enhancement (maximum migration of 24 cm predicted for sand). The mobility enhancement of OCDD seems related to the presence of a NAPL, which was not present in soils with a smaller k_2.

These results are in agreement with previous assumptions suggesting that PCDD/F mobility was linked to their affinity for oil (Dougherty, *et al.* 1994; Jackson et Bisson 1990; Puri, *et al.* 1990; Puri, *et al.* 1992; Walters et Guiseppi-Elie 1988). Moreover, the model predicts that not only can the high oil emissions from wood treatment sites enhance PCDD/F mobility in soil as measured by Pereira et al. (1985), but that the oil emissions from a single PCP treated pole can be enough to do so depending on the soil.

4.2.4.2. Sensitivity analysis

4.2.4.2.1. Sensitivity evaluation

The impact of a uniform 10% distribution variation for each relevant physical parameter on the migration depth of OCDD is represented in Figure 4.4. k_m^p, k_l, Q_w or K_{pw}^d are not sensitive to a 10% variation for any of the soils and, as such, do not need to be known very precisely.

The migration depth in the organic soil remains stable with a 10% variation on every data but $K_{h\ sat}$, which is the only sensitive parameter for this soil. Hence, even if the data values used in the model have some uncertainty, the results obtained remain reliable for the organic soil.

For clay and sand, the migration depth is more sensitive to a 10% variation in input data. The more sensitive parameters are soil properties (ρ_s, $K_{h\ sat}$) and oil properties (k_2 and S_w^p). In sand, the modeled OCDD migration depth is broad and the uncertainty on this model result is significant.

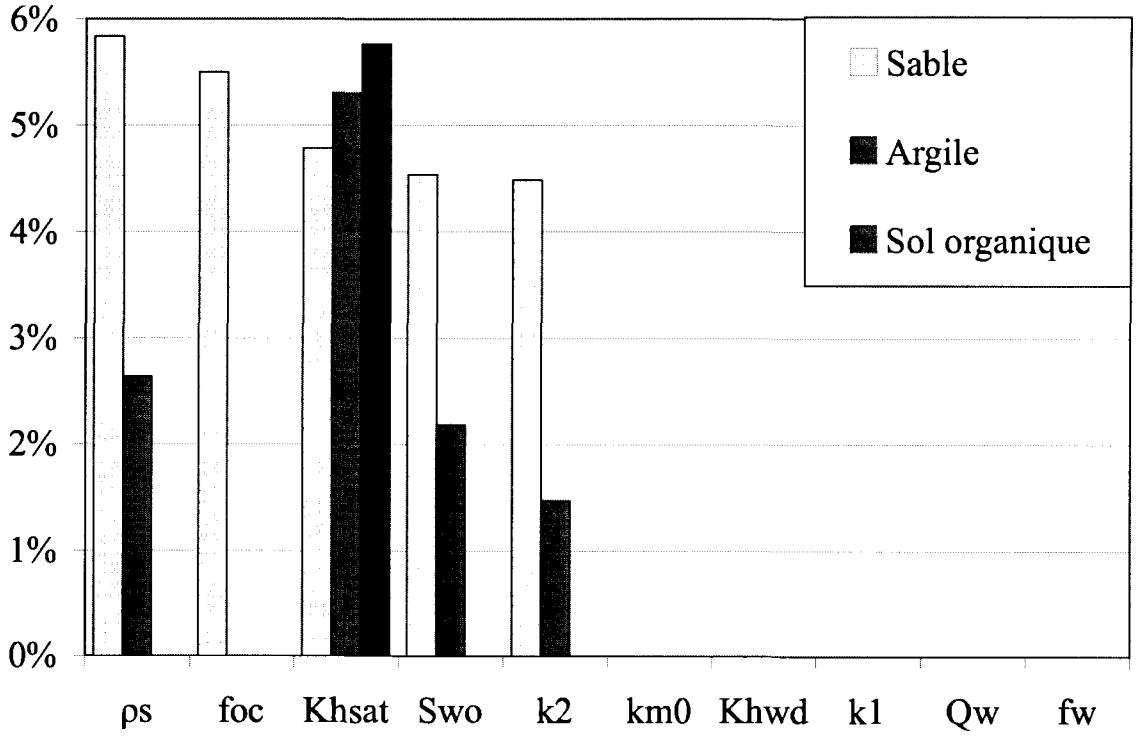


Figure 4.4 : Coefficient of the variability on OCDD migration depth following a 10% uniform distribution variation on each data input

4.2.4.2.2. Uncertainty evaluation

When all the input data undergo a variation corresponding to the known uncertainties on these values (see Table 4.1a), b) and c)), the OCDD migration depth in sand, clay and organic soil have respectively a mean value and a standard deviation of 566 cm ± 200 cm, 71 cm ± 20 cm and 22 cm ± 10 cm.

The rank correlation charts obtained for each soil (sand, clay and organic soil respectively) appears in Figures 4.5 a), b) and c). For the sand, k_2, K_{sw}^{d} and K_{pw}^{d} are the parameters for which uncertainties have more weight in the output uncertainty. This emphasizes the need to measure the PCDD/F partition coefficients more precisely.

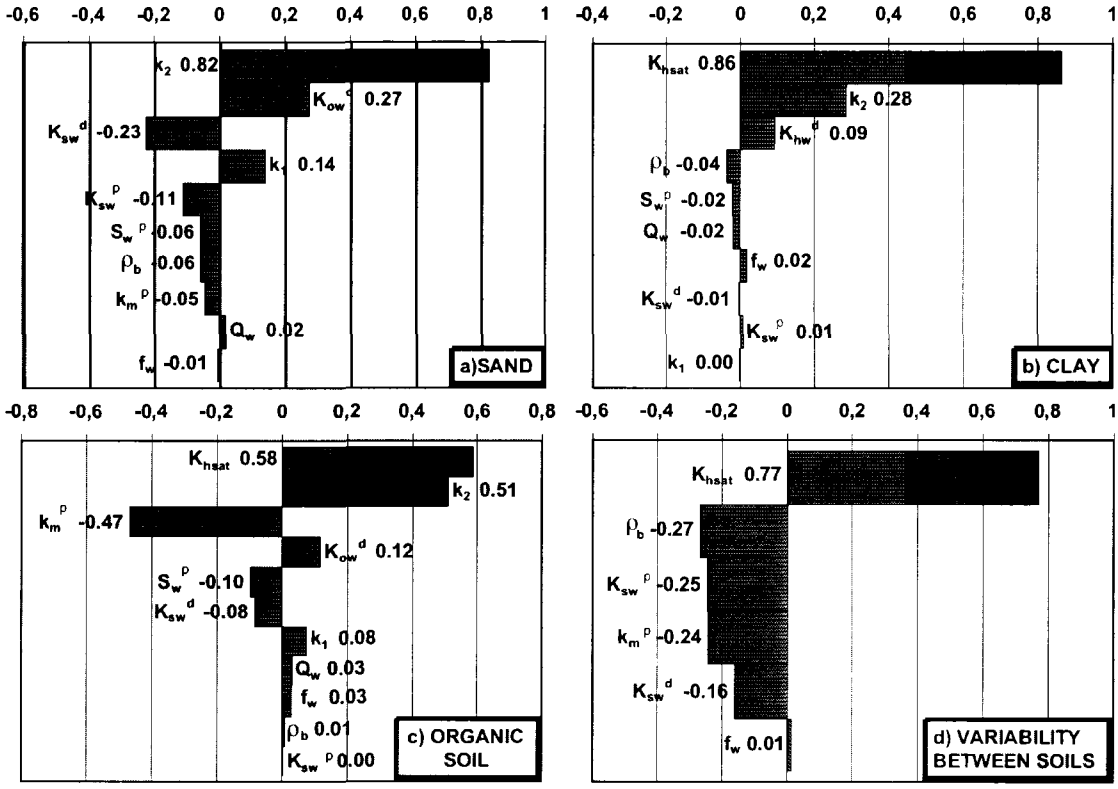


Figure 4.5: Rank correlation charts. Input data uncertainty contribution to the OCDD migration depth uncertainty in a) sand, b) clay and c) organic soil. d) Contribution of input parameter variability between possible minimum and maximum values for all soils (see Table 4.1d)) on the variability of OCDD migration depth in these soils.

In the case of clay and organic soil, K_{hsat} is the parameter for which uncertainty has the greatest impact on the result uncertainty, with once again k_2. In the organic soil, the k_m^p uncertainty also contributes slightly to the uncertainty on the migration depth, even if a 10% variation of that parameter leads to no variation in the result (the experimental uncertainty on k_m^p is higher than 10%). This confirms that the high oil biodegradation kinetics in this soil is related to the low migration of OCDD.

4.2.4.2.3. Variability evaluation

The rank correlation chart resulting from the variability of the parameters between the three studied soils appears in Figure 4.5 d). The difference in modeled migration depth in the three soils is mainly due to the difference in K_{hsat}, which has an impact on the speed of oil migration in the soil. The difference in oil behaviour between these soils also has an influence on the migration depth: differences in K_{sw}^{P} and k_m^{P} both have a significant influence on the variability between soils, which means once again that the fate of OCDD is more significantly related to the fate of oil than to OCDD partition constants.

4.2.5. Conclusion

This is a first attempt to model the fate of PCDD/F traces in presence of oil and PCP. Given the results obtained for OCDD, it seems that the co-contaminants have a significant influence on the fate of PCDD/Fs in soils. The depth of OCDD migration modeled in sand, organic soil and clay are significantly different and this difference can be attributed mainly to a different oil fate depending on the soil type, and moreover to the possible formation of a NAPL.

This model needs to be validated quantitatively using column experiments and a field study in the area surrounding treated poles. Once validated, it will constitute a useful tool to screen possibly contaminated sites around PCP-treated poles.

4.2.6. Acknowledgement

The authors want to thank Sandra Estrela for her assistance in the correction of the manuscript. The financial support of Bell Canada and Hydro-Québec is gratefully acknowledged.

CHAPITRE 5 : MIGRATION VERTICALE DES PCDD/F DANS LE SOL : INFLUENCE DE L'HUILE DE TRAITEMENT DES POTEAUX AU PCP. COMPARAISON DES PREDICTIONS DU MODÈLE AVEC LES RÉSULTATS DES ESSAIS EN COLONNES

5.1. Lien entre le premier et le deuxième manuscrit

Le premier manuscrit a présenté le modèle conceptuel ainsi que son étude de sensibilité. Dans un second temps, une fois le modèle établi, il est important de le valider afin de savoir dans quelle mesure il offre une description adéquate de la manière dont les co-contaminants influencent la migration verticale des PCDD/F.

Dans ce deuxième manuscrit, le sort de l'ensemble des congénères présents dans le PCP a été modélisé afin de pouvoir comparer les concentrations modélisées à celles mesurées lors d'expériences en colonnes. Ces expériences en colonnes réalisées au laboratoire pour deux types de sols, le sable et le sol organique, permettent de tester la validité du modèle en conditions contrôlées. En effet, les ajouts d'eau, d'huile et de PCDD/F sont parfaitement connus, ils ont lieu uniquement dans la tranche supérieure de sol et non tout le long d'un poteau. Il s'agit donc d'une représentation simplifiée de ce qui se passe au pied d'un poteau traité au PCP.

Il a été mis en évidence à l'aide des expériences en colonne que le modèle tel que présenté dans le premier manuscrit ne permettait pas de décrire adéquatement le sort de l'huile et des PCDD/F dans le cas du sol organique. Étant donné la cinétique de biodégradation très élevée dans ce sol, le modèle prédisait une migration beaucoup plus faible de l'huile et des PCDD/F que celle observée. Des tests de biodégradation de l'huile ont donc été menés à différentes concentrations, ce qui a permis de mettre en évidence qu'au-delà d'un certain seuil, la biodégradation de l'huile n'a plus lieu du fait de la toxicité de l'huile. Le modèle a donc été modifié pour tenir compte de la présence de ce seuil toxique et, sous cette forme modifiée, a pu être validé par les concentrations mesurées dans les colonnes.

5.2. PCDD/F vertical migration in soil: Influence of PCP pole-treating oil. Model prediction versus column experiments.

Cécile Bulle, Réjean Samson and Louise Deschênes

Environmental toxicology and chemistry (submitted)

5.2.1. Abstract

Column experiments were conducted to validate the predictions of a screening model developed to evaluate the vertical migration of polychlorodibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) around pentachlorophenol (PCP) wood treated poles. PCP pole-treating oil (15 ml/d) and water (20 ml/d) have been added daily to the top of sand (0,38% total organic carbon) and organic soil (27,3% total organic carbon) columns during 35 days. Column soil samples were analyzed to determine concentrations in pole-treating oil (C_{10}-C_{50}) and PCDD/F at several depths in the columns (0 to 30 cm) and at different days (7, 14, 21 and 35 days).

The model predicted a significant vertical migration of PCDD/Fs due to the presence of high concentrations of C_{10}-C_{50} and PCP. As predicted, PCDD/Fs were found in the deepest column layers (25-30 cm) after 14 days ($8{,}58.10^4$ pg TEQ / g organic soil and $2{,}88.10^3$ pg TEQ / g sand) and after 35 days ($9{,}46.10^4$ pg TEQ / g organic soil and $9{,}50.10^3$ pg TEQ / g sand). Concentrations in C_{10}-C_{50} and in the main PCDD/F congeners present in PCP predicted by the model were comparable with concentrations measured in the columns (same order of magnitude). Comparison of concentrations measured in column samples with model predictions in the absence of organic co-contaminant show that the influence of pole-treating oil and PCP must be taken into account to properly estimate the environmental fate of PCDD/Fs in soils.

5.2.2. Introduction

The environmental fate of complex organic mixtures in soil is still not well understood. PCP wood preservatives are complex mixtures composed of 5% PCP dissolved in a pole-treating oil made of hydrotreated light catalytic cracked petroleum distillate (CAS No 68921-073). These preservatives generate concerns due to the presence of traces of PCDD/Fs in PCP. The levels of PCDD/Fs in PCP have varied since the implementation of regulations in 1987, resulting in a decline in PCDD/F concentrations in PCP from approximately 1.7 mg TEQ.kg^{-1} PCP during the late 1980s to close to 0.6 mg TEQ.kg^{-1} PCP in the 1990s (EPA 2000; Lorber, *et al.* 2002). However, even if PCDD/F congeners present in PCP are no longer as toxic, mainly hexachlorodibenzo-p-dioxins and furans (HxCDD and HxCDF), heptachlorodibenzo-p dioxins and furans (HpCDD and HpCDF) and octachlorodibenzo-p-dioxins and furans (OCDD and OCDF), their high concentrations in PCP lead to a Toxic Equivalent Quantity (TEQ) concentration which remains far from negligible (1,47 mg TEQ WHO / kg PCP according to Environment Canada) (Environnement Canada 2002a).

PCP wood preservatives have been widely used for the treatment of utility poles and the widespread presence of these poles on the Canadian and North American territories justifies paying closer attention to the fate of PCDD/Fs in the environment around these poles. Emissions of PCDD/Fs into soils from poles in service in Canada were estimated to be around 9 g TEQ WHO each year, which represents 47% of total national soil emissions reported in the National Canadian Pollutant Inventory (CCME 2003). For this reason, PCP preservatives are considered as one of the main sources of PCDD/Fs in the environment. Across the US, EPRI (1995a) reported that approximately 60 million PCP-treated poles were in service in 1995 and that 400,000 tons of PCP was used between 1970 and 1995 (EPA 2000).

While much attention has been paid to the reduction of atmospheric PCDD/F emissions, the fate of PCDD/Fs in soil remains poorly understood. In the absence of co-contaminants like oil and PCP, PCDD/Fs are highly sorbed to soil and are considered persistent and non-leachable in the aqueous phase (Freeman et Schroy 1986; Yanders, *et al.* 1989). PCP alone seems to have no significant influence on the vertical migration of PCDD/Fs in soil. Soil analyses around wood treatment plants using NaPCP aqueous solutions revealed a high PCDD/F contamination in the surface soil layer, but no migration below 5 cm (Assmuth et Vartiainen 1994; Ellis 1997; Hagenmaier, *et al.* 1992; Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990). Column experiments by Orazio (1992) confirmed a lack of PCDD/F mobility in the presence of PCP. Even if PCP behaves as a surfactant under alkaline conditions, which could enhance PCDD/F mobility, it seems unlikely that PCP critical micelle formation concentration (5 $mg.l^{-1}$ at pH 8.1) would be reached in soil water due to PCP adsorption to soil, biodegradation and movement through soil.

Because PCDD/Fs are highly hydrophobic contaminants, it seems obvious that an organic phase such as wood-preserving oil can enhance their movement through soil. Vertical migration of PCDD/Fs in presence of oil has been attributed by some authors to this high affinity for oil, which acts as a vector while moving through the soil (Dougherty, *et al.* 1994; Jackson et Bisson 1990; Puri, *et al.* 1990; Walters et Guiseppi-Elie 1988). Some experiments were previously conducted to monitor PCDD/F migration in soil in the presence of oil under controlled conditions: Kapila et al. (1989) showed that 2,3,7,8-Tetrachloro dibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) moved readily through soil in the presence of oil. Dougherty et al. (1994) studied the efficiency of various organic liquids in removing 2,3,7,8-TCDD from soils, showing the higher affinity of 2,3,7,8-TCDD for organic solvent than for soil organic matter. The presence of PCP together with oil may also influence the fate of PCDD/Fs by modifying the fate of oil: since PCP is highly toxic, it may slow oil biodegradation.

On the other hand, because PCP acts as a surfactant under alkaline conditions, it can enhance oil bioavailability. PCP wood preserving oil is an example of complex organic contamination and the interactions between all contaminants need to be accounted for to better understand their fate when modeling. Bulle et al. (2007a) proposed a screening model to better understand the possibility of PCDD/F vertical migration around PCP wood treated poles, which takes into account the influence of both oil and PCP. The model combines two multimedia fate models and a multibox fate model and allows following in parallel both the fate of oil and PCDD/Fs in soils. Given the results obtained for OCDD, the authors concluded that the model predicted that PCP wood-preserving oil had a significant influence on the fate of PCDD/Fs in soils.

The purpose of this study is to confront Bulle et al. (2007a) model predictions on PCDD/F vertical migration in soils in the presence of oil and PCP with concentrations of oil and PCDD/Fs measured during lab column experiments under controlled conditions. Fate simulations for the most representative PCDD/F congeners present in PCP have been monitored (HxCDD, HpCDD/F and OCDD/F). Simulations where performed for two different soil types (sand and organic soil) and were confronted to measured column sample data to assess model reliability. Concentration evolution in time has been monitored over 35 days using four samples taken at different time points (7, 14, 21 and 35 days).

In order to assess if the model improves the description of PCDD/F fate in soil in the presence of co-contaminant, column data were compared with both the model predictions with and without PCP wood-preserving oil. This allows determining if the fate of PCDD/Fs present as traces in a complex organic mixture is really dependant on the fate of the organic co-contaminants.

5.2.3. Experimental section

5.2.3.1. Model description

The screening model developed by Bulle et al. (2007a) aims at predicting whether a PCDD/F congener is susceptible to migrate in soils in which a PCP-treated pole is located.

The first multimedia fate model (Fig. 5.1.a) describes the partition of PCDD/Fs between three environmental media: pole-treating oil (p), soil (s) and water (w), using PCDD/F partition coefficients between these three phases: K_{sw}^{d} ($cm^3.g^{-1}$), K_{ps}^{d} ($g.cm^{-3}$) and K_{pw}^{d} ($cm^3.cm^{-3}$).

The partition coefficient K_{ij}^{c} for a contaminant c (d for PCDD/F or p for pole-treating oil) between two media i and j is the ratio between the contaminant c concentration in media i (C_i^c) and in media j (C_j^c) (Eq. 5.1):

$$K_{ij}^{c} = \frac{C_i^c}{C_j^c} \qquad (5.1)$$

Oil represents a special compartment, as it is also a contaminant, which has its own environmental fate. The second multimedia fate model (Fig. 5.1.b) describes the fate of pole-treating oil using its partition coefficient between soil and water (K_{sw}^{p}, $cm^3.g^{-1}$) and its aqueous solubility (S_w^{p}, $g.cm^{-3}$) which allows determining the oil free phase mass (Non Aqueous Phase Liquid NAPL, in g).

A multibox fate model is then introduced in which each box represents a horizontal layer of soil (Fig. 5.1.c). This model is in fact a lumped approximation of the mass transfer equations for the species based on the two multimedia models presented in Figures 5.1.a) and 5.1.b). Since mass transfer is convection-dominated in this process, the diffusion has been neglected. The two multimedia fate models enable the calculation of PCDD/Fs and oil in each media of the layer. After a time increment (dt in d), the amount of oil and PCDD/Fs in each layer is updated using the biodegradation of oil (first-order kinetic constant k_m^{p} in d^{-1}), the amount of oil and PCDD/Fs entering and exiting each layer by hydrodynamic transport (soil saturated hydraulic conductivity $K_{h\ sat}$, $cm.d^{-1}$) in water and in NAPL, and the emission rates of PCDD/Fs (k_1, $mg.d^{-1}$) and oil (k_2, $g.d^{-1}$).

A slight modification was introduced in the model presented in Bulle et al. (2007a) in order to account for the fact that no oil biodegradation occurred when oil concentration in soil was equal or higher to 1.10^5 mg oil / kg soil (which was confirmed by biodegradation tests on the organic soil). This was done by setting the oil biodegradation kinetic constant at zero in soil layers when oil concentration was higher than 1.10^5 mg oil / kg soil. The modified algorithm is shown in Figure 5.2.

The data used to run the model is reported in Table 5.1 for both the sand and the organic soil in presence and in absence of co-contaminants (oil and PCP). Oil and water emission rates correspond to column experiment oil and water addition rates, and layer diameter corresponds to inside column diameter. PCDD/F emission rates were calculated considering the following PCDD/F congener levels in PCP (recommended by Environment Canada (Environnement Canada 2002a) to calculate PCDD/F emissions for the National Pollutant Release Inventory):

- 733 mg Octachlorodibenzo-p-dioxin / kg PCP,
- 211 mg Octachlorodibenzofuran / kg PCP,
- 20,4 mg Heptachlorodibenzo-p-dioxin / kg PCP,
- 15,3 mg Heptachlorodibenzofuran / kg PCP,
- 0,833 mg Hexachlorodibenzo-p-dioxin / kg PCP
- 0,862 mg Hexachlorodibenzofuran / kg PCP
- Absence of tetrachloro or pentachlorodibenzo-p-dioxins or furans.

Model parameters were set as precise as possible while allowing the model to run efficiently. A sensitivity study was performed on each soil to select a time step and layer thickness, which are linked by a model equation (layer thickness = time step x hydraulic conductivity). Layers need to be thin enough to properly describe the concentration gradient, but thick enough too allow for the model to run efficiently. For sand, the optimal layer thickness was found to be 14.4 cm, so slice thickness was set at 5 cm in order to correspond to sampling layers.

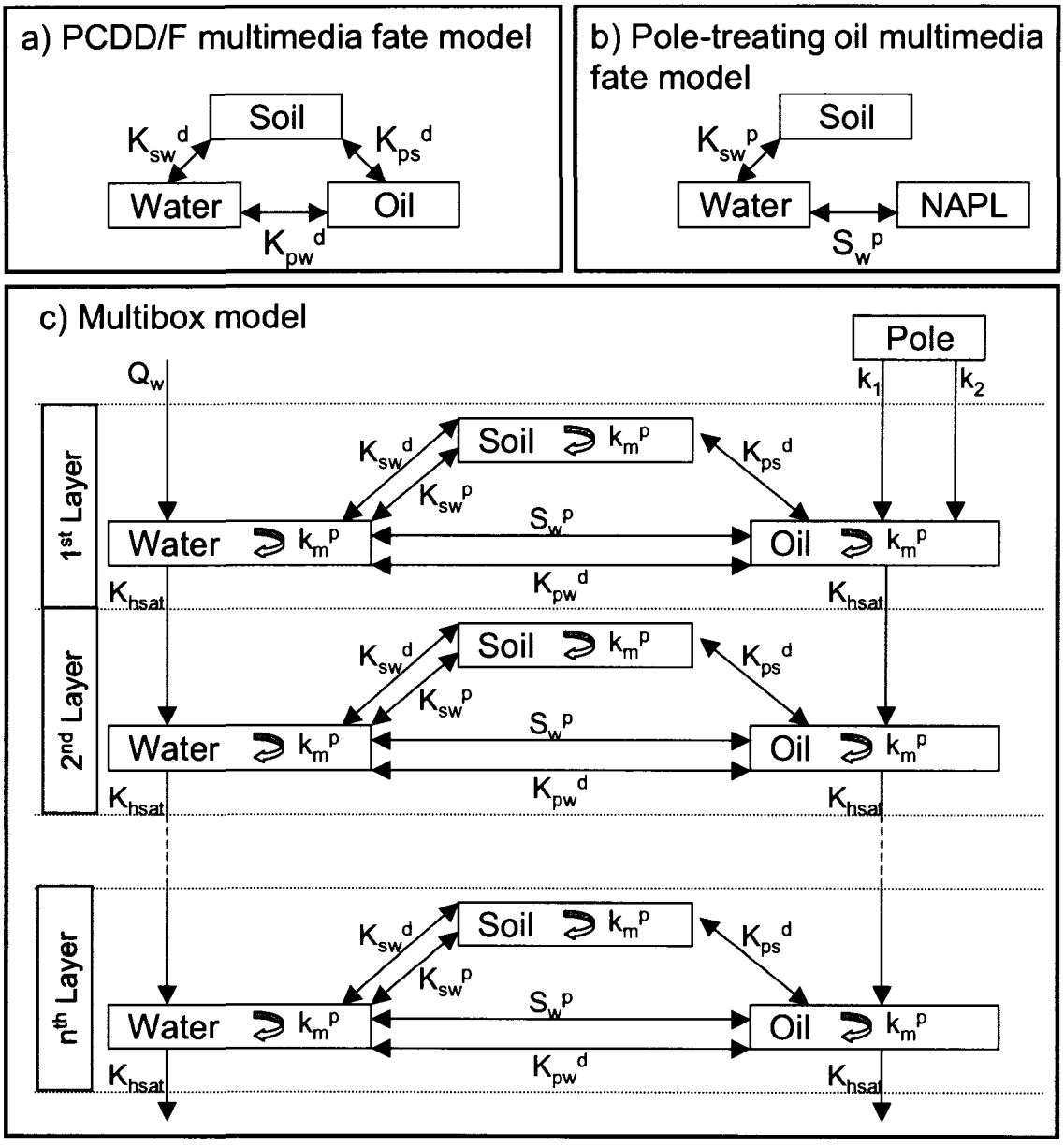
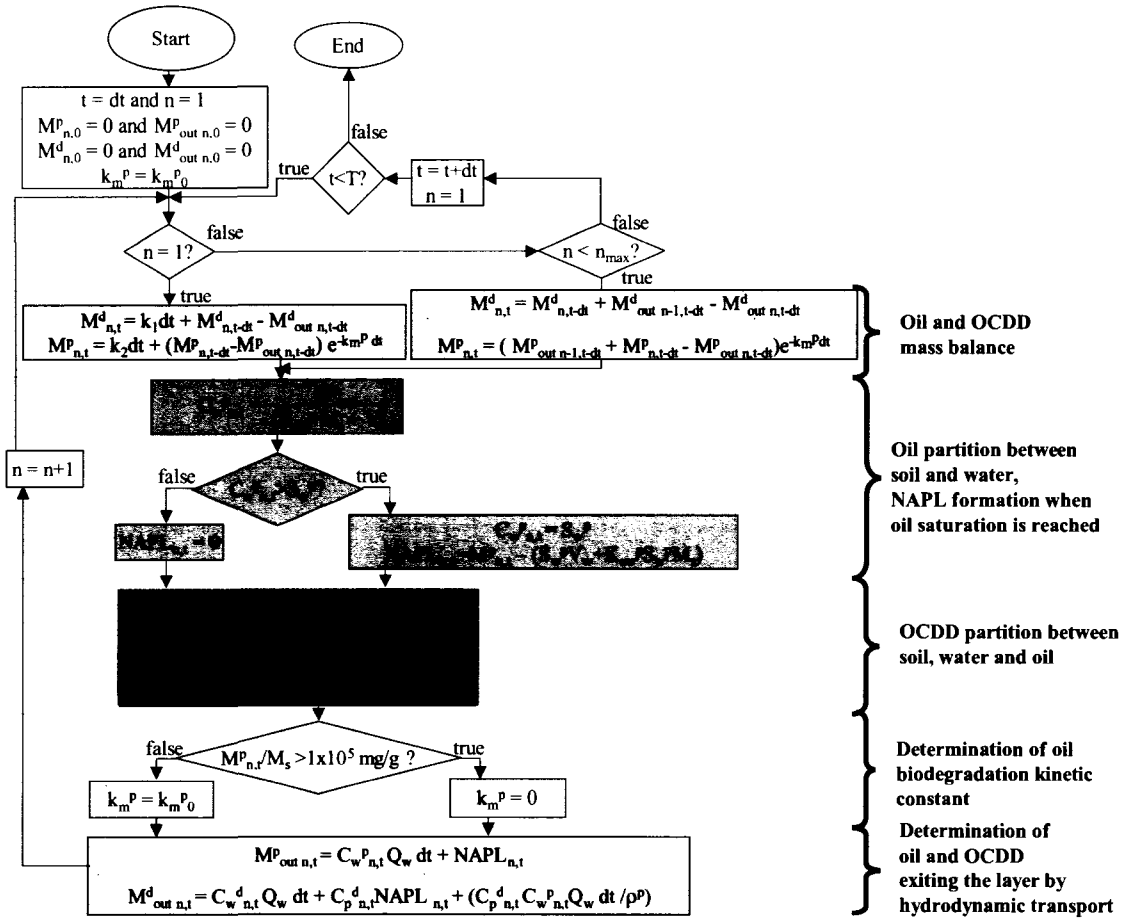


Figure 5.1 : PCDD/F and pole-treating oil fate model a) PCDD/F congener multimedia fate model. The oil compartment represents total oil (NAPL, dissolved in water and adsorbed to soil) b) Wood-preserving oil multimedia fate model, c) Multibox model (adapted from Bulle et al. , 2007).



t	Time (d)	n	Slice number
dt	Time step (d)	Q_w	Water flow ($cm.d^{-1}$)
n_{max}	Total number of layers	T	Simulation time (d)
M_s	Dry soil mass per layer (g)	V_w	Water volume per layer (cm^3)
k_1	PCDD/F congener emission rate ($mg.d^{-1}$)	k_2	Pole treating oil emission rate ($g.d^{-1}$)
$M^p_{n,t}$	Total C_{10}-C_{50} mass in slice n at time t (g)	ρ^p	Pole treating oil density ($g.cm^{-3}$)
S_w^p	Pole treating oil aqueous solubility ($mg.cm^{-3}$)	$M^d_{n,t}$	Total OCDD mass in slice n at time t (mg)
$NAPL_{n,t}$	Pole treating oil free phase in slice n at time t (g)		
$C_w^p{}_{n,t}$	C10-C50 concentration in water at time t in slice n ($g.cm^{-3}$)		
$C_w^d{}_{n,t}$	OCDD concentration in water at time t in slice n ($mg.cm^{-3}$)		
K_{sw}^p	Pole treating oil partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$)		
K_{pw}^d	OCDD partition coefficient between wood-preserving oil and water ($cm^3.cm^{-3}$)		
K_{sw}^d	OCDD partition coefficient between soil and water ($cm^3.g^{-1}$)		
$C_p^d{}_{n,t}$	OCDD concentration in pole treating oil at time t in slice n ($mg.cm^{-3}$)		
$M^p_{out\ n,t}$	Total C_{10}-C_{50} mass exiting slice n between time t and time t+j (g)		
$M^d_{out\ n,t}$	Total C_{10}-C_{50} mass exiting slice n between time t and time t+j (mg)		
k_m^p	Effective pole treating oil biodegradation kinetic constant (first order, d^{-1})		
$k_{m\,0}^p$	Pole treating oil biodegradation kinetic constant (d^{-1}) measured when C_{10}-C_{50} level in soil is lower than toxic limit		

Figure 5.2: Model algorithm and equations governing mass balances, partition equilibriums, NAPL formation, biodegradation kinetic and hydrodynamic transport. Adapted from Bulle et al. (2007).

Table 5.1: Data used for modeling

	Sand		Organic soil	
Soil properties				
Water content [(i)]	4.1%		44.7%	
Organic carbon content [(i)]	0.38%		27.3%	
Bulk density ($g.cm^{-3}$) [(i)]	1.3		0.35	
Hydraulic conductivity ($cm.d^{-1}$) [(i)]	712		25	
pH [(i)]	7		7.8	
Wood-preserving oil properties	**no oil + PCP**	**oil + PCP**	**no oil + PCP**	**oil + PCP**
Biodegradation kinetic constant (first order, d^{-1}) [(i)]	-	$9.7x10^{-4}$	-	0.194
Aqueous solubility ($g.cm^{-3}$) [(i)]	-	$1.38x10^{-4}$	-	$1.38x10^{-4}$
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(i)]	-	90 ± 8	-	1760
Density ($g.cm^{-3}$) [(ii)]	-	0.92	-	0.92
Emission rates				
Oil ($g.d^{-1}$)	0	13.8	0	13.8
HxCDD ($pg.d^{-1}$)	$6.25x10^5$		$6.25x10^5$	
HxCDF ($pg.d^{-1}$)	$6.47x10^5$		$6.47x10^5$	
HpCDD ($pg.d^{-1}$)	$1.53x10^7$		$1.53x10^7$	
HpCDF ($pg.d^{-1}$)	$1.15x10^7$		$1.15x10^7$	
OCDD ($pg.d^{-1}$)	$5.50x10^8$		$5.50x10^8$	
OCDF ($pg.d^{-1}$)	$1.58x10^8$		$1.58x10^8$	
Water ($g.d^{-1}$)	2,00E+01		2,00E+01	
PCDD/F properties				
HxCDD				
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$9.77x10^4$		$7.08x10^6$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$6.31x10^7$	-	$6.31x10^7$
HxCDF				
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$1,55x10^4$		$1,12x10^6$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$1x10^7$	-	$1x10^7$
HpCDD				
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$1.55x10^5$		$1,12x10^7$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$1x10^8$	-	$1x10^8$
OCDD				
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$2.45x10^5$		$1.78x10^7$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$1.58x10^8$	-	$1.58x10^8$
HpCDF				
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$3.89x10^4$		$2.82x10^6$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$2.51x10^7$	-	$1.58x10^8$
OCDF				
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$9.33x10^5$		$7.76x10^7$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$6.03x10^8$	-	$6.03x10^8$
Model parameters				
Time increment (d)	$6.94x10^{-3}$		$5.00x10^{-2}$	
Layer diameter (cm)	5		5	
Layer thickness (cm)	5		1,25	
Number of layers	6		24	

(i) Measured in lab (Bulle, *et al.* 2005), (ii) from Esso imperial wood pole treating oil safety data sheet, (iii)PCDD/F partition coefficient between soil and water is calculated using Karickhoff (1981) relationship Koc = 0,41 Kow, (iv) PCDD/F partition coefficient between oil and water was assumed equal to Kow as recommended by Boyd and Sun (1990) and Kow values are the ones recommended by Mackay et al. (1992)

5.2.3.2. Column experiment

Twelve aluminum columns (30 cm high with a 10 cm inside diameter) were prepared for each of the tested soils: for each soil, a triplicate of columns was sampled after 7, 14, 21 and 35 days. To prevent soil from escaping, a thin aluminum grid was installed at the bottom of each column and covered with glass wool before the column was filled with soil. To facilitate sampling, lines were engraved at each 5 cm inside the column to better visualize sampling depths.

The two studied soils included an organic soil (27,3% total organic carbon content, pH of 7,8 and water holding capacity of 1.94 g water/g dry soil) and a sandy soil (0,38% total organic carbon content, pH of 7 and water holding capacity of 0.29 g water/g dry soil). During the filling step, the columns were vigorously taped to reduce heterogeneity. Once filled, columns were installed on a stainless steel grid within a ventilated hood and with a glass container underneath each column to collect lixiviate. To limit water and organic contaminant volatilization due to strong ventilation inside the hood, a sheet of aluminum paper was wrapped around the top of each column.

The first two weeks, only water was added daily to the columns at a rate of 20 ml/d, approximately corresponding to the average daily precipitations in the Montreal area. After two weeks, 5% w/w PCP preserving oil was also added daily at a rate of 15 ml/d, corresponding to the daily oil emissions attributed to a 12.2 m long red pine class 3 pole during its first year of service (Lefebvre et Kaminski 1999). The PCP preserving oil was prepared by dissolving 5% w/w technical grade PCP (Vulcan Chemicals, CAS No87-86-5: 83-93%, CAS No58-90-2: 0.6-3%) into pole-treating oil (Esso imperial, CAS No68921-073).

For each soil (organic and sand), a triplicate of columns was sampled after 7, 14, 21 and 35 days. The soil of each column was carefully removed with a stainless steel spoon from the top of the column. For each column, each of the six 5 cm thick soil layers were placed in a Pyrex plate and homogenized.

5.2.3.3. *Physico-chemical analysis*

For each soil layer, a 5 g sample was analyzed for petroleum hydrocarbons (C_{10}-C_{50}) by gas chromatography using a Varian model C-3380, equipped with a flame ionization detector, according to CEAEQ's analytical method (CEAEQ 2001).

Given the high cost of PCDD/F analysis, only a selection of 11 sampled layers (5 for organic soil and 6 for sand) were send for analysis by GC-MS high resolution to Maxxam analytic laboratories (Montréal, QC) to assess PCDD/F 2,3,7,8-congeners concentration. These 11 samples were selected in order to follow the evolution of concentrations in time and space. They correspond to the upper (0-5 cm), middle (10-15 cm) and lower (25-30 cm) soil layers from only one of the triplicate columns sampled after 14 days and 35 days (except for the organic soil for which the middle slice was not analyzed after 14 days) respectively.

5.2.4. *Results and discussion*

Concentrations of C_{10}-C_{50} predicted by the model and measured during column experiments are reported and compared for organic soil and sand in Figure 5.3. As seen in Figure 5.3, the model seems to slightly over-estimate the oil retention by the organic soil for the first two weeks while it over-estimates the oil migration in the sand columns. For example, during the first week, the model predicts that the oil doesn't migrate farther than 12,5 cm in the organic soil, however C_{10}-C_{50} has been detected at all depths. This seems to be the consequence of an approximation used in the model, which estimates the hydrodynamic transport of water and oil in the unsaturated zone using the saturated hydraulic conductivity found in the literature (Carsel et Parrish 1988), and not the measured hydrodynamic conductivities specific to the studied soils. The decision to use approximate data was made to enable the use of the model as a screening model without the need for measuring conductivity for each modeled soil. Even if a measured hydraulic conductivity had been used, it would have required measurement for each soil layer, because of the different water and oil contents.

This would have lead to a more time-intensive model and the precision gained in this way would probably not be worth the effort. After 21 days, the model prediction for oil concentration in both soils remains within one order of magnitude, which is acceptable for a screening model which aims at predicting the possibility of vertical migration (but not the exact oil concentration). Given the unavoidable uncertainties in soil environmental fate models (soil heterogeneity, preferential paths, macropore flow etc), a more precise model would not necessarily provide a more precise prediction of oil fate (Domenico et Schwartz 1997).

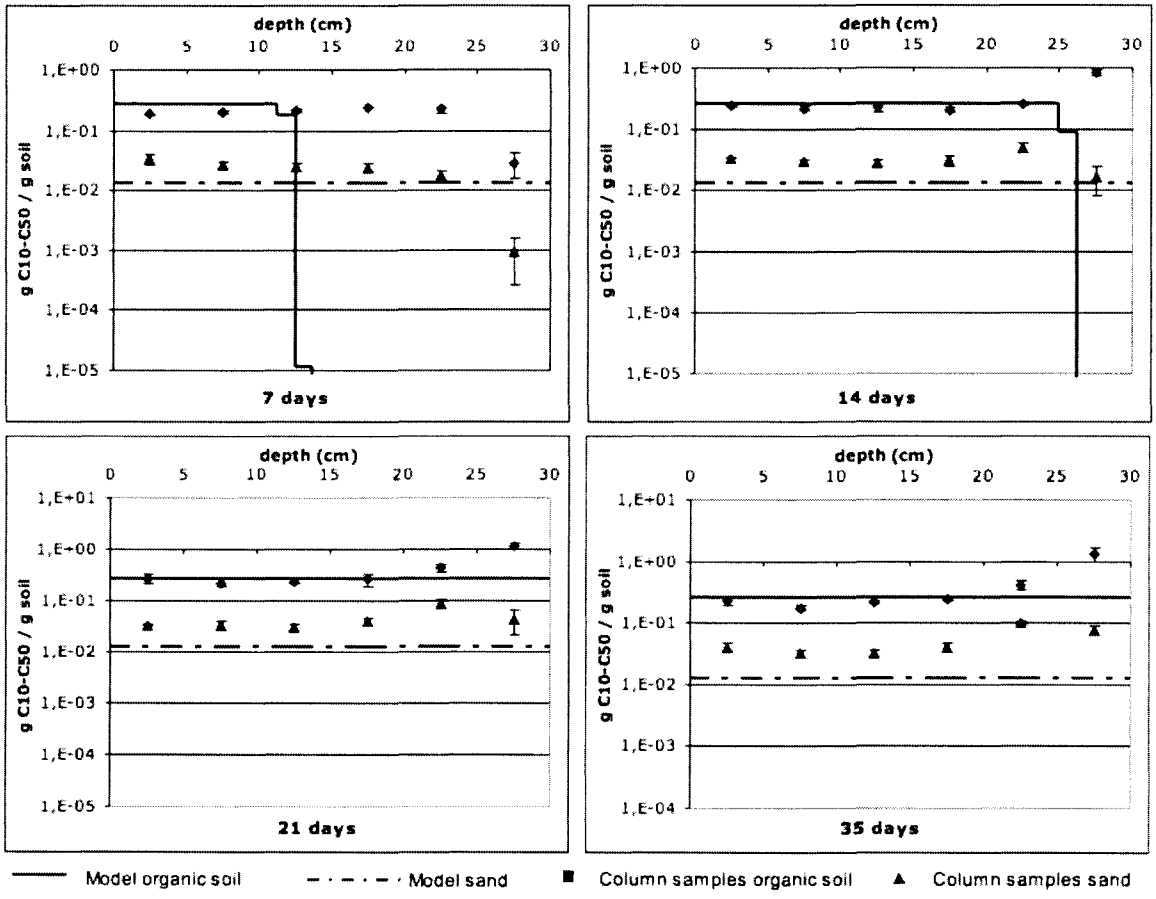


Figure 5.3. Comparison of model predictions with concentrations measured in column samples for C_{10}-C_{50} in organic soil and sand after 7, 14, 21 and 35 days.

Concentrations of OCDD, the main PCDD/F congener present in PCP predicted by the model and measured during column experiments are reported and compared in Figure 5.4. Comparisons for other PCDD/F congeners present in PCP and detected in columns are shown in Figures 5.5 to 5.8, their behavior in time is very similar to that of OCDD.

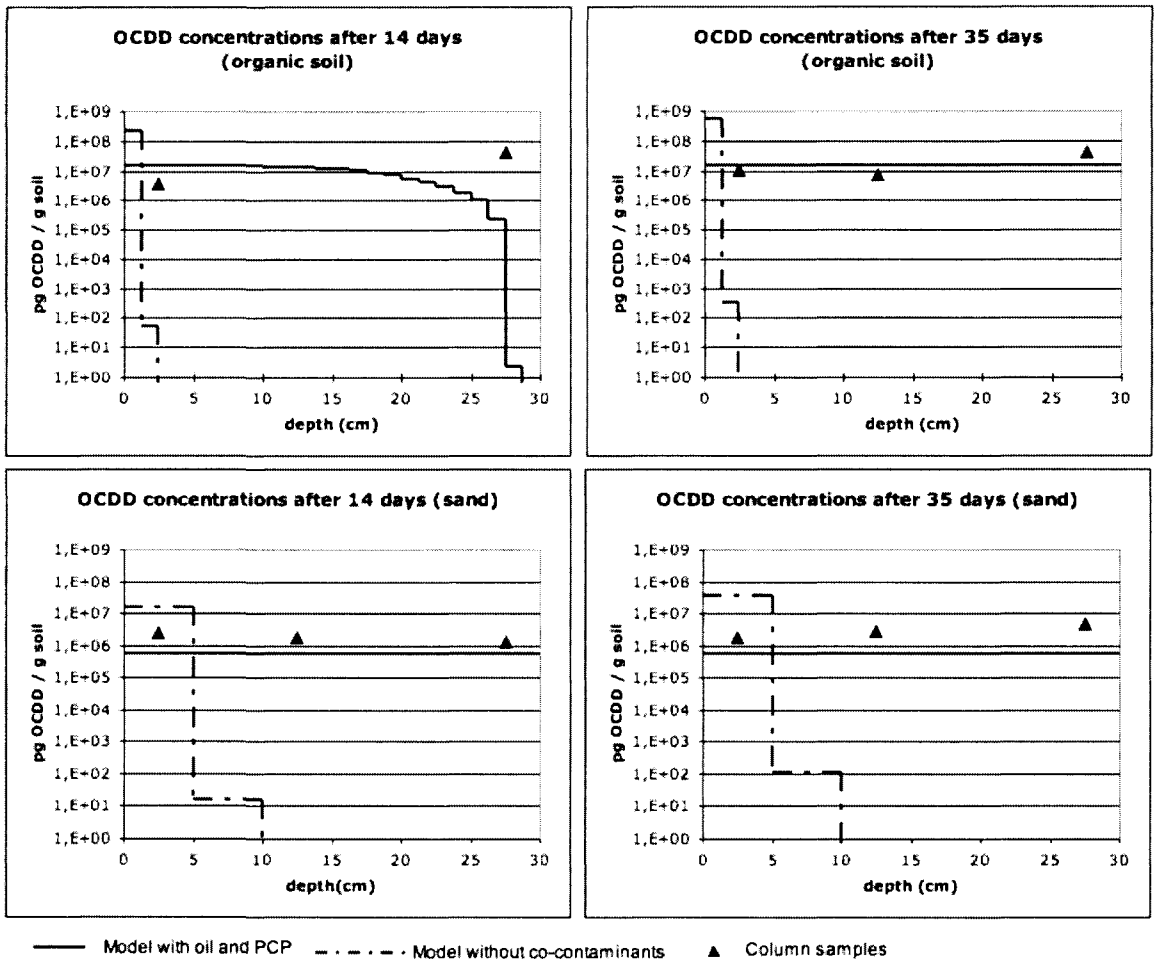


Figure 5.4. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for OCDD in sand and organic soil after 14 and 35 days.

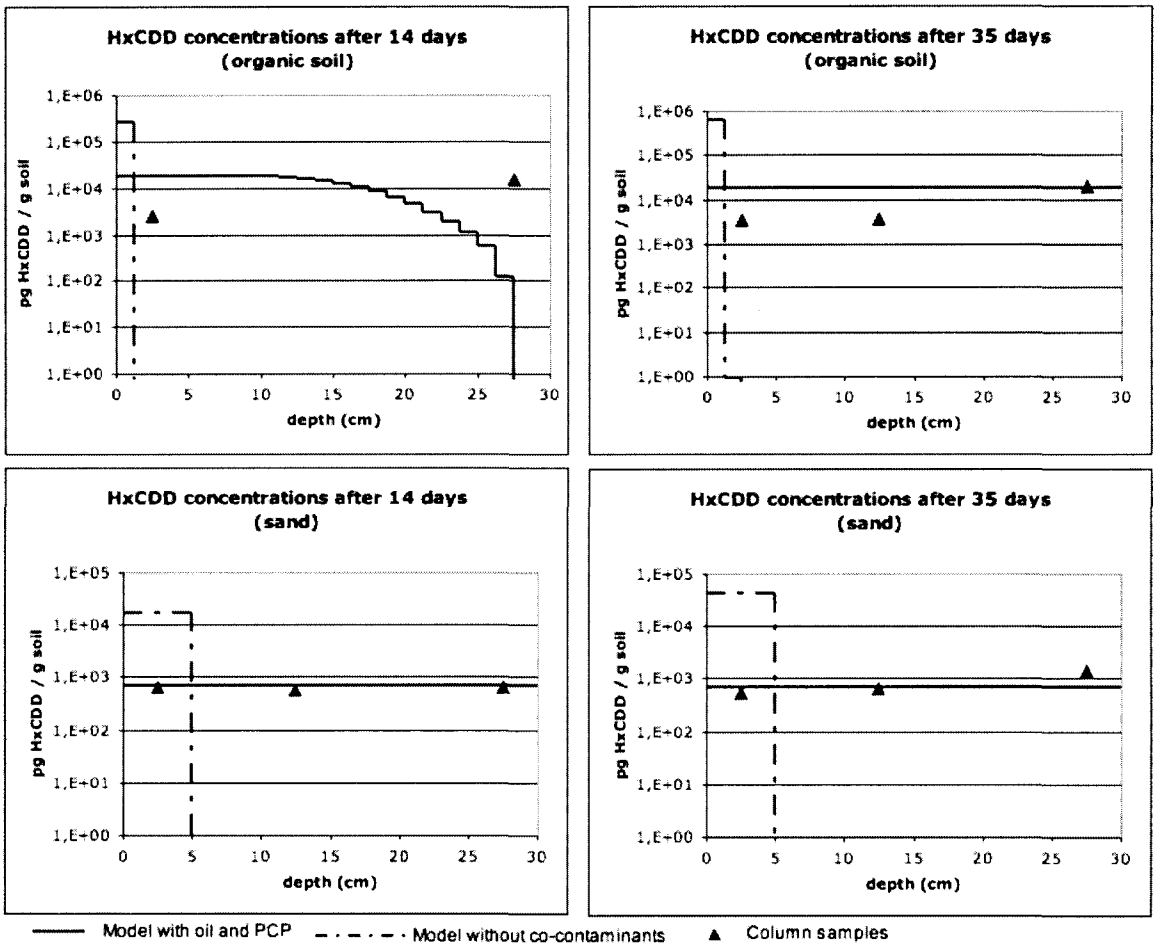


Figure 5.5. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for HxCDD in sand and organic soil after 14 and 35 days.

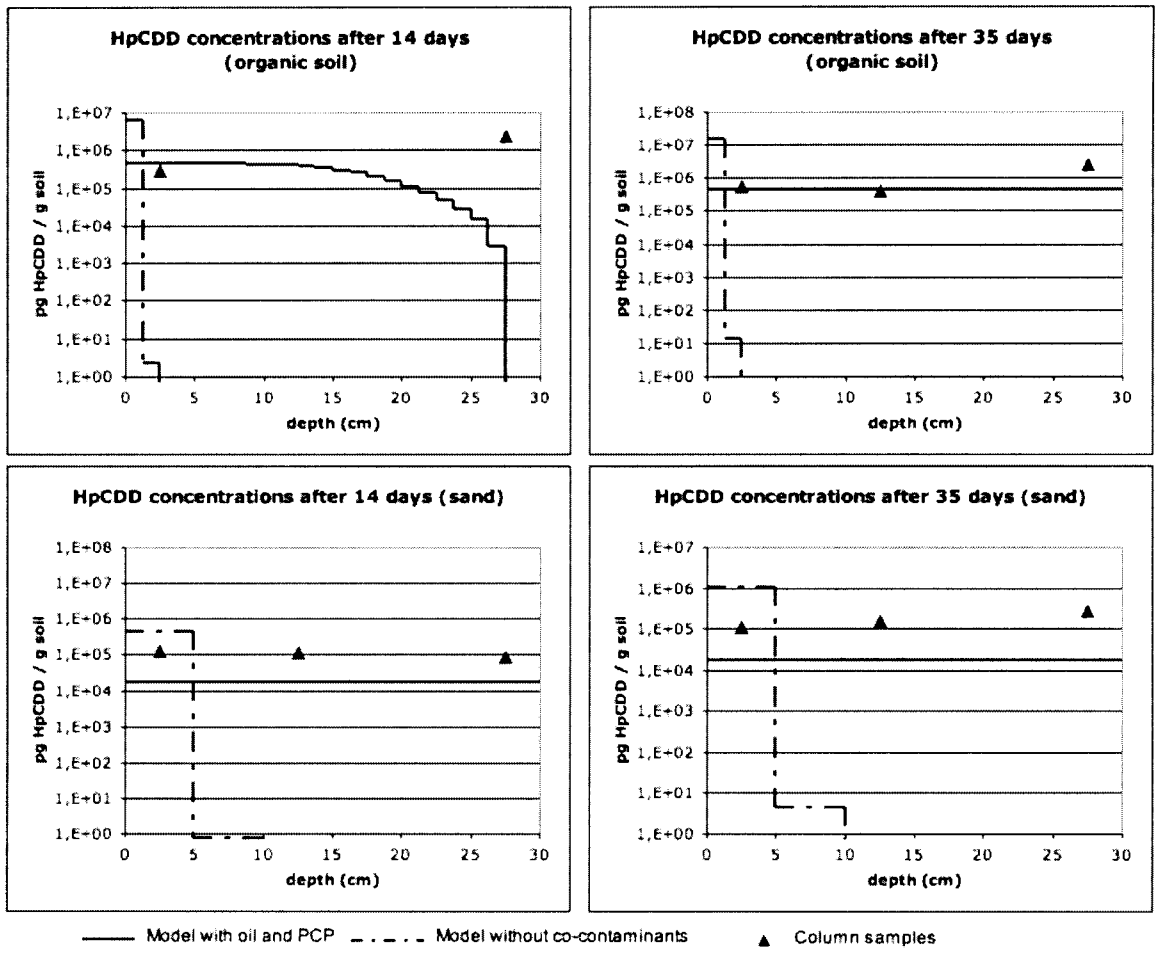


Figure 5.6. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for HpCDD in sand and organic soil after 14 and 35 days.

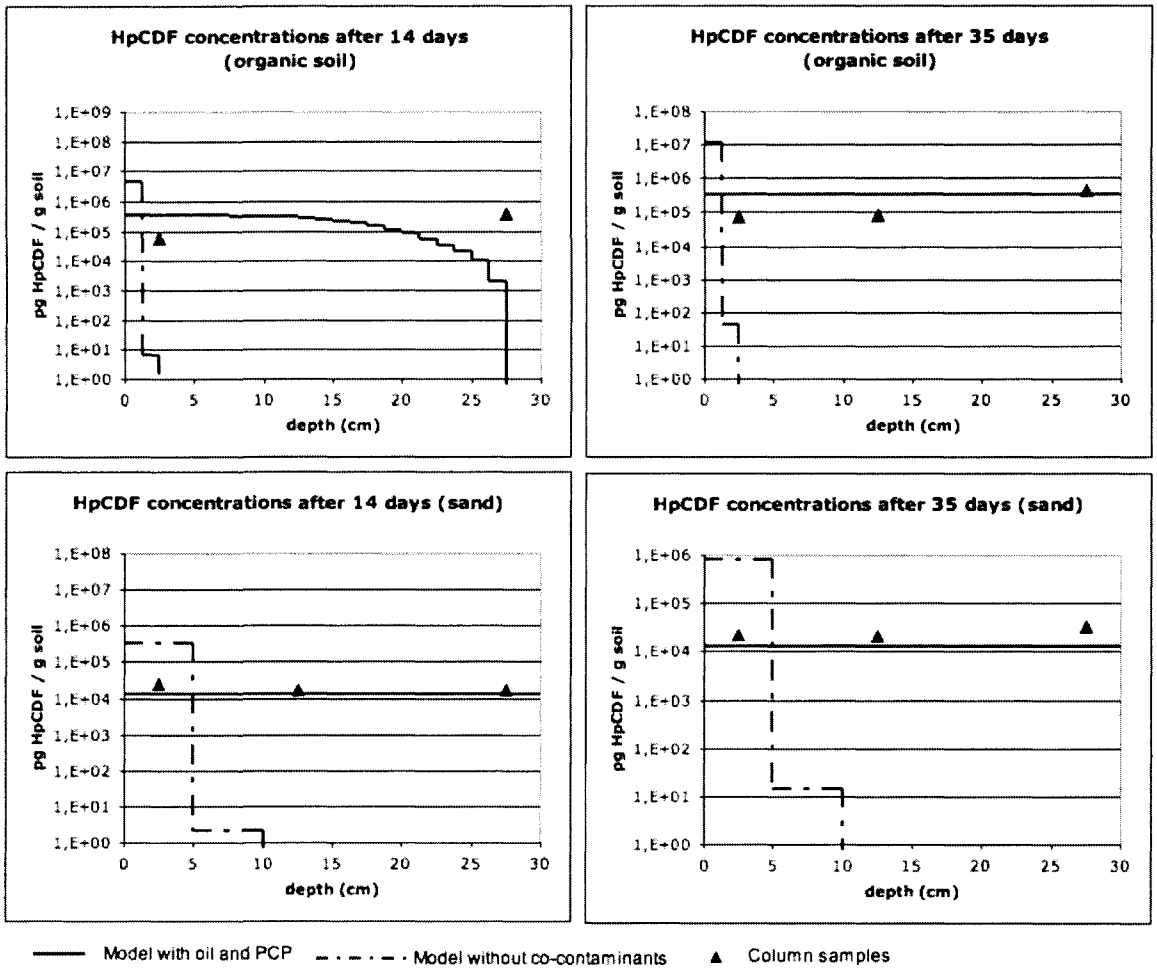


Figure 5.7. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for HpCDF in sand and organic soil after 14 and 35 days.

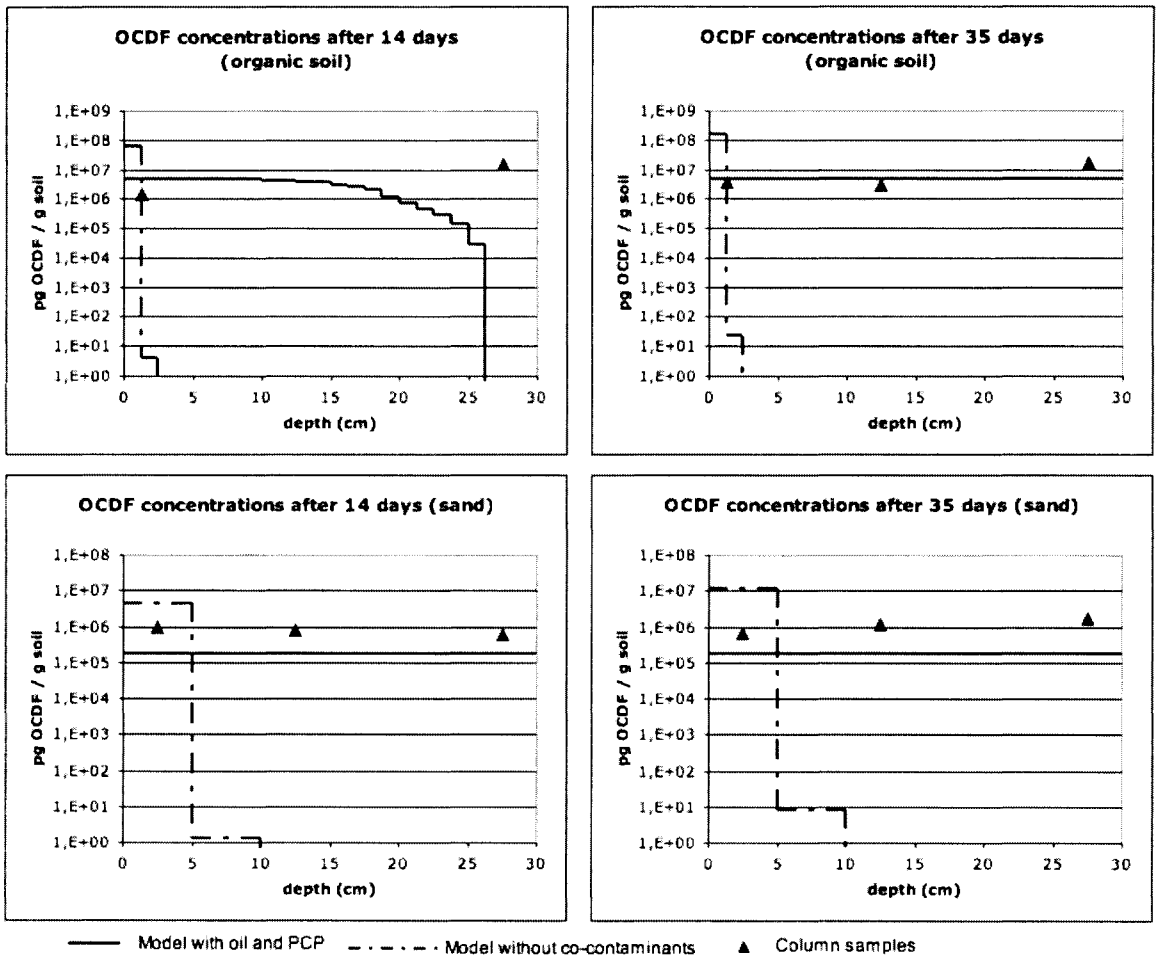


Figure 5.8. Comparison of model predictions in presence and in absence of co-contaminants with concentrations measured in column samples for OCDF in sand and organic soil after 14 and 35 days.

The measured concentrations in columns are in good agreement with model predictions in presence of wood-preserving oil and PCP. The only situation for which model concentration predictions are not within one order of magnitude is for the organic soil's 25-30 cm deep layer sampled after 14 days. This can be easily explained by the model under-estimation of oil migration (see Figure 5.3): as PCDD/F migration occurs mainly in oil it is also under-estimated. As is the case for oil, PCDD/F retention is slightly over-estimated in the case of the organic soil and under-estimated in the case of sand.

More precise modeling of the oil migration would probably lead to a better description of the fate of PCDD/Fs. Once steady state has been reached, the model predictions for all the studied PCDD/F congeners show results in the correct order of magnitude. As observed by Kapila et al. (1989) for 2,3,7,8-TCDD and by Jackson and Bisson (1990) for other PCDD/F congeners, the column experiments confirm that PCDD/Fs move vertically under the influence of oil. Additionally, as suggested by Dougherty et al. (1994), organic solvents showing a similar affinity to pole-treating oil with PCDD/Fs could be used to remove PCDD/Fs from contaminated soils.

On the other hand, there is a significant difference between the predictions of the model without co-contaminants and the concentrations measured in column samples. In the absence of oil and PCP, PCDD/Fs are strongly adsorbed on the soil organic matter and are not predicted to migrate deeper than a few centimeters. These predictions are in agreement with field measurements previously conducted (Assmuth et Vartiainen 1994; Ellis 1997; Hagenmaier, *et al.* 1992; Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990) which showed an absence of PCDD/F migration under a depth of 5 cm in different wood treating sites using PCP in the absence of pole-treating oil.

A mass balance was performed (Tables 5.2 for oil and 5.3 for PCDD/Fs) for both the model and the column experiments. After 35 days, the model predicts that 53% of emitted oil and 37.5% of total emitted PCDD/Fs migrate deeper than 30 cm in the case of the organic soil. The observed amount of oil lixiviated from organic soil columns after 35 days corresponds to 26 ± 1.4 % of total oil emissions. For the sand, the predicted lixiviation is of 90.3% for oil and 91.1% for PCDD/Fs when the observed oil lixiviation is of 51.9 ± 3 %.

Table 5.2: Mass balance for oil predicted by the model and observed in columns

		Organic soil		Sand	
	depth	**Model**	**Columns**	**Model**	**Columns**
7 days	**0-5 cm**	37.4%	26.2% ±0.4%	6.7%	17.6 ±3.5%
	5-10 cm	37.4%	29.1% ±1.8%	6.7%	13.9 ±1.7%
	10-15 cm	25.0%	30.5% ±2.0%	6.7%	12.8 ±1.6%
	15-20 cm	0.0%	33.9% ±0.5%	6.7%	12.6 ±1.9%
	20-25 cm	0.0%	31.1% ±3.8%	6.7%	9.0 ±2.0%
	25-30 cm	0.0%	4.1% ±1.9%	6.7%	0.5 ±0.3%
	>30 cm	0.0%	0.0%	59.7%	0.0%
	Total	100%	154.92%	100%	66.3%
14 days	**0-5 cm**	18.7%	17.0 ±0.9%	3.3%	9.0 ±0.4%
	5-10 cm	18.7%	15.8 ±1.6%	3.3%	7.6 ±0.8%
	10-15 cm	18.7%	16.0 ±2.7%	3.3%	7.4 ±0.9%
	15-20 cm	18.7%	15.0 ±1.1%	3.3%	8.3 ±1.7%
	20-25 cm	18.7%	18.9 ±1.2%	3.3%	13.5 ±2.5%
	25-30 cm	6.3%	58.6 ±7.1%	3.3%	4.4 ±2.3%
	>30 cm	0.0%	0.0%	79.4%	16.6 ±3.8%
	Total	100%	141.3%	100%	66.8%
21 days	**0-5 cm**	12.5%	12.9 ±2.5%	2.2%	5.9 ±0.3%
	5-10 cm	12.5%	10.6 ±1.8%	2.2%	5.8 ±1.2%
	10-15 cm	12.5%	11.2 ±1.2%	2.2%	5.5 ±0.7%
	15-20 cm	12.5%	12.2 ±3.3%	2.2%	7.0 ±1.1%
	20-25 cm	12.5%	19.9 ±3.4%	2.2%	15.4 ±3.0%
	25-30 cm	12.5%	53.9 ±8.0%	2.2%	7.7 ±3.9%
	>30 cm	22.1%	0.0%	85.7%	23.5 ±2.7%
	Total	100%	120.7%	100%	70.6%
35 days	**0-5 cm**	7.5%	6.4 ±0.9%	1.3%	4.3 ±0.7%
	5-10 cm	7.5%	5.0 ±0.3%	1.3%	3.3 ±0.5%
	10-15 cm	7.5%	6.1 ±0.3%	1.3%	3.4 ±0.5%
	15-20 cm	7.5%	6.8 ± 0.4%	1.3%	4.3 ±0.7%
	20-25 cm	7.5%	11.7 ±2.1%	1.3%	10.9 ±0.7%
	25-30 cm	7.5%	37.1 ±9.5%	1.3%	8.1 ±1.3%
	>30 cm	53.3%	26.0 ±1.4%	90.3%	51.9 ±3.0%
	Total	100%	99.0%	100%	86.3%

Table 5.3: Mass balance for PCDD/F predicted by the model and observed in columns (percentage of total emitted mass of PCDD/F)

		Organic soil			Sand		
	depth	**Model without PCP pole treating oil**	**Model with PCP pole treating oil**	**Columns**	**Model without PCP pole treating oil**	**Model with PCP pole treating oil**	**Columns**
7 days	**0-5 cm**	100.0%	51.5%		100.0%	7.4%	
	5-10 cm	0.0%	38.8%		0.0%	7.4%	
	10-15 cm	0.0%	9.7%		0.0%	7.4%	
	15-20 cm	0.0%	0.0%		0.0%	7.4%	
	20-25 cm	0.0%	0.0%		0.0%	7.4%	
	25-30 cm	0.0%	0.0%		0.0%	7.4%	
	>30 cm	0.0%	0.0%		0.0%	55.5%	
	Total	100.0%	100.0%		100.0%	100.0%	
14 days	**0-5 cm**	100.0%	26.1%	7.0%	100.0%	3.7%	4.5%
	5-10 cm	0.0%	26.0%		0.0%	3.7%	
	10-15 cm	0.0%	24.2%		0.0%	3.7%	3.8%
	15-20 cm	0.0%	16.8%		0.0%	3.7%	
	20-25 cm	0.0%	6.4%		0.0%	3.7%	
	25-30 cm	0.0%	0.5%	73.2%	0.0%	3.7%	2.5%
	>30 cm	0.0%	0.0%		0.0%	77.8%	
	Total	100.0%	100.0%		100.0%	100.0%	
21 days	**0-5 cm**	100.0%	17.4%		100.0%	2.5%	
	5-10 cm	0.0%	17.4%		0.0%	2.5%	
	10-15 cm	0.0%	17.4%		0.0%	2.5%	
	15-20 cm	0.0%	17.0%		0.0%	2.5%	
	20-25 cm	0.0%	15.1%		0.0%	2.5%	
	25-30 cm	0.0%	10.2%		0.0%	2.5%	
	>30 cm	0.0%	5.6%		0.0%	85.1%	
	Total	100.0%	100.0%		100.0%	100.0%	
35 days	**0-5 cm**	100.0%	10.4%	7.9%	100.0%	1.5%	1.3%
	5-10 cm	0.0%	10.4%		0.0%	1.5%	
	10-15 cm	0.0%	10.4%	5.4%	0.0%	1.5%	2.0%
	15-20 cm	0.0%	10.4%		0.0%	1.5%	
	20-25 cm	0.0%	10.4%		0.0%	1.5%	
	25-30 cm	0.0%	10.4%	31.4%	0.0%	1.5%	3.3%
	>30 cm	0.0%	37.5%		0.0%	91.1%	
	Total	100.0%	100.0%		100.0%	100.0%	

When the model predictions of Bulle et al. (2007a) are compared to column sample concentrations in presence and in absence of PCP wood-preserving oil, it appears that the major influence of co-contaminant on the fate of PCDD/Fs can be modeled successfully under controlled conditions. For this modeling analysis, the water and wood-preserving oil emissions were precisely known, the oil partition coefficient between soil and water and the oil biodegradation kinetic constant having been measured for each soil. The next step in this screening model validation will be to compare model predictions to soil samples collected around PCP wood treated poles, for which PCDD/Fs and oil emissions data are less precise.

In conclusion, the measured oil and PCDD/F concentrations during column experiments are in agreement with Bulle et al. (2007a) model predictions at longer time periods. It has been shown that organic co-contaminants (such as PCP wood-preserving oil) need to be accounted for to properly model PCDD/F vertical migration in soil: considering the PCDD/F as if it was alone when modeling leads to a significantly false prediction. While the model proposed by Bulle et al. (2007a) does not allow for an accurate prediction of the fate of PCDD/Fs and oil in soils, it is a good screening tool to predict a possible PCDD/F migration around PCP wood treated poles. The model might be made more realistic by a more precise description of the hydrodynamic transport of oil and water, but given the significant uncertainties related to soil heterogeneity and to contaminant migration in the unsaturated zone, it is not certain that a more precise model would improve results.

5.2.5. Acknowledgments

The authors thank Sandra Estrela for her assistance in the correction of the manuscript. The financial support of Bell Canada and Hydro-Québec is gratefully acknowledged.

CHAPITRE 6 : INFLUENCE DE L'HUILE DE PRÉSERVATION DE POTEAUX AU PCP SUR LE SORT DES PCDD/F : ÉVALUATION DU DANGER RELIÉ AUX MICRO-SITES CONTAMINÉS AUTOUR DES POTEAUX DE SERVICE

6.1. Lien entre le deuxième et le troisième manuscrit

Selon le deuxième manuscrit, le modèle semble donner une relativement bonne image du comportement de l'huile et des différents congénères de PCDD/F. Les expériences en colonne ont permis de confirmer que, conformément aux prédictions du modèle, une importante migration verticale des PCDD/F a lieu en présence d'huile de préservation de bois au PCP.

Le troisième manuscrit se consacre à l'utilisation des résultats de modélisation de manière plus concrète pour gérer une problématique de sols contaminés autour de poteaux de service. Les prédictions du modèle y sont confrontées à des résultats d'échantillonnage sur le terrain. Il en ressort que la problématique rencontrée peut être très différente en fonction du type de sol dans lequel le poteau est implanté et en fonction du type de poteau. Dans certains cas, une migration importante des PCDD/F entraîne un danger de contamination des éventuels aquifères sous-jacents au poteau. À l'opposé, dans d'autres cas de figure, les PCDD/F seront fortement retenus en surface par le sol, entraînant un danger davantage relié à une exposition via un contact avec le sol ou une éventuelle ingestion du sol.

6.2. Influence of PCP pole-treating oil on PCDD/F fate: Evaluating the danger of contaminated micro-sites around utility poles

Cécile Bulle, Réjean Samson and Louise Deschênes

Environmental toxicology and chemistry (submitted)

6.2.1. Abstract

Field samples were collected around pentachlorophenol (PCP) wood-treated poles to evaluate the possible vertical migration of polychlorodibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/F) in soils. Six poles were sampled, two in clay, two in organic soil and two in sand. Each of the three soil types was characterized (particle size analysis, total organic carbon content (TOC), water holding capacity (WHC) and pH). For each pole, PCDD/Fs, C_{10}-C_{50} and PCP were analyzed for 7 composite samples located at a depth from 0 to 100 cm and at a distance from 0 to 50 cm from the pole.

For all poles, PCDD/Fs were detected in soils close to the poles at concentrations greater than background levels. PCDD/F concentrations measured in organic soils were the highest (maximum 1.2E+05 pg TEQ/g soil), followed by contents measured in clay (maximum 3.8E+04 pg TEQ/g soil) and in sand (maximum 1.8E+04 pg TEQ/g soil).

PCDD/F levels measured in field samples were compared with predictions of a screening model estimating the influence of PCP wood-preserving oil on PCDD/F vertical migration. The model predictions taking into account the influence of co-contaminants (PCP and pole-treating oil) are in much better agreement with sampled data than model predictions for PCDD/Fs alone. Even if significant uncertainties are inherent in soil modeling as well as simplifying assumptions used in the model, it seems obvious that PCDD/F behavior cannot be properly predicted solely using PCDD/F physico-chemical properties, but must be described by taking into account co-contaminants influence.

The model predicts a vertical migration of PCDD/Fs around all the sampled poles due to the migration of wood-preserving oil and PCP. Depending on the type of soil, the predicted migration differs: in clay, 90% of PCDD/Fs are predicted to remain in the first 29 cm due to the poor hydraulic conductivity of clay while in sand, 80 to 90% of the emitted PCDD/Fs are predicted to migrate deeper than the lowest extremity of the pole (185 cm) up to a depth of 700 cm. For the organic soil, the predicted depth of migration varies from 90 to 155 cm, owing to the high retention of PCDD/Fs by organic carbon and rapid oil biodegradation.

This screening model allows a better estimation of the danger of micro-contaminated sites around PCP-treated wood poles by taking into account the important influence of co-contaminants on the vertical migration of PCDD/Fs. It is possible to estimate, using a small amount of data, if the danger is caused by high TEQ levels in surface soil (like in the case of the organic soil) or if the possible contamination of the underlying water table is more likely to occur (like in the case of the sand).

6.2.2. Introduction

Emissions from PCP wood-treated poles in service are one of the main sources of PCDD/Fs: in Canada, their emissions from in service poles were estimated to be 47% of total national emissions to soil reported in the National Canadian Pollutant Inventory (CCME 2003). Even if PCP and PCDD/Fs are pollutants of concern, there have been limited efforts made to study the migration of these pollutants from treated poles into the environment. Ruddick (1991) measured a PCP depletion in poles and attributed part of this depletion to the movement of carrier oil and Lorber et al. (2002) claimed that this analysis may be extended to PCDD/Fs as there is some evidence that PCDD/Fs leach from treated poles into nearby soils (Cui et Ruddick 2001; Gurprasad, *et al.* 1995). Gargiulo (2000) made a field study around PCP-treated poles located in sand: PCP contamination was found in the soil within the first 3 inches from the pole and diminished to background levels at two feet (for all depth sampled). Tetrachloro-dibenzo-p-dioxins and furans (TCDD/Fs) were detected slightly above background level within the first six feet around the pole.

Lefebvre and Kaminski (1999) proposed an empirical model to evaluate PCP and oil emissions into the soil from PCP wood-treated poles in service depending on the size of the pole, the wood species and the weather (temperature and precipitations). A screening model has been proposed by Bulle et al. (2007a) to better understand the vertical migration of PCDD/Fs in soils under the influence of PCP wood-preserving oil. This model adequately describes the PCDD/F vertical migration in soil columns under controlled lab conditions (Bulle, *et al.* 2007b). This study aims to show how important it is to account for the influence of this co-contaminant on the vertical migration of PCDD/Fs in order to better assess the danger of contaminated micro-sites around treated poles. Soil samples were collected around six poles located in clay, organic soil and sand and analyzed to measure C_{10}-C_{50}, PCP and PCDD/F levels. In the absence of any other available data on pole emissions, PCDD/F and oil emissions from poles were estimated using the Lefebvre and Kaminski (1999) model. The vertical migration of PCDD/Fs and oil in soil was modeled using the screening model of Bulle et al. (2007a). The model's predicted oil and PCDD/F levels were then compared to levels measured in soil samples in order to assess the reliability of the screening model and the necessity to take into account the influence of co-contaminants on PCDD/F vertical migration.

6.2.3. Experimental section

6.2.3.1. Field sampling

Utility poles treated with PCP pole-treating oil, located in the Montreal area (Québec, Canada) and installed after 1987 were selected for this study as PCDD/F levels of PCP significantly decreased since the implementation of regulations in 1987. Three different types of soils were chosen and the soils around six poles were sampled, two of them in clay: poles 1 and 2 (both 37.5 cm diameter poles, 12.19 m high, spruce pine, installed in 1993), two in organic soil: pole 3 (36.5 cm diameter pole, 13.72 m high, red pine, installed in 1990) and pole 4 (36.5 cm diameter pole, 13.72 m high, spruce pine, installed in 1987) and two in sand: pole 5 (35 cm diameter pole, 12.19 m high, 35 cm, spruce pine, installed in 1995) and pole 6 (42.5 cm diameter pole, 13.72 m high, spruce pine, installed in 1988). Samples were collected during springtime 2004, between April 16 and May 14.

Soil samples were collected around each pole following three axes: 0°(magnetic north), 120° and 240° (see Figure 6.1A). On each axis, three samples around 50 g of soil were collected close to the pole (distance between 0 and 5 cm) at three different depths (surface, 50 cm deep and 100 cm deep) as represented on Figure 6.1B. At a distance of 25 cm and also at a distance of 50 cm four other samples were collected (surface and 50 cm deep). For each pole, a 400 g sample was also collected 25 m away from the pole following each axis to determine C_{10}-C_{50}, PCP and PCDD/F background levels and to characterize soil. For surface soil, sampling was performed using stainless steel tools after careful removal of vegetation and roots. Samples at 50 and 100 cm deep were collected using a manual drill.

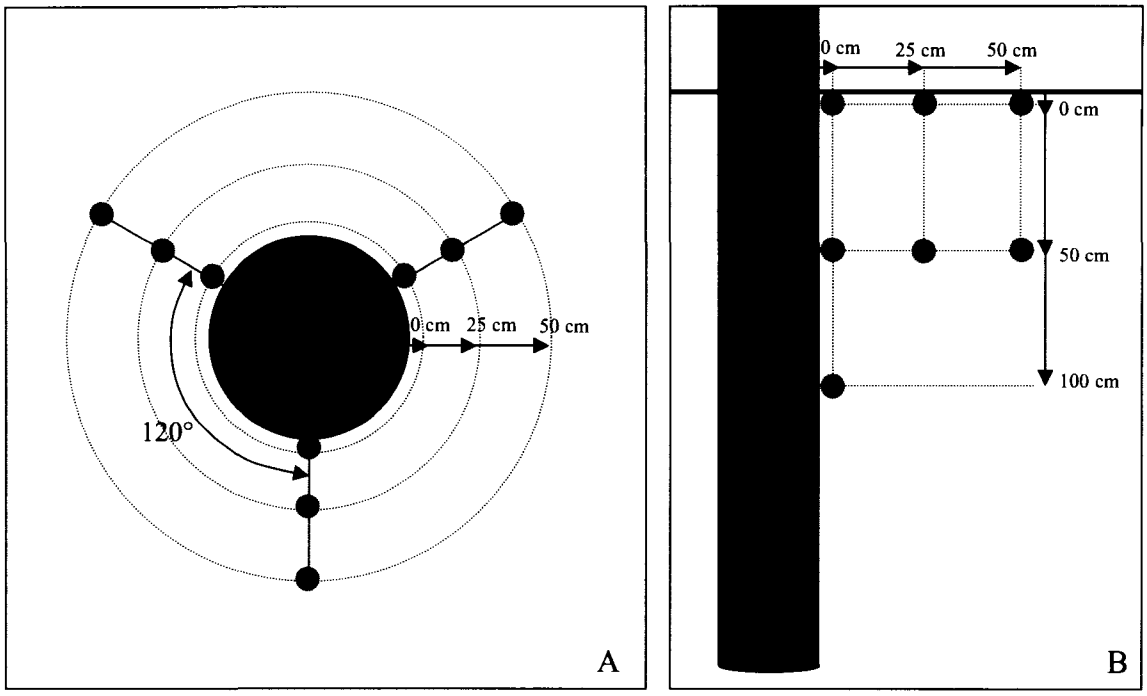


Figure 6.1: Sample points located around PCP-treated poles

Samples collected at the same depth and distance following the three axes were mixed together to form composite samples and were stored in glass bottles at 4°C until analysis.

Before each use, all the sampling tools were washed with water in order to remove soil, and then brushed vigorously with phosphate free soap (Sparkleen), rinsed with water and again with purified water (nanopure). In order to avoid cross contamination of soil samples, all the tools in contact with soil were also washed in a second step with acetone, then hexane, acetone again and rinsed generously with purified water until no trace of acetone remained.

6.2.3.2. *Physico-chemical analysis*

Soil characterization was performed in lab for each pole: particle size analysis was measured by hydrometer analysis following ASTM method D422 (ASTM 2002). TOC and water content were measured following ASTM method D2974 (ASTM 1988).

Water holding capacity (WHC), soils pH and soils bulk density were measured following ASTM methods D2980, D4972 andC29 respectively (ASTM 1995, 1996, 2003).

Composite samples were send to PSC Analytics Services for analyses of PCDD/Fs by GC-MS HR after being extracted with toluene using a Soxhlet/Dean-Stark extractor (CEAEQ 2002; EPA 1994c, 1996a). PCP analyses were also performed by PSC Analytics Services by GC/MS (EPA 1996b) and C10-C50 were determined by GC-FID (CEAEQ 2001). Background levels of PCDD/F, PCP and C10-C50 were also measured for each pole.

6.2.3.3. Assessment of PCDD/F emissions from poles

Lefebvre and Kaminski's (1999) empirical model was used, which is based on the results of several laboratory tests: measurement of residual quantities of PCP and oil in wood after pressure treatment, study of the influence of gravity, precipitation, temperature and wood species on PCP and oil migration following and perpendicularly to wood fibres in pole. Oil emission rates predicted by Lefebvre and Kaminski model (1999) for each of the sampled poles are reported in Table 6.1.

Table 6.1 (part 1): Pole description and daily rates of contaminants emissions used in model (predicted by Lefebvre and Kaminski model, 1999).

	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Pole #1 and #2 (type 3 poles, 40 feet high, spruce pine, installed in 1993)									
PCP (g/j)							1,2E+00	1,5E+00	9,0E-01
Oil (g/j)							1,1E+01	1,5E+01	2,1E+01
HxCDD (pg/j)							9,9E+05	1,3E+06	7,5E+05
HxCDF (pg/j)							1,0E+06	1,3E+06	7,7E+05
HpCDD (pg/j)							2,4E+07	3,1E+07	1,8E+07
HpCDF (pg/j)							1,8E+07	2,3E+07	1,4E+07
OCDD (pg/j)							8,7E+08	1,1E+09	6,6E+08
OCDF (pg/j)							2,5E+08	3,2E+08	1,9E+08
Pole #3 (type 4 pole, 45 feet high, red pine, installed in 1990)									
PCP (g/j)				1,0E+00	7,3E-01	1,5E+00	1,0E+00	7,4E-01	6,8E-01
Oil (g/j)				1,3E+01	3,3E+01	2,0E+01	1,4E+01	1,0E+01	9,2E+00
HxCDD (pg/j)				8,7E+05	6,1E+05	1,2E+06	8,6E+05	6,2E+05	5,6E+05
HxCDF (pg/j)				9,0E+05	6,3E+05	1,3E+06	9,0E+05	6,4E+05	5,8E+05
HpCDD (pg/j)				2,1E+07	1,5E+07	3,0E+07	2,1E+07	1,5E+07	1,4E+07
HpCDF (pg/j)				1,6E+07	1,1E+07	2,2E+07	1,6E+07	1,1E+07	1,0E+07
OCDD (pg/j)				7,7E+08	5,3E+08	1,1E+09	7,6E+08	5,4E+08	5,0E+08
OCDF (pg/j)				2,2E+08	1,5E+08	3,1E+08	2,2E+08	1,6E+08	1,4E+08
Pole #4 (type 4 pole, 45 feet high, spruce pine, installed in 1987)									
PCP (g/j)	2,2E+00	1,5E+00	9,0E-01	6,4E-01	4,9E-01	4,0E-01	3,4E-01	3,0E-01	2,6E-01
Oil (g/j)	1,2E+01	2,6E+01	2,1E+01	1,6E+01	1,1E+01	9,5E+00	8,0E+00	6,4E+00	6,2E+00
HxCDD (pg/j)	1,8E+06	1,3E+06	7,5E+05	5,3E+05	4,1E+05	3,4E+05	2,8E+05	2,5E+05	2,2E+05
HxCDF (pg/j)	1,9E+06	1,3E+06	7,7E+05	5,5E+05	4,3E+05	3,5E+05	2,9E+05	2,5E+05	2,2E+05
HpCDD (pg/j)	4,4E+07	3,1E+07	1,8E+07	1,3E+07	1,0E+07	8,2E+06	7,0E+06	6,0E+06	5,3E+06
HpCDF (pg/j)	3,3E+07	2,3E+07	1,4E+07	9,7E+06	7,5E+06	6,2E+06	5,2E+06	4,5E+06	4,0E+06
OCDD (pg/j)	1,6E+09	1,1E+09	6,6E+08	4,7E+08	3,6E+08	3,0E+08	2,5E+08	2,2E+08	1,9E+08
OCDF (pg/j)	4,6E+08	3,2E+08	1,9E+08	1,3E+08	1,0E+08	8,5E+07	7,2E+07	6,2E+07	5,5E+07
Pole # 5 (type 4 pole, 40 feet high, spruce pine, installed in 1995)									
PCP (g/j)									3,5E-01
Oil (g/j)									1,0E+01
HxCDD (pg/j)									3,1E+05
HxCDF (pg/j)									3,1E+05
HpCDD (pg/j)									7,2E+06
HpCDF (pg/j)									5,4E+06
OCDD (pg/j)									2,6E+08
OCDF (pg/j)									7,5E+07
Pole # 6 (type 2 pole, 45 feet high, spruce pine, installed in 1988)									
PCP (g/j)		4,4E+00	1,5E+00	9,0E-01	6,4E-01	4,9E-01	4,0E-01	3,4E-01	3,0E-01
Oil (g/j)		1,5E+01	1,6E+00	3,0E+01	2,0E+01	1,6E+01	1,3E+01	1,0E+01	9,6E+00
HxCDD (pg/j)		3,8E+06	1,3E+06	7,7E+05	5,5E+05	4,3E+05	3,5E+05	2,9E+05	2,5E+05
HxCDF (pg/j)		3,8E+06	1,3E+06	7,7E+05	5,5E+05	4,3E+05	3,5E+05	2,9E+05	2,5E+05
HpCDD (pg/j)		9,0E+07	3,1E+07	1,8E+07	1,3E+07	1,0E+07	8,2E+06	7,0E+06	6,0E+06
HpCDF (pg/j)		6,7E+07	2,3E+07	1,4E+07	9,7E+06	7,5E+06	6,2E+06	5,2E+06	4,5E+06
OCDD (pg/j)		3,2E+09	1,1E+09	6,6E+08	4,7E+08	3,6E+08	3,0E+08	2,5E+08	2,2E+08
OCDF (pg/j)		9,3E+08	3,2E+08	1,9E+08	1,3E+08	1,0E+08	8,5E+07	7,2E+07	6,2E+07

Table 6.1 (part 2): Pole description and daily rates of contaminants emissions used in model (predicted by Lefebvre and Kaminski model, 1999).

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Pole #1 and #2 (type 3 poles, 40 feet high, spruce pine, installed in 1993)								
PCP (g/j)	6,4E-01	4,9E-01	4,0E-01	3,4E-01	3,0E-01	2,6E-01	2,3E-01	2,1E-01
Oil (g/j)	1,5E+01	1,1E+01	1,0E+01	8,4E+00	7,2E+00	6,3E+00	5,6E+00	5,0E+00
HxCDD (pg/j)	5,3E+05	4,1E+05	3,4E+05	2,8E+05	2,5E+05	2,2E+05	1,9E+05	1,8E+05
HxCDF (pg/j)	5,5E+05	4,3E+05	3,5E+05	2,9E+05	2,5E+05	2,2E+05	2,0E+05	1,8E+05
HpCDD (pg/j)	1,3E+07	1,0E+07	8,2E+06	7,0E+06	6,0E+06	5,3E+06	4,8E+06	4,3E+06
HpCDF (pg/j)	9,7E+06	7,5E+06	6,2E+06	5,2E+06	4,5E+06	4,0E+06	3,6E+06	3,2E+06
OCDD (pg/j)	4,7E+08	3,6E+08	3,0E+08	2,5E+08	2,2E+08	1,9E+08	1,7E+08	1,5E+08
OCDF (pg/j)	1,3E+08	1,0E+08	8,5E+07	7,2E+07	6,2E+07	5,5E+07	4,9E+07	4,4E+07
Pole #3 (type 4 pole, 45 feet high, red pine, installed in 1990)								
PCP (g/j)	5,7E-01	4,9E-01	4,7E-01	4,2E-01	3,8E-01	3,4E-01	3,1E-01	2,9E-01
Oil (g/j)	7,8E+00	6,7E+00	6,4E+00	5,7E+00	5,1E+00	4,6E+00	4,3E+00	3,9E+00
HxCDD (pg/j)	4,8E+05	4,1E+05	3,9E+05	3,5E+05	3,1E+05	2,9E+05	2,6E+05	2,4E+05
HxCDF (pg/j)	4,9E+05	4,3E+05	4,1E+05	3,6E+05	3,3E+05	3,0E+05	2,7E+05	2,5E+05
HpCDD (pg/j)	1,2E+07	1,0E+07	9,7E+06	8,6E+06	7,7E+06	7,0E+06	6,4E+06	5,9E+06
HpCDF (pg/j)	8,8E+06	7,5E+06	7,3E+06	6,4E+06	5,8E+06	5,2E+06	4,8E+06	4,4E+06
OCDD (pg/j)	4,2E+08	3,6E+08	3,5E+08	3,1E+08	2,8E+08	2,5E+08	2,3E+08	2,1E+08
OCDF (pg/j)	1,2E+08	1,0E+08	1,0E+08	8,8E+07	8,0E+07	7,2E+07	6,6E+07	6,1E+07
Pole #4 (type 4 pole, 45 feet high, spruce pine, installed in 1987)								
PCP (g/j)	2,3E-01	2,1E-01	1,9E-01	1,8E-01	1,6E-01	1,5E-01	1,4E-01	1,3E-01
Oil (g/j)	5,6E+00	5,1E+00	5,0E+00	4,6E+00	4,2E+00	3,9E+00	3,6E+00	3,4E+00
HxCDD (pg/j)	1,9E+05	1,8E+05	1,6E+05	1,5E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,2E+05	1,1E+05
HxCDF (pg/j)	2,0E+05	1,8E+05	1,7E+05	1,5E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,2E+05	1,2E+05
HpCDD (pg/j)	4,8E+06	4,3E+06	3,9E+06	3,6E+06	3,3E+06	3,1E+06	2,9E+06	2,7E+06
HpCDF (pg/j)	3,6E+06	3,2E+06	2,9E+06	2,7E+06	2,5E+06	2,3E+06	2,2E+06	2,1E+06
OCDD (pg/j)	1,7E+08	1,5E+08	1,4E+08	1,3E+08	1,2E+08	1,1E+08	1,0E+08	9,8E+07
OCDF (pg/j)	4,9E+07	4,4E+07	4,1E+07	3,7E+07	3,5E+07	3,2E+07	3,0E+07	2,8E+07
Pole # 5 (type 4 pole, 40 feet high, spruce pine, installed in 1995)								
PCP (g/j)	1,5E+00	9,0E-01	6,4E-01	4,9E-01	4,0E-01	3,4E-01	3,0E-01	2,6E-01
Oil (g/j)	2,5E+01	1,8E+01	1,4E+01	1,0E+01	8,4E+00	7,0E+00	6,0E+00	5,3E+00
HxCDD (pg/j)	1,3E+06	7,7E+05	5,5E+05	4,3E+05	3,5E+05	2,9E+05	2,5E+05	2,2E+05
HxCDF (pg/j)	1,3E+06	7,7E+05	5,5E+05	4,3E+05	3,5E+05	2,9E+05	2,5E+05	2,2E+05
HpCDD (pg/j)	3,1E+07	1,8E+07	1,3E+07	1,0E+07	8,2E+06	7,0E+06	6,0E+06	5,3E+06
HpCDF (pg/j)	2,3E+07	1,4E+07	9,7E+06	7,5E+06	6,2E+06	5,2E+06	4,5E+06	4,0E+06
OCDD (pg/j)	1,1E+09	6,6E+08	4,7E+08	3,6E+08	3,0E+08	2,5E+08	2,2E+08	1,9E+08
OCDF (pg/j)	3,2E+08	1,9E+08	1,3E+08	1,0E+08	8,5E+07	7,2E+07	6,2E+07	5,5E+07
Pole # 6 (type 2 pole, 45 feet high, spruce pine, installed in 1988)								
PCP (g/j)	2,6E-01	2,3E-01	2,1E-01	1,9E-01	1,8E-01	1,6E-01	1,5E-01	1,4E-01
Oil (g/j)	8,5E+00	7,6E+00	7,4E+00	6,7E+00	6,2E+00	5,7E+00	5,3E+00	4,9E+00
HxCDD (pg/j)	2,2E+05	2,0E+05	1,8E+05	1,7E+05	1,5E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,2E+05
HxCDF (pg/j)	2,2E+05	2,0E+05	1,8E+05	1,7E+05	1,5E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,2E+05
HpCDD (pg/j)	5,3E+06	4,8E+06	4,3E+06	3,9E+06	3,6E+06	3,3E+06	3,1E+06	2,9E+06
HpCDF (pg/j)	4,0E+06	3,6E+06	3,2E+06	2,9E+06	2,7E+06	2,5E+06	2,3E+06	2,2E+06
OCDD (pg/j)	1,9E+08	1,7E+08	1,5E+08	1,4E+08	1,3E+08	1,2E+08	1,1E+08	1,0E+08
OCDF (pg/j)	5,5E+07	4,9E+07	4,4E+07	4,1E+07	3,7E+07	3,5E+07	3,2E+07	3,0E+07

PCDD/F emission rates (Table 6.1) were calculated using predicted PCP emissions and considering PCDD/F levels in PCP recommended by Environment Canada (Environnement Canada 2002a) for the National Pollutant Release Inventory. These PCDD/F emissions estimations were compared to Winter's (Winters, *et al.* 1999) estimation of PCP-treated poles PCDD/F yearly emissions in the United States which were between 3 and 19 kg toxic equivalents (TEQ). Since the number of poles in service in the United States was close to 60 million in 1995 (EPRI 1995a), it is possible to estimate PCDD/F emissions per pole at between 0.05 and 0.317 mg TEQ/year, which is in agreement with Lefebvre and Kaminski's model predictions.

Lefebvre and Kaminski's emission model (1999) does not allow the evaluation of the emissions for spruce pine. Hence, emissions from red pine were used instead, as both species have similar behavior (NLGA 2003). In the absence of more precise data, underground oil and PCDD/F emissions in each soil layer were considered to be proportional to the length of pole in contact with the soil layer.

6.2.3.4. Assessment of PCDD/F fate in soil

The screening model of Bulle et al. (2007a) aims to predict whether a PCDD/F congener is susceptible to migrate in soils in which a PCP-treated pole is located. A first multimedia fate model describes the partitioning of the monitored PCDD/F congener between preserving oil, soil and water, using its partition coefficients between these three phases. Oil represents a special compartment, as it is also a contaminant which has its own environmental fate. The second multimedia fate model describes the fate of oil using its partition coefficient between soil and water and its aqueous solubility, which allows determining the oil non aqueous phase mass.

A multibox fate model is then introduced in which each box represents a horizontal layer of soil. The two multimedia fate models enable the calculation of PCDD/F congener and oil concentrations in each media of the layer. After a time step, the amount of oil and PCDD/Fs in each layer is updated calculating the biodegradation of oil, the amount of oil and PCDD/Fs entering and exiting each layer by hydrodynamic transport in water and in oil, and the emission rates of PCDD/Fs and oil from the pole.

A precise description of the model and its algorithm are available in Bulle et al. (2007b), hence no further details will be provided in this paper.

6.2.3.5. *Modeling data*

The data used to run the model are reported in Table 6.1 and 6.2 for the three types of soils sampled. Water rate corresponds to Montreal's average precipitation rate. A sensitivity study was performed for each soil to determine the optimal layer thickness and time step in order to obtain layers thin enough to properly describe the concentration gradient, but thick enough for the model to run efficiently. Only vertical migration is considered by the model. Based on Gargiulo field sample results (Gargiulo 2000), lateral migration of PCDD/Fs was considered to be negligible after 5 cm from the pole, hence only a 5 cm ring around the pole was modeled.

Poles 1 and 2, both installed in clay in 1993 and having similar characteristics (spruce pine 37.5 cm diameter poles, 12.19 m high), generated the same modeled emissions data. Having similar modeling data, the variability of concentrations measured between these two poles could provide interesting information on observed variability in the field.

Table 6.2: Data used for modeling

	Clay		Organic soil		Sand	
Soil properties						
Water content [(i)]	25%		44.7%		4.1%	
Organic carbon content [(i)]	0.86%		27.3%		0.38%	
Bulk density ($g.cm^{-3}$) [(i)]	0.914		0.35		1.3	
Hydraulic conductivity ($cm.d^{-1}$) [(i)]	4.8		24		712	
pH [(i)]	8.19		7.8		7	
Wood pole-treating oil properties	**no oil + PCP**	**oil + PCP**	**no oil + PCP**	**oil + PCP**	**no oil + PCP**	**oil + PCP**
Biodegradation kinetic constant (first order, d^{-1}) [(i)]	-	$6.14x10^{-3}$	-	0.194	-	$9.7x10^{-4}$
Aqueous solubility ($g.cm^{-3}$) [(i)]	-		-		-	
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(i)]	-	655	-	1760	-	90
Density ($g.cm^{-3}$) [(ii)]	-		-		-	
PCDD/F properties						
HxCDD						
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$2.24x10^5$		$7.08x10^6$		$9.77x10^4$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$6.31x10^7$	-	$6.31x10^7$	-	$6.31x10^7$
HpCDD						
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$3.55x10^5$		$1,12x10^7$		$1.55x10^5$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]		$1x10^8$	-	$1x10^8$	-	$1x10^8$
OCDD						
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$5.62x10^5$		$1.78x10^7$		$2.45x10^5$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$1.58x10^8$	-	$1.58x10^8$	-	$1.58x10^8$
HxCDF						
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$3.55x10^4$		$1.12x10^6$		$1.55x10^4$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$1x10^7$	-	$1x10^7$	-	$1x10^7$
HpCDF						
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$8.91x10^4$		$2.82x10^6$		$3.89x10^4$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$2.51x10^7$	-	$2.51x10^7$	-	$2.51x10^7$
OCDF						
Partition coeff. between soil and water ($cm^3.g^{-1}$) [(iii)]	$2.14x10^6$		$7.76x10^7$		$9.33x10^5$	
Partition coeff. between oil and water ($cm^3.cm^{-3}$) [(iv)]	-	$6.03x10^8$	-	$6.03x10^8$	-	$6.03x10^8$
Model parameters						
Time step (d)	0.5		0.1		0.02	
Ring width around poles (cm)	5		5		5	
Slice thickness (cm)	2.4		2.4		14.4	
Number of slices	82		82		50	
Water flux ($cm^3.d^{-1}$)	23		23		23	

(i) Measured in lab (Bulle, *et al.* 2005), (ii) from Esso imperial wood pole-treating oil safety data sheet, (iii)PCDD/F partition coefficient between soil and water is calculated using Karickhoff (1981) relationship Koc = 0,41 Kow, (iv) PCDD/F partition coefficient between oil and water considered equal to Kow as recommended by Boyd and Sun (1990) and Kow values recommended by Mackay et al. (1992)

6.2.4. Results and discussion

6.2.4.1. Field samples physico-chemical analysis results

Soil characterization results and chemical analysis results can be found in Table 6.3 (a, b and c). For clay soils near the pole, petroleum hydrocarbons C_{10}-C_{50} were detected on the surface (1.1E+04 mg/kg soil for pole 1 and 8.1E+03 mg/kg for pole 2), decreased in concentration at a depth of 50 cm (non detected for pole 1 and 3.2E+01 mg/kg for pole 2) and increased again at a depth of 100 cm (2.1E+01 mg/kg for pole 1 and 9.8E+01 mg/kg for pole 2). At a distance of 25 cm, C_{10}-C_{50} hydrocarbons were only detected in surface soil in the case of clay, while the were not detected at all at a distance of 50 cm. In the case of the organic soil, C_{10}-C_{50} hydrocarbons were detected at a higher level and at a larger distance from the pole: concentrations of 3.8E+04 mg/kg (pole 3) and 1.2E+05 mg/kg (pole 4) were found close to the pole in the surface soil. C_{10}-C_{50} were detected above background level in all samples, up to a distance of 50 cm and a depth of 50 cm. Background levels of 2.1E+01 mg/kg and 3.1E+01 mg/kg were found respectively for poles 3 and 4, which is probably due to the extremely high level of organic matter in this soil which creates interferences during C_{10}-C_{50} analyses. For the sand, the C_{10}-C_{50} levels found were in the same order of magnitude as in clay (2.5E+03 mg/kg for pole 5 and 1.2E+04 mg/kg for pole 6) and tended to decrease with depth. No C_{10}-C_{50} was detected at a 25 cm distance in sand.

For PCP, the observed trend was the same, with higher levels detected in organic soil (maximum 2.3E+04 mg/kg) than in sand (maximum 2.1E+03 mg/kg) or clay (maximum 1.2 E+03 mg/kg). PCP has been detected farther from the poles than C_{10}-C_{50} in the case of sand and clay.

For PCDD/Fs, here again, a higher level was detected in the organic soil than in clay, and sand presented the lowest PCDD/F levels. For clay and organic soil, concentrations above background levels were found in all the analyzed samples. In the case of sand, the two samples collected at a depth of 50 cm at distances of 25 cm and 50 cm from the pole showed toxic equivalent concentrations lower than the background level in surface soil.

Table 6.3 a): Physico-chemical results for field samples located in clay nearby selected poles

	CLAY							
Soil Characterization								
Particle size analysis	58.7% clay, 33.6% silt, 6.9% sand, 0.7% gravel							
WHC	0.73 g water/g dry soil							
TOC	0.86% (w/w)							
pH	8.2							
Bulk density	0.914 g/cm^3							
Chemical analysis	**Pole 1**							
Distance (cm)	**0**	**0**	**0**	**25**	**25**	**50**	**50**	**2500**
Depth (cm)	**0**	**50**	**100**	**0**	**50**	**0**	**50**	**0**
C10-C50 (mg/kg)	1,1E+04	<	2,1E+01	2,6E+01	<	<	<	<
PCP (mg/kg)	1,2E+03	3,9E-01	1,3E+01	7,5E-01	1,0E-01	2,5E-01	<	<
2,3,7,8-TCDF (pg/g)	1,7E+02	<2.0E-01	<9.3E-01	2,2E+01	1,0E+00	6,3E+00	<3.3E-01	<6.4E-01
2,3,7,8-TCDD (pg/g)	1,5E+02	<1.0E+00	2,6E+00	3,3E+01	1,9E+00	2,4E+01	<6.8E-01	<2.2E-01
1,2,3,7,8-PeCDF (pg/g)	1,0E+03	1,0E+01	<6.7E+00	1,3E+02	5,7E+00	3,3E+01	<2.3E-01	<1.8E-01
2,3,4,7,8-PeCDF (pg/g)	1,1E+03	1,3E+01	<5.5E+00	1,3E+02	6,1E+00	3,5E+01	<2.3E-01	<1.8E-01
1,2,3,7,8-PeCDD (pg/g)	4,2E+03	5,5E+01	4,0E+01	8,1E+02	4,1E+01	5,3E+02	<6.7E-01	<1.1E+00
1,2,3,4,7,8-HxCDF (pg/g)	1,8E+04	1,3E+02	1,5E+02	1,4E+03	8,3E+01	3,1E+02	<6.9E-01	<1.5E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDF (pg/g)	1,9E+04	1,8E+02	1,6E+02	1,7E+03	1,1E+02	3,9E+02	5,2E+00	<2.5E-01
2,3,4,6,7,8HxCDF (pg/g)	1,1E+04	1,3E+02	1,5E+02	7,2E+02	3,7E+01	4,4E+02	<2.0E+01	<3.0E-01
1,2,3,7,8,9-HxCDF (pg/g)	1,3E+03	<1.2E+00	<1.0E+01	2,2E+01	1,1E+01	6,2E+01	<8.0E-01	<3.2E-01
1,2,3,4,7,8-HxCDD (pg/g)	1,5E+04	1,5E+02	1,6E+02	1,2E+03	1,1E+02	8,7E+02	5,0E+01	2,8E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDD (pg/g)	4,2E+04	3,7E+02	4,0E+02	2,5E+03	2,8E+02	2,2E+03	<4.5E+00	4,9E+00
1,2,3,7,8,9-HxCDD (pg/g)	3,7E+04	3,8E+02	3,9E+02	2,8E+03	2,4E+02	2,1E+03	3,3E+00	6,2E+00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (pg/g)	5,2E+05	4,7E+03	5,2E+03	4,1E+04	2,4E+03	1,4E+04	2,9E+01	2,6E+01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (pg/g)	3,9E+04	2,0E+02	3,8E+02	1,7E+03	1,2E+02	2,8E+02	<1.8E+00	<2.7E-01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (pg/g)	1,2E+06	1,8E+04	1,5E+04	7,5E+04	7,1E+03	4,1E+04	9,0E+01	8,3E+01
OCDF (pg/g)	1,1E+06	1,0E+04	2,0E+04	7,4E+04	6,2E+03	1,7E+04	8,2E+01	5,5E+01
OCDD (pg/g)	2,2E+06	1,1E+05	1,4E+05	6,3E+05	4,8E+04	1,5E+05	6,7E+02	4,7E+02
TEQ WHO (pg/g)	3,8E+04	5,1E+02	5,3E+02	3,4E+03	2,6E+02	1,7E+03	7,8E+00	3,0E+00
	Pole 2							
Distance (cm)	**0**	**0**	**0**	**25**	**25**	**50**	**50**	**2500**
Depth (cm)	**0**	**50**	**100**	**0**	**50**	**0**	**50**	**0**
C10-C50 (mg/kg)	8,1E+03	3,2E+01	9,8E+01	8,3E+01	<	<	<	<
PCP (mg/kg)	4,1E+02	1,1E+00	2,1E+00	4,0E-01	<	<	<	<
2,3,7,8-TCDF (pg/g)	1,3E+02	4,7E+00	4,5E+00	1,2E+01	<9.7E-01	1,3E+00	2,5E-01	2,1E+00
2,3,7,8-TCDD (pg/g)	8,8E+01	2,9E+00	3,5E+00	1,0E+01	2,5E-01	1,2E+00	<2.2E-01	<3.0E-01
1,2,3,7,8-PeCDF (pg/g)	9,1E+02	2,1E+01	2,8E+01	6,7E+01	<2.0E-02	4,7E+00	2,6E-01	<1.8E+00
2,3,4,7,8-PeCDF (pg/g)	9,5E+02	2,1E+01	2,6E+01	6,7E+01	3,6E-01	4,5E+00	<1.9E-01	1,4E+00
1,2,3,7,8-PeCDD (pg/g)	2,9E+03	9,3E+01	1,3E+02	2,9E+02	8,8E-01	2,0E+01	3,0E-01	3,5E+00
1,2,3,4,7,8-HxCDF (pg/g)	1,3E+04	3,7E+02	4,4E+02	6,5E+02	<1.5E+00	3,6E+01	<3.8E-01	9,7E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDF (pg/g)	1,6E+04	4,3E+02	5,5E+02	1,1E+03	2,6E+00	5,8E+01	4,9E-01	9,0E+00
2,3,4,6,7,8HxCDF (pg/g)	7,4E+03	3,0E+02	6,8E+02	8,5E+02	2,7E+00	6,0E+01	5,6E-01	1,3E+01
1,2,3,7,8,9-HxCDF (pg/g)	2,1E+02	2,6E+01	6,6E+01	5,3E+01	<1.6E-01	3,2E+00	<3.1E-01	<1.5E+00
1,2,3,4,7,8-HxCDD (pg/g)	8,1E+03	3,1E+02	4,8E+02	8,8E+02	2,1E+00	5,0E+01	<7.9E-02	<5.2E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDD (pg/g)	2,0E+04	1,1E+03	1,8E+03	1,6E+03	5,2E+00	1,4E+02	1,1E+00	4,0E+01
1,2,3,7,8,9-HxCDD (pg/g)	1,8E+04	8,3E+02	1,3E+03	1,8E+03	7,6E+00	1,5E+02	<7.3E-01	2,6E+01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (pg/g)	3,6E+05	1,8E+04	2,4E+04	2,7E+04	5,6E+01	1,4E+03	<7.6E+00	3,4E+02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (pg/g)	2,1E+04	1,3E+03	2,3E+03	1,3E+03	3,1E+00	7,3E+01	<6.1E-01	4,4E+01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (pg/g)	7,0E+05	2,2E+04	6,3E+04	5,9E+04	1,7E+02	2,7E+03	2,3E+01	1,5E+03
OCDF (pg/g)	8,7E+05	8,0E+04	1,2E+05	6,8E+04	1,3E+02	3,1E+03	1,9E+01	2,4E+03
OCDD (pg/g)	2,2E+06	6,1E+05	7,2E+05	4,9E+05	1,1E+03	1,7E+04	1,5E+02	1,2E+04
TEQ WHO (pg/g)	2,4E+04	1,5E+03	2,3E+03	2,3E+03	6,4E+00	1,3E+02	7,9E-01	4,5E+01

Table 6.3 b): Physico-chemical results for field samples located in organic soil nearby selected poles

	ORGANIC SOIL							
Soil Characterization								
Particle size analysis	6.6% clay, 35.4% silt, 47.0% sand, 11.0% gravel							
WHC	1.94 g water/g dry soil							
TOC	27.3% (w/w)							
pH	7.8							
Bulk density	0.350 g/cm^3							
Chemical analysis	**Pole 3**							
Distance (cm)	**0**	**0**	**0**	**25**	**25**	**50**	**50**	**2500**
Depth (cm)	**0**	**50**	**100**	**0**	**50**	**0**	**50**	**0**
C10-C50 (mg/kg)	3,8E+04	5,8E+02	1,3E+03	2,7E+02	1,1E+02	4,4E+02	9,6E+01	3,1E+01
PCP (mg/kg)	1,2E+04	1,2E+02	2,7E+02	8,5E+01	1,9E+00	2,7E+00	2,8E+00	<
2,3,7,8-TCDF (pg/g)	<4.3E+02	<1.0E+00	<1.4E+01	5,7E+01	<1.3E+00	<7.0E+00	3,2E+00	3,0E+00
2,3,7,8-TCDD (pg/g)	8,5E+02	2,3E+00	<1.1E+01	3,0E+01	1,9E+00	3,1E+01	1,7E+00	<8.4E-01
1,2,3,7,8-PeCDF (pg/g)	5,4E+02	3,1E+00	<4.4E+01	2,6E+01	2,5E+00	<2.2E+01	2,8E+00	<4.8E-01
2,3,4,7,8-PeCDF (pg/g)	9,7E+02	3,2E+00	<4.6E+01	3,7E+01	2,8E+00	3,3E+01	<2.4E+00	<4.8E-01
1,2,3,7,8-PeCDD (pg/g)	8,5E+03	3,7E+01	4,5E+02	4,3E+02	2,9E+01	4,0E+02	3,2E+01	<1.3E+00
1,2,3,4,7,8-HxCDF (pg/g)	<2.5E+04	3,1E+01	1,2E+03	<5.4E+03	2,9E+01	7,1E+02	<3.3E+01	<3.2E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDF (pg/g)	1,0E+04	2,8E+01	6,5E+02	4,7E+02	2,2E+01	3,4E+02	2,7E+01	<2.3E+00
2,3,4,6,7,8HxCDF (pg/g)	<2.7E+04	6,0E+01	1,7E+03	<5.2E+03	<5.1E+01	1,4E+03	4,2E+01	3,0E+00
1,2,3,7,8,9-HxCDF (pg/g)	1,3E+03	4,9E+00	<5.2E+01	1,3E+02	6,9E+00	1,5E+02	<2.4E+00	<9.1E-01
1,2,3,4,7,8-HxCDD (pg/g)	1,3E+04	7,7E+01	1,6E+03	1,4E+03	5,2E+01	<5.0E+00	6,2E+01	<2.8E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDD (pg/g)	6,1E+04	2,0E+02	6,1E+03	4,4E+03	2,5E+02	3,5E+03	2,4E+02	<5.0E+00
1,2,3,7,8,9-HxCDD (pg/g)	2,6E+04	1,8E+02	3,1E+03	2,1E+03	1,4E+02	1,8E+03	1,6E+02	9,2E+00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (pg/g)	1,0E+06	1,4E+03	7,7E+04	7,8E+04	2,1E+03	4,0E+04	1,6E+03	3,2E+01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (pg/g)	1,3E+05	9,8E+01	7,1E+03	7,1E+03	1,8E+02	4,5E+03	1,1E+02	<2.9E+00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (pg/g)	2,5E+06	3,6E+03	5,0E+05	3,4E+05	2,1E+04	2,2E+05	7,9E+03	<8.5E+01
OCDF (pg/g)	2,6E+07	1,1E+04	9,2E+05	1,1E+06	2,2E+04	7,7E+05	8,6E+03	<1.4E+02
OCDD (pg/g)	9,1E+07	5,6E+04	7,8E+06	6,7E+06	2,8E+05	4,1E+06	9,8E+04	8,9E+02
TEQ WHO (pg/g)	8,8E+04	2,0E+02	1,6E+04	1,3E+04	6,0E+02	4,1E+03	2,7E+02	2,7E+00
	Pole 4							
Distance (cm)	**0**	**0**	**0**	**25**	**25**	**50**	**50**	**2500**
Depth (cm)	**0**	**50**	**100**	**0**	**50**	**0**	**50**	**0**
C10-C50 (mg/kg)	1,2E+05	8,1E+04	3,2E+04	1,2E+04	2,0E+02	1,3E+02	8,3E+01	2,1E+01
PCP (mg/kg)	2,3E+04	1,8E+03	2,0E+03	3,1E+03	4,9E+01	3,0E+01	7,4E+00	<1.8E-01
2,3,7,8-TCDF (pg/g)	3,3E+01	<1.3E+01	<3.3E+00	<5.6E+00	2,5E+00	<5.5E+00	<2.3E+00	<1.2E+01
2,3,7,8-TCDD (pg/g)	4,8E+02	<2.8E+01	2,0E+01	4,9E+01	5,7E+00	1,5E+01	<3.0E+00	<4.7E+00
1,2,3,7,8-PeCDF (pg/g)	1,6E+02	<9.6E+01	<1.4E+01	3,5E+01	<6.2E+00	1,1E+01	<7.3E+00	<2.0E+01
2,3,4,7,8-PeCDF (pg/g)	<1.3E+03	1,5E+02	1,5E+02	<4.6E+02	<4.1E+00	1,1E+01	<7.7E+00	<2.0E+01
1,2,3,7,8-PeCDD (pg/g)	1,2E+04	5,8E+02	6,0E+02	2,2E+03	2,1E+02	3,1E+02	8,1E+01	7,6E+01
1,2,3,4,7,8-HxCDF (pg/g)	6,0E+03	<1.1E+03	<5.7E+02	3,3E+03	2,6E+02	2,8E+02	8,3E+01	7,7E+01
1,2,3,6,7,8-HxCDF (pg/g)	4,8E+03	<3.6E+02	4,1E+02	1,5E+03	1,4E+02	2,2E+02	5,8E+01	<7.2E+01
2,3,4,6,7,8HxCDF (pg/g)	<2.2E+04	<3.0E+03	<2.3E+03	<7.9E+03	<6.5E+02	<3.0E+02	<1.8E+02	<2.2E+01
1,2,3,7,8,9-HxCDF (pg/g)	7,7E+02	<1.5E+02	7,9E+02	9,3E+02	1,9E+01	3,2E+01	<1.1E+01	<2.3E+01
1,2,3,4,7,8-HxCDD (pg/g)	2,6E+04	5,4E+03	1,3E+03	9,5E+03	9,7E+02	1,1E+03	3,6E+02	<1.6E+02
1,2,3,6,7,8-HxCDD (pg/g)	1,6E+05	3,8E+04	2,2E+04	7,3E+04	6,1E+03	3,1E+03	1,8E+03	1,2E+03
1,2,3,7,8,9-HxCDD (pg/g)	5,8E+04	1,1E+04	4,1E+03	1,9E+04	2,3E+03	2,7E+03	8,9E+02	9,4E+02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (pg/g)	7,5E+05	1,7E+05	1,1E+05	3,5E+05	2,4E+04	1,5E+04	8,4E+03	4,3E+03
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (pg/g)	4,1E+04	8,3E+03	6,1E+03	2,4E+04	2,3E+03	1,1E+03	5,3E+02	<4.0E+02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (pg/g)	4,1E+06	1,5E+06	9,2E+05	1,4E+06	2,1E+05	2,1E+05	5,8E+04	3,5E+04
OCDF (pg/g)	2,8E+07	1,4E+06	1,0E+06	4,6E+06	2,4E+05	1,2E+05	7,7E+04	3,9E+04
OCDD (pg/g)	1,0E+07	1,0E+07	3,9E+06	2,3E+06	1,9E+06	8,3E+05	6,5E+05	2,5E+05
TEQ WHO (pg/g)	1,2E+05	3,4E+04	1,9E+04	3,7E+04	5,6E+03	4,2E+03	1,8E+03	9,5E+02

Table 6.3 c): Physico-chemical results for field samples located in sand nearby selected poles

	SAND							
Soil Characterization								
Particle size analysis	0% clay, 0% silt, 92.9% sand, 7.1% gravel							
WHC	0.29 g water/g dry soil							
TOC	0.38% (w/w)							
pH	7							
Bulk density	1.300 g/cm^3							
Chemical analysis	**Pole 5**							
Distance (cm)	**0**	**0**	**0**	**25**	**25**	**50**	**50**	**2500**
Depth (cm)	**0**	**50**	**100**	**0**	**50**	**0**	**50**	**0**
C10-C50 (mg/kg)	2,5E+03	5,4E+02	5,4E+01	<	<	<	<	<
PCP (mg/kg)	1,8E+03	1,8E+02	5,9E+01	3,3E+00	<	9,7E-01	6,4E-01	<
2,3,7,8-TCDF (pg/g)	<1.6E+01	<5.9E-01	<1.2E-01	<7.4E-01	<3.3E+00	<2.4E-01	<7.7E-02	<1.3E+00
2,3,7,8-TCDD (pg/g)	5,5E+01	<3.5E-01	<3.6E-01	3,4E+00	<4.6E+00	<8.8E-01	<3.1E-01	<3.3E-01
1,2,3,7,8-PeCDF (pg/g)	<3.4E+01	5,3E+00	<4.6E-01	3,7E+00	<5.4E+00	<7.7E-01	<3.3E-01	<3.2E-01
2,3,4,7,8-PeCDF (pg/g)	4,9E+01	<4.2E-01	<4.6E-01	5,2E+00	<5.7E+00	1,5E+00	<3.5E-01	<3.2E-01
1,2,3,7,8-PeCDD (pg/g)	7,7E+02	7,1E+00	<2.1E+00	4,7E+01	<1.3E+01	1,2E+01	<1.1E+00	<3.7E-01
1,2,3,4,7,8-HxCDF (pg/g)	1,7E+03	6,5E+01	<9.7E+00	8,0E+01	<8.5E+00	1,5E+01	<3.7E-01	<6.7E-01
1,2,3,6,7,8-HxCDF (pg/g)	1,7E+03	<1.4E+01	5,8E+00	7,3E+01	<8.5E+00	1,8E+01	<3.8E-01	<6.6E-01
2,3,4,6,7,8HxCDF (pg/g)	<3.1E+03	7,1E+01	1,1E+01	1,0E+02	<9.8E+00	<2.7E+01	<4.3E-01	1,2E+00
1,2,3,7,8,9-HxCDF (pg/g)	2,8E+02	4,8E+00	<4.0E-01	1,8E+00	<1.3E+01	<2.4E+00	<5.7E-01	<9.5E+00
1,2,3,4,7,8-HxCDD (pg/g)	3,3E+03	3,6E+01	8,8E+00	1,8E+02	<1.0E+01	3,9E+01	<1.4E+00	1,6E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDD (pg/g)	8,0E+03	3,5E+02	6,0E+01	3,9E+02	<9.3E+00	7,2E+01	<1.3E+00	5,1E+00
1,2,3,7,8,9-HxCDD (pg/g)	8,7E+03	7,9E+01	2,2E+01	3,9E+02	<1.0E+01	8,2E+01	<1.4E+00	<2.1E+00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (pg/g)	1,8E+05	8,5E+03	1,3E+03	9,0E+03	<2.2E+01	1,2E+03	<1.4E+00	8,6E+01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (pg/g)	9,8E+03	4,7E+02	8,5E+01	4,8E+02	<3.6E+01	5,8E+01	<1.2E+00	<4.0E+00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (pg/g)	5,1E+05	2,0E+04	3,7E+03	2,6E+04	<3.2E+01	3,1E+03	5,5E+00	2,9E+02
OCDF (pg/g)	6,6E+05	2,1E+05	2,0E+04	6,9E+04	1,5E+02	7,0E+03	<6.0E+00	1,2E+03
OCDD (pg/g)	5,1E+05	3,7E+05	5,5E+04	2,6E+05	5,4E+02	3,1E+04	5,0E+01	3,6E+03
TEQ WHO (pg/g)	1,1E+04	9,3E+02	1,4E+02	8,3E+02	7,0E-01	1,1E+02	1,0E-01	9,2E+00
	Pole 6							
Distance (cm)	**0**	**0**	**0**	**25**	**25**	**50**	**50**	**2500**
Depth (cm)	**0**	**50**	**100**	**0**	**50**	**0**	**50**	**0**
C10-C50 (mg/kg)	1,2E+04	1,5E+02	<	<	<	<	<	<
PCP (mg/kg)	2,1E+03	3,9E+01	2,0E-01	5,9E-01	<	2,2E-01	<	<
2,3,7,8-TCDF (pg/g)	<3.9E+01	<2.3E+00	<3.6E-01	1,9E+00	<1.5E+00	7,3E-01	<8.9E-01	<3.2E-01
2,3,7,8-TCDD (pg/g)	2,7E+02	<4.0E+00	<2.7E-01	5,7E+00	<2.0E+00	2,0E+00	<4.8E+00	<7.8E-01
1,2,3,7,8-PeCDF (pg/g)	<9.7E+01	<2.8E+00	<9.4E-01	4,5E+00	<1.4E+00	1,4E+00	<3.9E+00	<1.2E+00
2,3,4,7,8-PeCDF (pg/g)	<4.9E+02	<3.0E+00	<9.9E-01	5,6E+00	<1.5E+00	2,6E+00	<4.1E+00	<1.3E+00
1,2,3,7,8-PeCDD (pg/g)	2,0E+03	7,2E+01	4,3E+00	7,5E+01	<5.3E+00	2,6E+01	<6.9E+00	<1.2E+00
1,2,3,4,7,8-HxCDF (pg/g)	1,5E+03	<5.4E+01	3,3E+00	4,3E+01	<5.9E+00	1,8E+01	<3.9E+00	<1.0E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDF (pg/g)	1,8E+03	<5.0E+01	3,3E+00	5,4E+01	<5.9E+00	2,6E+01	<3.9E+00	<1.0E+00
2,3,4,6,7,8HxCDF (pg/g)	<6.7E+03	1,3E+02	<1.0E+01	<1.6E+02	<6.8E+00	4,8E+01	<4.5E+00	<1.2E+00
1,2,3,7,8,9-HxCDF (pg/g)	4,5E+01	<6.2E+00	<2.4E+00	<6.0E-01	<8.9E+00	<2.2E+00	<5.9E+00	<1.6E+00
1,2,3,4,7,8-HxCDD (pg/g)	4,6E+03	1,8E+02	1,5E+01	1,8E+02	<1.2E+01	4,8E+01	<4.9E+00	<1.2E+00
1,2,3,6,7,8-HxCDD (pg/g)	1,0E+04	4,1E+02	3,7E+01	3,0E+02	<1.1E+01	9,6E+01	<4.4E+00	<1.1E+00
1,2,3,7,8,9-HxCDD (pg/g)	7,7E+03	3,7E+02	3,3E+01	5,0E+02	<1.2E+01	1,7E+02	<4.9E+00	<1.2E+00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (pg/g)	1,4E+05	3,6E+03	2,4E+02	1,7E+03	3,3E+01	9,3E+02	<2.7E+00	2,8E+00
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (pg/g)	2,6E+04	4,7E+02	1,8E+01	1,3E+02	<9.5E+00	3,9E+01	<4.5E+00	<3.7E+00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (pg/g)	4,2E+05	2,1E+04	1,7E+03	7,1E+03	1,9E+02	3,2E+03	<2.5E+01	1,4E+01
OCDF (pg/g)	3,9E+06	4,0E+04	1,5E+03	6,1E+03	2,5E+02	1,6E+03	<2.7E+01	1,2E+01
OCDD (pg/g)	4,0E+06	4,2E+05	2,1E+04	1,1E+05	3,2E+03	3,4E+04	<1.3E+02	1,5E+02
TEQ WHO (pg/g)	1,8E+04	8,5E+02	5,4E+01	3,6E+02	5,6E+00	1,3E+02	<	3,3E-01

As expected, the main congeners detected were OCDD/F and HpCDD/F, which are most common in PCP. Surprisingly, 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) was detected around all the poles, in at least the surface sample collected close to the poles. 2,3,7,8-TCDD is not supposed to be present in PCP, but was also detected by Gargiulo (2000) around PCP-treated poles. Maximum 2,3,7,8-TCDD levels observed in surface soils close to the pole were higher than levels found by Gargiulo (2000): 1.5E+02 pg/g in clay, 8.5E+02 pg/g in organic soil and 2.7E+02 pg/g in sand (Gargiulo detected levels between 8.0E-01 pg/g to 1.4E+01 pg/g).

The presence of lower chlorinated congeners significantly contributes to the equivalent toxicity detected in the soil samples. A possible explanation for the unexpected presence of these congeners in surface soil samples collected around the poles could be their formation in the first millimeters of soil or at the surface of the pole by photo-degradation of higher chlorinated congeners like OCDD/Fs. The exact photo-degradation paths have not yet been elucidated, but a photo-dechlorination leading to the formation of lower chlorinated congeners is very probable (EPA 2000). Photolysis by UV radiation of OCDD has been shown to lead to the preferential formation of 2,3,7,8-TCDD (Miller, *et al.* 1989). In soils, this mechanism can only take place in the first millimeters, which are irradiated by sun. In samples collected deeper in soil, photolysis cannot have occurred in the absence of solar radiation. However, 2,3,7,8-TCDD detected in those samples could have been formed by photo-degradation in the surface soil and carried afterwards deeper in soil by the pole-treating oil. During a preliminary field study, 2,3,7,8-TCDD was found in underlying aquifers below two PCP-treated poles located in sand and in clay. For the pole located in sand, aquifer depth was between 9.65 m and 10.18 m and measured 2,3,7,8-TCDD concentrations were 6 pg/l directly under the pole, 7.8 pg/l at a distance of 30.48 cm and 2.8 pg/l at a distance of 60.96 cm. For the pole located in clay, aquifer depth was between 10.29 m and 10.55 m and measured 2,3,7,8-TCDD concentration was 3,7 pg/l directly under the pole, but it was not detected at 30.48 cm and 60.96 cm distances.

6.2.4.2. *Model predictions versus field samples*

In this study, only results for the three samples located close to the poles (surface, 50 cm deep and 100 cm deep) were compared to model predictions, as the Bulle et al. (2007a) screening model does not allow for the description of lateral migration of contaminants. Figure 6.2 shows the predicted concentration of each of the congeners present in PCP, which are compared to measured concentrations in surface soil, 50 cm and 100 cm deep soil close to the pole.

Model results are in good agreement with measured data for clay: all the predicted concentrations are in the same order of magnitude for all the PCDD/F congeners in the case of pole #2. This is also the case for pole #1 except for the furan congeners at 50 cm and 1 m depths, for which predicted levels overestimate measured levels by more than one order of magnitude. On this graph, it can also be seen that, while exactly similar (same diameter, wood species and height and installed the same year), pole 1 and 2 did not show the same profile of contamination, however, the observed levels of PCDD/Fs for the two poles remain in the same order of magnitude. This means that there is variability in field measurements even for identical poles in identical soils, and the model will never be able to have an uncertainty lower than this observed variability.

For the organic soil, the model also seems to adequately describe the observed concentrations in all the samples except for pole #3 sample collected at a depth of 50 cm for which measured concentrations were much lower (more than two orders of magnitude) than predicted concentrations. For the HxCDF at 50 cm and 100 cm for both poles, predicted levels also overestimate measured levels by a little more than one order of magnitude.

For the two poles located in sandy soil, the model underestimated the amount of PCDD/Fs in the surface soil and overestimated their concentration at a depth of 100 cm: there is probably a slight overestimation of PCDD/F vertical migration in this soil.

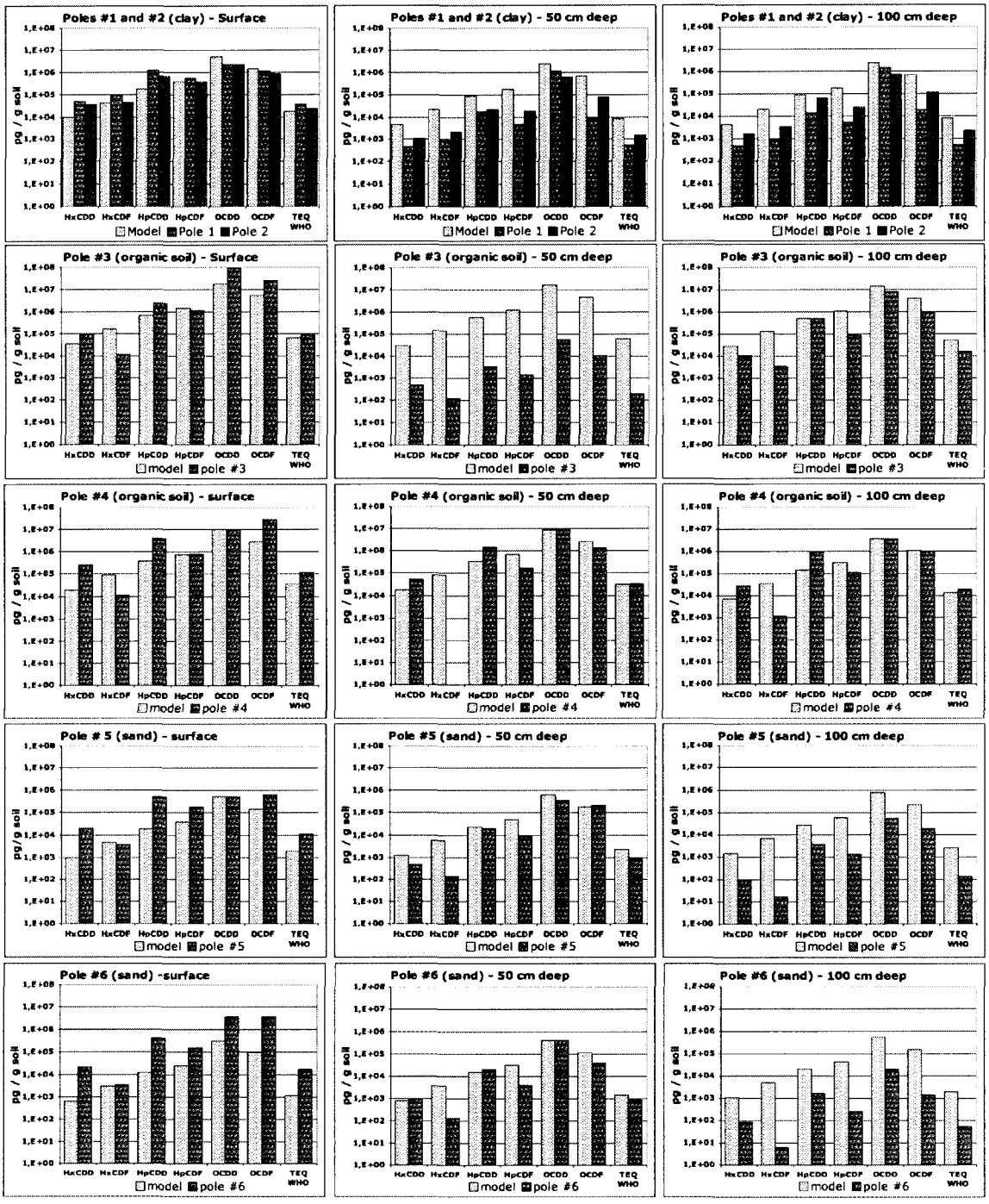


Figure 6.2: Comparison of measured and sample levels of PCDD/Fs at three different depths (0, 50 and 100 cm) for the six poles studied.

6.2.4.3. *Influence of the type of soil*

As observed during field sampling, the general tendency is that modeled PCDD/F levels are about one order of magnitude higher in the organic soil than in clay and about one order of magnitude lower in sand than in clay for the three sampled depths, even if pole emissions are in the same order of magnitude. In order to compare the predicted fate of PCDD/Fs in these different soils, Figure 6.3 shows the global modeled repartition of PCDD/Fs in soils around the six poles. As the amount of PCDD/Fs emitted by each pole is not the same, it is expressed in Figure 6.2 as a percentage of the total amount of TEQ WHO emitted by each pole during the modeling period found in layers of 2,4 cm height (to compare soils between themselves).

Figure 6.3 confirms that the type of soil seems to have a significant influence on the predicted vertical migration of PCDD/Fs. For poles #1 and #2, located in clay, 90% of the emitted PCDD/Fs is predicted to remain in the first 29 cm below the surface. This is mainly due to the very poor hydraulic conductivity of clay.

For poles #3 and #4 located in organic soil, the model predicts the accumulation of PCDD/Fs in the soil layer in which oil concentration becomes low enough for the non aqueous phase to disappear (due to oil adsorption and biodegradation). In the organic soil, poles #3 and #4 are the same type of pole, but made from different wood species and installed at different dates. For pole #3, the model predicts an accumulation of 52% of total emitted PCDD/Fs between 155 and 160 cm while for pole #4, more than 76% of total emitted PCDD/Fs is predicted to accumulate between 85 and 90 cm. While the migration depth seems to be influenced most by the kind of soil, it can also depend strongly on the oil emission rate, which is in turn influenced by weather, wood species and pole dimensions.

For poles # 5 and #6 located in sand, the model predicted that 80% to ›90% of total emitted PCDD/Fs migrate deeper than 185 cm (the depth at which the pole is located) and PCDD/Fs are predicted to migrate up to 700 cm in depth. This can be attributed to the low organic carbon content of sand (low adsorption of oil and quasi absence of oil biodegradation) combined to its high hydraulic conductivity.

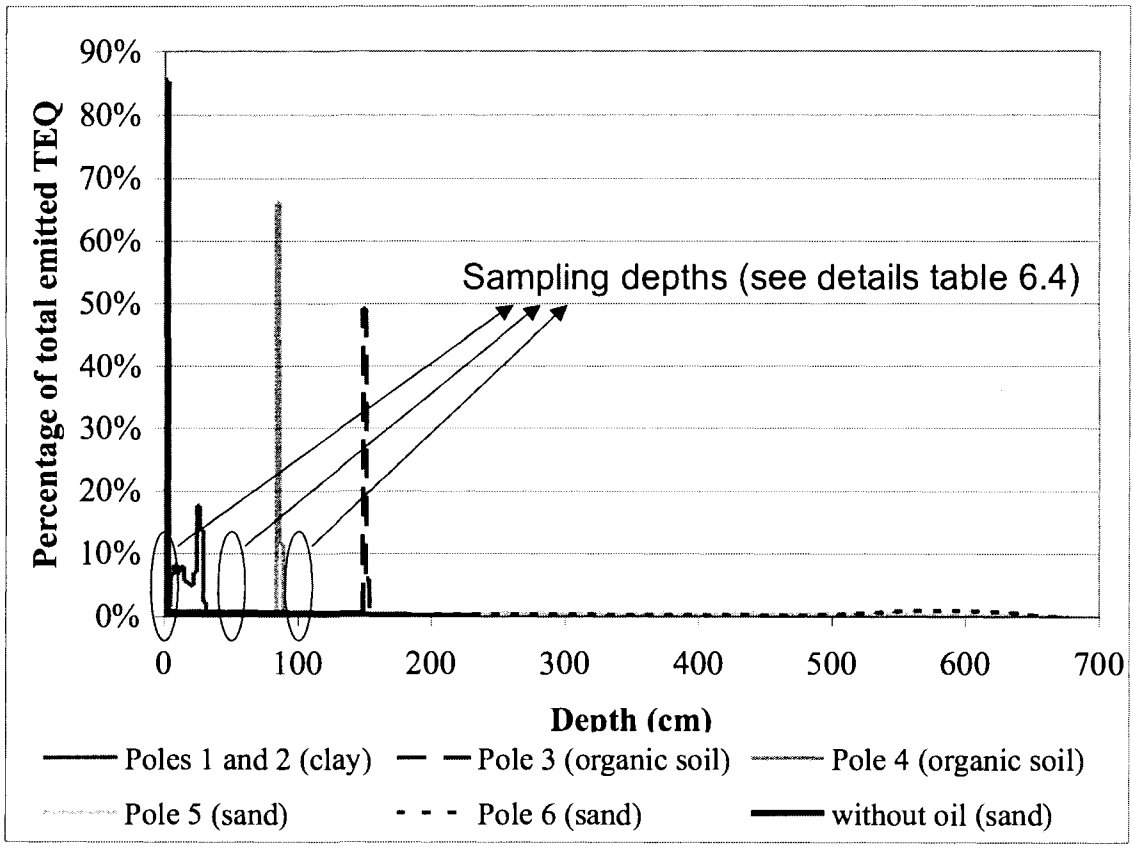


Figure 6.3: Comparison of predicted repartition of total emitted TEQ for the six sampled poles in the presence and in the absence of oil and PCP (in layers of 2.4 cm).

From a risk assessment perspective, this graph shows that, in the case of organic soil and clay, no PCDD/F contamination is to be expected below the pole, but high levels of PCDD/Fs can be found in the first 2 meters below the surface. However, in the case of sand, much lower levels of PCDD/Fs were predicted in the surface soil, but the depth of migration remains very high and the inherent danger becomes a possible underlying aquifer contamination under the pole.

6.2.4.4. *Influence of PCP-wood preserving oil on the fate of PCDD/Fs*

Bulle et al.'s model (2007a) aims at evaluating the influence of PCP-wood preserving oil on PCDD/F fate. In order to assess the reliance of using such a model, the field data were compared to model predictions with and without taking into account the co-contaminant influence in terms of percentage of total emitted TEQ. As seen in Table 6.4, model predictions for depths around 50 cm and around 100 cm for the three soils are similar with and without taking into account co-contaminant influence. This can be better understood by looking at Figure 6.3: in the case of PCDD/F alone, almost all the PCDD/Fs is retained in the surface soil and only the PCDD/Fs leached underground can be found at a greater depth. The situation is almost the same in the case of clay, for which PCDD/F in presence of oil does not remain in the surface layer, but is mainly retained in soil before reaching a depth of 30 cm. On the other hand, in the case of organic soil and sand, PCDD/Fs have moved lower than 100 cm, and the modeled low levels of PCDD/Fs are just the remaining levels after the flow of oil and PCDD/Fs. So even if the predicted TEQs are very similar at these depths taking into account co-contaminant influence or not, they reflect a totally different PCDD/F behaviour in both cases.

This means that the best way to evaluate if PCDD/F fate is better described by accounting for the oil influence is to compare model results with field samples for the surface soil sample only. Without the influence of its co-contaminants (oil and PCP), it is predicted that between 85.55% to 86.72% of total emitted OCDD, depending on the soil type, remains in the first 5 cm soil layer. This is in agreement with literature data showing an absence of vertical migration of PCDD/Fs in the absence of oil (Assmuth et Vartiainen 1994; Ellis 1997; Hagenmaier, *et al.* 1992; Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990) but it totally fails to describe adequately measured data in the surface soil around the six studied poles (between 1.19% and 6.02% of total emitted TEQ measured in the surface layer).

PCDD/F retention in the surface layer seems much better described by the model accounting for oil influence (which predicts between 0.08% and 2.29% of total emitted TEQ between 0 and 5 cm depth).

Table 6.4: Percentage of total emitted TEQ in sampled layers (depths: 0 cm, 50 cm and 100 cm). Comparison of model predictions accounting for PCP-wood preserving oil, model predictions for PCDD/F without co-contaminants and field measurements.

		0-5 cm	47,5-52,5 cm	97,5-102,5 cm
Pole 1 (clay)	Field sample	6,02%	0,08%	0,08%
	model with oil	2,29%	0,37%	0,37%
	model PCDD/F only	86,14%	0,37%	0,37%
Pole 2 (clay)	Field sample	3,80%	0,24%	0,36%
	model with oil	2,29%	0,37%	0,37%
	model PCDD/F only	86,14%	0,37%	0,37%
Pole 3 (organic soil)	Field sample	3,93%	0,01%	0,71%
	model with oil	1,66%	1,44%	1,27%
	model PCDD/F only	86,72%	0,37%	0,37%
Pole 4 (organic soil)	Field sample	1,19%	0,34%	0,19%
	model with oil	0,95%	0,85%	0,36%
	model PCDD/F only	86,72%	0,36%	0,36%
Pole 5 (sand)	Field sample	4,29%	0,36%	0,05%
	model with oil	0,27%	0,33%	0,41%
	model PCDD/F only	85,55%	0,39%	0,39%
Pole 6 (sand)	Field sample	2,31%	0,11%	0,01%
	model with oil	0,08%	0,11%	0,42%
	model PCDD/F only	85,55%	0,39%	0,39%

6.2.4.5. *Advantages and limitations of screening model*

Numerous simplifying assumptions have been made, which could explain some differences between modeled and measured data :

- PCDD/F emissions from poles have never been measured precisely, even if Lorber et al. (Lorber, *et al.* 2002) showed there was a migration of PCDD/Fs from the pole. Estimation of PCDD/F emissions were made using PCP emissions modelled from Lefebvre and Kaminski's (1999) model, assuming that PCDD/F emissions were proportional to PCP, which has not been demonstrated.

- In the absence of data, it has been assumed that underground emissions of oil and PCDD/F were proportional to pole length, which is an approximation: due to gravity and to the architecture of wood in which the flow paths of xylem and phloem are vertical (Lefebvre et Kaminski 1999), emissions at the bottom end of the pole are probably higher than estimated here whereas there is much slower migration in the lateral or radial direction.
- The model only considers vertical migration of contaminants in a 5 cm "ring" around the pole, which is a simplifying assumption. This was done following previous field samples, which showed no migration of PCDD/Fs farther than 7.5 cm (Gargiulo 2000) or 5 cm (Pentacouncil 2004). Those previous field samples (Gargiulo 2000) were performed in sand, but during the field sampling presented here, PCDD/F levels significantly higher than background levels have been detected up to a distance of 50 cm from the poles situated in clay and organic soil. This shows a lateral migration of all the present contaminants, where the migration shows a strong dependence on the type of soil.
- The biodegradation kinetic constants of oil used in the model were measured in the laboratory under perfect aerobic conditions (Bulle, *et al.* 2005), during a limited time period. It is probably not representative of what really happens in the soil after years of adaptation by micro-organisms, or at a depth of 5 meters where aerobic conditions are improbable.
- Contaminant and water emission data used for modeling are annual means and do not account for the intermittent rains, temperature variations, winds, snow melting in Spring and their influence on contaminant emission. For example, oil emissions are known to stop when temperature is below -10°C (3).
- Several other sources of uncertainties could be cited to explain the observed differences between predicted and measured PCDD/F concentrations: soil heterogeneity, preferential paths in soil, inadequate description of soil hydrodynamics by the use of saturated hydrodynamic conductivity in unsaturated conditions.

Given these high uncertainties linked to the soil model and given the length of the periods modeled (11 to 17 years), the results of the model can be considered in reasonable agreement with measured data. It shows that the influence of PCP wood-preserving oil on the vertical migration of PCDD/Fs is significant and should be accounted for when assessing the fate of PCDD/Fs present as traces in a complex organic mixture such as wood-preserving oil. This influence seems to be adequately described by the screening model (Bulle, *et al.* 2007b), which could be used as a tool to perform risk assessment studies on soils in the vicinity of PCP wood treated poles.

The need for such a tool is crucial given the high number of PCP-treated poles remaining in service, the high price of soil PCDD/F analysis and the cost of remediation. The fact that this screening model uses many simplifying assumptions (Bulle, *et al.* 2007a) makes it easy and inexpensive to use even with limited data on the site in which the pole is installed (usable only with a soil map and basic pole data such as size and wood species). It is therefore possible to better assess the danger around any PCP-treated wood pole. It allows identifying if PCDD/Fs will tend to migrate vertically to such depths that water table contamination could occur if an aquifer is present under the pole, or to estimate the danger of exposition by contact with highly contaminated soil, or by ingestion of soil if foraging animals are present around the treated pole. Another possible application could be the estimation of the necessary effort to decontaminate each site: in some cases such as clay and organic soil, only a small amount of highly contaminated surface soil need to be treated, while in other cases such as sand, contamination reaches lower TEQ levels, but a greater amount of soil has to be treated and an eventual underlying aquifer would also need to be treated. The model is now available as a software program to help decision-making in terms of danger analysis around PCP-treated wood poles.

6.2.5. Acknowledgments

The authors thank Sandra Estrela for her assistance in the correction of the manuscript. The financial support of Bell Canada and Hydro-Québec is gratefully acknowledged.

CHAPITRE 7 : DISCUSSION GÉNÉRALE

Les dioxines et furanes sont des contaminants extrêmement persistants dans l'environnement du fait de leur très faible biodégradabilité. Les sols sont, de manière générale, considérés comme des puits pour les PCDD/F. En effet, une fois que ces derniers atteignent le sol, ils tendent à s'adsorber quasi irréversiblement à la matière organique du sol, ce qui rend toute migration verticale impossible par lixiviation, et toute volatilisation dans l'air également. Une fois adsorbés, les PCDD/F ne sont plus biodisponibles, donc présentent *a priori* un risque écotoxicologique limité, surtout dans le cas d'une source ponctuelle (sauf en cas d'ingestion de sol).

Pour ces différentes raisons, la priorité a surtout été accordée au cours de ces dernières décennies à l'étude d'émissions bien plus préoccupantes des PCDD/F dans l'atmosphère ou dans les effluents : les procédés thermiques comme l'incinération ou les procédés chimiques comme le blanchiment de papier, tous deux sources majeures de PCDD/F, ont non seulement été les objets de nombreuses études, mais également de modifications importantes de la législation. À la suite de la prise de conscience de l'existence et de l'importance de ces émissions, les procédés ont été améliorés de telle sorte que ces types de sources ont radicalement diminué.

Si la persistance des PCDD/F à la surface des sols et leur absence de migration ou de volatilisation a déjà été démontrée à plusieurs reprises, le comportement des PCDD/F s'est toutefois montré totalement incohérent par rapport à ces notions d'immobilité et de persistance dans les sols dans certains cas de contamination de sites de traitement du bois au PCP en solution huileuse. La détection de PCDD/F à différentes profondeurs lors de ces épisodes de contamination a amené certains auteurs à s'interroger (Jackson et Bisson 1990; Kapila, *et al.* 1989; Pereira, *et al.* 1985). Il a alors été suggéré que les co-contaminants présents avec les PCDD/F pouvaient avoir une influence sur leur devenir dans les sols.

L'influence du PCP a été étudiée et il a été démontré qu'il avait, certes, un comportement d'agent tensioactif en conditions alcalines, mais que sa concentration critique de formation de micelles (cmc) n'était probablement jamais atteinte sur le terrain du fait de la migration et de la biodégradation du PCP dans les sols (Orazio 1992). Il a également été suggéré que ce comportement d'agent tensioactif devait favoriser la migration de l'huile de préservation de bois dans lequel le PCP est solubilisé. Des études sur le terrain d'anciennes usines de traitement de bois aux sels de PCP en solution aqueuse ont confirmé l'absence de migration des PCDD/F après plusieurs dizaines d'années d'opération des usines. Le PCDD/F se sont retrouvés retenus dans les premiers cm de sol alors que le PCP, plus soluble en pH alcalin, a été retrouvé à des profondeurs bien plus élevées (Assmuth et Vartiainen 1994; Ellis 1997; Hagenmaier, *et al.* 1992; Kitunen, *et al.* 1987; Kitunen et Salkinoja-Salonen 1990). D'autres études réalisées sur et autour des sites de traitement du bois au PCP en solution dans de l'huile de préservation du bois ont mis en évidence une migration plus ou moins marquée des PCDD/F (Ellis 1997; Pereira, *et al.* 1985). Il est à noter que les sites pour lesquels la plus importante migration a été observée sont ceux qui ont connu un déversement d'huile important.

L'influence de l'huile de préservation de bois a donc été étudiée et il a été suggéré que la forte hydrophobicité des PCDD/F impliquait une important affinité de ces composés pour l'huile, qui pouvait être responsable de la migration verticale des PCDD/F (Jackson et Bisson 1990; Kapila, *et al.* 1989).

Tous ces travaux, qui portaient davantage sur une problématique de contamination lourde de sites de traitement de bois, semblent n'avoir pas eu de suite pendant une dizaine d'années, peu de temps après la mise en place de la législation de 1987 qui a permis de diminuer la teneur en PCDD/F du PCP et qui en a interdit l'usage résidentiel. Il n'a pas été envisagé alors que ce type de problématique de migration verticale des PCDD/F puisse être rencontrée lors de l'émission de contaminants par du bois traité.

Le nombre extrêmement élevé de poteaux traités au PCP en Amérique du Nord en fait pourtant un réservoir gigantesque de PCDD/F, dont on s'est peu préoccupé jusqu'à présent. Pourquoi cette absence de préoccupation ? Tout d'abord, un poteau semble être une source mineure, négligeable en comparaison, par exemple, avec de ce que peut représenter la contamination d'un site de traitement de bois ayant connu des déversements importants d'huile. Les micro-sites contaminés que sont les poteaux, disséminés un peu partout, n'avaient rien de prioritaire en comparaison. Par ailleurs, les quelques campagnes d'échantillonnage réalisées autour de ces poteaux (principalement en sol sablonneux) n'ont révélé que des concentrations de PCDD/F qui respectaient les normes pour les sols ou qui s'en approchaient (Gargiulo 2000; Pentacouncil 2004). Or les PCDD/F étant immobiles et persistants, ils ne peuvent pas migrer dans les sols (si l'influence de l'huile au PCP n'est pas prise en compte). Il n'y avait donc absolument pas lieu de se préoccuper outre mesure de ces faibles contaminations rencontrées.

Récemment l'intérêt pour les émissions de PCDD/F provenant des produits de préservation de bois a connu une recrudescence. Cette fois-ci, ce n'est plus de contamination lourde qu'il s'agit, mais davantage de la contamination diffuse que représentent les éléments de bois traités au PCP disséminés un peu partout, que ce soient des poteaux de service ou du bois traité présent dans certaines fermes (Cui et Ruddick 2001; Fries, *et al.* 2002; Lorber, *et al.* 2002; Winters, *et al.* 2000; Winters, *et al.* 1999). Ces éléments de bois traités représentent autant de réservoirs susceptibles de relarguer dans l'environnement les PCDD/F et les co-contaminants qu'ils contiennent.

C'est dans cette nouvelle vague d'études que se situe cette thèse. Les études réalisées il y a une vingtaine d'année sur les produits de traitement de bois dans une optique de contamination lourde ont été adaptées à la problématique de contamination diffuse que représentent les poteaux de bois traité au PCP.

La campagne d'échantillonnage réalisée autour de deux poteaux traités au PCP situés en sol organique a permis de mettre en évidence des concentrations extrêmement élevées de PCDD/F, largement supérieures à celles observées auparavant et à celles mesurées autour de poteaux situés dans du sable.

Pourtant, les poteaux étant similaires, il n'y a pas de raison pour que leurs émissions soient différentes. Il a alors été envisagé que les émissions des poteaux aient été similaires, mais que dans le cas du sol organique une plus grande quantité de PCDD/F ait été retenue du fait de la teneur extrêmement élevée du sol en matière organique, alors que dans le sable tous les PCDD/F non détectés en surface aient en fait migré plus en profondeur.

Cette approche modifie totalement la perception du risque autour des poteaux traités au PCP. En effet, au lieu d'imaginer qu'il y a une faible lixiviation des PCDD/F depuis le poteau, qui résulte en une légère contamination du sol sans conséquence autour de ce dernier, il faut désormais considérer qu'il y a une lixiviation élevée de PCDD/F depuis chaque poteau. Si, dans certains cas, cette lixiviation aboutit à de faibles concentrations de PCDD/F en surface, il ne faut pas pour autant en conclure à l'absence de risque, bien au contraire : ce qui ne se trouve plus en surface a probablement migré plus profond et, s'il y a un aquifère sous-jacent au poteau, le risque d'exposition est extrêmement préoccupant en cas de consommation de cette eau. Dans d'autres cas, ce sont des concentrations extrêmement élevées qui vont être observées dans les sols de surfaces, ce qui signifie que l'on est en présence d'un type de risque différent qu'il faudra gérer différemment. Si par exemple des animaux broutent à proximité d'un poteau situé en sol organique, il y a un risque non négligeable d'exposition par l'ingestion du sol. Or si on se réfère à l'étude de Stephens et al.(1995), des poulets se nourrissant sur des sols présentant des contaminations de 42 ng/kg TEQ WHO_{94} PCDD/F peuvent bioaccumuler suffisamment de PCDD/F pour représenter une menace pour la santé humaine (les concentrations rencontrées au pied des poteaux situés en sol organique atteignent un maximum de 120000 ng/kg TEQ WHO_{98}).

Puisqu'il s'agit d'une contamination diffuse et d'un nombre si élevé de poteaux, le risque ne peut pas être géré ici de la même manière qu'il a pu être géré pour des contaminations ponctuelles comme celle du site de traitement de bois de Pensacola ou comme celle des rues de Palm Beach.

Il est hors de question de pouvoir réaliser des séries d'analyses de PCDD/F pour chaque site contaminé, d'où la nécessité d'utiliser la modélisation comme outil d'évaluation du risque afin d'estimer rapidement si les sites sont davantage susceptibles de présenter un risque de contamination du sol de surface ou de la nappe souterraine.

Le modèle proposé dans le cadre de cette thèse afin de décrire l'influence de l'huile de préservation de bois au PCP sur le devenir environnemental des PCDD/F a de nombreuses limites. Celles-ci viennent d'une part des nombreuses approximations, plus ou moins discutables, qui ont été faites par choix ou par nécessité tout au long du processus d'élaboration du modèle, mais également des grandes incertitudes qui persistent sur les paramètres de modélisation utilisés. Cela dit, étant donné les incertitudes qui persistent sur certains des paramètres parmi les plus importants de la modélisation (coefficients de partition des PCDD/F, taux de lessivage des PCDD/F depuis les poteaux, intermittence probable des émissions, composition exacte en PCDD/F du PCP utilisé pour traiter le poteau, teneur en PCP de l'huile de traitement, etc...), il serait absurde d'utiliser un modèle extrêmement précis, donc très lourd, mais incapable pour autant donner un résultat plus précis dans cette situation. Les modèles sont des outils qui doivent être les plus appropriés possible pour l'usage qu'on leur réserve. Au cours de la campagne d'échantillonnage, les sols autour de deux poteaux « jumeaux » ont été échantillonnés : les poteaux 1 et 2 situés dans le même sol argileux sont exactement les mêmes et ont été installés en même temps. Pourtant les concentrations de certains des PCDD/F mesurées autour de ces deux poteaux ne sont pas parfaitement identiques et varient parfois d'un ordre de grandeur pour certains congénères à certaines profondeurs. Il est donc difficile d'espérer obtenir une précision du modèle plus fine que la variabilité d'un ordre de grandeur observée lors de cet échantillonnage.

Les approximations les plus discutables du modèle sont celles qui ont été faites à propos du transport hydrodynamique en milieu non saturé de l'huile et de l'eau. Il a, d'une part, été assumé que la conductivité était la même pour l'huile et pour l'eau et, d'autre part, que cette conductivité était égale à la conductivité en milieu saturé.

Il a été mis en évidence lors de l'étude de sensibilité sur le modèle (cf. premier manuscrit) que la conductivité hydraulique était l'un des paramètres les plus sensibles du modèle. Ceci a été confirmé lors de la validation du modèle en colonnes (cf. deuxième manuscrit) où il est apparu de manière flagrante que la mauvaise description de la conductivité hydraulique par le modèle pouvait expliquer une bonne partie de la déviation du modèle par rapport aux concentrations mesurées. Une autre approche aurait pu être choisie pour estimer la conductivité hydraulique en conditions non saturées. Par exemple des valeurs moyennes de conductivité hydraulique en milieu saturé auraient pu être utilisées en choisissant un degré de saturation des sols de 50% et une connectivité des pores de 50%. Ceci aurait probablement abouti à une meilleure description de la conductivité hydraulique réelle, mais également à une sous-estimation de la migration dans le cas de certains sols dont le degré de saturation aurait été plus élevé. Étant donné que ce modèle a servi à l'élaboration d'un outil d'aide à la décision en matière de gestion du risque écotoxicologique aux pieds des poteaux, il a été choisi, par précaution, de surestimer la migration, donc de surestimer le risque de contamination de la nappe en utilisant les valeurs de conductivité en conditions saturées.

Par ailleurs, même si la conductivité hydraulique en conditions non saturées avait pu être définie précisément, le transport hydrodynamique en milieu non saturé n'en aurait pas pour autant été décrit parfaitement. En effet, certains types de sols ont tendance à être sujets à la formation de macropores, qui peuvent accentuer la migration verticale des contaminants. C'est le cas notamment des sols argileux qi ont tendance à se contracter et se rétracter selon leur teneur en eau, ce qui favorise la formation de macropores et de chemins préférentiels.

Étant donné les importantes hypothèses simplificatrices utilisées à propos de la conductivité hydraulique, n peut s'interroger sur la pertinence d'utiliser un modèle dépendant du temps : un modèle à l'état stationnaire donnerait des résultats très similaires. Cependant, si l'on envisage d'étudier l'influence de la variabilité des émissions dans le temps sur la profondeur de migration, il est important de garder cette dépendance au temps : les émissions d'huile ne sont certainement pas régulières et continues sur une année et il sera intéressant de tenir compte de l'influence des variations des émissions d'huile sur la profondeur de migration.

Les simplifications réalisées en négligeant la biodégradation et la photodégradation des PCDD/F sont également discutables. La présence de 2,3,7,8-TCDD détectés aux pieds des poteaux lors de la campagne d'échantillonnage est probablement due à l'un de ces mécanismes de dégradation de l'un des congénères plus chlorés. Les concentrations de 2,3,7,8-TCDD détectées sont tellement faibles par rapport aux concentrations des congénères plus chlorés qu'il peut effectivement être considéré que cette dégradation est négligeable par rapport au sort des PCDD/F. Cependant en se plaçant de point de vue de l'analyse de risque, cette synthèse de 2,3,7,8-TCDD, même à des teneurs infimes, est extrêmement problématique étant donné la toxicité extrême de ce congénère.

Les approximations réalisées pour l'estimation des coefficients de partition des PCDD/F peuvent également constituer une limite à la validité des résultats de modélisation. L'étude de sensibilité présentée dans le premier manuscrit a mis en évidence que, même s'il s'agit d'un paramètre relativement peu sensible pour de faibles variations, l'ampleur de l'incertitude sur ce paramètre est assez importante pour se questionner sur son influence sur le résultat de la modélisation. Il serait donc intéressant, mais excessivement cher, de mesurer ces coefficients pour différents types de sols.

Malgré ces limites importantes, le modèle proposé ici représente une approche nouvelle pour tenter de modéliser le devenir environnemental du mélange organique complexe qu'est l'huile de préservation du bois au PCP. Afin d'être en mesure de concevoir ce modèle, il a fallu dans un premier temps évaluer dans quelle mesure chaque contaminant interagissait avec les autres.

La manière dont le modèle tient compte des interactions entre contaminants a aussi ses limites. Certains mécanismes d'interaction entre les contaminants sont clairement pris en compte dans le modèle, mais d'autres types d'interactions ont été occultés. Par exemple, l'influence de l'huile sur le sort des PCDD/F est clairement exprimée dans le modèle, mais il n'a pas été envisagé que les PCDD/F puissent avoir une influence sur le sort de l'huile. Pourtant une telle affirmation n'est *a priori* pas si absurde : étant donné leur toxicité élevée, les PCDD/F pourraient par exemple limiter la biodégradation de l'huile en ayant un impact négatif sur les micro-organismes. Il a été considéré que si une telle interaction avait lieu, elle serait prise en compte lors des mesures des propriétés de l'huile en présence de 5% de PCP technique (donc d'une certaine quantité de PCDD/F), mais, selon le type de sol, le modèle prédit des accumulations de PCDD/F parfois très élevées à certaines profondeurs dans le sol. Il serait alors raisonnable de penser que ces concentrations très élevées aient un effet plus accentué sur les micro-organismes que les traces de PCDD/F présentes dans 5% massique de PCP.

Il y a probablement un nombre important d'autres interactions entre les contaminants dont on ne soupçonne même pas encore l'existence et qui ne sont pas prises en compte par le modèle, cependant l'approche choisie a été de décrire dans le modèle deux phénomènes importants déjà vérifiés expérimentalement, le fait que l'huile agisse comme un vecteur pour les PCDD/F et le fait que le PCP influence le sort de l'huile.

En ce qui concerne l'influence du PCP sur le sort de l'huile, la manière dont celle-ci est prise en compte dans le modèle est également discutable. En effet, il ne s'agit pas ici de modélisation, mais bien de mesures réalisées au laboratoire. Il serait important de poursuivre l'étude de l'influence du PCP sur les propriétés de l'huile sur un nombre plus important de sols et dans des conditions diverses de pH afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre ces contaminants. Les données de laboratoires obtenues au cours de ce doctorat confirment l'influence énorme du pH sur la manière dont le PCP va modifier le sort de l'huile. Il semble qu'en pH neutre la toxicité du PCP est telle que la biodégradation de l'huile est quasiment anéantie, alors qu'en pH basique la biodégradation semble favorisée par l'ajout de PCP. Le nombre de sols testés et la

gamme de pH couverte est cependant trop faible pour être en mesure de modéliser de manière fiable l'influence du PCP sur l'huile sans procéder à des mesures au laboratoire.
Toujours à propos de la manière dont le PCP est pris en compte dans le modèle, les mesures en laboratoire ont toutes été réalisées avec 5% massique de PCP en solution dans l'huile. Or la composition réelle des solutions de traitement de bois est variable (de 5 à 7% massique de PCP), la manière donc l'huile et le PCP sont émis depuis les poteaux semblent répondre à des mécanismes de relargage différents et leurs émissions ne sont pas synchronisées (Lefebvre et Kaminski 1999). Si l'huile et le PCP s'influencent mutuellement, cela ne signifie pas pour autant que leur sort est identique : leur migration et leur biodégradation diffèrent, tant et si bien qu'il est extrêmement peu probable que la proportion de PCP dans l'huile soit de 5% (comme au laboratoire) dans les sols autour des poteaux.
Pour tenir compte de cette variabilité de la teneur en PCP dans l'huile, il pourrait être envisagé de modéliser le sort du PCP parallèlement à celui de l'huile pour estimer la teneur en PCP dans chaque couche de sol.
Il faudrait alors être en mesure de connaître l'effet du PCP sur le sort de l'huile en fonction de sa concentration. Ceci impliquerait tout d'abord de mesurer à nouveau l'influence du PCP (à différentes concentrations cette fois-ci) sur la cinétique de biodégradation de l'huile dans les différents sols et sur la partition de l'huile entre le sol et l'eau. Dans le cadre d'un modèle de criblage, on peut s'interroger sur la pertinence d'une telle démarche : celle-ci impliquerait de nombreuses manipulations au laboratoire et un net alourdissement du modèle pour intégrer le sort du PCP. Quelques tests préliminaires pourraient être réalisés au laboratoire afin de déterminer la variabilité de la cinétique de dégradation et de la constante de partition de l'huile en fonction de la variabilité de la teneur en PCP. Une telle étude préliminaire permettrait de vérifier rapidement si la teneur en PCP dans l'huile est suffisamment influente pour justifier un tel effort de collecte de données.

Malgré toutes ses limites, le modèle rempli ses deux objectifs principaux : d'une part il permet d'évaluer de manière fiable la présence d'un risque de migration verticale des PCDD/F sous l'influence de ses co-contaminants (huile de préservation de bois et PCP). D'autre part il permet de valider le fait que la mobilité des PCDD/F dans le sol est dépendante du devenir de ces mêmes co-contaminants, confirmant que l'hypothèse de recherche proposée est juste.

CHAPITRE 8 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

8.1. Contribution

Ce travail de recherche a permis de confirmer de manière formelle à quel point il est important de tenir compte de l'influence des interactions entre contaminants lors d'une contamination organique complexe. Une approche novatrice a été proposée pour évaluer l'influence de l'huile de préservation de bois au PCP sur le devenir environnemental des PCDD/F qu'elle contient.

Cette approche a été validée à l'aide d'essais en colonnes. Au cours de ces essais, une migration verticale des PCDD/F a été mise en évidence, malgré les propriétés des PCDD/F qui en font des composés réputés immobiles et persistants dans les sols. Cette migration verticale semble bien décrite par le modèle de criblage proposé et peut donc être attribuée à la migration verticale de l'huile qui entraîne une partie des PCDD/F lors de ses déplacements dans le sol. Il a été mis en évidence ici que les propriétés des PCDD/F ne sont pas suffisantes pour expliquer leur comportement dans l'environnement en présence d'un mélange organique complexe, et que le devenir des PCDD/F est fortement dépendant des co-contaminants en présence.

Le modèle a également été confronté à des données d'échantillonnage sur le terrain, ce qui a permis de mettre à jour différentes problématiques de contamination rencontrées au pied de poteaux de bois traités au PCP et d'estimer pour chacune de ces problématiques le type de remédiation à envisager pour ces micro-sites contaminés. Il s'agit dans certains cas d'une concentration de PCDD/F très élevée mais confinée au sol de surface, nécessitant le traitement d'un petit volume de sol très contaminé et représentant un danger d'exposition via le contact ou l'ingestion du sol de surface par des animaux fourragers. À l'opposé, certains sites présenteront des concentrations de PCDD/F en surface relativement faibles du fait d'un entraînement important des PCDD/F en profondeur.

La décontamination de tels sites passera alors par la décontamination des éventuels aquifères sous-jacents aux poteaux et le volume de sol contaminé sera beaucoup plus grand, bien que moins contaminé que dans la situation précédente. Le danger sera alors davantage lié à une possibilité d'exposition via la consommation de l'eau contaminée des aquifères.

Ce doctorat a été axé non seulement sur l'avancement de la science en matière de modélisation du devenir environnemental des mélanges organiques complexes, mais également sur une application concrète de cet avancement scientifique. Les analyses de dioxines et furanes dans les sols coûtent excessivement cher (de l'ordre de 800$ par échantillon) et il existe un besoin pressant de la part des utilisateurs de poteaux traités au PCP de disposer d'outils d'aide à la décision en matière de gestion du risque écotoxicologique autour de ces poteaux. Ce type d'outil doit leur permettre de gérer la problématique des dioxines et furanes au pied des poteaux traités sans pour autant nécessiter une trop lourde collecte de données étant donné le nombre élevé de micro-sites contaminés à gérer.

Le modèle proposé dans le cadre de cette thèse est un modèle « de criblage », voué à montrer une tendance de comportement des contaminants pour un grand nombre de sites différents et à répondre à la question « y a-t-il un risque de migration verticale des PCDD/F et de contamination des aquifères sous-jacents aux poteaux? ». L'importance cruciale de procéder à des simplifications les plus judicieuses possible a été respectée tout au long du processus de modélisation, de manière à obtenir un modèle qui rende une image la plus fidèle possible de la contamination réelle avec le minimum de données à collecter de la part de l'utilisateur. Le modèle de criblage proposé se veut « aussi simple que possible » tout en étant « aussi complexe que nécessaire » pour permettre une analyse du danger simple, mais néanmoins adéquate autour des poteaux traités au PCP.

À la suite de ces travaux de doctorat, un logiciel d'aide à la décision, le logiciel *SITE Dioxines & Furanes, version 1.00 (*SITE D&F), a pu être créé. Ce logiciel permet l'évaluation du danger écotoxicologique lié à l'implantation de poteaux traités au PCP.

Ce logiciel est utilisable à l'aide d'un minimum de données, soit les propriétés des poteaux (dimensions, essence de bois, année d'implantation) et les propriétés du sol répertoriées sur une carte pédologique.

8.2. Recommandations

Le modèle de criblage conçu au cours de ce doctorat est un outil tout à fait approprié pour déterminer le sort des PCDD/F en tenant compte de l'influence de l'huile de préservation de bois au PCP, ce qui est une approche novatrice en matière de modélisation du devenir environnemental des mélanges organiques complexes. Cependant pour disposer d'un outil écotoxicologique ou toxicologique complet permettant d'évaluer les impacts réels d'une contamination organique complexe, il serait vraiment important d'approfondir les connaissances par rapport aux sources et aux effets de ce mélange organique complexe qu'est l'huile de préservation des poteaux au PCP.

En effet, les émissions de PCDD/F depuis les poteaux traités aux PCP ne sont pas connues avec précision et il serait important de procéder à des mesures de ces émissions pour connaître la réelle envergure du risque écotoxicologique et toxicologique relié à ces poteaux.

Par ailleurs aucune étude n'existe sur l'influence de la présence d'huile de préservation de bois au PCP sur l'effet des PCDD/F. Il semble pourtant évident que l'influence des co-contaminants soit importante : les PCDD/F se retrouvant préférentiellement dans l'huile sont certainement plus facilement biodisponibles que lorsqu'ils sont adsorbés au sol. Peut-être seront-ils alors plus toxiques, peut-être que, au contraire, ils seront plus facilement dégradés : seule une étude plus approfondie sur la toxicité de ce mélange complexe pourrait permettre de trancher.

Il serait aussi intéressant de poursuivre les tests initiés au cours de cette étude pour mesurer l'influence de l'ajout de PCP sur les propriétés de l'huile (cinétique de biodégradation, coefficient de partition, solubilité aqueuse). Différentes concentrations de PCP, diverses conditions de pH et différents types de sols devraient être testés afin d'être en mesure de mieux comprendre les mécanismes qui régissent l'influence du PCP sur le sort de l'huile et d'être en mesure de modéliser cette influence plutôt que de la mesurer.

Enfin, si l'on désire compléter l'outil proposé dans cette thèse pour évaluer les impacts écotoxicologiques ou toxicologiques reliés à l'huile de préservation des poteaux au PCP, il serait très important d'étudier davantage la problématique de la formation et de devenir du 2,3,7,8-TCDD, dont la présence a été mise en évidence au pied de tous les poteaux autour desquels a eu lieu un échantillonnage. En effet, même si les concentrations rencontrées sont infimes (4 à 5 ordres de grandeur inférieures à celles de l'OCDD), la toxicité du 2,3,7,8-TCDD est actuellement considérée comme 1000 fois plus élevée que celle de l'OCDD, donc en terme d'impact il est essentiel d'approfondir cette problématique.

8.3. Perspectives

Le modèle conçu au cours de ce doctorat a été développé et est utilisé pour déterminer le sort de l'huile de préservation de bois au PCP et des PCDD/F qu'elle contient. Il pourrait cependant être facilement utilisé pour d'autres types de contaminations organiques complexes faisant intervenir d'une part une phase organique (solvants, hydrocarbures pétroliers, etc) majoritaire, un éventuel surfactant et des composés extrêmement hydrophobes sous forme de traces (HAP, PCDD/F, etc).

La détermination du sort de mélanges complexes de ce type étant rendue possible, toute une partie du chemin est déjà tracée pour pouvoir aboutir à une estimation plus efficace des impacts écotoxicologiques et toxicologiques de tels mélanges organiques complexes, que ce soit dans un contexte d'analyse de risque ou d'analyse du cycle de vie, deux domaines dans lesquels les outils pour évaluer les impacts des mélanges organiques complexes font défaut à ce jour.

Pour finir, pourquoi ne pas envisager d'utiliser ces résultats dans une optique de restauration des sites contaminés aux PCDD/F : il a été mis en évidence ici qu'il est possible de mobiliser les PCDD/F présents dans un sol contaminé du fait de leur affinité supérieure pour une phase organique que pour la matière organique du sol. Un sol pourrait probablement être efficacement « nettoyé » à l'aide d'une phase organique, par exemple de l'huile végétale, comme suggéré par Isoaari et al. (Isosaari, *et al.* 2001). Le modèle pourrait alors être utilisé pour estimer la quantité d'huile à utiliser pour atteindre un certain degré de décontamination dans le sol.

RÉFÉRENCES

ADRIAENS, P., CHANG, P. R., and BARKOVSKII, A. L. 1996. "Dechlorination of PCDD/F by Organic and Inorganic Electron Transfer Molecules in Reduced Environments". *Chemosphere.* 32:3. 433-441.

ADRIAENS, P., FU, Q., and GRBIC-GALIC, D. 1995. "Bioavailability and Transformation of Highly Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Anaerobic Soils and Sediments". *Environmental Science and Technology.* 29:9. 2252-2260.

ADRIAENS, P., and GRBIC-GALIC, D. 1992. "Effect of Cocontaminants and Concentration on the Anaerobic Biotransformation of PCDD/F in Methanogenic River Sediments". *Organohalogen Compounds.* 8:209-212.

ADRIAENS, P., and GRBIC-GALIC, D. 1994. "Reductive Dechlorination of PCDD/F by Anaerobic Cultures and Sediments". *Chemosphere.* 29:9-11. 2253-2259.

ARSENAULT, R. D. 1976. *Pentachlorophenol and Contained Chlorinated Dibenzodiosins in the Environment.* American Wood-Preservers' Association, 25 p.

ARTHUR, M. F., and FREA, J. I. 1989. "2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin: Aspects of its Important Properties and its Potential Biodegradation in Soils". *Journal of Environmental Quality.* 18:1-11.

ASSMUTH, T., and VARTIAINEN, T. 1994. "Concentrations of 2,3,7,8-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans at landfills and disposal sites for chlorophenolic wood preservative wastes". *Chemosphere.* 28:971-979.

ASTM 1988. *Soil Sampling and Methods of Analysis - Method D2974.*

ASTM 1995. *Standard Test Method for pH of Soils. Method D 4972.*

ASTM 1996. *Standard Test Method for Volume Weights, Water-Holding Capacity, and Air Capacity of Water-Saturated Peat Materials. Method D2980.*

ASTM 2002. *Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. Method D422-63e1.*

ASTM 2003. *Standard Test Method for Bulk Density (Unit Weight) and Voids in Aggregate. Method C29.*

ASTM 2004. *Standard Test Method for Measurements of Aqueous Solubility. Method E1148-02.*

BAKER, J. I., and HITES, R. A. 2000. "Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment ? A mass balance investigation". *Environmental Science and Technology.* 34:14. 2879-2886.

BARKOVSKII, A. L., and ADRIAENS, P. 1995. "Reductive Dechlorination of Tetrachloro-Dibenzo-p-Dioxin Partitioned from Passaic River Sediments in an Autochthonous Microbial Community". *Organohalogen Compounds.* 24:17-21.

BÄRRING, H., BUCHELI, T., BROMAN, D., and GUSTAFSSON, Ö. 2002. "Soot-water distribution coefficients for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polybromated diphenylethers determined with the soot cosolvency-column method". *Chemosphere.* 49:515-523.

BENNETT, D. H., MCKONE, T. E., MATTHIES, M., and KASTENBERG, W. E. 1998. "General formulation of characteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment". *Environmental Science and Technology.* 32:4023-4030.

BEURSKENS, J. E. M., TOUSSAINT, M., DE WOLF, J., VAN DER STEEN, J. M. D., SLOT, P. C., COMMANDEUR, L. C. M., and PARSONS, J. R. 1995. "Dehalogenation of Chlorinated Dioxins by Anaerobic Microbial Consortium from Sediment". *Environmental Toxicology and chemistry.* 14:6. 939-943.

BIRMINGHAM, B., THORPE, B., FRANK, R., CLEMENT, R., TOSINE, H., FLEMING, G., ASHMAN, J., WHEELER, J., RIPLEY, B. D., and RYAM, J. J. 1989. "Dietery Intake of PCDD and PCDF from Food in Ontario, Canada". *Chemosphere.* 19:1-6. 507-512.

BOYD, S. A., and SUN, S. 1990. "Residual Petroleum and Polychlorobiphenyl Oils as Sorptive Phases for Organic Contaminants in Soils". *Environmental Science and Technology.* 24:1. 142-144.

BRANSON, D. R., TAKAHASHI, I. T., PARKER, W. M., and BLAU, G. E. 1983. "Bioconcentration Kinetics of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) in Rainbow Trout". *Dioxin Symposium.* Michigan State University, E. Lansing, Michigan,

BRZUZY, L. P., and HITES, R. A. 1995. "A Global Mass Balance for Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans". *Organohalogen Compounds.* 24:263-266.

BULLE, C., BERTRAND, F., SAMSON, R., and DESCHÊNES, L. 2007a. "Sensitivity study of an OCDD environmental fate screening model in soils in the presence of PCP wood-preserving oil". *Chemosphere.* in press (accepted for publication in december 2006):

BULLE, C., SAMSON, R., and DESCHÊNES, L. 2005. "Modelisation of the influence of wood-preserving oil and PCP on the fate of PCDD/F in soils". *Organohalogen Compounds.* 67:1875-1878.

BULLE, C., SAMSON, R., and DESCHÊNES, L. 2007b. "PCDD/F vertical migration in soil: Influence of PCP pole-treating oil. Model prediction versus column experiments". *Envionmental Science and Technology.* submitted in october 2007:

BUMPUS, J. A., TIEN, M., WRIGHT, D., and AUST, S. D. 1985. "Oxidation of Persistent Environmental Pollutants by a White Rot Fungus". *Science.* 228:1434-1436.

BURKHARD, L. P., and KUEHL, D. W. 1986. "n-Octanol/Water Partition Coefficients by Reverse Phase Liquid Chromatography/Mass Spectrometry for Eight Tetrachlorinated Planar Molecules". *Chemosphere.* 15:2. 163-167.

BUSER, H. R., and BOSSHARDT, H. P. 1976. "Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass spectrometry". *Journal of the AOAC.* 59:3. 562-569.

CARSEL, R. F., and PARRISH, R. S. 1988. "Developing Joint Probability Distributions of Soil Water Retention Characteristics". *Water Resources Research.* 24:755-769.

CCME 2003. *Dioxins and Furans Canada-Wide Standards Development Committee Status of activities related to dioxins and furans Canada-Wide Standards.* Canadian Council of Ministers of the Environment(CCME), 47p.

CEAEQ 2001. *Méthode d'analyse de dosage des hydrocarbures pétroliers (C10 à C50) dans les sols. MA 410 – Hyd 1.0.* Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec,

CEAEQ 2002. *Méthode d'analyse Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.* Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec,

CREASER, C. S., FERNANDES, A. R., HARRAD, S. J., and COX, E. A. 1990. "Levels and Sources of PCDDs and PCDFs in Urban British Soils". *Chemosphere.* 21:8. 931-938.

CUI, F., and RUDDICK, J. N. R. 2001. "Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in pentachlorophenol treated poles". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* 80:2. 101-113.

CULL, M. R., DOBBS, A. J., GOUDOT, M., and SCHULTZ, N. 1984. "Polychlorodibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Technical Pentachlorophenol - Results of a Collaborative Analytical Exercice". *Chemosphere.* 13:10. 1157-1165.

CULL, M. R., DOBBS, A. J., and WILLIAMS, N. 1983. "Polychlorodibenzo-p-Dioxins (PCDDs) in Commercial Pentachlorophenol (PCP) Used in Wood Preservation". *Chemosphere.* 12:4-5. 483-485.

DALLA VALLE, M., MARCOMINI, A., SFRISO, A., SWEETMAN, A. J., and JONES, K. C. 2003. "Estimation of PCDD/F distribution and fluxes in the Venice Lagoon, Italy : combining measurment and modelling approaches". *Chemosphere.* 51:603-616.

DE VOOGT, P., MUIR, D. C. G., WEBSTER, G. R. B., and GOVERS, H. 1990. "Quantitative Structure-Activity Relationships for the Bioconcentration in Fish of Seven Polychlorinated Dibenzodioxins". *Chemosphere.* 21:12. 1385-1396.

DECISIONEERING CORPORATION 2006. *Crystal Ball*, Risk analysis software and solutionsp.

DIAMOND, M. L., PRIEMER, D. A., and LAW, N. L. 2001. "Developing a multimedia model of chemical dynamics in an urban area". *Chemosphere.* 44:1655-1667.

DOMENICO, A. D., and SCHWARTZ, F. W. 1997. *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley & sons, Inc., New-york, 506.

DOUBEN, P. E. T., EDULJEE, G. H., and DYKE, P. 1995. "A Review of Potential PCDD and PCDF Emission Sources in the UK". *Organohalogen Compounds.* 24:131-172.

DOUGHERTY, E. J., MCPETERS, A. L., OVERCASH, M. R., and CARBONELL, R. G. 1994. "Sorption Processes of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin on Soil in the Presence of Organic Liquids". *Journal of Hazardous Materials.* 38:405-421.

DUDAL, Y. 2000. *Biodisponibilite du pentachlorophenol durant son transport en milieux poreux satures.* 161p. Département de Génie Chimique. École Polytechnique de Montréal.

DULFER, W. J., BAKKER, M. W. C., and GOVERS, H. A. J. 1995. "Micellar solubility and micelle/water partitionning of polychlorinated biphenyls in solutions of sodium dodecyl sulfate". *Environmental Science and Technology.* 29:985-992.

DYKE, P. H., and STRATFORD, J. 2002. "Changes to the TEF schemes can have significant impacts on regulation and management of PCDD/F and PCB ". *Chemosphere.* 47:103-116.

EDULJEE, G. H., and DYKE, P. 1996. "An Updated Inventory of Potential PCDD and PCDF Emission Sources in the UK". *The Science of the Total Environment.* 177:303-321.

EDULJEE, G. H., and GAIR, A. J. 1996. "Validation of a Methodology for Modelling PCDD and PCDF Intake via the Foodchain". *The Science of the Total Environment.* 187:211-229.

EISENBERG, J. N. S., BENNETT, D. H., and MCKONE, T. E. 1998. "Chemical dynamics of persistent organic pollutants : a sensitivity analysis relating soil concentration levels to atmospheric emissions". *Environmental Science and Technology.* 32:115-123.

ELLIS, H. K. 1997. "Dioxin contamination in New Zealand from the historical use of pentachlorophenol in the timber industry: assessment and management issues". *Organohalogen Compounds.* 34:5.

ENVIRONNEMENT CANADA 1999. *Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene, Inventory of Releases.* Prepared by Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force on Dioxins and Furans for the Federal-Provincial Advisory Committee for the Canadian Environmental Protection Act (CEPA-FPAC),

ENVIRONNEMENT CANADA 2002a. *Guidance for Wood Preservation Facilities Reporting to the National Pollutant Release Inventory.* Manufacturers/ Treaters Steering Committee, National Pollutant Release Inventory (NPRI) Reporting Working Group,,

ENVIRONNEMENT CANADA 2002b. *Guide de déclaration des installations de préservation du bois à l'Inventaire national des rejets de polluants - Comité directeur des fabricants de produits de préservation et des usines de traitement du bois. Processus des options stratégiques du secteur de la préservation du bois.*

EPA 1993. *Interim Report on Data and Methods for Assessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin Risks to Aquatic Life and Associated Wildlife* Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Duluth, MN, EPA/600/R-93/055.

EPA 1994a. *Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds* Exposure Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, EPA/600/6-88/005Ca.

EPA 1994b. *Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds.* U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, D.C.,

EPA 1994c. *Method 1613: Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS* U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Engineering and Analysis Division, Washington DC, 77pagesp. EPA 821/B/94-005.

EPA 1995. *Dioxin Reassessment Review.* U.S. Environmental Protection Agency, Science Advisory Board, Washington DC, 86 pagesp.

EPA 1996a. *Method 8280A : The Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS).* U.S. Environmental Protection Agency, 55p.

EPA 1996b. *semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) - Method 8270.*

EPA 1998. *The Inventory of Sources of Dioxin in the United States - EPA/600/P-98/002Aa.* U.S. Environmental Protection Agency, Exposure Analysis and Risk Characterization Group, National Center for Environmental Assessment, Washington, D.C., EPA/600/P-98/002Aa.

EPA 2000. *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds . Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds. Volume 3 : Properties, Environmental Levels, and Background Exposures.* U.S. Environmental Protection Agency, Exposure Assessment and Risk Caracterization Group, National Center for Environmental Assessment - Washington Office, Washington, DC, EPA/600/P-00/001Bc.

EPRI 1995a. *Interim Report on the Fate of Wood Preservatives in Soils Adjacent to In-Service Utility Poles in the United States.* Electrical Power Research Institute, Pleasant Hill, California, 116 pagesp. TR-104968.

EPRI 1995b. *Pentachlorophenol (PCP) in soils adjacent to in-service utility poles in New-York state.* EPRI (Electrical Power Research Institute), Pleasant Hill, California, 76p.

ESSO 2003. *Fiche technique "huile impériale de conservation des poteaux-huile de procédés",*

FATTORE, E., DI GUARDO, A., MARIANI, G., GUZZI, A., BENFENATI, E., and FANELLI, R. 2003. "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the air of

Seveso, Italy, 26 years after the explosion". *Environmental Science and Technology.* 37:1503-1508.

FETZNER, S., and LINGENS, F. 1994. "Bacterial Dehalogenases: Biochemistry, Genetics, and Biotechnological Applications". *Microbiological Reviews.* 58:4. 641-685.

FIEDLER, H., HUTZINGER, O., and TIMMS, C. 1990. "Dioxins : Sources of Environmental Load and Human Exposure". *Toxicological and Environmental Chemistry.* 29:3. 157-234.

FIELDER, J. 1996. "Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment". *Chemosphere.* 32:1. 55-64.

FIRESTONE, D., RESS, J., BROWN, N. L., BARRON, R. P., and DAMICO, J. N. 1972. "Determination of polychlorodibenzo-p-dioxins and related compounds in commercial chlorophenols". *Journal of the Association of analytical chemistry.* 55:85-92.

FISK, A. T., DE WIT, C. A., WAYLAND, M., KUZYK, Z. Z., BURGESS, N., LETCHER, R., BRAUNE, B., NORSTROM, R., POLISCHUK BLUM, S., SANDAU, C., LIE, E., LARSEN, H. J. S., UTNE SKAARE, J., and MUIR, D. C. G. 2005. "An assessment of the toxicological significance of anthropogenic contaminants in Canadian arctic wildlife". *Science of the Total Environment.* 351-352:57-93.

FÖRST, C., STIEGLITZ, L., and BERTRAND, A. 1995. "Effects of oil contaminations on the mobility of polychlorinated dioxines, biphenyls and other related compounds in the soil/water system." *Soil & Environment.* 5:1. 379-380.

FRANKKI, S., PERSSON, Y., TYSKLIND, M., and SKYLLBERG, U. 2006. "Partitioning of CPs, PCDEs, and PCDD/Fs between Particulate and Experimentally Enhanced Dissolved Natural Organic Matter in a Contaminated Soil ". *Environmental Science and Technology.* 40:6668- 6673.

FREEMAN, R. A., HILEMAN, F. D., NOBLE, R. W., and SCHROY, J. M. 1987. "Experiments on the Mobility of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin at Times Beach, Missouri". *Solving Hazardous Waste Problems,*

FREEMAN, R. A., and SCHROY, J. M. 1986. "Modeling the transport of 2,3,7,8-TCDD and other low volatility chemicals in soils". *Environmental Progress.* 5:1. 28-33.

FRIES, G. F., FEIL, V. J., ZAYLSKIE, R. G., BIALEK, K. M., and RICE, C. P. 2002. "Treated wood in livestock facilities : relationship among residues of pentachlorophenol, dioxins, and furans in wood and beef". *Environmental Pollution.* 116:301-307.

FRIESEN, K. J., SARNA, L. P., and WEBSTER, G. R. B. 1985. "Aqueous Solubility of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins Determined by High Pressure Chromatography". *Chemosphere.* 14:9. 1267-1274.

FRIESEN, K. J., VILK, J., and MUIR, D. C. G. 1990. "Aqueous Solubilities of Selected 2,3,7,8-Substitited Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs)". *Chemosphere.* 20:1-2. 27-32.

FRIESEN, K. J., and WEBSTER, G. R. B. 1990. "Temperature Dependence of the Aqueous Solubilities of Highly Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins". *Environmental Science and Technology.* 24:1. 97-101.

GARGIULO, P. 2000. *Utility Poles, Preservatives and soil contamination.* 214p. The City University of New-York.

GEYER, H. J., SCHEUNERT, I., FILSER, J. G., and KORTE, F. 1986. "Bioconcentration Potential (BCP) of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (2,3,7,8-TCDD) in Terrestrial Organisms Including Humans". *Chemosphere.* 15:9-12. 1495-1502.

GOUGH, M. 2003. "The limits of science: dioxin". *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 37:2.

GOUVERNEMENT DU CANADA 1990. *Canadian Environmental Protection Act. Priority Substances List Assessment Report no.1 : Polychlorinated dibenzodioxins and Polychlorinated Dibenzofurans.* Ministers of Environment and of National Health and Welfare, 55pagesp.

GOVERS, H. A. J., and KROP, H. B. 1998. "Partition Constants of Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-Dioxins". *Chemosphere.* 37:9-12. 2139-2152.

GREEN, N. J. L., JONES, J. L., JOHNSTON, A. E., and JONES, K., C. 2001. "Further evidence for the existence of PCDD/Fs in the environment prior to 1900". *Environmental Science and Technology.* 35:8.

GROSSE, D. W. 2000. "Regulatory perspective on managing risks at wood treating sites." *Battelle conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* Monterey, California,

GURPRASAD, N., CONSTABLE, M., HAIDAR, N., and CABALO, E. 1995. "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) Leaching from Pentachlorophenol-Treated Utility Poles". *Organohalogen Compounds.* 24:501-504.

GUSTAFSON, J., TELL, J. G., and OREM, D. 1997. *Total Petroleum Hydrocarbon Working GroupVolume 3: Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations.* AEHS (The Association for Environmental Health and Science), 102p. ISBN 1-884-940-12-9.

HACKETT, M., WILLIAMSON, K. J., and WOODS, S. L. 1986. "Evidence for off-site transport of dioxin and furan residues in Oregon sawmills using chlorophenol wood preservatives". *National Meeting - American Chemical Society, division of environmental chemistry.* New-York,

HAGENMAIER, H., SHE, J., and LINDING, C. 1992. "Persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in southwest Germany". *Chemosphere.* 25:8.

HAKK, H., and LARSEN, G. 2000. "Levels of chlorinated dioxin and furan emissions from pentachlorophenol-treated wood". *Organohalogen Compounds.* 45:348-351.

HARNER, T., GREEN, N. J. L., and JONES, K. C. 2000. "Measurments of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs : a tool in assessing air-soil equilibrium status". *Environmental Science and Technology.* 34:3109-3114.

HASSANIN, A., LEE, R. G. M., JOHNSTON, A. E., and JONES, K. C. 2006. "Reductions and changing patterns of ambient PCDD/Fs in the UK: Evidence and implications". *Chemosphere.* 65:10.

HAWKER, D. 1990. "Description of Fish Bioconcentration Factors in Terms of Solvatochromic Parameters". *Chemosphere.* 20:5. 467-477.

HAYS, S. M., and AYLWARD, L. L. 2003. "Dioxin risks in perspective : past, present, and future". *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 37:202-217.

HITES, R. A., and HARLESS, R. L. 1991. *Atmospheric Transport and Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans.* Research Triangle Park, NC. US Environmental Protection Agency, Office of Researhc and Development, EPA/600/3-91/002.

HOEKSTRA, E. J., DE WEERD, H., DE LEER, E. W. B., and BRINKMAN, U. A. T. 1999. "Natural Formation of Chlorinated Phenols, Dibenzo-p-Dioxins, and Dibenzofurans in Soils of a Douglas Fir Forest". *Environmental Science and Technology.* 33:15. 2543-2549.

HULSTER, A., MULLER, J. F., and MARSCHNER, H. 1994. "Soil-Plant Transfer of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans to Vegetables of the Cucumber Family (Cucurbitaceae)". *Environmental Science and Technology.* 28:6. 1110-1115.

HUNG, H., BLANCHARDA, P., POOLEB, G., THIBERTB, B., and CHIUB, C. H. 2002. "Measurement of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Arctic air at Alert, Nunavut, Canada". *Atmospheric environment.* 36:6. 1041-1050.

HUTTER, R., and PHILIPPI, M. 1982. "Studies in Microbial Metabolism of TCDD under Laboratory Conditions". *Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Impact on the Environment*, Pergammon Press, Elmsford, NY, 87-93.

INERIS 2004. *Paramètres physico-chimiques et coefficients de transfert des dioxines pour l'évaluation des risques* Ministère Français de l'Ecologie et du Développement Durable,

ISOSAARI, P., TUHKANEN, T., and VARTIAINEN, T. 2001. "Use of olive oil extraction and ultraviolet degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans." *Environmental Science and Technology.* 35:1259-1265.

JACKSON, D. R., and BISSON, D. L. 1990. "Mobility of polychlorinated aromatic compounds in soils contaminated with wood-preserving oil". *Journal of the air and waste management association.* 40:8. 1129-1133.

JANSSON, B., ALSBERG, T., BERGMAN, A., RENBERG, L., and REUTERGARDH, L. 1987. *Persistent Organic Compounds in the Marine Environment.* National Swedish Environmental Protection Board, 8 pagesp. Rapport n°3395.

JOBB, B., UZA, M., HUNSINGER, R., ROBERTS, K., TOSINE, H., CLEMENT, R., BOBBIE, B., LEBEL, G., WILLIAMS, D., and LAU, B. 1990. "A Survey of Drinking Water Supplies in the Province of Ontario for Dioxins and Furans". *Chemosphere.* 20:10-12. 1553-1558.

KAPILA, S., YANDERS, A. F., ORAZIO, C. E., MEADOWS, J. E., CERLESI, S., and CLEVENGER, T. E. 1989. "Field and Laboratory Studies on the Movement and Fate of Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Soil". *Chemosphere.* 18:1-6. 1297-1304.

KARICKHOFF, S. W. 1981. "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils". *Chemosphere.* 10:833-846.

KIEATIWONG, S., NGUYEN, L. V., HEBERT, V. R., HACKETT, M., MILLER, G. C., MILLIE, M. H., and MITZEL, R. 1990. "Photolysis Chlorinated Dioxins in Organic Solvent and on Soils". *Environmental Science and Technology.* 24:10. 1575-1580.

KIM, Y., and LEE, D. 2002. "Solubility enhancement of PCDD/F in the presence of dissolved humic matter." *Journal of Hazardous Materials.* B91:113-127.

KIM, Y. J., LEE, D. H., and OSAKO, M. C. A. 2002. "Effect of dissolved humic matters on the leachability of PCDD/F from fly ash - laboratory experiment using Aldrich humic acid". *Chemosphere.* 47:599-605.

KITUNEN, V., VALO, R., and SALKINOJA-SALONEN, M. 1987. "Contamination of soil around wood-preserving facilities by polychlorinated aromatic compounds". *Environmental Science and Technology.* 21:1. 96-101.

KITUNEN, V. H., and SALKINOJA-SALONEN, M. S. 1990. "Soil Contamination at Abandoned Sawmill Areas". *Chemosphere.* 20:10-12. 1671-1677.

KITUNEN, V. H., VALO, R., and SALKINOJA-SALONEN, M. S. 1985. "Analysis of Chlorinated phenols, phenoxyphenols and dibenzofurans around wood preserving facilitie". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* 20:13-28.

KLECKA, G. M., and GIBSON, D. T. 1980. "Metabolism of Dibenzo-p-Dioxin and Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins by Beijerinckia Species". *Applied and Environmental Microbiology.* 39:2. 288-296.

LAMONTAGNE, L., MARTIN, A., COSSETTE, J.-M., and GRENON, L. 2000. *Étude pédologique du Comté de Laprairie (Québec).* Agriculture and Agri-Food Canada, Sainte-Foy, 356p.

LARSEN, G. L., and FEIL, V. J. 1999. "Levels of chlorinated dioxin and furan contamination at various depths in pentachlorophenol treated wood". *Organohalogen Compounds.* 41:223-225.

LEE, R. G. M., GREEN, N. J. L., LOHMANN, R., and JONES, K. C. 1999. "Seasonal, Anthropogenic, Air Mass, and Meteorological Influences on the Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs): Evidence for the Importance of Diffuse Combustion Sources". *Environmental Science and Technology.* 33:2864-2871.

LEFEBVRE, G., and KAMINSKI, G. 1999. *Développement du modèle de comportement du PCP dans l'environnement.* Hydro-Québec,

LEFEBVRE, R. 2003. *Notes de cours - GLG 65146 Écoulement multiphase en milieux poreux.* Université Laval,

LEUNG , A. O. W., LUKSEMBURG , W. J., WONG, A. S., and MINGH, W. 2007. "Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Soil and Combusted Residue at Guiyu, an Electronic Waste Recycling Site in Southeast China ". *Environmental Science and Technology.* 41:8.

LITTEN, S., MC CHESNEY, D. J., HAMILTON, M. C., and FOWLER, B. 2003. "Destruction of the World Trade Center and PCBs, PBDEs, PCDD/Fs, PBDD/Fs, and

Chlorinated Biphenylenes in Water, Sediment, and Sewage Sludge". *Environmental Science and Technology.* 37:9.

LODGE, K. B. 1989. "Solubility Studies Using a Generator Column for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin". *Chemosphere.* 18:1-6. 933-940.

LODGE, K. B. 2002. "The measurment of the organic-carbon normalized partition coefficient, Koc, for dioxin from contaminated sediment". *Advances in Environmental Research.* 7:147-156.

LODGE, K. B., and COOK, P. M. 1989. "Partitioning Studies of Dioxin Between Sediment & Water: The Measurement of Koc for Lake Ontario Sediment". *Chemosphere.* 19:1-6. 439-444.

LOHMANN, R., NORTHCOTT, G. L., and JONES, K. C. 2000. "Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a Source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere". *Environmental Science and Technology.* 34:2892-2899.

LOONEN, H., TONKES, M., PARSONS, J. R., and GOVERS, H. A. J. 1994. "Bioconcentration of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Guppies After Aqueous Exposure to a Complex PCDD/PCDF Mixture: Relationship with Molecular Structure". *Aquatic Toxicology.* 30:153-169.

LORBER, M. N., BARTON, R. G., WINTERS, D. L., BAUER, K. M., DAVIS, M., and PALAUSKY, J. 2002. "Investigation of the potential release of polychlorinated dioxins and furans from PCP-treated utility poles". *The Science of the Total Environment.* 290:15-39.

MACKAY, D., and MACLEOD, M. 2002. "Multimedia environmental models". *Practice periodical of hazardous, toxic and radioactive waste management.* 6:2. 63-69.

MACKAY, D., SHIU, W. Y., and MA, K. C. 1992. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals. Volume 2: PAHs, PCDD/Fs*, Lewis Publishers, Boca Raton, 597 pages.

MALLOY, T. A. 1994. *PCDDs and PCDFs in the environment : physical measurements, levels and fate predictions.* 208p. State University of New-York at Stony Brook.

MARPLE, L., BERRIDGE, B., and THROOP, L. 1986a. "Measurement of the Water-Octanol Partition Coefficient of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin". *Environmental Science and Technology.* 20:4. 397-399.

MARPLE, L., BRUNCK, R., and THROOP, L. 1986b. "Water solubility of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin". *Environmental Science and Technology.* 20:2. 180-182.

MATSUMURA, F., and BENEZET, H. J. 1973. "Studies on the Bioaccumulation and Microbial Degradation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin". *Environmental Health Perspectives.* 5:253-258.

MCBAIN, A., CUI, F., HERBERT, L., and RUDDICK, J. N. R. 1995. "The microbial degradation of chlorophenolic preservatives in spent, pressure treated timber". *Biodegradation.* 6:47-55.

MCKONE, T. E. 1996. "Alternative modeling approaches for contaminant fate in soils: uncertainty, variability, and reliability". *Reliability Engineering and System Safety.* 54:165-181.

MCLACHLAN, M. S., HORSTMANN, M., and HINKEL, M. 1996. "Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Sewage Sludge: Sources and Fate Following Sludge Application to Land". *The Science of the Total Environment.* 185:109-123.

MCLACHLAN, M. S., and HUTZINGER, O. 1990. "Accumulation of Organochlorine Compounds in Agricultural Food Chains". *Organohalogen Compounds.* 1:479-484.

MEHRLE, P. M., BUCKLER, D. R., LITTLE, E. E., SMITH, L. M., PETTY, J. D., PETERMAN, P. H., STALLING, D. L., DE GRAEVE, G. M., COYLE, J. J., and ADAMS, W. J. 1988. "Toxicity and Bioconcentration of 2,3,7,8-Tetrachloro-Dibenzofuran in Rainbow Trout". *Environmental and Toxicological Chemistry.* 7:47-62.

MENESES, M., SCHUMACHER, M., and DOMINGO, J. L. 2002. "A design of two simple models to predict PCDD/F concentrations in vegetation and soils". *Chemosphere.* 46:1393-1402.

MILLER, G. C., HEBERT, V. R., MIILLE, M. J., MITZEL, R., and ZEPP, R. G. 1989. "Photolysis of Octachlorodibenzo-p-Dioxin on Soils: Production of 2,3,7,8-TCDD". *Chemosphere.* 18:1-6. 1265-1274.

MINH, N. H., MINH, T. B., WATANABE, M., KUNISUE, T., MONIRITH, I., TANABE, S., SAKAI, S., SUBRAMANIAN, A., SASIKUMAR, K., VIET, P. H., TUYEN, B. C., TANA, T. S., and PRUDENTE, M. S. 2003. "Open dumping site in asian developing countries : a potential source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans". *Environmental Science and Technology.* 37:10.

MOHN, W. W., and TIEDJE, J. M. 1992. "Microbial Reductive Dehalogenation". *Microbiological Reviews.* 56:3. 482-507.

NICHOLSON, K. W., ROSE, C. L., LEE, D. S., and POMEROY, I. R. 1993. *Behaviour of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in the Terrestrial Environment: A Review.* AEA Environment and Energy, AEA-EE-0519.

NLGA 2003. *Standard Grading Rules For Canadian Lumber.* National Grade Lumber Authority,

NORWOOD, C. B., HACKETT, M., PRUELL, R. J., BUTTERWORTH, B. C., WILLIAMSON, K. J., and NAUMAN, S. M. 1989. "Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Selected Estuarine Sediments". *Chemosphere.* 18:1-6. 553-560.

OPPERHUIZEN, A., WAGENAAR, W. J., VAN DER WILEN, F. W. M., VAN DEN BERG, M., OLIE, K., HUTZINGER, O., and GOBAS, F. A. P. C. 1986. "Uptake and Elimination of PCDD/PCDF Congeners by Fish after Aqueous Exposure to a Fly Ash Extract from a Municipal Incinerator". *Chemosphere.* 15:9-12. 2049-2053.

ORAZIO, C. E. 1992. *Persistence and transport of organochlorine contaminants in soils.* 217p. University of Missouri.

ORAZIO, C. E., KAPILA, S., PURI, R. K., and YANDERS, A. F. 1992. "Persistence of chlorinated dioxins and furans in the soil environment". *Chemosphere.* 25:7-10. 1469-1474.

OSAKO, M. C. A. 2002. "A pilot and field investigation on mobility of PCDDs/PCDFs in landfill site with municipal solid waste incineration residue". *Chemosphere.* 48:849-856.

OVERCASH, M. R., MCPETERS, A. L., DOUGHERTY, E. J., and CARBONELL, R. G. 1991. "Diffusion of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin in Soil Containing Organic Solvents". *Environmental Science and Technology.* 25:8. 1479-1485.

PAASIVIRTA, J. 1998. "Bioaccumulation of POPs in baltic sea wildlife as possible source of ecological damages". *Toxicological and Environmental Chemistry.* 66:71-80.

PARSONS, J. R., and STORMS, M. C. M. 1989. "Biodegradation of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins in Batch and Continuous Cultures of Strain JB1". *Chemosphere.* 19:8-9. 1297-1308.

PAUSTENBACH, D. J., WENNING, R. J., LAU, V., HARRINGTON, N. W., RENNIX, D. K., and PARSONS, A. H. 1992. "Recent Developments on the Hazards Posed by 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxins in Soil: Implications for Setting Risk-Based Cleanup Levels at Residential and Industrial Sites". *Journal of Toxicology and Environmental Health.* 36:103-149.

PENTACOUNCIL Environmental Emissions of Penta. In [En ligne]. http://www.pentacouncil.com/environment_emissions.html#dioxin (Page consultée le 2006/03/20)

PEREIRA, W. E., ROSTAD, C. E., and SISAK, M. E. 1985. "Geochemical investigations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in the subsurface environment at an abandoned wood-treatment facility." *Environmental Toxicology and chemistry.* 4:629-639.

POHL, H., DEROSA, C., and HOLLER, J. 1995. "Public Health Assessment for Dioxins Exposure from Soil". *Chemosphere.* 31:1. 2437-2454.

POLLARD, S. J. T., HOFFMANN, R. E., and HRUDEY, S. E. 1993. "Screening of Risk Management Options for Abandoned Wood-Preserving Plant Sites in Alberta, Canada". *Canadian Journal of Civil Engineering.* 20:787-800.

PURI, R. K., CLEVENGER, T. E., KAPILA, S., YANDERS, A. F., and MALHOTRA, R. K. 1989. "Studies of Parameters Affecting Translocation of Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Soil". *Chemosphere.* 18:1-6. 1291-1296.

PURI, R. K., KAPILA, S., LO, Y. H., ORAZIO, C., CLEVENGER, T. E., and YANDERS, A. F. 1990. "Effect of Co-Contaminants on the Disposition of Polychlorinated Dibenzofurans in Saturated Soils". *Chemosphere.* 20:10-12. 1589-1596.

PURI, R. K., QUIPING, Y., ORAZIO, C. E., YANDERS, A. F., KAPILA, S., CERLESI, S., and FACCHETTI, S. 1992. "Transport and Persistence of Chlorinated Organics in Varied Soil Environments". *Dioxin'92, 12th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds.* Tampere, Finland,

QUAS, U., FERMANN, M., and BROKER, G. 2004. "The European Dioxin Air Emission Inventory Project—Final Results". *Chemosphere.* 4:9.

QUENSEN, J. F., and MATSUMURA, F. 1983. "Oxidative Degradation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin by Microorganisms". *Environmental Toxicology and chemistry.* 2:261-268.

RAYNE, S., IKONOMOU, M. G., BUTT, C. M., DIAMOND, M. L., and TRUONG, J. 2005. "Polychlorinated Dioxins and Furans from the World Trade Center Attacks in Exterior Window Films from Lower Manhattan in New York City". *Environmental Science and Technology.* 39:9.

RICE, C. P., and O'KEEFE, P. 1995. "Sources, Pathways, and Effects of PCBs, Dioxins, and Dibenzofurans". *Handbook of Ecotoxicology*, Lewis Publishers, Boca Raton, 424-465.

RITTER, L., SOLOMON, K. R., and FORGET, J. 1996. *Les polluants organiques persistants - Rapport d'évaluation - Programme inter organisations de gestion écologiquement rationnelle des produits chimiques (IOMC).* PISSC (Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques),

ROGOWSKI, D. L., and YAKE, W. 2005. "Typical Dioxin Concentrations in Agriculture Soils of Washington State and Potential Sources". *Environmental Science and Technology.* 39:5170-5176.

RORDORF, B. F. 1989. "Prediction of Vapor Pressures, Boiling Points and Enthalpies of Fusion for Twenty-Nine Halogenated Dibenzo-p-Dioxins and Fifty-Five Dibenzofurans by a Vapor Pressure Correlation Method". *Chemosphere.* 18:783-788.

RUDDICK, J. N. R. 1991. "Utility pole performance: pentachlorophenol distribution and content in recovered poles". *Wood Protection.* 1:2. 77-83.

SCHRAMM, K. W., WU, W. Z., HENKELMANN, B., MERK, M., XU, Y., ZHANG, Y. Y., and KETTRUP, A. 1995. "Influence of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) as Organic Cosolvent on Leaching Behavior of PCDD/Fs from Fly Ash and Soil". *Organohalogen Compounds.* 24:513-516.

SCHROY, J. M., HILEMAN, F. D., and CHENG, S. C. 1985. "Physical/Chemical Properties of 2,3,7.8-TCDD". *Chemosphere.* 14:6-7. 877-880.

SETH, R., MACKAY, D., and MUNCKE, J. 1999. "Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals". *Environmental Science and Technology.* 33:14. 2390-2394.

SHIU, W. Y., DOUCETTE, W., GOBAS, F. A. P. C., ANDREN, A., and MACKAY, D. 1988. "Physical-Chemical Properties of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins". *Envionmental Science and Technology.* 22:6. 651-658.

SIJM, D. T. H. M., and OPPERHUIZEN, A. 1988. "Biotransformation, Bioaccumulation and Lethality of 2,8-Dichlorodibenzo-p-dioxin : A Proposal to Explain the Biotic Fate and Toxicity of PCDD's and PCDF's". *Chemosphere.* 17:1. 83-99.

SIMONICH, S. L., and HITES, R. A. 1995. "Organic Pollutant Accumulation in Vegetation". *Environmental Science and Technology.* 29:12. 2905-2914.

STEPHENS, R. D., HARNLY, M., HAYWARD, D. G., CHANG, R. R., FLATTERY, J., PETREAS, M. X., and GOLDMAN, L. 1990. "Bioaccumulation of dioxins in food animals II : controlled exposure studies." *Chemosphere.* 20:7-9. 1091-1096.

STEPHENS, R. D., PETREAS, M. X., and HAYWARD, D. G. 1995. "Biotransfer and Bioaccumulation of Dioxins and Furans from Soils: Chickens as a Model for Foraging Animals". *The Science of the Total Environment.* 175:253-273.

STERN, G. A., BRAEKEVELTA, E., HELMA, P. A., BIDLEMANB, T. F., OUTRIDGEC, P. M., LOCKHARTA, W. L., MCNEELEYC, R., ROSENBERGA, B., IKONOMOUD, M. G., HAMILTONE, P., G.T., T., and WILKINSON, P. 2005. "Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the

Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores". *Science of the Total Environment.* 342:1-3. 223-243.

SUN, S., and INSKEEP, W. P. 1995. "Sorption of nonionic organic in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant". *Environmental Science and Technology.* 29:903-913.

SUZUKI, N., YASUDA, M., SAKURAI, T., and NAKANISHI, J. 1998. "Model Simulation of Environmental Profile Transformation and Fate of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by the Multimedia Environmental Fate Model". *Chemosphere.* 37:9-12. 2239-2250.

SUZUKI, N., YASUDA, M., SAKURAI, T., and NAKANISHI, J. 2000. "Simulation of Long-Term Environmental Dynamics of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans using the Dynamic Multimedia Environmental Fate Model and its Implication to the Time Trend Analysis of Dioxins". *Chemosphere.* 40:969-976.

SWEDISH EPA 2005. *Survey of sources of unintentionally produced substances.* Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, 81p.

TANG, K. M., NACE, C. G. J., LYNES, C. L., MADDALONI, M. A., LAPOSTA, D., and CALLAHAN, K. C. 2004. "Characterization of Background Concentrations in Upper Manhattan, New York Apartments for Select Contaminants Identified in World Trade Center Dust". *Environmental Science and Technology.* 38:9.

TRAPP, S., and MATTHIES, M. 1997. "Modeling Volatilization of PCDD/F form Soil and Uptake into Vegetation". *Environmental Science and Technology.* 31:1. 71-74.

UNEP 1999. *Dioxin and Furan Inventories, National and Regional Emissions of PCDD/F.* United Nations Environmental Programme, Geneva, Switzerland, 109 pagesp.

VALLI, K., WARIISHI, H., and GOLD, M. H. 1992. "Degradation of 2,7--Dichlorodibenzo-p-Dioxin by the Lignin-Degrading Basidiomycete Phanerochaete chrysosporium". *Journal of Bacteriology.* 174:7. 2131-2137.

VALO, R., KITUNEN, V., SALKINOJA-SALONEN, M. S., and RAÏSÄNEN, S. 1985. "Chlorinated phenols and their derivatives in soil and ground water around wood-preserving facilities in Finland". *Water Science and Technology.* 17:1381-1384.

VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L., BOSVELD, A. T. C., BRUNSTRLIM, B., COOK, P., FEELEY, M., GIESY, J. P., HANBERG, A., HASEGAWA, R., KENNEDY, S. W., KUBIAK, T., LARSEN, J. C., VAN LEEOWEN, F. X. R., LIEM, A. K. D., NOLT, C., PETERSON, R. E., POELLINGER, L., SAFE, S., SCHRENK, D., TILLITT, D., TYSKLIND, M., YOUNES, M., WAERN, F., and ZACHAREWSK, T. 1998. "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and Wildlife". *Envionmental Health Perspectives.* 106:12. 775-792.

VAN DEN BERG, M., DE JONGH, J., POIGER, H., and OLSON, J. R. 1994. "The Toxicokinetics and Metabolism of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) and Their Relevance for Toxicity". *Critical Reviews in Toxicology.* 24:1. 1-74.

VAN GENUCHTEN, M. T. 1980. "A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils". *Soil Science Society of America Journal.* 44:892-898.

VAN OOSTDAM, J. C., and WARD, J. E. H. 1995. *Dioxins and furans in the British Columbia environment.* BC Environment, Environmental Protection Department, Victoria, BC, 28p.

VEITH, G. D., DEFOR, D. L., and BERGSTEDT, B. V. 1979. "Measuring and Estimating the Bioconcentration Factor of Chemicals in Fish". *Journal of Fisheries Research Board of Canada.* 26:1040-1048.

WALTERS, R. W., and GUISEPPI-ELIE, A. 1988. "Sorption of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin to Soils from Water/Methanol Mixtures". *Environmental Science and Technology.* 22:7. 819-825.

WANIA, F., and MACKAY, D. 1999. "The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment". *Environmental Pollution.* 100:223-240.

WEBSTER, G. R. B., MULDREW, D. H., GRAHAM, J. J., SARNA, L. P., and MUIR, D. G. C. 1986. "Dissolved organic matter mediated aquatic transport of chlorinated dioxins". *Chemosphere.* 15:9-12. 1379-1386.

WHITESIDE, T. 1970. *Defoliation*, 38p.

WHO 1989. *Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans.* Wold Health Organization, Genève, Suisse, Environmental Health Criteria no 88.

WILKES, H., WITTICH, R.-M., TIMMIS, K. N., FORTNAGEL, P., and FRANCKE, W. 1996. "Degradation of Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-Dioxins by Sphingomonas sp. Strain RW1". *Applied and Environmental Microbiology.* 62:2. 367-371.

WINTERS, D., FRIES, G., LORBER, M., FERRARIO, J., and BYRNE, C. 2000. "A study of mass balance of the mass balance of dioxins and furans in lactating cows in backround conditions. Part 1 : study design and analysis of feed". *Organohalogen Compounds.* 46:534-537.

WINTERS, D. L., BARTON, R. G., BOGGESS, K. E., DAVIS, M., ALBURTY, D. S., and LORBER, M. N. 1999. "A Field Study to Evaluate the Potential for the Release of Dioxins from Pentachlorophenol-Treated Utility Poles". *Dioxin '99, the 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POP's.* Venice, Italy,

YANDERS, A. F., ORAZIO, C. E., PURI, R. K., and KAPILA, S. 1989. "On Translocation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin: Time Dependaent Analysis at the Time Beach Experimental Site". *Chemosphere.* 19:1-6. 429-432.

YOUSEFI, Z. 1989. *Transport of PCDDs, PCP and PAHs through soils in the presence of codisposed materials.* 352p. University of Maryland College Park.

ZEMANEK, M. G., POLLARD, S. J. T., KENEFICK, S. L., and HRUDEY, S. E. 1997. " Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (pah) in authentic petroleum- and creosote-contaminated soils". *Environmental Pollution.* 98:2. 239-252.

ANNEXE 1 : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

Liste des protocoles :

Protocole 1 : Extraction de l'huile impériale de préservation des poteaux dans des échantillons aqueux 178

Protocole 2 : Extraction de l'huile impériale de préservation des poteaux dans des échantillons de sol 182

Protocole 3 : Dosage de l'huile impériale de préservation des poteaux par chromatographie en phase gazeuse 185

Protocole 4 : Détermination de la solubilité aqueuse de l'huile en présence et en absence de 5% de PCP 197

Protocole 5 : Détermination de la cinétique de biodégradation de l'huile dans les sols 204

Protocole 6 : Détermination du coefficient de partition de l'huile entre le sol et l'eau en présence et en absence de 5% massique de PCP 213

Protocole 7 : Détermination des teneurs en eau et en carbone organique des sols 223

Protocole 8 : Détermination de la densité en place des sols 226

Protocole 9 : Détermination du pH des sols 229

Protocole 10 : Détermination de la migration verticale de l'huile de conservation du bois au PCP et des dioxines et furanes à l'aide d'essais en colonnes 232

Protocole 11 : Échantillonnage des sols près des poteaux traités au PCP pour des fins de caractérisation physico-chimique 240

Protocole 1 : Extraction de l'huile impériale de préservation des poteaux dans des échantillons aqueux

1) Objectif

Cette méthode d'extraction s'applique pour extraire à l'aide d'hexane de l'huile de préservation des poteaux dans des échantillons aqueux en vue d'une analyse par GC-FID. La méthode consiste en la mise en contact de l'échantillon d'eau (environ 800ml) avec 10 ml d'hexane sous agitation pendant une heure. La phase organique recueillie est asséchée et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Pour toute série d'échantillons, les éléments de contrôles de la qualité à réaliser sont décrits.

2) Matériel

La décontamination préalable à l'hexane de tout le matériel utilisé est indispensable.

1. Hexane Optima Fisher 303-04 pour la chromatographie en phase gazeuse.
2. Solution d'acide sulfurique 10N. Pour le préparer, diluer 280 ml d'H_2SO_4 dans environ 600 ml d'eau, laisser refroidir (la réaction est exothermique et le volume chaud est différent) et compléter à 1000 ml avec de l'eau.
3. Sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) : Préparer le sulfate de sodium en le chauffant à 650°C pendant une nuit; laisser refroidir au dessiccateur à la température de la pièce et conserver dans un contenant en verre fermé. Si le Na_2SO_4 a été conservé en permanence au dessiccateur depuis sa livraison, il est inutile de le chauffer à 650°C (une coloration « brulée » suspecte a été observée lors du chauffage de certains échantillons de Na_2SO_4).
4. Huile impériale de préservation des poteaux (Esso).
5. Matériau de référence (MR) : échantillons d'eau contenant une concentration connue d'huile impériale de préservation des poteaux plusieurs fois analysés et qui a subi une vérification inter-laboratoire.
6. Blanc d'extraction : Un échantillon d'eau pure sera extrait et analysé.
7. Balance de précision 0.0001g.
8. Unités filtrantes 0.45µm en Téflon.

9. Bushner et erlenmeyer à vide.
10. Bouteilles autoclavables de 1 litre : bouteilles d'extraction (une par échantillon).
11. Colonnettes remplies de Na_2SO_4 (pipettes jetables de 1 ml munies d'un petit tampon de laine de verre en bas de colonne et remplies de sulfate de sodium anhydre à l'aide d'un petit entonnoir de papier).
12. Vials pour GC (un par échantillon).
13. Agitateur rotatif 30 rpm.

3) Méthodologie

- Prélever un volume connu (800g) d'échantillon aqueux.
- Filtrer sur un filtre 0.45µm en Téflon à l'aide d'un buchner et d'un erlen à vide et recueillir le lixiviat dans une bouteille autoclavable de 1 L préalablement pesée.
- Peser la bouteille pleine et noter les poids de la bouteille pleine et de la bouteille vide afin de connaître précisément la masse de solution aqueuse extraite.
- Bien identifier l'échantillon.
- Acidifier l'échantillon à pH<2 par l'ajout d'un ratio de 1ml de H_2SO_4 10 N par litre d'échantillon.
- Marquer d'un trait de crayon sur la bouteille le niveau d'échantillon pour être en mesure de déceler une éventuelle évaporation lors de la conservation des échantillons à la chambre froide.

Cet échantillon se conserve à 4°C pour une période ne dépassant pas 28 jours.

- Pour toute série d'échantillons (chaque fois que l'extraction est réalisée) prévoir les éléments de contrôles de la qualité suivants.
    - Blanc d'extraction : extraire une eau pure, fréquence un tout les 30 échantillons
    - 2.2 Matériau de référence (MR) : extraire un échantillon d'eau contenant une concentration connue d'huile, fréquence 2 tous les 30 échantillons.

- Introduire 800 g de chacun des éléments de contrôle nécessaires dans des bouteilles autoclavables de 1 L. Bien identifier. Traiter ces solutions comme les échantillons.

Pour chaque échantillon

- Ajouter 10 ml d'hexane à l'aide d'une pipette. Bien boucher.
- Placer sur l'agitateur mécanique pendant une heure.
- Transférer l'échantillon dans une ampoule à décanter de 1 litre.
- Laisser se séparer les deux phases.
- Recueillir la phase aqueuse (phase inférieure) dans la bouteille d'extraction.
- Faire passer la phase organique (phase supérieur) sur une colonnette remplie de Na2SO4 anhydre et la recueillir dans un vial à GC. Bien identifier.
- Ajouter 10 ml d'hexane à la phase aqueuse recueillie dans la bouteille d'extraction et procéder à une seconde extraction par l'ajout de 10 ml d'hexane (répéter toutes les étapes successives de l'extraction).

Remarque : À l'usage, la deuxième étape d'extraction s'est avérée inutile, donnant toujours une teneur en huile inférieure à la limite de détection. L'extraction semble donc être complète en une seule étape d'extraction et seules les concentrations obtenues lors de la première extraction ont été utilisées pour les calculs.

- Effectuer l'analyse des extraits à l'aide du GC-FID en suivant le protocole « Dosage de l'huile impériale de préservation des poteaux par chromatographie en phase gazeuse »

4) Santé et sécurité

Toujours travailler sous la hotte ventilée avec de l'hexane et l'huile impériale de préservation des poteaux.

Voir fiches signalétiques de tous les réactifs.

5) Références

- Méthode d'analyse MA 400 – Hyd. 1.0, Dosage des hydrocarbures pétroliers (C10 à C50) dans l'eau. CEAEQ 2001-10-26

- The total petroleum hydrocarbon criteria working group (TPHCWG) analytical method : Characterization of C6 to C35 petroleum hydrocarbons in environmental samples.
- Ligne directrices concernant l'application des contrôles de la qualité, DR-12-SCA-01, CEAEQ.

Protocole 2 : Extraction de l'huile impériale de préservation des poteaux dans des échantillons de sol

6) Objectif

Cette méthode d'extraction s'applique pour extraire à l'aide d'hexane de l'huile de préservation des poteaux dans des échantillons de sol en vue d'une analyse par GC-FID. La méthode consiste en la mise en contact de l'échantillon de sol (environ exactement 5 g, préalablement déshydratés par trituration avec du Na_2SO_4) avec 20 ml d'hexane et à agiter pendant une heure (selon la concentration présente dans les sols et les types de sols, le volume d'hexane devra être augmenté à 45 ml, notamment dans le cas du sol organique). La phase organique recueillie est analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID). Pour toute série d'échantillons, les éléments de contrôles de la qualité à réaliser sont décrits.

7) Matériel

La décontamination préalable à l'hexane de tout le matériel utilisé est indispensable.

- Hexane Optima Fisher 303-04 pour la chromatographie en phase gazeuse.
- Sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) : Préparer le sulfate de sodium en le chauffant à 650°C pendant une nuit; laisser refroidir au dessiccateur à la température de la pièce et conserver dans un contenant en verre fermé. Si le Na_2SO_4 a été conservé en permanence au dessiccateur depuis sa livraison, il est inutile de le chauffer à 650°C (une coloration « brulée » suspecte a été observée lors du chauffage de certains échantillons de Na_2SO_4).
- Huile impériale de préservation des poteaux (Esso).
- Matériau de référence (MR) : échantillons de sol contenant une concentration connue d'huile impériale de préservation des poteaux plusieurs fois analysés et qui a subi une vérification inter-laboratoire.
- Blanc d'extraction : Un échantillon de sol propre sera extrait et analysé.
- Balance de précision 0.01g.
- Mortier et pilon de porcelaine.

- Bouteilles d'extraction de 150 ml munies d'un goulot suffisamment large pour ajouter le sol facilement (une par échantillon). Des microcosmes munis de septums en téflon peuvent faire l'affaire à condition d'être très minutieux au moment d'introduire le sol dans la bouteille.
- Bain à ultrasons
- Vials pour GC (un par échantillon).
- Agitateur rotatif 30 rpm.

8) Méthodologie

- Prélever et peser environ exactement 5g d'échantillon de sol préalablement homogénéisé avec une précision de 0,01g.
- Ajouter 2,5 g de Na2SO4 anhydre (dans le cas du sol organique qui a une teneur extrêmement élevée en eau, il faut ajouter 5 g de Na2SO4 anhydre).
- Triturer à l'aide du mortier et du pilon (préalablement rincés à l'hexane) jusqu'à l'obtention d'une fine poudre. S'il se forme des agrégats ou si la poudre s'agglomère sur le pilon, il n'y a probablement pas assez de Na2SO4 pour déshydrater l'échantillon (c'est le cas du sol organique, pour lequel la quantité de Na2SO4 a dû être doublée).
- Transvaser délicatement le sol ainsi déshydraté dans la bouteille qui va servir à l'extraction.

Cet échantillon déshydraté peut se conserve à 4°C.

- Ajouter 20 ml d'hexane dans la bouteille à extraction contenant le sol déshydraté. Dans le cas du sol organique, il est nécessaire d'ajouter 45 ml d'hexane pour pouvoir obtenir un surnageant.
- Mettre au bain à ultrasons pendant exactement 10 minutes. Pour le sol organique, le bain à ultrasons est utilisé pendant 20 minutes pour améliorer le taux de récupération qui est trop faible au bout de 10 minutes. Bien s'assurer que le niveau de l'eau dans le bain est égal ou supérieur au niveau d'hexane dans les bouteilles.
- Brasser 10 minutes à l'aide de l'agitateur rotatif.

- À l'aide d'une pipette Pasteur, prélever le surnageant et le transférer dans deux vials (duplicata d'analyse) pour l'analyser à l'aide du GC-FID.
- Pour toute série d'échantillons (chaque fois que l'extraction est réalisée) prévoir les éléments de contrôles de la qualité suivants.
    - Blanc sol : extraire le sol propre, fréquence un tout les 30 échantillons
    - Matériau de référence (MR) : extraire un échantillon de sol contenant une concentration connue d'huile, fréquence 2 tout les 30 échantillons.

  Introduire 5 g de chacun des éléments de contrôle nécessaires dans des bouteilles d'extraction. Bien identifier. Traiter ces solutions comme les échantillons.

1. Effectuer l'analyse des extraits à l'aide du GC-FID en suivant le protocole « Dosage de l'huile impériale de préservation des poteaux par chromatographie en phase gazeuse »

9) Santé et sécurité

Toujours travailler sous la hotte chimique avec l'hexane et l'huile impériale de préservation des poteaux.

Voir fiches signalétiques de tous les réactifs

10) Références

- Méthode d'analyse MA.410 – Hyd. 1.0, Dosage des hydrocarbures pétroliers (C10 à C50) dans les sols.CEAEQ 2001-04-30
- The total petroleum hydrocarbon criteria working group (TPHCWG) analytical method : Characterization of C6 to C35 petroleum hydrocarbons in environmental samples.
- Ligne directrices concernant l'application des contrôles de la qualité, DR-12-SCA-01, CEAEQ.

Protocole 3 : Dosage de l'huile impériale de préservation des poteaux par chromatographie en phase gazeuse.

1) Domaine d'application

Ce protocole est conçu pour doser l'huile impériale de préservation des poteaux solubilisés dans l'hexane (extraits de solutions aqueuses ou de sols).

2) Principe de la méthode

La chromatographie permet de quantifier les constituants d'un mélange d'hydrocarbures pétroliers comme l'huile impériale de préservation des poteaux en le faisant passer dans une colonne. Cette colonne a la capacité de retenir les composés à divers degrés, ce qui a pour conséquence de faire sortir les constituants du mélange l'un après l'autre. Dans le cas de l'huile impériale de préservation des poteaux, le nombre d'hydrocarbures présents dans le mélange est extrêmement élevé et l'on obtient une « patatoïde » qui correspond à la succession des différents pics de chacun des constituants de l'huile. La quantification ne sera donc pas réalisée grâce à l'aire sous un pic, mais grâce à l'aire sous l'ensemble de la courbe. Les solutions standard préparées à l'aide d'huile impériale de préservation de bois seront utilisées afin de définir la fenêtre d'intégration.

3) Matériel

- Appareil chromatographique Varian CP-3380, Auto-sampler CP-8200, Détecteur FID
- Colonne capillaire CP-SIL 8 CB low bleed / MS. 25m par 0.32mm de diamètre interne
- Vials
- Hexane
- Huile impériale de préservation des poteaux (Esso)
- Ballon jaugé de 25 ml en verre avec son bouchon
- Pipette pasteur à long embout
- Poire pour pipette pasteur

- Seringue de verre de 100 µl
- Seringue de verre de 1 ml
- Bécher de 50 ml

4) Connaissances de base pour utiliser le logiciel et le GC

a) Le logiciel

Le logiciel de l'ordinateur comprend trois programmes principaux :

- Le premier, auquel on accède en appuyant sur le premier bouton à gauche dans la barre d'outils, est le « System Control ». Ce programme contrôle l'acquisition. C'est là que les listes d'échantillons (« Sample Lists ») sont créées;
- Le deuxième bouton ouvre le programme de création de méthodes (« Method Builder »);
- Finalement, le 3ème bouton ouvre le programme qui sert à traiter les chromatogrammes et les analyser (« Interactive Graphics »).

b) Le Chromatographe

Sur le GC lui-même, il y a une série de boutons permettant de modifier les paramètres de l'analyse. Voyons en détail leur utilité :

- « GC Control » : Cette section comprend les principaux boutons qui servent à contrôler les paramètres de l'analyse. C'est là que l'on peut changer les programmations de température, la quantité injectée, la température du détecteur, etc.
- « Method » : Cette section nous permet de créer ou de modifier les méthodes. Il est important de bien distinguer « méthode active » et « méthode éditée ». La méthode active est la méthode utilisée par le GC pour faire l'analyse. La méthode éditée est la méthode qui est affichée à l'écran et que l'on peut modifier par les boutons de la section GC Control. Il faut se souvenir que la méthode affichée à l'écran (méthode éditée) n'est pas nécessairement celle qui est active. Le GC a la possibilité d'avoir en mémoire jusqu'à huit méthodes. Si l'analyse

que l'on veut effectuer ne correspond pas à l'une de ces méthodes, il faudra en choisir une déjà existante et la modifier.

- « Automatisation » : Cette section, composée d'un seul bouton, sert à indiquer le type d'automatisation. On peut faire une analyse à l'aide d'une seule méthode (Single Method), ou utiliser plusieurs méthodes (Method Sequence). C'est dans cette section aussi que l'on indique le nombre de vials à analyser et le nombre d'injections à faire. Il faut toujours s'assurer que la méthode active correspond à la méthode indiquée dans cette section.
- « Instrument » : Cette section comprend le bouton *Statue* qui nous permet de visualiser l'état du GC. Les boutons *Setup* et *Menu* permettent de modifier la configuration du GC.
- Les trois boutons sous l'écran servent à sélectionner les choix qui y apparaissent

5) Mode opératoire

a) Ouverture du GC

- Commencer par ouvrir le GC à l'aide de l'interrupteur situé au-dessus. Ouvrir les gaz avec les pressions suivantes : He : 60 psi

  H_2 : 40 psi

  Air : 60 psi

  L'indicateur de pression sur le GC devrait indiquer 15 psi.
- Laisser le système réchauffer 30 minutes au minimum.

b) Configuration de l'appareil

Sur le GC :

- Choisir la méthode #1 pour le dosage de l'huile impériale de préservation des poteaux,
- l'activer en allant dans *Activate*, en choisissant le numéro de la méthode (METHOD 1) et en appuyant sur le bouton juste en bas de l'écran, au milieu (*Activate Method*).

- Éditer et activer la méthode 1 et programmer les différents paramètres suivants (dans la section GC Control):
    - Dans *Sample Delivery* et: Mode d'injection : Standard (▼ pour passer à la ligne suivante).
    - Dans *CP-8200 :*
        - Volume d'injection : 5µl (triangle + ou triangle – pour défiler un choix)
        - Temps d'injection : 1.0µl/sec
        - Solvant de rinçage : indiquer quelle bouteille contient le solvant utilisé, dans notre cas : Hexane A
    - Dans Sample Delivery et ensuite:
        - S'assurer que l'on est en mode splitless (programmation vannes)
    - Dans Injector :
        - Température de l'injecteur : Initial 69°C
        - Pas 1 à 300°C,
        - Vit.(°C/min.) : 200.0,
        - maintien (min) 5.00,
        - Total (min) 6.16
        - Alimentation Chauffage : On (option se situant sur la 2ième page)
    - Dans *Column Oven* :
        - Programmation de température de la colonne:30°C initiale,
        - ensuite 300°C,
        - vitesse 10°C/minute,
        - maintient pour 10,00 minutes,
        - pour un total de 37minutes.
        - Temps de stabilisation de la colonne : 2.0 minutes (option se situant sur la 2ième page)
    - Dans *Detector* :
        - Température du FID : 320°C

- Alimentation Chauffage : On
- Electronique : ON
- Range du FID : 12
- Auto-Zéro : On (option se situant sur la 2ième page)

- Dans la section Automatisation :
  - appuyer sur *Select/Edit*,
    - choisir *Selection mode automatisation*
    - se mettre en mode *Single Method.*
  - Appuyer de nouveau sur *Select/Edit*
    - choisir maintenant l'option *Édition méthode automatisation single.*
    - Mettre *premier échantillon* à 1 et *dernier échantillon* à 48 (Ces paramètres seront modifiés par la suite selon le nombre d'analyse souhaitées).
    - Spécifier que l'on fait deux injections par vial.
- Vérifier finalement si la méthode active est bien la méthode #1 qui vient d'être éditée.

c) Préparation des solutions standards

- Dans un ballon de 25 ml préalablement rincé 3 fois à l'hexane, ajouter environ exactement 1 g d'huile impériale de préservation des poteaux. L'ajout se fait sur la balance à l'aide d'une pipette pasteur après avoir préalablement taré le ballon.
- Noter le poids exact d'huile ajouté.
- Compléter jusqu'au trait de jauge du ballon avec de l'hexane. Mettre le bouchon sur le ballon et retourner le ballon au moins 13 fois afin d'homogénéiser son contenu et d'obtenir ainsi une solution mère contenant 40 g/l d'huile.
- Conserver la solution-mère dans la chambre froide à 4°C pendant une période maximale de 1 mois.

- À l'aide d'une seringue de 100 µl préalablement rincée trois fois à l'hexane, prélever 100 µl de solution-mère et vider la seringue dans un vial. Renouveler l'opération dans un second vial.
- Ajouter à l'aide d'une seringue de 1 ml préalablement rincée trois fois à l'hexane 900 µl d'hexane dans chacun des vials préparés à l'étape précédente. Fermer les deux vials et les agiter pour homogénéiser leur contenu. On obtient ainsi 2 vials contenant chacun une solution standard à 4000 mg/l.
- Procéder de la même manière (dilution en série) en prélevant successivement deux fois 100 µl de la solution à 4000 mg/l et en les diluants dans deux vials avec deux fois 900 µl d'hexane pour obtenir deux vials d'une solution standard à 400 mg/l.

Remarque : il faut soigneusement rincer trois fois à l'hexane la seringue de 100 µl *avant de préparer un standard de concentration différente.*

- De la même manière, on préparera une solution à 400 mg/l et une à 4 mg/l.
- À l'aide d'une seringue de 100 µl préalablement rincée trois fois à l'hexane, prélever 25 µl de solution mère et vider la seringue dans un vial. Renouveler l'opération dans un second vial.
- Ajouter à l'aide d'une seringue de 1 ml préalablement rincée trois fois à l'hexane 975µl d'hexane dans chacun des vials préparés à l'étape précédente. Fermer les deux vials et les agiter pour homogénéiser leur contenu. On obtient ainsi 2 vials contenant chacun une solution standard à 1000 mg/l.
- Procéder de la même manière (dilutions en série) en prélevant successivement deux fois 100 µl de la solution à 1000 mg/l et en les diluants dans deux vials avec deux fois 900 µl d'hexane pour obtenir deux vials d'une solution standard à 100 mg/l. De la même manière, on préparera une solution à 10 mg/l.
- En récapitulant, les solutions standards ainsi préparées sont les suivantes :
    - 4000 mg/l
    - 1000 mg/l
    - 400 mg/l

- 100 mg/l
- 40 mg/l
- 10 mg/l
- 4 mg/l

d) Mise au point de la méthode

Sur l'ordinateur :

- Ouvrir le programme Method Builder.
- Dans la fenêtre qui vient de s'ouvrir, faire Open an existing method file si la méthode est déjà existante. Dans le cas contraire, faire une nouvelle méthode en utilisant l'option Create a new method file. Dans ce cas, plusieurs fenêtres s'ouvriront et vous devrez cliquez OK à chacune d'elle.
- Une fois terminé, vous devez modifier les paramètres suivants :
  - Dans *Set Conditions*, mettre *End Time* à 4,00 minutes
  - Dans *Integration parameters*, mettre *Initial peak reject value* à 250
  - Dans *Calibration setup*, mettre 5.0% au lieu de 0.5% dans la boite *replicate tolerence*
  - Dans la même fenêtre, mettre *number of calibration level* à 4
  - Toujours au même endroit, cocher l'option *Keep replicates separate* dans la boite *Replicate treatment.*
  - Tout le reste garde les valeurs définies par défaut.
- Sauvegarder la méthode.

e) Analyse des échantillons

- Sur l'ordinateur, aller dans le programme System Control. Ouvrir ensuite une nouvelle SampleList (menu File). Rentrer le nom des échantillons, des standards et des contrôles (blancs, matériaux de référence, hexane…). À « Sample Type », mettre « Analysis » (même pour les standards et les éléments de contrôle qualité, l'ensemble des calculs et des validations de l'analyse étant

réalisés par la suite sous Excel). Indiquer que vous faites deux injections par vial.

- Cliquer sur « Data files » et indiquer dans quel dossier vous voulez stocker vos chromatogrammes et appuyer sur OK (dossier Cecile, sous-dossier avec la date de l'analyse). Cliquer sur « RecalcList », vérifier que le dossier indiqué est bien le bon et ensuite appuyer sur OK.
- Placer les vials dans le carrousel dans l'ordre indiqué dans la SampleList.
- Appuyer sur le bouton « stop » du GC pour s'assurer qu'il va bien commencer par prélever le contenu du vial no 1 du caroussel.
- Cliquer sur « *Begin* » sur l'ordinateur. On vous demandera de confirmer la méthode; faites OK.
- Attendre que la lumière « *Ready* » soit allumée sur le GC (en général il faut attendre le temps de stabilisation de 2 minutes pour la température dans la colonne à moins que le GC ne vienne de faire un e analyse) et appuyer sur le bouton *Start du GC*. S'assurer visuellement que le GC pique bien dans le vial no 1.
- Une fois l'acquisition terminée, ouvrir le programme Interactive Graphics.
- À partir de la fenêtre qui apparaît, ouvrir successivement les différents chromatogrammes obtenus. Pour le faire, aller chercher les filières correspondant aux chromatogrammes et les faire descendre dans la petite fenêtre du bas en double cliquant sur la filière. Appuyer sur *Open File(s)*. S'il y a déjà des courbes d'ouvertes, vous n'avez qu'à faire *Clear All.* Il est à noter que l'on peut ouvrir un maximum de 7 chromatogrammes en même temps.
- En allant ensuite dans *Result*, on devrait voir le nom des filières des chromatogrammes affichés. En plaçant le curseur sur une de ces filières, la fenêtre s'agrandit laissant d'autres choix. En cliquant sur *View results only*, une page s'ouvre avec les valeurs d'aire sous la courbe. Noter ces valeurs dans le cahier de laboratoire pour pouvoir les traiter par la suite.

f) Fermeture du GC

- Activer la méthode 2 et attendre que les différents modules aient atteint leur température.
- Si l'on doit fermer le GC pour moins d'une semaine, simplement fermer l'hydrogène et l'air. Si c'est pour une plus grande période, il faut fermer tous les gaz de même que le GC.

6) Calculs

a) Droite de calibration

- À l'aide d'un tableur Excel réaliser un tableau avec dans la première colonne les valeurs d'aires sous la courbe obtenues pour les standards et dans la colonne de droite la concentration (réelle) des standards.

Remarque : Pour obtenir la concentration réelle des standards, on utilise la masse exacte d'huile pesée pour préparer la solution-mère que l'on divise par 25 ml (soit $2{,}5.10^{-2}$ *L). Si par exemple on a pesé exactement 1002,7 mg, la solution mère a une concentration réelle de1002,7 mg /* $2{,}5.10^{-2}$ *L = 40 108 mg/L.*

- Tracer ensuite un graphique avec en abscisse les aires et en ordonnée les concentrations. Ce graphique doit correspondre à une droite s'il n'y a pas eu d'erreur ou de contamination lors de la préparation des standards.
- La linéarité est vérifiée en ajoutant une courbe de tendance linéaire au graphique. Le coefficient de corrélation R de cette droite doit dépasser 0,995 pour que la droite de calibration soit considérée comme valide.

Remarque : Les standards d'étalonnage choisis représentent une gamme de concentrations extrêmement étendue et il est probable que la droite d'étalonnage ne soit pas parfaitement linéaire sur un tel écart de concentrations (de 4 mg/l à 4000 mg/l). La meilleure solution pour obtenir des résultats précis sur toute l'étendue de ces concentrations est alors de faire deux « segments » sur la droite d'étalonnage, l'un plus adapté pour les échantillons peu concentrés (en utilisant les standards de 4 mg/l à 400

mg/l), le second plus précis pour les concentrations plus élevées (en utilisant les standards de 100 mg/l à 4000 mg/l).

- L'équation obtenue pour la courbe de tendance est une relation linéaire qui permet d'obtenir la concentration mesurée à l'aide de l'aire sous la courbe :

  Concentration = a + b x aire sous la courbe

  C'est cette relation qui va être utilisée pour déterminer la concentration des échantillons et des éléments de contrôle.

b) Contrôle

(i) Hexane

Afin de vérifier qu'il n'y a pas de contamination ou d'interférences dues au solvant ou au GC, afin de vérifier également que la colonne n'est pas contaminée suite au passage des échantillons les plus concentrés, un certain nombre d'échantillons d'hexane (au minimum 2 par série de 30 échantillons) est ajouté à chaque « sample list » à des endroits stratégiques. On place en général des échantillons d'hexane en tout début de liste après un changement de septum ou d'insert sur le GC afin de s'assurer que cette manipulation ne contamine pas un échantillon. On place également des vials d'hexane entre un échantillon très concentré et l'échantillon suivant moins concentré pour s'assurer que la colonne du GC soit propre…

La concentration obtenue à partir de l'aire sous la courbe pour un échantillon d'hexane doit être proche de 0 et dans tous les cas inférieure à la limite de détection.

(ii) Blanc eau (analyse d'un extrait de solution aqueuse)

La concentration obtenue à partir de l'aire sous la courbe pour un échantillon d'eau pure doit être proche de 0 et dans tous les cas inférieure à la limite de détection.

(iii) Blanc sol (analyse d'un extrait de sol)

La concentration obtenue à partir de l'aire sous la courbe pour un échantillon de sol propre doit être proche de 0 et généralement inférieure à la limite de détection.

Attention cependant : pour les sols organiques, on observe un certain niveau d'interférences (légèrement supérieur au bruit de fond) dues probablement à la teneur élevée en matière organique du sol.

(iv) Matériaux de référence (MR)

Que ce soit pour les extraits de solutions aqueuses ou pour les extraits de sol, il est nécessaire de vérifier l'efficacité de la méthode d'extraction en extrayant puis en analysant au GC des matériaux de référence (sol ou solution aqueuse) contenant une quantité connue d'huile. Il est parfois nécessaire de réaliser des MR de différentes concentrations pour déterminer des taux de récupération à différentes teneurs en huile.
Le taux de récupération est calculé en divisant la concentration mesurée (obtenue à l'aide de l'aire sous la courbe du chromatogramme et de la relation linéaire obtenue grâce à la droite de calibration) par la concentration réelle dans le matériau de référence extrait.

(v) Étalons de vérification

Les vials de solutions standard ont été préparés en double afin de pouvoir glisser quelques étalons de vérification dans la « sample list » (au minimum 2 par série de 30 échantillons). Les concentrations mesurées pour ces étalons de vérification ne devront pas varier de plus de 20% par rapport à la concentration attendue. En général, des étalons de vérification ont été utilisés de manière systématique en fin de carrousel afin de s'assurer que la droite de calibration reste valide jusqu'au dernier vial.

(vi) Duplicatas

Chaque vial fait l'objet de deux injections successives dans le GC. L'écart pour un duplicata d'échantillon ayant une valeur supérieure à la limite de quantification doit rester inférieur à 25%.

c) Analyse des échantillons

À l'aide des aires sous les chromatogrammes il est possible de calculer la concentration dans l'extrait (hexane). En connaissant le volume d'hexane utilisé pour réaliser

l'extraction et le volume (cas des solutions aqueuses) ou la masse (cas des sols) extraite, on peut déterminer la concentration dans l'échantillon analysé :

Cas d'un échantillon aqueux :

$$\text{Concentration aqueuse} = \frac{\text{Concentration dans l'hexane} \times \text{Volume d'hexane}}{\text{Volume de solution aqueuse extrait}}$$

Cas d'un échantillon de sol :

$$\text{Concentration dans le sol} = \frac{\text{Concentration dans l'hexane} \times \text{Volume d'hexane}}{\text{Masse de sol extrait}}$$

7) Références

Varian CP-3800 GC, Getting Started Manuel

Varian CP-3800 GC, Operator's Manuel

8200/SPME AutoSampler, Operator's Manuel

8) Notes

- Lors de l'acquisition, l'ordinateur sauve les chromatogrammes sous le nom qui lui a été donné dans la SampleList. Si on fait plusieurs injections, l'ordinateur rajoute 001, 002, 003, etc.
- En mode d'injection standard, l'échantillonneur aspire une petite quantité d'hexane avant de prendre l'échantillon à analyser. Il faut donc remplir la bouteille sur le côté du GC avec de l'hexane.
- Dans le cas où il serait nécessaire de mesurer les différents débits, les valeurs sont les suivantes : Air : 300 ml/min

  H_2 : 30 ml/min

  He : 30 ml/min (Gaz porteur + Make-up)

Protocole 4 : Détermination de la solubilité aqueuse de l'huile en présence et en absence de 5% de PCP

1) Objectif

Cette procédure permet de déterminer la solubilité aqueuse de l'huile de conservation des poteaux. La solubilité aqueuse correspond à la concentration en huile obtenue dans l'eau à l'équilibre à saturation (présence d'une phase huileuse libre). La teneur en C_{10}-C_{50} dans l'eau en présence d'huile à saturation sera donc mesurée pour différents points dans le temps (3 heures, 3 jours et 12 jours) afin de vérifier que l'équilibre a été atteint. Du fait de la formation d'une émulsion entre l'huile et l'eau, le temps de séparation en ampoule à décanter est de plusieurs jours, les manipulations devront donc être réalisées en conditions stériles pour éviter toute biodégradation de l'huile au cours de cette phase de séparation.

2) Matériel et substances

Substances

- Eau déionisée (18.2 MΩ.cm) ;
- Huile impériale de préservation des poteaux (Esso) ;
- Pentachlorophénol (PCP) grade technique ;
- Hexane (C_6H_{14}) #10950 Fisher Scientific ;
- Acide sulfurique 10N (H_2SO_4) ;
- Éthanol 70% ;

Matériel

- Autoclave
- 1 bouteille autoclavable de 500 mL + bouchon;
- 1 bécher de 450 ml;
- 6 pipettes de 1 mL jetables;
- 1 spatule en acier inoxydable;
- 1 coupelle en aluminium;

- 1 poire à pipettes jetables;
- Balance analytique (précision de 0,0001g);
- Hotte microbiologique;
- Bain à ultrasons;
- Hotte ventilée;
- 48 bouteilles sérologiques avec leurs 48 septums de téflon;
- 2 bécher de 200 mL;
- 1 bécher de 450 mL;
- 1 bécher de 800 mL;
- 2 seringues de verre de 5 mL;
- 3 bouteilles autoclavables de 800 mL + bouchons;
- 1 pipette jaugée de 1 mL;
- Agitateur rotatif (culbuteur);
- 24 ampoules à décanter + bouchons et robinetterie;

Étant donné la facilité d'adsorption de l'huile, une attention toute particulière sera portée au type de matériaux qui vont entrer en contact avec les échantillons. Seuls le verre, le Téflon et l'acier inoxydable peuvent entrer en contact avec les solutions contenant de l'huile et toute la vaisselle devra être soigneusement rincée trois fois à l'hexane avant son utilisation.

Par ailleurs, afin d'éviter tout risque de biodégradation de l'huile en cours d'expérience, le matériel et les substances utilisés devront être stérilisés à l'autoclave en recouvrant toute ouverture du matériel de papier d'aluminium. De même, les manipulations seront réalisées sous la hotte microbiologique. Les gants et le matériel rentrants sous la hotte devront êtres préalablement nettoyés à l'éthanol à 70%.

3) Méthodologie

Cette expérience s'effectuera pour deux séries de quatre réplicats en parallèle, soit la série 1 (sans PCP) et la série 2 (avec PCP) pour diverses périodes de temps d'agitation (3h, 3j et 12j). Les analyses seront réalisées pour un triplicata de chacune des séries, le quatrième réplicat étant acidifié et conservé dans la chambre froide à 4°C comme

« sécurité » en cas de problème avec l'un des trois autres réplicats ou de difficulté d'interprétation des résultats.

a) Préparation de l'huile impériale de préservation des poteaux avec 5% massique de PCP en solution

Cette huile contenant du PCP servira pour réaliser la série 2.

(i) Préparation du matériel

- Stériliser à l'autoclave pendant 15 minutes 1 bécher de 450 mL, une bouteille autoclavable de 500 mL ainsi qu'une pipette jetable de 1 mL;
- Pendant ce temps, calibrer la balance de précision ±0,01g sous la hotte microbiologique et nettoyer la hotte et la balance à l'aide d'éthanol à 70%;
- Une fois la stérilisation terminée, vaporiser d'éthanol à 70% une spatule en acier inoxydable, une coupelle en aluminium, une petite poire à pipette jetable ainsi que l'extérieur du matériel stérilisé au préalable et déposer le tout sous la hotte microbiologique et les exposer aux lumières UV pendant une quinzaine de minutes;
- Éteindre les lumières UV et allumer les néons d'éclairage ainsi que la ventilation de la hotte;
- Prendre le bécher de 450 mL et le remplir d'environ 300 mL d'huile en entrouvrant légèrement le papier d'aluminium;

(ii) Manipulations pour la préparation de l'huile avec 5% massique de PCP en solution

- Peser dans une coupelle d'aluminium environ exactement 15 g de PCP et noter la masse exacte obtenue. Utiliser la spatule en acier inoxydable pour remplir la coupelle de PCP;
- Vider le contenu de la coupelle dans la bouteille autoclavable ;

- Dans la bouteille autoclavable, ajouter 285 g d'huile. Le remplissage s'effectue sur la balance afin d'obtenir le poids exact d'huile. Utiliser la pipette jetable pour les derniers grammes;
- Noter la masse obtenue;
- Refermer la bouteille autoclavable, la recouvrir de papier d'aluminium (pour éviter toute photodégradation du PCP) et l'agiter manuellement;
- Installer la bouteille jusqu'au lendemain dans un bain à ultrasons rempli d'eau tiède. Ne pas chauffer;

b) Manipulations pour atteindre la saturation de l'eau en présence d'huile (avec et sans PCP):

(i) Préparation du matériel

- Sous la hotte ventilée, nettoyer trois fois à l'hexane :
  - 48 bouteilles sérologiques avec leurs 48 septums de téflon
  - 24 ampoules à décanter + leurs bouchons et robinetterie
  - 2 béchers de 200 mL
  - 1 bécher de 450 mL
  - 1 bécher de 800 mL
  - 2 seringues de verre de 5 mL
  - 3 bouteilles autoclavables de 800 mL + leurs bouchons
  - 5 pipettes jetables de 1 mL
  - 1 pipette jaugée de 1 mL
- Remplir d'eau déionisée les 3 bouteilles autoclavables;
- Stériliser l'eau dans les bouteilles autoclavables avec les bouchons pendant 1 heure à l'autoclave (mode liquide);
- Stériliser à l'autoclave pendant 15 minutes 24 bouteilles sérologiques et les différents béchers ainsi que 5 pipettes jetables (mode instruments);

- Identifier les 24 bouteilles sérologiques stérilisées de manière à avoir quatre réplicats de chaque point dans le temps (3h, 3j et 12 j) pour chacune des séries (série 1 sans PCP et série 2 avec PCP);
- Calibrer une balance de précision ±0,0001g sous la hotte microbiologique et nettoyer la hotte et la balance à l'aide d'éthanol 70%;
- Une fois la stérilisation du matériel terminée, en vaporiser l'extérieur à l'éthanol à 70% (3 bouteilles autoclavables pleines d'eau, 24 bouteilles sérologiques, pipettes jetables et béchers ainsi qu'une poire à pipette jetable). Déposer le tout sous la hotte microbiologique;
- Vaporiser d'éthanol à 70% 24 septums de téflon dans le bécher stérilisé de 450 mL et les déposer sous la hotte microbiologique;
- Exposer l'ensemble du matériel déjà disposé sous la hotte microbiologique aux UV pendant une quinzaine de minutes;
- Éteindre les lumières UV et allumer les néons d'éclairage ainsi que la ventilation de la hotte;
- Vaporiser l'extérieur des deux bouteilles contenant l'huile avec 5% massique de PCP et l'huile sans PCP et les déposer sous la hotte microbiologique;

(ii) Préparation des échantillons

- Peser environ exactement dans chacune des 24 bouteilles identifiées 100g d'eau déionisée stérile (préalablement transvasée dans un bécher stérile de 800 ml). Ajuster les derniers millilitres avec une pipette jetable stérile;
- Noter la masse exacte d'eau ajoutée;
- Ajouter à l'aide des seringues 5 mL d'huile de préservation des poteaux sans PCP (série 1) ou avec PCP (série 2) (préalablement versées dans deux béchers stériles de 200 ml convenablement identifiés);
- Sceller les bouteilles avec les septums stérilisées à l'alcool à 70%;
- Arrêter la ventilation de la hotte;
- Placer les 24 bouteilles dans l'agitateur rotatif à 30 rpm à température ambiante;
- Noter la date et l'heure du démarrage de l'appareil;

- Laisser agiter 3 heures (4 réplicats pour chacune des séries), 3 jours (4 autres réplicats pour chacune des séries) ou 12 jours (4 derniers réplicats pour chacune des séries) respectivement;

(iii) Transfert du contenu des échantillons dans les ampoules à décanter

- Pendant l'agitation des échantillons, stériliser les 24 ampoules à décanter (sans la robinetterie) ainsi que leurs bouchons pendant 15 minutes (mode instrument) ;
- Identifier les 24 ampoules stériles de manière à avoir quatre réplicats pour chaque point dans le temps (3h, 3j et 12 j) pour chacune des séries (série 1 sans PCP et série 2 avec PCP);
- Nettoyer la hotte microbiologique à l'éthanol à 70%;
- Vaporiser d'éthanol à 70% l'extérieur des ampoules et des bouchons stérilisés ainsi que les 8 bouteilles sérologiques ayant été agitées 3 heures. Vaporiser aussi d'éthanol la robinetterie dans le bécher stérile de 800 mL. Déposer le tout sous la hotte microbiologique;
- Laisser allumer pendant 15 minutes les lumières UV de la hotte microbiologique;
- Éteindre les UV et démarrer la ventilation;
- Effectuer l'assemblage des ampoules sous la hotte microbiologique;
- Toujours sous la hotte microbiologique, transvaser le contenu de chacune des 8 bouteilles dans leurs ampoules attitrées respectives. Laisser reposer avec des bouchons le contenu des ampoules pendant 3 jours (plus si la phase aqueuse est encore trouble) sur des supports sous la hotte chimique ventilée afin de permettre une séparation adéquate entre phases aqueuse et huileuse (qui ont tendance à former une émulsion, notamment en présence de PCP). Recouvrir de papier d'aluminium l'ampoule si elle contient de l'huile avec PCP afin d'éviter la photodégradation du PCP.

(iv) Manipulation de séparation de la phase aqueuse et de l'huile

- Calibrer la balance de précision 0,0001 g sous la hotte ventilée;

- Vider délicatement environ exactement 80 mg de la phase aqueuse de chacune des ampoules dans une bouteille sérologique rincée soigneusement à l'hexane au préalable. Transférer l'étiquette d'identification de l'ampoule à décanter à la bouteille sérologique correspondante. Noter la masse précise d'eau recueillie dans chaque bouteille sérologique;
- Acidifier le contenu de chaque bouteille sérologique avec 1 mL d'acide sulfurique 10 N à l'aide de la pipette jaugée de 1 mL. Sceller les bouteilles avec les septums et conserver à la chambre froide (4°C) jusqu'à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme (GC-FID) selon le protocole PE 65F.
- La solubilité aqueuse de l'huile correspond à la concentration d'huile mesurée dans l'eau. Il faut s'assurer que l'équilibre a été atteint en vérifiant que les concentrations d'huile dans l'eau sont les mêmes pour deux points dans le temps successifs.

4) Recommandations

- L'étape de séparation des phases aqueuse et huileuse est particulièrement délicate du fait de la formation d'une émulsion. Il faut bien s'assurer que la phase aqueuse est devenue limpide avant de procéder à la récupération de l'eau.
- Il reste parfois de petites gouttes d'huile accrochées aux parois des ampoules à décanter. Il convient donc de vider l'eau avec une extrême délicatesse afin de ne pas les entraîner avec l'eau, ce qui fausserait totalement la mesure de la solubilité.

5) RÉFÉRENCE

- ASTM International Standards Worldwide, *Standard Test Method for Measurements of Aqueous Solubility*, E1148-02, États-Unis, tiré du livre annuel 2004, section 11 : Water and Environmental Technology, volume 11.05, p. 330-332 ;

Protocole 5 : Détermination de la cinétique de biodégradation de l'huile dans les sols

1) Objectif

L'objectif de ce protocole est la détermination de la cinétique de biodégradation aérobie de l'huile de conservation de poteaux dans différents types de sols en présence et en absence de PCP en solution dans l'huile.

2) Matériel

- PCP (pentachlorophénol) grade technique
- Huile de préservation de poteaux Esso l'Impériale
- Sol à l'étude
- Tamis de 2 mm
- Mortier
- Bouteilles de 500 ml (5) de verre ambré munies d'un bouchon de téflon
- Balance de précision
- Seringue de verre de 300 µl
- Agitateur rotatif à 30 rpm
- Azoture de sodium
- Spatule en acier inoxydable

Étant donné la facilité d'adsorption de l'huile et la grande sensibilité d'analyse du GC-FID, une attention toute particulière sera portée au type de matériaux qui vont entrer en contact avec les échantillons. Seuls le verre, le Téflon et l'acier inoxydable peuvent entrer en contact avec les solutions contenant de l'huile, et toute la vaisselle devra être soigneusement rincée trois fois à l'hexane (solvant utilisé pour l'analyse au GC) avant son usage.

3) Méthodologie

a) Préparation des réactifs

(i) Préparation de la solution de 5% massique de PCP dans de l'huile Impériale de préservation des poteaux

Pour le suivi de la cinétique de biodégradation de l'huile diesel en présence de PCP, il faut au préalable préparer une solution de PCP dans de l'huile. Le PCP solide sera ajouté à l'huile à raison de 5% massique, légèrement chauffé pour faciliter la solubilisation des cristaux de PCP (bain marie dans de l'eau tiède) et agité vigoureusement jusqu'à solubilisation totale des cristaux. Si nécessaire, le bain à ultrasons sera utilisé pour faciliter la solubilisation du PCP.

(ii) Préparation du sol à l'étude

Pour chaque sol :

- Déterminer la teneur en eau du sol utilisé (voir protocole 7)
- Déterminer la masse de l'échantillon de sol corrigée par rapport à sa teneur en eau à l'aide de la relation suivante :

  $A = Mn \times 100 / (100 - W)$

  Avec A : la masse de sol

  Mn : la masse de sol sec (séché au four) désirée

  W : le pourcentage d'humidité dans le sol séché à l'air libre
- Tamiser le sol à l'aide d'un tamis de 2 mm. Utiliser éventuellement un mortier pour briser les agrégats supérieurs à 2 mm.
- Rassembler quatre (4) bouteilles de verre ambré de 500 ml et les identifier. Dans le cas du sol organique, étant donné sa très faible densité en place (0,35 g/cm^3) il faut utiliser des bouteilles de 900 ml.
- Peser environ exactement 280 g de sol (masse de sol sec) quatre fois et les disposer dans chaque bouteille
- Ajouter 300 µl d'huile de conservation de poteaux (avec ou sans PCP selon la série d'expérience en cours de préparation) et 5 ml d'eau directement dans le sol

contenu dans la bouteille à l'aide d'une seringue de verre. On procèdera pour cela sous la hotte chimique ventilée de la manière suivante :

- à l'aide d'une seringue, prélever 300 µl d'huile de conservation de poteaux, puis 2 ml d'eau déionisée.
- En faisant jouer le piston, faire entrer une petite bulle d'air dans la seringue et agiter ensuite le contenu de la seringue (en tapotant vigoureusement celle-ci) de manière à former une émulsion entre l'huile et l'eau.
- Le mélange d'huile et d'eau ainsi obtenu sera ajouté le plus uniformément possible dans le sol en homogénéisant celui-ci régulièrement au cours de l'ajout du contaminant en l'agitant à l'aide d'une spatule en acier inoxydable.
- Prélever ensuite 2 ml d'eau et procéder de nouveau de la même manière afin de former une émulsion entre l'huile restante dans la seringue et l'eau. Le mélange sera à nouveau ajouté au sol tout en remuant celui-ci.
- Prélever à nouveau 1 ml d'eau dans la seringue et répéter l'étape précédente.

❖ Sceller la bouteille et la placer sur un agitateur rotatif à 30 rpm à température ambiante pendant 24h afin de bien répartir l'huile uniformément dans le sol.

Une fois le sol homogénéisé, les bouteilles seront laissées à température ambiante et ouvertes une fois par semaine pour réaliser les prélèvements pour analyse, ajuster l'humidité et pour que le contenu de la bouteille reste en conditions aérobies

Remarque : l'ajout de 300 µL d'huile dans 280 g de sol sec permet d'obtenir une concentration initiale de l'ordre de 1000 mg/kg. Il est possible de faire les mêmes expériences avec une concentration initiale plus ou moins élevée. C'est ce qui a été fait pour déterminer le seuil toxique au-delà duquel la biodégradation de l'huile n'a plus lieu dans le sol organique.Des concentrations initiales de 10^4 mg/kg, 10^5 mg/kg, 10^6 mg/kg et 10^7 mg/kg ont alors été testées.

(iii) Préparation du sol pour les témoins abiotiques

Un échantillon de 280 g de sol sera rendu abiotique par l'ajout d'azoture de sodium à raison d'environ 0,2% massiques (la manipulation doit impérativement avoir lieu sous une hotte ventilée).

b) Manipulations de biodégradation

Pour chaque échantillon de sol, un prélèvement de 7 g de sol sera réalisé chaque semaine pendant 10 semaines (davantage si nécessaire) pour être analysé afin de connaître d'une part sa concentration en huile impériale de préservation des poteaux (échantillon de 5 g nécessaire) et d'autre part sa teneur en eau (échantillon de 2 g). Au moment de réaliser le prélèvement, le contenu de la bouteille sera soigneusement mélangé à l'aide d'une spatule en acier inoxydable propre en réalisant 10 tours de spatule dans la bouteille afin d'une part d'homogénéiser le sol et d'autre part de conserver les conditions aérobies.

Remarque : Selon le type de sol, la biodégradation sera plus ou moins rapide. En l'absence de biodégradation pendant les premières semaines, les échantillonnages seront davantage espacés dans le temps afin de conserver assez de sol dans les bioréacteurs pour pouvoir faire un suivi convenable de la biodégradation.

Le sol sera stabilisé par ajout de Na_2SO_4 et trituration (voir protocole d'extraction des échantillons de sol pour analyse au GC-FID) ce qui permet de le déshydrater et il sera ensuite conservé à 4°C (sans eau et à 4°C il n'y a plus d'activité microbienne). Afin de limiter les manipulations d'analyse par GC-FID, les analyses complètes seront réalisées uniquement sur trois des quatre échantillons de sol préparés et uniquement une semaine sur deux (les échantillons restants ne seront analysés qu'au besoin si les résultats obtenus en triplicata toutes les deux semaines ne sont pas cohérents).

L'analyse de la teneur en eau de chaque échantillon sera réalisée chaque semaine et de l'eau déionisée sera ajoutée à la suite de cette analyse de manière à maintenir approximativement la teneur en eau constante à sa valeur initiale dans chaque bouteille.

c) Manipulations d'analyse

Les analyses de concentration en huile dans le sol seront réalisées par chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme (GC-FID) après extraction de l'huile du sol. Les analyses de teneur en eau seront réalisées selon le protocole 7 sur des échantillons de 2g de sol.

d) Éléments de contrôle

(i) Témoin abiotique

Pour les 280 g de sol abiotique :

- Sous la hotte ventilée, ajouter environ exactement 300 µL d'huile de conservation de poteaux (avec ou sans PCP selon la série d'expérience en cours de préparation) directement dans le bioréacteur posé sur la balance (sous la hotte ventilée)
- Sceller le bioréacteur et le placer sur un agitateur rotatif à 30 rpm à température ambiante pendant 24h afin de bien répartir l'huile uniformément dans le sol
- Une fois le sol homogénéisé, les bioréacteurs seront laissés à température ambiante et ouverts sous la hotte ventilée une fois par semaine pour réaliser les prélèvements pour analyse et pour que le contenu de la bouteille reste en conditions aérobies

Les échantillons prélevés dans le microcosme de sol abiotique ne seront analysés qu'une fois toutes les 5 semaines pour s'assurer qu'une éventuelle diminution de concentration observée dans les autres bioréacteurs est bien attribuable à la biodégradation. Les échantillons abiotiques intermédiaires prélevés hebdomadairement sont déshydratés par trituration avec du Na_2SO_4 et conservés à 4°C pour être analysés ultérieurement si cela s'avère utile. La teneur en eau du témoin abiotique ne sera pas analysée, mais de l'eau sera ajoutée de manière analogue aux autres bioréacteurs.

4) Santé et securité

a) Huile de conservation de poteaux

L'huile de conservation de poteaux est assez peu documentée, mais s'apparente de près par sa composition, à l'huile diesel no 2. La composition chimique de l'huile diesel no 2 est hautement variable. Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures dont certains ont une toxicité aiguë importante (notamment le toluène, l'éthylbenzène ou les xylènes). Les huiles diesel ont une toxicité aiguë modérée à élevée, leur toxicité étant directement reliée à leur teneur en composés aromatiques. La toxicité chronique de l'huile diesel est également due à l'exposition aux composés aromatiques, ainsi qu'à la présence de HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Les effets chroniques de certains constituants de l'huile diesel (toluène, xylène, naphtalène, alkyl benzènes et différents HAPs) sont, entre autres, des effets sur le foie, le cœur, le système nerveux. On a également associé à certains de ces composés une augmentation du taux de cancers, des effets sur le système immunitaire, sur la reproduction, une toxicité pour le fœtus et des effets génotoxiques. Du fait de sa teneur élevée en composés aromatiques, l'huile de préservation des poteaux Esso l'Impériale est classée comme toxique selon le SIMDUT. Il est donc nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de ce produit et de travailler sous une hotte ventilée

b) PCP

Le pentachlorophénol (PCP) est extrêmement toxique, cancérigène et tératogène. La toxicité des préparations techniques est encore accentuée par la présence d'impuretés hautement toxiques telles que les chlorophénols, l'hexachlorobenzène et les dioxines et furanes. Par exemple le NOEL (No Observed Effect Level) du PCP pur est de 3 mg/kg/j alors que celui du PCP technique est de 1 mg/kg/j du fait de la présence d'impuretés.
L'effet aigu le plus notable a lieu lors de l'inhalation du PCP : une exposition trop élevée entraîne un empoisonnement aigu du système circulatoire accompagné de déficiences cardiaques. Les autres effets aigus peuvent être une irritation sévère de la peau, des dermatites de contact ou un endommagement de la cornée.

Les effets chroniques sont, entre autres, des dommages sur le foie, les reins ou le système nerveux central. Un risque cancérigène a été mis en évidence sur les animaux. Les principales voies d'exposition sont l'inhalation et le contact cutané.
Il est donc nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de ce produit et de travailler sous une hotte ventilée

c) Azoture de sodium

L'azoture de sodium est un composé extrêmement toxique et réactif qui doit être manipulé avec la plus grande prudence. Il peut être fatal par ingestion, inhalation, ou absorption par la peau. Les organes cibles sont le coeur, le système nerveux central, le système cardiovasculaire, les voies respiratoires, les poumons, le cerveau, les yeux, la peau et les reins.
Les effets aigus sont les suivants :

- Un contact oculaire provoque une irritation sévère.
- Un contact cutané peut provoquer des éruptions cutanées et peut être fatal si le produit est absorbé par la peau.
- L'inhalation est très toxique et peut causer une irritation de l'appareil respiratoire ainsi que des maux de tête, des nausées, des vomissements, des étourdissements, de la somnolence, de la dyspnée, de l'hypothermie, de l'hypotension, une vision brouillée, un manque de coordination, des convulsions, une perte de connaissance, un arrêt respiratoire ou même la mort.
- L'ingestion est également très toxique. Elle peut causer des maux de tête, des nausées, des vomissements, des étourdissements, une somnolence, de la dyspnée, des diarrhées, de l'hypothermie, de l'hypotension, de la transpiration, de la faiblesse, une acidose, une vision brouillée, de la bradycardie, des dommages aux reins, un œdème pulmonaire et cérébral, un manque de coordination, une perte de connaissance, une insuffisance respiratoire et la mort.

Les effets chroniques sont les suivants : Paralysie, action mutagène (observée lors d'essais in vitro sur cellules de mammifères), demyélinisation des fibres nerveuses

myélinisées du système nerveux central, lésions des testicules, cécité, accès de raideur, effets sur les fonctions hépatiques et cérébrales.

L'azoture de sodium est une matière dangereusement réactive. Au contact avec d'autres matières il peut former des mélanges sensibles aux chocs, à la chaleur, et à la friction. Au contact d'un acide il se dégage un gaz très toxique, explosif, et volatil (acide hydrazoïque). S'hydrolyse facilement en présence d'humidité avec libération d'acide hydrazoïque. L'azoture réagit avec de nombreux métaux lourds comme le plomb, le cuivre, le mercure, l'argent, l'or pour former des composés explosifs. Les azotures de cuivre et de plomb sont plus sensibles que la nitroglycérine. L'azoture réagit avec les halogénures de métaux pour donner une gamme d'halogénures d'azoture de métaux, dont beaucoup sont explosifs.

Il est donc nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de ce produit et de travailler sous une hotte ventilée avec les plus grandes précautions.

5) Références

FACUNDO J. MÁRQUEZ-ROCHA_, VANESSA HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ and MA. TERESA LAMELA (2001). *BIODEGRADATION OF DIESEL OIL IN SOIL BY A MICROBIAL CONSORTIUM. Water, Air, and Soil Pollution* **128:** 313–320

R. BOOPATHY (2004). *ANAEROBIC BIODEGRADATION OF NO. 2 DIESEL FUEL IN SOIL : A SOIL COLUMN STUDY. Bioresource Technology* **94** : 143–151

DAVIS C., TODD CORT, DONGPING DAI, TISSA H. ILLANGASEKARE & JUNKO MUNAKATA-

MARR (2003). *EFFECTS OF HETEROGENEITY AND EXPERIMENTAL SCALE ON THE BIODEGRADATION OF DIESEL. Biodegradation* **14:** 373–384

6) Recommandations

Étant donné la facilité d'adsorption de l'huile et la grande sensibilité d'analyse du GC-FID, une attention toute particulière sera portée au type de matériaux qui vont entrer en contact avec les échantillons. Seuls le verre, le Téflon et l'acier inoxydable peuvent entrer en contact avec les solutions contenant de l'huile, et toute la vaisselle devra être soigneusement rincée trois fois à l'hexane (solvant utilisé pour l'analyse au GC) avant son usage.

Il est nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de l'huile de conservation de poteaux, du PCP et de l'azoture de sodium et de travailler sous une hotte ventilée.

Protocole 6 : Détermination du coefficient de partition de l'huile entre le sol et l'eau en présence et en absence de 5% massique de PCP

1) Objectif

Déterminer la cinétique et la constante de partition de l'huile impériale de préservation des poteaux (en présence et en absence de 5% massique de PCP) entre l'eau et la matière organique de différents types de sols à l'équilibre.

2) Matériel

- Sol à l'étude
- Nacelles d'aluminium
- Tamis à 2 mm
- Mortier
- Microscope et matériel pour décompte bactérien
- Four
- Hexane
- Huile impériale de préservation des poteaux (Esso)
- Ballon jaugé de 100 ml
- Pipette pasteur
- Balance de précision 0,0001 g
- Flacon de verre ambré de 50 ml scellé par un bouchon vissé en Téflon
- Ballon jaugé de 2 L
- Seringue de verre de 1 ml
- Grand récipient en verre de 3 l
- Eau déionisée
- 28 bouteilles de verre de 125 mL avec des bouchons et des septums en téflon (microcosmes)
- Agitateur rotatif
- Filtres de 45 µm (GF/F)
- Buchner

- Erlenmeyer à vide
- Pentachlorophénol (PCP) grade technique
- Seringue de verre de 250 µl

3) Méthodologie

La méthodologie est développée pour déterminer la cinétique de la partition de l'huile diesel entre la matière organique du sol et l'eau pour un seul type de sol (argile) avec des échantillons sacrifiés en triplicata pour chaque point dans le temps. Un témoin abiotique est également réalisé et sacrifié pour chaque point dans le temps. La cinétique de partition est déterminée pour un seul sol. Une fois la cinétique de partition estimée, les trois types de sols à l'étude (sable, argile et sol organique) sont étudiés selon le plan d'expérience présenté au paragraphe 6) afin de connaître à l'équilibre les constantes de partition de l'huile Impériale de préservation des poteaux entre le sol et l'eau en présence et en absence de 5% massique de PCP.

a) Préparation du sol à l'étude

- Disposer d'environ 40 grammes de sol sur une surface plate (nacelles d'aluminium sur le comptoir du laboratoire) sur une épaisseur n'excédant pas les 2 cm et laisser sécher à l'air libre pour une période de 7 jours, ou jusqu'à ce qu'une masse constante soit obtenue (changement de masse inférieur à 5 % sur une période de 24 heures). Ne pas sécher le sol au four.
- Tamiser le sol à 2 mm et briser les agrégats à l'aide d'un mortier.
- Mélanger le sol tamisé jusqu'à l'obtention d'un échantillon homogène.
- Déterminer la teneur en eau de l'échantillon séché à l'air libre. (voir protocole 7)
- Déterminer la masse de l'échantillon de sol corrigée par rapport à sa teneur en eau à l'aide de la relation suivante :

$$A = Mn \times 100 / (100 - W)$$

Avec A : la masse de sol séché à l'air libre

Mn : la masse de sol sec (séché au four) désirée

W : le pourcentage d'humidité dans le sol séché à l'air libre

- Le ratio de sol et d'eau à utiliser au cours de l'expérience doit être déterminé au cas par cas en fonction du coefficient de partition que l'on s'attend à trouver (littérature, relations empiriques donnant le coefficient de partition à partir de la solubilité aqueuse ou du coefficient de partition octanol-eau...) et de la teneur en matière organique du sol, de manière à avoir entre 20 et 80 % du contaminant adsorbé à la matière organique du sol.

Pour l'huile Impériale de préservation des poteaux, on sait que sa solubilité aqueuse est comprise selon la littérature entre 0,2 et 5 mg/l. Une relation proposée par Hassett et al. (1983) permet de déterminer le coefficient de partition entre la matière organique et l'eau K_{oc} à partir de la solubilité aqueuse S (en ppm) :

$$\log K_{oc} = 3,95 - 0,62 \log S$$

Selon cette relation, Koc peut donc être estimé comme étant de l'ordre de 3000 à 24000 (la fourchette est large... Une valeur de l'ordre de 10^4 sera utilisée pour la suite du calcul).

$$K_{oc} = C_{mo} / C_w$$

Avec C_{mo} : la concentration massique d'huile dans la matière organique (g/g)

C_w : la concentration massique d'huile dans l'eau (g/g)

Pour avoir entre 20% et 80% de l'huile diesel adsorbée à la matière organique, il faudra que

$C_{mo}M_{mo}$ = entre 20% et 80% deC_wM_w

M_{mo} / M_w = entre 0,2 et 0,8 C_w / C_{mo}

M_{mo} / M_w = entre 0,2 et 0,8 / K_{oc} = entre 2.10^{-5} et 8.10^{-5}

M_{mo} = entre 2.10^{-5} et 8.10^{-5} M_w

Avec M_{mo} et M_w les masses respectives de matière organique et d'eau.

Or la masse de matière organique M_{mo} est égale à la masse du sol M_s que multiplie sa teneur en matière organique MO :

$M_{mo} = MO\ M_s$

M_s = entre 2.10^{-5} et $0,8.10^{-5}$ M_w /MO

Par exemple pour un sol contenant 10% de matière organique,

Ms = entre 2.10^{-4} et 8.10^{-4} M_w

Pour 1 L d'eau (1 kg), il faudra donc entre 0,2 g et 0,8 g de sol si sa teneur est de 10% de matière organique. Pour 800 ml d'eau, il faudra entre 160 et 640 mg de sol.

Pour chacun des sols utilisés, il faudra au préalable déterminer la teneur en matière organique et estimer ainsi la quantité de sol à ajouter.

b) Préparation du sol pour les témoins abiotiques

Pour les témoins abiotiques, une petite quantité de sol sera irradiée à 30 kGy, à la suite de quoi le sol sera conservé à 4°C. Un décompte bactérien direct au microscope sur un petit échantillon de sol irradié permettra de vérifier l'absence de microorganismes. Si ce n'est pas le cas, le sol sera séché et chauffé à 70°C (dans le cas du sol organique, il reste quelques microorganismes vivants malgré l'irradiation). Ce traitement devrait permettre d'obtenir un sol abiotique sans pour autant affecter la structure de la matière organique (essentielle dans les mécanismes de partition de l'huile sur le sol) ni modifier les conditions chimiques du milieu.

c) Préparation de la solution d'huile diesel

(i) Préparation de la solution mère

- Peser environ exactement 250 mg d'huile impériale de préservation des poteaux directement dans un ballon jaugé de 100 ml.
- Compléter jusqu'à 100 ml avec de l'hexane et reboucher le ballon.
- Mélanger en retournant le ballon à treize reprises.
- Transvaser la solution mère dans un flacon de verre scellé par un bouchon vissé de Téflon en laissant le moins possible d'espace libre.
- Conserver à 4°C. La solution mère doit être refaite après un mois.
- La solution mère ainsi préparée a donc une concentration volumique en huile diesel de l'ordre de 2500 mg/L (sa concentration exacte est calculée en utilisant la masse exacte d'huile pesée).

(ii) Préparation de la solution aqueuse pour les tests

La méthode standard de l'ASTM recommande de travailler avec les concentrations les plus élevées possibles tout en évitant les problèmes de solubilisation difficile des contaminants dans l'eau. Pour ces raisons, il est recommandé de travailler à 50% de la solubilité aqueuse du produit étudié, soit aux alentours de 7 mg/L pour l'huile de préservation des poteaux (solubilité de 14 mg/L mesurée en présence de 5% massique de PCP). Cependant, au moment où les manipulations ont été réalisées, la solubilité aqueuse de l'huile était encore inconnue et estimée de l'ordre de 0,2 à 5 mg/L (solubilité aqueuse de l'huile diesel no2). Il a donc été décidé d'ajouter 1 mL de solution mère dans 2 L d'eau (Pour obtenir une solution de départ contenant 1,25 g/L). Les 5 étapes suivantes devront être répétées autant de fois que nécessaire pour préparer suffisamment de solution pour réaliser tous les points désirés dans le temps (pour 7 points dans le temps, à raison d'un triplicata pour chaque point dans le temps plus un témoin abiotique, il faudra préparer 4 x 7 x 800ml = 22,4 l de solution aqueuse d'huile) :

- Remplir jusqu'au col un ballon jaugé de 2 L avec de l'eau déionisée.
- À l'aide d'une seringue en verre de 1 ml, ajouter 1 ml de la solution mère d'huile directement dans l'eau en évitant de la faire couler le long du col du ballon.
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée, fermer le ballon et solubiliser l'huile en agitant pendant quelques minutes le contenu du ballon.
- La phase organique remonte à la surface. Laisser le ballon ouvert sous la hotte pendant une nuit afin que l'hexane s'évapore pour obtenir, le lendemain matin, une solution homogène.

Remarque : Une partie de l'huile de préservation des poteaux va probablement être volatilisée en même temps que l'hexane, la concentration réelle de la solution préparée est donc inconnue, mais elle sera mesurée au GC-FID par la suite.

- Vider le contenu du ballon dans un grand récipient en verre de 3 l, recommencer les 5 premières étapes jusqu'à obtenir suffisamment de solution aqueuse d'huile pour toute la série d'expériences (pour 7 points dans le temps, répéter 3 fois la manœuvre pour obtenir 2,4 litres de solution).

- Homogénéiser et garder le bouchon fermé jusqu'à l'emploi de la solution.

d) Manipulations d'adsorption

Pour chaque point dans le temps :

- Rassembler quatre bouteilles de verre de 125 mL avec des septums en téflon, les identifier* et les peser une à une (chaque bouteille avec son bouchon et son septum).
- Peser environ exactement la quantité de sol sec calculée en fonction de sa teneur en matière organique (300 mg pour le sol argileux, 100 mg pour le sol organique et 600 mg pour le sol sablonneux) et le verser dans chaque bouteille. Prendre la masse exacte de l'ensemble bouteille, sol et bouchon. Renouveler trois fois l'opération. Pour la quatrième bouteille, procéder de même en utilisant le sol abiotique.
- Remplir chaque bouteille de la solution aqueuse d'huile Impériale de préservation des poteaux préalablement préparée. Le remplissage a lieu sur une balance afin d'ajouter précisément 100 ml de solution (soit 100 g).
- Sceller les bouteilles et prendre la masse exacte de l'ensemble bouteille, sol, solution d'huile et bouchon.
- Placer les bouteilles sur un agitateur rotatif à 30 rpm à température ambiante pour la durée prévue. Pour le suivi cinétique sur le sol argileux, les durées d'agitation sont les suivantes :
    - 1h (1 triplicata + 1 témoin abiotique)
    - 2 h (1 triplicata + 1 témoin abiotique)
    - 4 h (1 triplicata + 1 témoin abiotique)
    - 22 h (1 triplicata + 1 témoin abiotique)
    - 46 h (1 triplicata + 1 témoin abiotique)
    - 70 h (1 triplicata + 1 témoin abiotique)
    - 94 h (1 triplicata + 1 témoin abiotique)

Remarque : L'agitateur rotatif ne disposant que de la place nécessaire pour agiter 24 bouteilles, il est possible de faire sept points dans le temps en remplaçant au bout d'1 heure les 4 bouteilles servant à suivre le premier point dans le temps (1h) par celles servant à faire le dernier point (94 h).

Une fois la cinétique de partition déterminée (l'équilibre est atteint au bout de 2h) le temps d'agitation est fixé à 2h pour expériences réalisées sur les trois sols en présence et en absence de 5% massique de PCP.

*Les bouteilles seront identifiées en fonction de la série d'expérience (1 = sans PCP, 2 = avec PCP), du type de sol utilisé (A = argileux, O = organique, S = sablonneux), de la durée de l'expérience (2 = 2 heures...) et du numéro du triplicata (1,2,3 ou ab pour le témoin abiotique). Par exemple le premier triplicata de l'échantillon sans PCP avec un sol argileux pour lequel l'expérience va durer 96 heures sera identifié comme étant le 1-A-96-1.

e) Manipulations de séparation

Les manipulations de séparation consistent d'abord à filtrer le mélange sol/solution aqueuse contenu dans chaque bouteille. Ceci est réalisé sur un Buchner préalablement rincé à l'hexane avec des filtres de 45 µm (GF/F). Le filtrat, recueilli dans un Erlenmeyer à vide préalablement rincé à l'hexane, est transvasé dans une autre bouteille de 125 mL (pesée préalablement), elle aussi rincée à l'hexane. La bouteille pleine est à nouveau pesée (et son poids vide et plein est pris en note), le contenu est finalement acidifié par l'ajout de 0.1 mL d'une solution d'acide sulfurique 10 N. Les bouteilles sont refermées et conservées à 4°C jusqu'à l'analyse (voir protocole 1).

f) Manipulations d'analyse

Les analyses de la solution d'huile diesel utilisée pour les tests avant et après équilibre avec le sol sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme (GC-FID) selon le protocole 3 après extraction selon le protocole 1.

4) Santé et securité

a) Huile de conservation de poteaux

L'huile de conservation de poteaux est assez peu documentée, mais s'apparente de près par sa composition, à l'huile diesel no 2. La composition chimique de l'huile diesel no 2 est hautement variable. Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures dont certains ont une toxicité aiguë importante (notamment le toluène, l'éthylbenzène ou les xylènes). Les huiles diesel ont une toxicité aiguë modérée à élevée, leur toxicité étant directement reliée à leur teneur en composés aromatiques. La toxicité chronique de l'huile diesel est également due à l'exposition aux composés aromatiques, ainsi qu'à la présence de HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Les effets chroniques de certains constituants de l'huile diesel (toluène, xylène, naphtalène, alkyl benzènes et différents HAPs) sont, entre autres, des effets sur le foie, le cœur, le système nerveux. On a également associé à certains de ces composés une augmentation du taux de cancers, des effets sur le système immunitaire, sur la reproduction, une toxicité pour le fœtus et des effets génotoxiques. Du fait de sa teneur élevée en composés aromatiques, l'huile de préservation des poteaux Esso l'Impériale est classée comme toxique selon le SIMDUT. Il est donc nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de ce produit et de travailler sous une hotte ventilée

b) PCP

Le pentachlorophénol (PCP) est extrêmement toxique, cancérigène et tératogène. La toxicité des préparations techniques est encore accentuée par la présence d'impuretés hautement toxiques telles que les chlorophénols, l'hexachlorobenzène et les dioxines et furanes. Par exemple le NOEL (No Observed Effect Level) du PCP pur est de 3 mg/kg/j alors que celui du PCP technique est de 1 mg/kg/j du fait de la présence d'impuretés.
L'effet aigu le plus notable a lieu lors de l'inhalation du PCP : une exposition trop élevée entraîne un empoisonnement aigu du système circulatoire accompagné de déficiences cardiaques. Les autres effets aigus peuvent être une irritation sévère de la peau, des dermatites de contact ou un endommagement de la cornée.

Les effets chroniques sont, entre autres, des dommages sur le foie, les reins ou le système nerveux central. Un risque cancérigène a été mis en évidence sur les animaux. Les principales voies d'exposition sont l'inhalation et le contact cutané.
Il est donc nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de ce produit et de travailler sous une hotte ventilée

5) Références

- ASTM Standard Method D 5285-92 (1997). *Standard test method for measurement of volatile organic sorption by soils and sediments*. ASTM International.
- Hassett, J.J., Banwart, W.L. and Griffin, R.A. (1983) "Correlation of compound properties with sorption characteristics of non-polar organic compounds by soils and sediments". Concepts and limitations. Environment and solid waste ; Characterization Treatment and Disposal, Chap. 15, Eds. C.W. Francis and S.I. Auerbach, Butterworth Publishers, Woburn, MA, pp. 161-178.
- http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/diesel2.pdf (consulté le 20/09/2004)
- http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/pcp.pdf (consulté le 12/10/2004)

6) Plan d'expériences :

Le coefficient de partition de l'huile diesel en présence et en absence de 5% massique de PCP va être déterminé pour trois types de sols :

- Sol argileux
- Sol organique
- Sol sablonneux

Pour avoir une estimation de la cinétique de la partition de l'huile diesel entre le sol et l'eau, une étude cinétique complète va être réalisée sur le sol argileux afin d'estimer si l'hypothèse d'équilibre quasi instantané est justifiée.

À la suite de cette étude cinétique, la durée des expériences de partition pour les autres sols sera déterminée de manière à ce que :

- L'équilibre de partition de l'huile soit atteint.
- Les pertes d'huile diesel no 2 par biodégradation soient minimales.

Deux séries d'expériences seront réalisées pour connaître l'influence de la présence de PCP sur la constante de partition :

- Série 1 avec uniquement de l'huile diesel
- Série 2 avec de l'huile diesel contenant 5% de PCP technique

La nomenclature utilisée pour les échantillons devra donc tenir compte de la série d'expérience (1 = sans PCP, 2 = avec PCP), du type de sol utilisé (A = argileux, O = organique, S =sablonneux) et du numéro du triplicata (1, 2, 3 ou ab pour le témoin abiotique). Par exemple le premier triplicata de l'échantillon sans PCP avec un sol argileux sera identifié comme étant le 1-A-1.

Protocole 7 : Détermination des teneurs en eau et en carbone organique des sols

1) Objectif

La méthode de détermination de la matière organique par combustion du résidu à 550°C permet de déterminer le pourcentage des cendres (matière minérale). Cette donnée est ensuite utilisée pour calculer le pourcentage de la matière organique contenue dans le sol. L'étape de séchage à 105°C permet également de déterminer le pourcentage d'eau.

2) Matériel

- Four à 550 °C ;
- Creuset en porcelaine, 30 ml résistant à des températures élevées, préalablement nettoyé ;
- Dessiccateur ;
- Balance analytique (précision de 0.0001 g) ;
- Spatule, cuillère, etc. (propres) ;
- Four réglable à une température constante et uniforme de 105 °C ± 5 °C ;
- Gants de protection contre la chaleur ;
- Paire de pinces en acier à long manche.

3) Méthodologie

À réaliser en duplicata :

1. Peser environ exactement 5 g de sol dans un creuset de porcelaine préalablement pesé; Noter les poids du creuset vide et du creuset plein
2. Mettre à sécher dans le four à 105 °C pendant 12 h au minimum ;
3. Placer au dessiccateur pendant 30 min au minimum ;
4. Peser le creuset ;
5. Remettre à l'étuve pour une période de deux heures et reprendre les étapes 3 et 4 ;
6. Reprendre l'étape précédente jusqu'à l'obtention d'un poids constant (différence de 5 mg au maximum) ;

7. Placer le creuset et le sol dans le four à 550 °C ;
8. Laisser l'échantillon dans le four pendant un minimum de 16 h ;
9. Placer l'échantillon dans le dessiccateur, le laisser au minimum 1 h ;
10. Peser l'échantillon après refroidissement dans le dessiccateur ;
11. Noter le poids du creuset + cendres ;
12. Remettre l'échantillon dans le four à 550 °C pour environ 2 h ;
13. Répéter les opérations 9 à 11 ;
14. Si le poids entre la première pesée et la deuxième est constant (différence de 5 mg au maximum) passer aux calculs, sinon refaire les étapes 12 et 13 jusqu'à ce que le poids soit constant.

4) Calculs

a) Calcul du Pourcentage d'eau :

% d'eau = [(a-c)-(b-c)]/(a-c) x 100

Avec : a = poids initial (g) du creuset + échantillon humide

b = poids final (g) du creuset + échantillons sec

c = poids du creuset vide

b) Calcul du Pourcentage de cendres :

% Cendres = [(a - c)/(b - c)] x 100

Avec : a = poids final (g) du creuset + cendres

b = poids initial (g) du creuset + résidu (séché à 105 °C)

c = poids (g) du creuset vide

c) Calcul du pourcentage de matière organique :

% matière organique = 100 - % cendres (calculé en b)

d) Remarques :

- Les poids sont notés à 0.0001 g près.
- Les creusets ne doivent pas être manipulés à main nues.

- Les manipulations dans le four à 550 °C se font à l'aide de gants de protection contre la chaleur et d'une paire de pinces à long manche.
- Avant de mettre l'échantillon dans le four à 550 °C, il est préférable de maintenir la température de celui-ci à 375 °C pendant 1 h. Ensuite mettre l'échantillon. Dans notre cas le four n'est pas réglable, donc il nous est impossible d'obtenir un profil de température.

5) Référence

ASTM D2974 1988 (Soil Sampling and Methods of Analysis. M.R. Carter (Ed)
Canadian Society of Science.
Protocole P33-A version ½

Protocole 8 : Détermination de la densité en place des sols

1) Objectif

L'objectif de ce protocole est la détermination de la densité en place d'un sol par le prélèvement d'un volume connu de sol non perturbé à l'aide d'un cylindre de volume connu. La mesure du poids sec du sol prélevé à l'aide de cette méthode permettra de connaître la densité en place du sol (g/cm^3) en effectuent le rapport de la masse de sol sec (g) sur le volume du cylindre utilisé pour réaliser le prélèvement (cm^3).

2) Matériel

- Cuillère fendue munie d'un cylindre de volume connu (2'' de diamètre x 6'' de long par exemple)
- Masse
- Pelle
- Spatule métallique
- Récipient en aluminium muni d'un couvercle (de type plat pour aliments surgelés) d'un volume suffisant pour recueillir tout le sol contenu dans le cylindre
- Sac de type « zip-lock »
- Balance de précision 0,01g
- Four à 105°C

3) Méthodologie

a) Prélèvement sur le terrain

- Dégager soigneusement une surface plane et horizontale du sol à échantillonner à l'aide de la pelle en ayant bien soin de ne pas perturber le sol et d'éliminer les racines (si nécessaire);

- Poser la cuillère fendue sur la surface ainsi dégagée et l'enfoncer à l'aide de la masse de manière à ce que le cylindre se trouve entièrement enfoui dans le sol. Attention : si le cylindre est enfoncé trop profondément dans le sol, il va y avoir un tassement du sol dans le cylindre, ce qui va fausser la mesure. Par contre si le cylindre n'est pas enfoncé assez profondément, le volume de sol prélevé ne sera pas suffisant pour remplir tout le volume du cylindre.
- Pour retirer la cuillère fendue du sol sans perturber le sol contenu dans le cylindre, creuser le sol autour de la cuillère fendue afin de pouvoir retirer celle-ci délicatement.
- Ouvrir la cuillère fendue délicatement en commençant par l'extrémité supérieure afin de vérifier que le cylindre a été correctement rempli. Pour cela on prend soin de tenir la cuillère en position verticale et on dévisse la partie située en haut. Si le sol semble tassé en haut du cylindre ou si le cylindre n'est pas suffisamment rempli, il faut recommencer le prélèvement.
- Une fois la partie supérieure de la cuillère fendue enlevée, poser le plat en aluminium au sommet de la cuillère fendue et retourner l'ensemble délicatement afin d'éviter toute perte du sol contenu dans le cylindre.
- Poser le plat en aluminium sur le sol et procéder à l'ouverture de la partie inférieure de la cuillère fendue (qui se trouve à ce moment là en haut). Ici il est important de procéder avec beaucoup de précaution afin d'éviter que le sol contenu dans la partie inférieure de la cuillère (et pas dans le cylindre) ne tombe pas dans le plat en aluminium lorsque l'on dévisse celle-ci.
- Vider ensuite le contenu du cylindre dans le plat en aluminium à l'aide de la spatule métallique en vérifiant au fur et à mesure que tout le cylindre a été bien rempli de sol (en présence de trous ou d'un nombre trop important de pierres, le prélèvement devra être refait).
- Refermer le couvercle du plat en aluminium, identifier celui-ci et le mettre dans un sac zip-lock fermé pour le rapporter au laboratoire.

b) Détermination de la masse sèche du sol

- Une fois au laboratoire, sortir les échantillons de sol prélevés des sacs zip-locks, ouvrir les couvercles des contenants en aluminium et mettre ces dernier au four à 105°C afin de faire sécher les sols qu'ils contiennent pendant 12h au minimum.
- Placer les contenants en aluminium et le sol au dessiccateur pendant une demi-heure au minimum;
- Peser les contenants en aluminium pleins de sol avec une précision de 0,01g ;
- Remettre au four à 105°C pour une période de deux heures, les placer à nouveau au dessiccateur pendant une demi heure et les peser de nouveau ;
- Renouveler l'étape précédente jusqu'à l'obtention d'un poids constant (différence de 0,01g au maximum) ;
- Vider soigneusement les plats en aluminium du sol qu'ils contenaient
- Peser les contenants en aluminium vide avec une précision de 0,01g
- La masse sèche du sol est calculée de la manière suivante :

masse sèche du sol = masse (sol sec+contenant) – masse (contenant vide)

c) Détermination de la densité en place du sol

- Calculer le volume V du cylindre utilisé pour réaliser le prélèvement :

$V = \pi R^2 h$

Avec : R : le rayon intérieur du cylindre

h : la hauteur du cylindre

- Calculer la densité en place du sol selon la relation suivante :

Densité en place = masse sèche du sol /V

4) Références

- ASTM international. ASTM C29 *Standard Test Method for Bulk Density (Unit Weight) and Voids in Aggregate.* **2003**.
- Duchaufour « Abrégé de Pédologie » 2001
- http://www.geog.plym.ac.uk/labskills/bdpg.htm consulté le 12 octobre 2005

Protocole 9 : Détermination du pH des sols

1) Domaine d'application

Ce protocole s'applique à tous les types de sols dont on cherche à mesurer le pH au laboratoire.

2) Principe de la Méthode

Cette méthode se base sur la norme ASTM D-4972-5a. Elle permet d'évaluer le degré d'acidité ou alcalinité d'un sol en mesurant le pH d'une suspension aqueuse de ce sol (ratio 1:1) à l'aide d'un pH-mètre conventionnel.

3) Matériel

- Balance (précision ± 0.01 g);
- Sol à l'étude;
- Tamis #10 (2 mm);
- Agitateur de type VORTEX;
- Tubes à centrifugation (50 ml) stériles avec bouchons;
- Échantillon de sol (minimum de 10 g);
- Eau distillée;
- Pipettes de 10 ml;
- Poire;
- Spatule en acier inox;
- Coupelle de plastique;
- Bécher de 50 ml;
- Mortier et pilon (facultatif);
- pH-mètre, accessoires et solutions d'étalonnage.

4) Mode opératoire

- Bien homogénéiser l'échantillon de sol à l'étude avec l'aide d'une spatule en acier inox;

- Dans une coupelle de plastique, laisser sécher à l'air libre une quantité suffisante de sol pendant une nuit, soit plus de 10 g pour chaque mesure de pH;
- Une fois le sol séché, le tamiser à travers un tamis numéro 10 (2 mm). Si nécessaire, passer le sol au mortier et pilon;
- Calibrer la balance (précision ± 0.01 g);
- Peser 10.00 g de sol tamisé dans un tube de centrifugation de 50 ml. Utiliser un bécher de 50 ml pour tenir le tube droit sur la balance pendant la pesée;
- Ajouter 10 ml d'eau distillée à l'aide d'une pipette de 10 ml au tube contenant l'échantillon de sol; (*Remarque : Dans le cas du sol organique, 10 ml d'eau ne sont pas suffisants pour obtenir un surnageant. Le protocole a donc été adapté en ajoutant 20 ml d'eau);*
- Boucher le tube puis le passer au VORTEX pendant une minute;
- Laisser reposer la solution pendant une heure;
- Calibrer le pH-mètre;
- Lire le pH en prenant soin d'immerger la membrane en verre et le pont salin poreux de l'électrode dans le surnageant sans mettre en contact l'électrode avec les particules de sol;
- Noter la température de l'échantillon au moment de la lecture du pH.

5) Limites de la méthode

- Selon cette méthode, la déviation standard est de 0.031 unité de pH. Ainsi, deux réplicats ne devraient pas différer de plus de 0.065 unité de pH;
- Cette méthode ne s'applique qu'aux sols ayant des particules de grosseur inférieure à 2 mm;

6) Référence

- ASTM D4972-95a

7) Recommandations

- Il est important de vérifier le pH de l'eau distillée. Si le pH n'est pas de 7 (plus acide, < 7), faire buller de l'air pendant quelques minutes dans l'eau distillée pour tenter d'éliminer le CO_2 et ramener le pH à 7;
- Il est possible de déterminer le pH d'un sol en utilisant une solution de chlorure de calcium à 0.01 M au lieu de l'eau (ASTM D 4972-95a méthode avec chlorure de calcium). Cette dernière méthode génère une valeur de pH inférieure à celle trouvée avec l'eau étant donné que la solution de chlorure de calcium relargue plus d'ions aluminium qui sont hydrolysés;
- La solution de sol devrait être à la même température que celle des solutions ayant été utilisées pour la calibration du pH-mètre.

Protocole 10 : Détermination de la migration verticale de l'huile de conservation du bois au PCP et des dioxines et furanes à l'aide d'essais en colonnes

1) Objectif

L'objectif des expériences décrites dans ce protocole est de connaître pour différentes profondeurs et différents points dans le temps la concentration d'huile et de dioxines et furanes dans une colonne de sol. Les contaminants sont ajoutés sous forme d'un mélange complexe dont la composition correspond à celle de l'huile impériale de préservation des poteaux additionnée de 5% massique de PCP technique. L'ajout du mélange de contaminants s'effectue au sommet de la colonne une fois par jour pendant toute la durée de l'expérience. Les colonnes sont réalisées en triplicata et sont sacrifiées pour chaque point dans le temps.

2) Matériel

- 12 tuyaux d'aluminium galvanisé de 30 cm de long et 10 cm de diamètre (sections de tuyaux de poêle découpés aux dimensions adéquates à l'aide de ciseaux à métal)
- Ciseaux à métal
- Cutter
- Moustiquaire d'aluminium en rouleau
- 24 serre-joints
- Laine de verre
- Brosse dure
- Savon Sparkleen
- Cuillères en acier inoxydable
- Hexane
- Hotte ventilée
- Grilles d'acier inoxydable
- 24 récipients en pyrex
- Papier d'aluminium

- Eau déionisée
- Cylindres de verre de 20 ml
- PCP grade Technique
- Balance analytique (précision 0,01 g)
- Coupelles en aluminium
- 4 bouteilles en verre de 1L munies de bouchons de Téflon
- Huile Impériale de conservation des poteaux
- Bécher de verre de 500 ml
- Pipettes pasteur
- Bain à ultra-sons
- Plats en pyrex suffisamment grands pour pouvoir y homogénéiser 500 g de sol
- 120 bouteilles en verre de 500 ml munies d'un bouchon en téflon

3) Méthodologie

a) Montage et remplissage des colonnes :

Les 24 colonnes sont fabriquées à l'aide de tuyaux d'aluminium galvanisé de 10 cm de large et de 30 cm de long (découpés à l'aide des ciseaux à métal). Avant de monter les colonnes, les séparations entre les tranches à échantillonner sont « gravées » à l'intérieur de chaque colonne en réalisant une légère trace à l'aide d'un objet contondant (exacto). Ces marques ont pour but de faciliter la procédure d'échantillonnage à la fin des essais.
Afin d'éviter que le sol ne s'échappe par le bas de la colonne, un grillage fin d'aluminium (moustiquaire) est fixé en bas de chaque colonne à l'aide d'un serre joint et une fine couche de laine de verre est posée entre ce grillage et le sol.
Préalablement à l'ajout de la laine de verre et au remplissage, les colonnes et les grilles sont soigneusement lavées à l'aide d'une brosse dure et de savon sparkleen, puis rincées à l'hexane.

Chaque colonne est remplie soigneusement de sol à l'aide d'une cuillère en acier inoxydable en prenant soin de bien tasser le sol lors du remplissage (pour cela, il faut cogner la partie inférieure de la colonne énergiquement et à plusieurs reprises contre le comptoir jusqu'à ce que le niveau du sol dans la colonne cesse de descendre). Les colonnes de sols sont ensuite disposées dans la hotte sur une grille d'acier inoxydable au-dessus de récipients de pyrex destinés à recevoir les lixiviats de chaque colonne. Afin de limiter l'assèchement des sols dû à la ventilation très efficace de la hotte, une feuille de papier d'aluminium est fixée au sommet de chaque colonne.
On préparera ainsi 12 colonnes de sable et 12 colonnes de sol organique (voir échéancier des expériences).

b) Préparation du sol avant l'ajout de la solution huileuse de PCP

Les colonnes sont disposées dans la hotte et vont être arrosées chaque jour pendant 2 semaines à l'aide d'une quantité d'eau déionisée correspondant approximativement aux précipitations moyennes journalières dans la région de Montréal : pour une colonne circulaire de 10 cm de diamètre, cela représente 20 ml d'eau par jour. L'eau est ajoutée à l'aide d'un cylindre de verre de 20 ml le plus homogènement et délicatement possible à la surface du sol. Les vendredis et les lundis, le volume d'eau est doublé pour compenser l'absence d'arrosage les samedis et dimanches : un ajout de 20 ml d'eau est réalisé le matin et un second en fin d'après-midi.

c) Préparation de la solution huileuse de PCP

La solution huileuse de PCP est préparée en ajoutant 5% massique de PCP technique à de l'huile de préservation du bois.

- À l'aide d'une balance analytique (précision 0,01 g), peser 30 g de cristaux de PCP dans une coupelle en aluminium.
- Verser soigneusement le contenu de la coupelle en aluminium dans une bouteille en verre de 1L.

- Ajouter 600 g d'huile dans la bouteille, toujours en utilisant la balance et en s'aidant tout d'abord d'un bécher en verre puis d'une pipette pasteur à la fin de l'ajout d'huile pour plus de précision.
- Agiter la bouteille vigoureusement jusqu'à dissolution complète des cristaux de PCP. La dissolution du PCP peut s'avérer difficile et sera alors favorisée en réalisant un bain-marie tiède (environ 30°C à 40°C) ou à l'aide du bain à ultrasons.
- Conserver cette solution à l'abri de la lumière en entourant la bouteille en verre de papier d'aluminium afin d'éviter les réactions photochimiques du PCP ou des PCDD/Fs contenus dans le PCP.

Les quantités de PCP en solution huileuse à préparer chaque semaine sont les suivantes :

- Semaine 1 : 2,52 l de solution au PCP nécessaire, soit 4 bouteilles
- Semaine 2 : 1,89 l de solution au PCP nécessaire, soit 3 bouteilles
- Semaine 3 : 1,26 l de solution au PCP nécessaire, soit 2 bouteilles
- Semaine 4 : 0,63 l de solution au PCP nécessaire, soit 1 bouteille

d) Ajout d'huile au PCP

Les colonnes vont recevoir chaque jour une quantité de solution d'huile au PCP correspondant approximativement aux émissions journalières d'un poteau de type 3 de 40 pieds de long pendant sa première année en service, ce qui représente approximativement 15 ml par jour. Par ailleurs, chaque colonne continuera de recevoir une quantité identique d'eau de 20 ml chaque jour. La solution huileuse et l'eau sont ajoutées à l'aide de deux cylindres de verre de 20 ml le plus homogènement et délicatement possible à la surface du sol. Les vendredis et les lundis, le volume d'eau et de solution huileuse sont doublés pour compenser l'absence d'arrosage les samedis et dimanches (on procède alors à un ajout le matin et un ajout le soir).

e) Échantillonnage

Le premier échantillonnage aura lieu une semaine après le premier ajout d'huile au PCP, AVANT l'ajout d'huile et d'eau de la journée. Trois colonnes seront alors échantillonnées pour chaque sol. Les colonnes étant maintenues en position verticale, le contenu de chaque colonne sera délicatement vidé à la cuillère en acier inoxydable par tranche de 5 cm d'épaisseur. L'échantillonnage commence par le sommet de la colonne et s'effectue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sol dans la colonne, en s'aidant des marques gravées à l'intérieur des colonnes (correspondant à 6 tranches de 5 cm d'épaisseur). Chaque tranche de sol sera transvasée dans un plat en pyrex préalablement rincé à l'hexane, homogénéisée à l'aide de la cuillère en inox puis transvasée dans une bouteille en verre de 500 ml soigneusement rincée à l'hexane au préalable, identifiée (voir nomenclature des échantillons en annexe) et munie d'un bouchon en téflon. Pour chaque nouvelle tranche, on prendra soin d'utiliser une cuillère propre pour éviter toute contamination croisée des échantillons.

f) Analyses

Chaque tranche de sol prélevée va subir les analyses suivantes :

- Mesure de la teneur en eau (Protocoles 7)
- Mesure de la teneur en huile (Protocoles 2 et 3)

Onze tranches soigneusement sélectionnées vont également être envoyées en laboratoire analytique externe (Maxxam) pour déterminer leur teneur en PCDD/F par GC-MS haute résolution.

Le sol restant dans chaque bouteille sera conservé dans la chambre froide à 4°C et à l'obscurité pour une éventuelle vérification des concentrations.

4) Santé et securité

a) Prévention des coupures

Lors du découpage des colonnes d'aluminium, du dessin des limites des tranches au cutter et de l'installation des grillages en bout de colonnes, il est nécessaire de prendre des précautions afin d'éviter les coupures dues à l'aluminium tranchant des colonnes, le cutter ou la moustiquaire en métal. L'usage de gants peut s'avérer utile.

b) Huile de conservation de poteaux

L'huile de conservation de poteaux est assez peu documentée, mais s'apparente de près par sa composition, à l'huile diesel no 2. La composition chimique de l'huile diesel no 2 est hautement variable. Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures dont certains ont une toxicité aiguë importante (notamment le toluène, l'éthylbenzène ou les xylènes). Les huiles diesel ont une toxicité aiguë modérée à élevée, leur toxicité étant directement reliée à leur teneur en composés aromatiques. La toxicité chronique de l'huile diesel est également due à l'exposition aux composés aromatiques, ainsi qu'à la présence de HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Les effets chroniques de certains constituants de l'huile diesel (toluène, xylène, naphtalène, alkyl benzènes et différents HAPs) sont, entre autres, des effets sur le foie, le cœur, le système nerveux. On a également associé à certains de ces composés une augmentation du taux de cancers, des effets sur le système immunitaire, sur la reproduction, une toxicité pour le fœtus et des effets génotoxiques. Du fait de sa teneur élevée en composés aromatiques, l'huile de préservation des poteaux Esso l'Impériale est classée comme toxique selon le SIMDUT. Il est donc nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de ce produit et de travailler sous une hotte ventilée

c) PCP

Le pentachlorophénol (PCP) est extrêmement toxique, cancérigène et tératogène. La toxicité des préparations commerciales est encore accentuée par la présence d'impuretés hautement toxiques telles que les chlorophénols, l'hexachlorobenzène ou les dioxines et furanes. Par exemple le NOEL (No Observed Effect Level) du PCP pur est de 3 mg/kg/j alors que celui du PCP technique est de 1 mg/kg/j du fait de la présence d'impuretés.

L'effet aigu le plus notable a lieu lors de l'inhalation du PCP : une exposition trop élevée entraîne un empoisonnement aigu du système circulatoire accompagné de déficiences cardiaques. Les autres effets aigus peuvent être une irritation sévère de la peau, des dermatites de contact ou un endommagement de la cornée.

Les effets chroniques sont entre autre des dommages sur le foie, les reins ou le système nerveux central. Un risque cancérigène a été mis en évidence sur les animaux. Les principales voies d'exposition sont l'inhalation et le contact cutané.

Il est donc nécessaire d'utiliser des lunettes de sécurité, des gants et un sarrau lors de la manipulation de ce produit et de travailler sous une hotte ventilée

5) Référence

Orazio, C. E. (1992). Persistence and transport of organochlorine contaminants in soils. Columbia, University of Missouri: 217.

6) Échéancier des expériences en colonnes

Les deux séries d'expériences en colonnes (sol organique et sable) seront décalées dans le temps (par exemple l'une commence le lundi, l'autre le mercredi). En effet, les échantillonnages de colonnes sont trop longs pour pouvoir réaliser deux séries le même jour (tout en réalisant les étapes d'ajouts d'eau et d'huile au PCP sur l'ensemble des 24 colonnes) : pour échantillonner un triplicata de colonnes, il faut une journée à deux.

On commencera par la série de sol organique, qui comporte 12 colonnes. 7 jours après le premier ajout d'huile au PCP, le premier échantillonnage de trois colonnes est réalisé, le deuxième a lieu au bout de 14 jours, puis 21 jours, puis 35 jours.

On procèdera de même pour le sable à la différence près que le premier ajout d'huile au PCP a lieu deux ou trois jours plus tard.

7) Nomenclature des échantillons

Le nom de chaque échantillon doit permettre de connaître la date d'échantillonnage, le type de sol, le numéro de la colonne et le numéro de la tranche de sol.

Chaque nom sera composé de la manière suivante :

S1-O-C2-T4 : échantillon prélevé au bout d'une semaine, sol organique, colonne 2, tranche 4.

- Les dates d'échantillonnage sont S1, S2, S3 et S5 (au bout de, respectivement, 1, 2, 3 et 5 semaines)
- Les types de sols sont le sol organique (O) et le sable (S)
- À chaque date d'échantillonnage trois colonnes de chaque sol seront échantillonnées, soit C1, C2 et C3
- Les tranches de sol sont numérotées de haut en bas. La tranche T1 est donc la première tranche échantillonnée (0-5 cm de profondeur).

Protocole 11 : Échantillonnage des sols près des poteaux traités au PCP pour des fins de caractérisation physico-chimique.

1) Objectif

Ce protocole est utilisé pour la campagne d'échantillonnage des sols afin d'analyser les dioxines et furannes, les composés phénoliques et les C_{10}-C_{50}. Des sites près des poteaux traités au PCP dont la date d'installation est supérieure à l'année 1987 serviront à l'étude.

Trois milieux hydrogéologiques seront retenus pour ce projet. Ces milieux possèdent les caractéristiques nécessaires à la réalisation du projet, soit un sol organique, un sol argileux, un sol sablonneux. Pour chacun des milieux deux (2) sites seront analysés pour un total de six sites.

Le sol autour de chaque poteau sera échantillonné en fonction de la distance radiale, selon trois axes principaux (0, 120 et 240°) et selon la profondeur de la surface (voir figure 1).

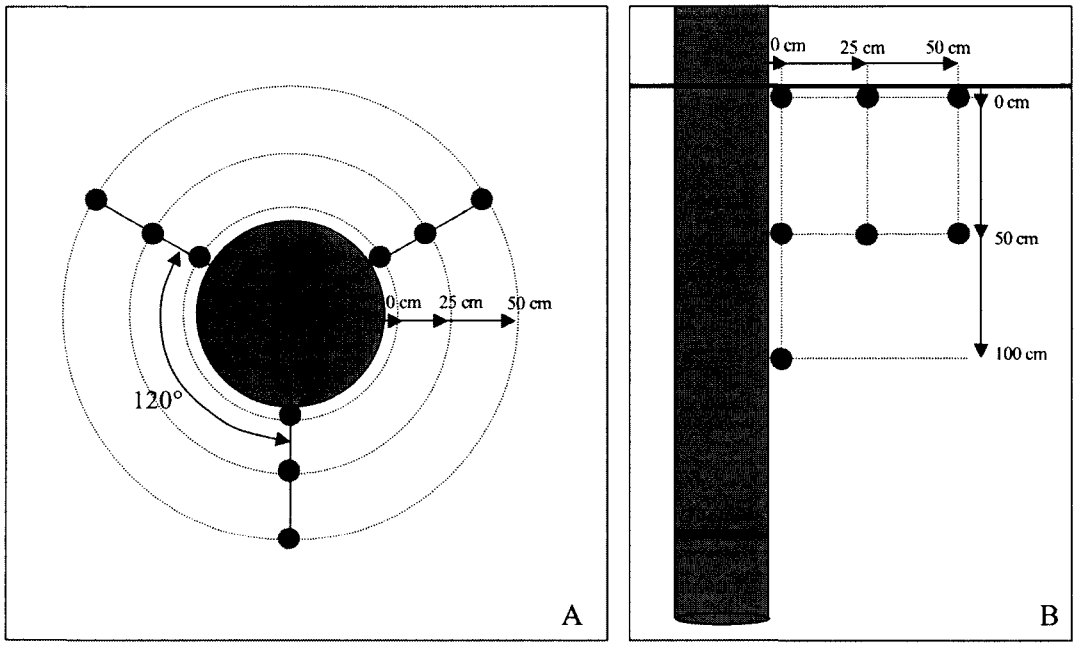


Figure 1 : Plan d'échantillonnage autour des poteaux. A) vue en plan. B) vue de côté.

Pour chacun des poteaux, un échantillon de sol témoin sera aussi prélevé à une distance de 25 m pour déterminer le bruit de fond. L'axe de l'échantillon témoin sera choisi sur le terrain même, en fonction des contraintes inhérentes au site.

Ce protocole décrit les prélèvements des échantillons de sol nécessaires à la réalisation du projet. En tout, 21 échantillons de sol et 1 échantillon témoin sont à prélever autour de chaque poteau.

2) Matériel

À emporter sur le terrain

- Pelles (grosse, petites), sécateur, coupe-branche
- Tarières en acier inoxydable, cuillère fendue, « slide hammer », manche et rallonge
- Tamis et entonnoir en verre d'ouverture ~2 cm (facultatif)
- Ustensiles en acier inoxydable (cuillères)
- Contenants pour les échantillons **étiquetés** (voir tableaux en annexe pour les quantités).
- Ruban de mesure 30 m ou corde prémesurée de 25 m, mètre rigide
- Boussole, appareil photo, marqueur
- 2 chaudières de 20L pour les déchets de rinçages (une chaudière pour les déchets de rinçage à l'eau et une pour les déchets de rinçage au solvant organique)
- 4 L d'acétone qualité ACS
- 4 L d'hexane qualité ACS
- 2 flacons laveurs préalablement respectivement identifiés acétone et hexane
- 5 contenants de 4 L d'eau purifiée (nanopure)
- 1 chaudière de 20L d'eau du robinet avec un petit gobelet pour rincer.
- Savon Sparkleen en solution, brosse, poudre Sparkleen
- Petite balance portative et poids

- Sacs Ziploc larges
- Ruban adhésif « Duct Tape »
- Glacières identifiées pour chaque poteau
- Papier essuie-tout Bounty ou guenilles sans charpie
- Cahier de laboratoire #150
- Combinaisons de terrain
- Gants de labo
- Mini-gants (à mettre sous les gants de labo)
- 2 paires de lunettes de sécurité
- Bottes de construction ou bottes d'hiver
- Imperméables et vêtements chauds ou crème solaire

3) Méthodologie

a) Identification du milieu et du poteau à l'étude

Dans le cahier de laboratoire # 150:

- Numérotation (1 à 6) des poteaux du milieu :

Milieu argileux

Rue Ch. De la Petit-Côte à l'intersection de la rue Mtée de la Saline

St Constant

Poteau 1	**Poteau 2**
TDI	TDI
11	11
93	93
SPP	SPP
BC	BC
3-40	3-40

Milieu Organique

En face du 2055 Rang St-Paul (La Carottine)

Saint-Rémi

Poteau 3	**Poteau 4**
CCC	T-87
4	IRB
45	HQ
HQ	SPP
RPP	45
D-90	4

Milieu Sablonneux

Angle Chemin Lotbinière et rue Des Bouleaux (poteau 5)

Base Plein air des cèdres (poteau 6)

Des Cèdres

Poteau 5	**Poteau 6**
T-95	CCC
IP8	2
HQ	45
40	HQ
SPP	SPP
40	D-88
4	

- Adresse (route, municipalité, propriétaire), schéma ou croquis (poteau, points cardinaux, infrastructures environnantes).
- Transcrire les inscriptions visibles sur le poteau.
- Photos : noter au cahier le numéro de la pose.
- Observations et commentaires complémentaires.

- Identifier sur le poteau à l'aide d'un marqueur les axes 0, 120, 240 degrés. L'axe 0 est en ligne avec le nord magnétique.

b) Lavage des équipements d'échantillonnage

Procéder à la première étape de la décontamination des équipements avant toute utilisation des pelles, truelles carottières, tarières, etc.

Pour tous les instruments qui entrent en contact avec les échantillons procéder à la première étape et à la deuxième étape de nettoyage. Ce même niveau de propreté sera à respecter pour la préparation des échantillons composés.

L'efficacité du nettoyage repose sur le soin qu'apporte le préleveur à chacune des étapes de la décontamination. La propreté des outils utilisés pour l'échantillonnage est considérée comme un des éléments de toute première importance et une attention spéciale et constante doit être accordée à cet aspect afin de s'assurer d'éliminer tout risque de contamination croisée.

(i) Première étape

Cette procédure s'applique pour toute la période d'échantillonnage, et ce, avant le prélèvement de chaque échantillon.

Un rinçage adéquat consiste à mettre en contact une quantité suffisante de solvant avec les surfaces de l'équipement d'échantillonnage venant en contact avec le sol.

Une fois l'équipement décontaminé son prochain contact est avec l'échantillon à prélever.

- Rincer à l'eau du robinet pour enlever les résidus majeurs à l'aide du contenant 4 L;
- Brosser les surfaces avec une brosse à poils doux, de l'eau du robinet et d'un détergent sans phosphate (Sparkleen);
- Rincer à l'eau du robinet pour enlever le détergent à l'aide du petit gobelet;
- Rincer à l'eau purifiée (nanopure), égoutter le surplus.

(ii) Deuxième étape

- Rincer à l'acétone;
- Rincer à l'hexane;
- Rincer de nouveau à l'acétone;
- Rincer généreusement à l'eau purifiée, de façon à enlever toute trace d'acétone, égoutter le surplus.

Les instruments ne sont pas décontaminés lorsqu'ils sont utilisés pour prélever plusieurs échantillons pour le même point d'échantillonnage (Réf 1, p.40; réf 2, p.17, 18c)

(iii) Contenants pour échantillonnage

Les préleveurs n'ont pas à laver ou à rincer les contenants d'échantillons s'ils sont fournis par les laboratoires. (Réf 2, p.18, section 3.3)(contenants neufs)

c) Prélèvement des échantillons de sol

(i) Délimitation du bloc de sol à échantillonner

Le bloc de sol à échantillonner est délimité comme suit : 3-5 cm de profondeur par 3-5 cm parallèlement à l'axe, centré sur le point d'échantillonnage par 3-5 cm perpendiculairement à l'axe, centré sur le point d'échantillonnage. Si plus de sol doit être échantillonné pour atteindre la quantité requise, le surplus de sol est prélevé en se déplaçant perpendiculairement à l'axe, tout en gardant la même distance radiale.

Notes : 1) Dans les faits, le point d'échantillonnage pour la distance radiale dite « de 0 cm » est à 2,5 cm de distance radiale.

2) Dans les faits, lorsque l'on échantillonne à la profondeur « x », on échantillonne à partir de la profondeur x en allant vers la profondeur « x + 3-5 cm ».)

3) Ne pas dépasser 7 degrés de chaque côté de l'axe original.

(ii) Prélèvement de l'échantillon de sol

Pour les échantillons de **surface**, on doit enlever la partie visible de la végétation (pelouse, graminées) ainsi que les racines. Pour le faire, on enfonce verticalement un instrument tranchant (spatule ou bêche si nécessaire) dans le sol afin de délimiter la surface à échantillonner. L'instrument est enfoncé juste assez profondément pour que la couche de végétation soit tranchée, pas plus, de manière à ne pas contaminer le sol devant être échantillonné. Ensuite, le « carré » de végétation est secoué de manière à ce que le sol adhérant aux racines se détache et retombe dans le « carré » de sol.

Une fois la couche de végétation superficielle enlevée, le prélèvement du sol est réalisé à l'aide des instruments en acier inoxydable.

Pour les échantillons situés à 50 cm et de 100 cm de profondeur, le prélèvement s'effectue à l'aide d'une tarière manuelle. La tarière fonctionne par un mouvement de rotation dans le sens des aiguilles d'une montre. Deux ou trois révolutions permettent d'enfoncer la tarière d'environ 10 cm. Une fois la tarière enfoncée sur toute sa longueur, elle est retirée du sol et l'échantillon est recueilli en renversant la tarière.

Ne pas oublier que l'échantillonnage est **destructeur** du point d'échantillonnage, il ne sera pas possible de ré-échantillonner une deuxième fois au même endroit.

La quantité de sol prélevée est comprise entre 100% et 150% de la quantité requise (vérifiée à la balance).

Au besoin, un tamis ou un entonnoir en verre dont les ouvertures sont de ~2 cm de diamètre sera utilisé pour enlever les grosses roches. De manière générale, on essaiera d'éviter de prélever des roches de plus de 1 cm. Lorsqu'il y présence d'une grosse roche empêchant le prélèvement d'un échantillon, on change l'axe d'échantillonnage légèrement sans changer de distance radiale en ne dépassant pas **7 degrés** de chaque côté de l'axe original.

(iii) Quantités et ordre d'échantillonnage

- Les échantillons sont prélevés dans l'ordre indiqué aux tableaux d'échantillonnage (tableau 1), soit du numéro un jusqu'au dernier numéro.
- Prélever la quantité indiquée en vérifiant le poids sur la balance.
- Bien respecter les axes de prélèvement pour chacun des échantillons.

Tableau 1 : Grille d'échantillonnage de terrain - exemple du milieu argileux, poteau 1. (Pour chaque poteau, une grille similaire est produite et remplie lors de l'échantillonnage).

No	Poteau	axe	radial (cm)	profond. (cm)	g total		Prélevé (v)
1	1	0	50	0	50		
2	1	120	50	0	50		
3	1	240	50	0	50		
4	1	0	(30-45)	0	400	granulométrie	
5	1	0	50	50	50		
6	1	120	50	50	50		
7	1	240	50	50	50		
8	1	0	25	0	50		
9	1	120	25	0	50		
10	1	240	25	0	50		
11	1	0	25	50	50		
12	1	120	25	50	50		
13	1	240	25	50	50		
14	1	0	0	0	50		
15	1	120	0	0	50		
16	1	240	0	0	50		
17	1	0	0	50	50		
18	1	120	0	50	50		
19	1	240	0	50	50		
20	1	0	0	100	50		
21	1	120	0	100	50		
22	1	240	0	100	50		
23	1	0	2500	0	50		
24	1	120	2500	0	50		
25	1	240	2500	0	50		

(iv) Identification des échantillons

Le numéro correspond à un emplacement (point d'échantillonnage) précis sur le terrain, autant en plan qu'en profondeur. Position no :

- Numéro du poteau (1à 6), 1 et 2= argileux, 3 et 4=organique, 5 et 6=sablonneux;

- Axes (0 = Nord; 120= 120 degrés; 240= 240degrés) serviront à des échantillons composés;
- Distance radiale (0= adjacent au poteau; 25=25cm; 50=50 cm);
- Profondeur (0= surface 0 cm ; 25= 25 cm ; 50= 50 cm ; 100 = 100 cm de la surface) ;

Exemple : 1-0-25 (échantillon composé provenant du poteau 1 du Milieu argileux, adjacent au poteau, à 25 centimètres de profondeur).

(v) Activités lors de l'échantillonnage

- Prélever tous les échantillons dans l'ordre spécifié aux tableaux d'échantillonnage (voir tableau 1) et les déposer dans leurs contenants pré identifiés.
- Faire les échantillons composés à partir des trois échantillons dont les axes sont de 0°, 120° et 240° ayant une même distance radiale et une même profondeur.(Voir le tableau 1)
- Inscrire les notes et commentaires au cahier de laboratoire.
- Ne pas remplir les trous créés lors de l'échantillonnage.

d) Conservation des échantillons

Les échantillons de sols prélevés doivent être entreposés à 4 °C jusqu'à l'analyse.

4) Références

- Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales, Cahier 5, Échantillonnage des sols. MEF, 1995.
- Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales, Cahier 1, Généralités. MEF, 1999.
- Protocole PE32 Pré-échantillonnage et échantillonnage de six sites dans le cadre du projet pour fin d'analyse des métaux (CCA), 1998.

ANNEXE 2: RAPPORT D'ETUDE - DEVELOPPEMENT DU MODELE DE COMPORTEMENT DU PCP DANS L'ENVIRONNEMENT : VERSION FINALE. PREPARE PAR GUY LEFEBVRE ET GREGOIRE KAMINSKI

Direction Environnement, Planification stratégique et Environnement- Hydro-Québec

19 avril 1999

Table des matières

1. Introduction 251
1.1 Historique du projet PCP 251
1.2 Objectif des blocs expérimentaux 251
1.3 Sommaire des réalisations à l'IREQ 252
1.3.1 Demandes originales 252
1.3.2 Résultats, interprétation et analyse des écarts 254
1.3.3 Analyse des écarts 265
2. Mandat et objectif du projet de modélisation 268
2.1 Objectifs de l'outil informatique 268
2.2 Méthodologie de développement 268
2.3 Modèle pour le comportement du PCP dans le poteau 269
2.4 Structure du système 270
2.4.1 Présentation 270
2.4.2 Menu Pré-traitement 271
2.4.3 Menu Post-traitement 273
2.4.4 Fiche Données climatiques 273
2.4.5 Interface avec MOFAT 274
3. État d'avancement et étapes à venir 274
4. Liste de publications d'intérêt 275

1. Introduction

1.1 Historique du projet PCP

En 1988, Hydro-Québec amorçait une étude de faisabilité sur le comportement du pentachlorophénol (PCP) dans l'environnement. Cette étude visait à élaborer un modèle mathématique permettant de simuler le comportement de la solution huile-PCP à l'intérieur et à la surface du poteau ainsi que dans le sol. L'imprégnation des poteaux de bois se fait à l'aide d'une solution composée approximativement de 95% d'huile et de 5% de PCP. La migration du PCP s'effectue donc principalement dans l'huile.

Un modèle conceptuel, basé sur une approche par modules, a alors été élaboré. Comme aucune donnée scientifique n'était disponible au niveau de la littérature sur le comportement du PCP dans le poteau, il a alors été convenu de faire appel à l'IREQ pour réaliser différentes expérimentations en laboratoire et sur le terrain, afin de confirmer les hypothèses émises lors de la conception du modèle. Au cours de l'année 1989, une définition des résultats expérimentaux recherchés a été réalisée, puis soumise et discutée avec l'IREQ. Ceci a conduit à l'élaboration d'un protocole expérimental de concert avec l'IREQ, au cours de la période 1989 - 1990. Les expérimentations se sont déroulées de 1990 à 1998. Certains compromis ont dû être faits de la part du client afin de compléter les travaux, notamment l'abandon des expérimentations au niveau du sol. Les demandes originales ainsi qu'une discussion sur les résultats produits par l'IREQ seront présentées à la section 1.3.

Les travaux de modélisation ont donc repris au cours de l'année 1998 et sont en bonne voie d'être complétés. L'interface entre les modèles pour le poteau et le comportement dans le sol demeure le principal point à compléter.

1.2 Objectif des blocs expérimentaux

La réalisation de l'outil informatique avait pour objectif de permettre la révision des périmètres de protection pour les poteaux de bois traités au PCP. Afin de mener à terme le développement du modèle et, étant donné le manque important de données au niveau de la littérature, l'obtention de données expérimentales s'avérait nécessaire.

Pour ce faire, différents blocs expérimentaux ont été définis afin de fournir les intrants aux modèles. Ces travaux ont été confiés à l'IREQ.

1.3 Sommaire des réalisations à l'IREQ

1.3.1 Demandes originales

1.3.1.1 Expérience d'entreposage

Tel que mentionné précédemment, la solution utilisée pour traiter les poteaux est composée d'huile à près de 95% et de PCP à 5%. Le pentachlorophénol étant soluble dans l'huile, celle-ci se trouve alors à être le principal agent de migration. Afin d'établir les pertes en huile et en PCP au fil des ans, il était impératif d'établir la quantité de solution présente dans le poteau et à sa surface en fonction du temps après traitement. C'est ce qu'on a appelé Quantité initiale interne (Qii) et Quantité résiduelle horizontale (Qrh). Il s'agissait ici pour l'IREQ de fournir des courbes de Qii et Qrh en fonction du temps après traitement, pour les 2 essences de bois choisies, soit le pin rouge et le pin gris.

1.3.1.2 Effet de la pression hydrostatique

Le deuxième bloc d'expérimentations consistait à déterminer l'effet de la pression hydrostatique sur la Quantité résiduelle horizontale (Qrh) ainsi que sur la Quantité résiduelle verticale (Qrv), c'est-à-dire la quantité de produit qui s'écoule parallèlement aux fibres du bois. La demande consistait dans un premier temps à vérifier l'importance de ce facteur et, dans un deuxième temps, à dresser les courbes de variation de Qrh et Qrv en fonction de la hauteur de poteau et du temps.

1.3.1.3 Quantité résiduelle horizontale (Qrh)

Un autre bloc d'expérimentations devait permettre d'évaluer le phénomène de suintement, donc d'évaluer la quantité résiduelle horizontale (Qrh) en fonction du temps, pour différentes températures et différentes quantités présentes dans le poteau.

1.3.1.4 Quantité migrant par gravité (Qlg)

La quantité de solution huile-PCP qui se retrouve à la surface du poteau, identifiée par Qrh, peut migrer dans l'environnement soit par gravité ou par l'effet des précipitations. Ce volet spécifique visait à quantifier l'importance de la migration par gravité, soit Qlg. Le résultat recherché était une courbe de Qlg en fonction de la température pour différents Qrh.

1.3.1.5 Quantité entraînée par les précipitations (Qlp)

Le PCP lessivé sous l'effet des précipitations (Qlp) peut, en fonction du pH de celles-ci, migrer soit dans sa phase originale (Qlp(h)) ou dans sa phase aqueuse (Qlp(aq)). La série d'expérimentations devait nous fournir des courbes de Qlp(h) et Qlp(aq) en fonction de différents débits de précipitations, pour un Qrh donné.

1.3.1.6 Effet de la température sur la partition

Le but de ce volet était de déterminer l'effet de la température et du pH sur la partition du PCP. Les valeurs recherchées étaient des courbes du pourcentage de PCP partitionné en fonction du pH, pour différentes températures.

1.3.1.7 Quantité résiduelle verticale (Qrv)

Ce bloc avait un but similaire à la section Qrh, mais comme la migration parallèle aux fibres du bois devait en principe être différente, nous avions prévu valider notre hypothèse. Le résultat recherché consistait en des courbes de Qrv en fonction du temps et de la température pour différents Qii.

1.3.1.8 Comportement au niveau du sol

Ce dernier volet consistait à déterminer les courbes de conductivité hydraulique, de diffusivité et de potentiel capillaire pour différents types de sols. Des expériences de partition et d'adsorption au niveau des sols avaient également été identifiées, mais étant donné le coût des expérimentations reliées aux blocs précédents et la complexité des travaux à réaliser, il a été décidé de se concentrer sur la recherche de ces paramètres au niveau de la littérature scientifique.

1.3.2 Résultats, interprétation et analyse des écarts

La section précédente présentait les résultats escomptés par le biais des expérimentations en laboratoire. En 1989 et 1990, plusieurs séances de travail avec l'IREQ ayant pour but de s'entendre sur différents protocoles expérimentaux se sont tenues. Certains blocs ont notamment été ajoutés tels la distribution longitudinale et la distribution radiale. L'IREQ a également identifié le besoin de développer une méthode d'analyse du PCP et de l'huile. Cette section présente donc un sommaire des résultats expérimentaux qui ont été obtenus et une discussion sur ceux-ci.

1.3.2.1 Méthode analytique (fiche synthèse 1)

Les premiers travaux ont porté sur le développement d'une méthode d'analyse du PCP et de l'huile dans la matrice bois. Il s'agit d'une analyse par FTIR (spectrométrie infrarouge) pour l'huile et par GC-ECD (chromatographie gazeuse et détection par capture d'électrons) pour le PCP. Le protocole analytique a été bien optimisé et validé. La méthode permet d'analyser les deux substances du même coup, ce qui répond au critère de base d'analyser les concentrations d'huile et de PCP. Cette méthode a fait l'objet de publications de la part de l'IREQ.

- *Demande originale : Méthode permettant de déterminer les concentrations d'huile et de PCP dans un même échantillon*
- *Résultat fourni : Méthode analytique élaborée qui a fait l'objet de publications scientifiques*
- *Écart et démarche alternative : Répond à la demande originale*

1.3.2.2 Entreposage (fiche synthèse 2)

Au cours de cette série d'expérimentations, on a effectué l'analyse de la dynamique des pertes par la surface du poteau Qrh (perpendiculaire aux fibres du bois) pendant son entreposage en position horizontale. Il a été conclu qu'il est très difficile d'établir une relation linéaire entre les concentrations de PCP et d'huile à l'intérieur du poteau au temps initial et le Qrh d'un poteau en entreposage.

Dans la première série d'essais de 24 semaines, 3 poteaux de pin rouge ont été examinés, alors que dans la deuxième série, 4 ans plus tard, différentes sections (4 sections) de quatre poteaux de pin gris et d'un poteau de pin rouge ont été analysées pendant 20 semaines. Les résultats de la 2e série sont beaucoup plus représentatifs puisque les mesures ont été prises répétitivement sur une même section.

Il ne fait aucun doute que la quantité très limitée de poteaux utilisés dans cette étude avait un impact sur les résultats finaux. Les résultats de la première série étaient très variables et il est difficile d'établir une courbe à partir de ces données. Pour la deuxième série d'expérimentations, cependant, l'approche méthodologique a été revue c'est-à-dire que différentes sections du même poteau ont été utilisées. Les résultats et les courbes obtenues ont été beaucoup plus régulières et nous ont permis d'utiliser ces données pour la modélisation. Il a été noté que les différences de pertes entre le pin gris et le pin rouge sont substantielles.

Équations :

- PCP
  - Pin gris: -0,170 + 0,189 ln (période) x surface du poteau x 0,001
  - Pin rouge: -2,495 + 1,695 ln (période) x surface du poteau x 0,001
- huile
  - Pin gris: -19,338 + 15,893 ln (période) x surface du poteau x 0,001
  - Pin rouge: -36,950 + 37,280 ln (période) x surface du poteau x 0,001

où

Période : période d'entreposage en jours, corrigée pour les jours avec une température moyenne inférieure à - 10° C

Surface du poteau : surface du poteau en mètres carrés

0,001 : facteur de conversion pour convertir les résultats en mètres carrés

- *Demande originale : Courbes de Qii(0) et Qrh(0) en fonction du temps après traitement, pour le pin gris et le pin rouge, et pour les 2 fournisseurs*
- *Résultat fourni : Réponse à la demande originale*
- *Constatation :*
    - *Données de la 1ère série d'expérimentations non fiables*
    - *Différences notables entre le pin gris et le pin rouge*
    - *Importance du fournisseur négligeable*
- *Écart et démarche alternative : - Faible représentativité statistique des résultats de la 2e série*

1.3.2.3 Chambre climatique (fiches synthèse 3, 4 et 8)

Les prochaines fiches synthèse ont été produites à partir d'un bloc expérimental pendant lequel des sections de poteaux ont été maintenues en position verticale. Trois séries de tests, d'une durée de 16 semaines chacune, sur un total de 11 poteaux de pin rouge et 8 poteaux de pin gris (sections de 1,5 m) ont été réalisées. Les mesures des Qrh(0) et Qii(0) ainsi que des paramètres Qrh, Qlg et Qrv ont été effectuées. Les dynamiques d'écoulement, différentes pour le pin gris et le pin rouge, ont été documentées. Selon les résultats de l'IREQ, les variations de température semblent n'avoir aucune influence sur l'écoulement du PCP et de l'huile : on n'a pas noté de différence notable au niveau des Qrh et des Qrv dues aux variations de température. Certains problèmes ont toutefois été notés pour les mesures de Qlg : les concentrations ont été similaires pour les poteaux traités et non traités, ce qui laisse présager que des vapeurs de la solution huile-PCP ont été déposées sur les échantillons. Selon les résultats obtenus, on conclut que ce phénomène est négligeable. Les résultats présentés dans les annexes des fiches synthèse ont permis de calculer des valeurs moyennes pour les Qrh et les Qrv des deux espèces, valeurs retenues pour la modélisation.

Équations :

- *PCP*
  - Pin gris :
    - Qrh = -0,378 + 0,410 ln (période) x surface du poteau x 0,001
    - Qrv = -0,113 + 0,133 ln (période) x surface de la base du poteau x 0,001
  - Pin rouge :
    - Qrh = -1,209 + 1,726 ln (période) x surface du poteau x 0,001
    - Qrv = -0,771 + 1,031 ln (période) x surface de la base du poteau x 0,001
- *Huile*
  - Pin gris :
    - Qrh = -23,250 + 20,816 ln (période) x surface du poteau x 0,001
    - Qrv = -7,950 + 9,368 ln (période) x surface de la base du poteau x 0,001
  - Pin rouge :
    - Qrh = -36,950 + 37,280 ln (période) x surface du poteau x 0,001
    - Qrv = -23,927 + 27,100 ln (période) x surface de la base du poteau x 0,001

où

période : période d'entreposage en jours, corrigée pour les jours avec une température moyenne inférieure à - 10° C

surface du poteau : surface du poteau en mètres carrés

surface de la base du poteau : surface de la base du poteau en mètres carrés

0,001 : facteur de conversion pour convertir les résultats en mètres carrés

- *Demande originale* : Courbes de Qrh, Qrv et Qlg en fonction du temps pour différentes températures, pour chaque essence de bois et pour différents Qii
- *Résultat fourni* : Tableaux de Qrh, Qrv et Qlg en fonction du temps, pour différentes températures
- *Constatation* :
    - *Effet des variations de température et d'humidité négligeable sur Qrh, Qrv* et Qlg
    - *Qlg négligeable*
    - *Variabilité due à l'essence de bois importante*
    - *Fiabilité de l'expérimentation incertaine (concentrations pour Qlg* supérieures pour un poteau non traité que pour un poteau traité)
- *Écart et démarche alternative* : Lecture des Qii abandonnée dans la 2e série d'expérimentations sans autorisation préalable du client

1.3.2.4 Lessivage (fiche synthèse 5)

Des sections de pin rouge et de pin gris ont été soumises à plusieurs cycles de lavage d'un lave-vaisselle, pendant 5 jours. Aucun effet significatif n'a été mesuré. Il a été conclu que le lessivage est un phénomène de faible importance pour les poteaux traités au PCP. À notre avis, un protocole expérimental différent et de plus longue durée aurait répondu aux exigences de ce bloc. Aucune conclusion ne peut être tirée de cette série d'expériences qui ne répond pas aux demandes originales.

- *Demande originale* : Courbes de Qlp en fonction des précipitations et du temps pour un Qrh donné
- *Résultat fourni* : Tableau de Qlp en fonction du temps et du volume d'eau recyclé
- *Constatation* : Phénomène négligeable
- *Écart et démarche alternative* :
    - - Revue de littérature
    - Formulation d'hypothèses à partir de données de poteaux en service et de discussions avec certains experts, dont UBC

1.3.2.5 Distribution longitudinale (fiche synthèse 10)

Pour ce bloc expérimental, 8 poteaux ont été utilisés, soit 6 pin rouge et 2 pin gris, provenant de deux compagnies différentes. Les distributions longitudinales du PCP et de l'huile dans le poteau ont été établies. Les résultats plutôt stables et uniformes, surtout pour le pin rouge car les données étaient plus nombreuses, nous ont permis d'estimer la distribution et les concentrations de l'agent de préservation dans les poteaux de pin rouge.

Équations :

- *PCP total*
  - Qrhi surface = surface du poteau x 0,88 x 0,001
  - Qii intérieur = couche 0,5 x 13,52 + [(volume du poteau - couche 0,5 - extreme) x 2,8] + extreme x 4,03
- *Huile totale*
  - Qrhi surface = surface du poteau x 9,05 x 0,001
  - Qii intérieur = couche 0,5 x 76,50 + [(volume du poteau - couche 0,5 - extreme) x 44,51] + extreme x 67,60

où

volume du poteau : volume du poteau en mètres cubes

surface du poteau : surface du poteau en mètres carrés

couche 0,5 : volume de la couche superficielle de 0,5 cm, en mètres cubes

extreme : volume des deux zones extrêmes du poteau représentant 15 cm à chaque extrémité, en mètres cubes

- *Demande originale* : Distribution longitudinale de la solution huile-PCP dans le poteau
- *Résultat fourni* : Réponse à la demande originale
- *Constatation* : Bonne adéquation demande vs résultats

1.3.2.6 Distribution radiale (fiche synthèse 11)

Pour la réalisation de ce bloc expérimental, l'IREQ a utilisé les poteaux de pin gris provenant de deux fournisseurs. Les distributions longitudinales du PCP et de l'huile ont été établies et les courbes de distribution produites. Ces données ont été utilisées pour les fins de modélisation des poteaux de pin gris. Il est approprié de noter que les poteaux de pin rouge qui ont été fournis à l'IREQ étaient d'une propreté quasi exceptionnelle, ce qui nous porte à croire qu'un effort particulier a été fait par le fournisseur afin de fournir des poteaux propres. Celui-ci savait pertinemment que les poteaux allaient faire l'objet d'un projet de recherche et non d'une mise en service.

Équations :

- *Pin gris*
  - PCP :
    - Qrhi surface = surface du poteau x 1,02 x 0,001
    - Qii intérieur = (couche 0,5 x 13,920) + (couche 1 x 9,550) + (couche 2 x 6,050) + (couche 3 x 3,875) + (couche 4 x 2,100) + (couche 5 x 1,320) + (couche 6 x 1,040) + (couche 7 x 0,44) + (couche 8 x 0,200)
  - Huile :
    - Qrhi surface = surface du poteau x 3,44 x 0,001
    - Qii intérieur = (couche 0,5 x 191,0) + (couche 1 x 143,5) + (couche 2 x 120,0) + (couche 3 x 75,5) + (couche 4 x 61,0) + (couche 5 x 63,0) + (couche 6 x 40,5) + (couche 7 x 39,5)

où

surface du poteau : surface du poteau en mètres carrés

couche 0,5 : volume de la couche superficielle de 0,5 cm, en mètres cubes

couches 1...8 : volume des couches consécutives, en mètres cubes

- *Demande originale : Distribution radiale de la solution huile-PCP dans le poteau*
- *Résultat fourni : Réponse à la demande originale*
- *Constatation : Pas de caractérisation pour le pin rouge*

1.3.2.7 Poteaux en service (fiche synthèse 12)

Des poteaux en service depuis plusieurs années ont été échantillonnés et on a tenté d'établir des tendances pour la migration du PCP et de l'huile. Deux séries de mesures ont été prises sur des tronçons différents, à 4 ans d'intervalle. Dans la première série, les résultats pour certains poteaux dont la durée de service s'échelonnait de 9 à 36 ans (prélèvement uniquement sur une hauteur) étaient tellement variables, qu'il était impossible d'estimer une tendance significative. Aucun résultat n'a pu être tiré de cette série d'expérimentations puisqu'aucun poteau avait été préalablement caractérisé et qu'on ne pouvait même pas confirmer s'il s'agissait ou non d'un poteau traité au PCP.

Dans la deuxième série d'expérimentations, 15 poteaux de pin gris d'un même tronçon, en service depuis 8 ans, ont été échantillonnés d'abord en 1991 et puis une deuxième fois 4 ans plus tard, soit en 1995 (prélèvements sur deux hauteurs). Les résultats ont montré une certaine migration de la solution de préservation, surtout en 1995. Ces résultats ont été utilisés pour la modélisation, bien que les poteaux n'avaient pas été préalablement caractérisés. Pour ce volet, nous avons formulé l'hypothèse que la teneur en huile et en PCP initiale des poteaux correspondait à la quantité retrouvée dans les poteaux fraîchement traités et ce, à partir des données fournies par l'IREQ.

Il est à noter que les données relatives à la rétention d'huile pour le pin rouge n'étaient pas suffisantes. Nous avons donc effectué des comparaisons entre les pertes d'huile pour le pin gris et le pin rouge, pour les expérimentations en chambre climatique, et établi des corrélations à partir des pertes observées pour les poteaux de pin gris en service. Nous sommes en attente de données de Paul Cooper, de l'université de Toronto, ce qui devrait nous permettre de valider et, le cas échéant, d'améliorer les équations.

Équations :

- *Pin gris*
  - PCP :
    - Perte totale = PCP début service - [7,937 - 0,713 ln (période de service corrigée)] x (volume du poteau/0,912)
  - Huile :
    - Perte totale = huile début service - [124,98 - 12,43 ln (période de service corrigée)] x (volume du poteau/0,912)
- *Pin rouge*
  - PCP :
    - Perte totale = PCP début service - [8,337 - 0,860 ln (période de service corrigée)] x (volume du poteau/0,912)
  - Huile :
    - Perte totale = huile début service - [108,697 - 11,696 ln (période de service corrigée)] x (volume du poteau/0,912)

où

période de service corrigée : période de mise en service en jours, corrigée pour les jours avec une température moyenne inférieure à - 10° C

volume du poteau : volume du poteau en mètres cubes

volume du poteau/0,912 : taux pour les calculs provenant de données des poteaux 35 pieds

- *Demande originale :* Aucune demande n'avait été formulée officiellement puisque ce volet devait être effectué au niveau de la validation et de la calibration du modèle
- *Résultat fourni :* Tableau de Qrh en fonction du temps pour les essais de 1991 et 1995
- *Constatation :*
    - - Données de la première série non fiables
    - Données de la deuxième série démontrant une perte de PCP et d'huile considérable sur une période de 4 ans, donc que les phénomènes de lessivage, d'évaporation ou de photolyse sont importants
- *Écart et démarche alternative :*
    - Revue de littérature
    - Formulation d'hypothèses et incorporation de données de UBC pour des poteaux en service
    - Utilisation de ces données comme solution alternative pour le lessivage et les autres processus de dégradation

1.3.2.8 Viscosité du solvant organique du PCP (fiche synthèse 14)

Ce bloc expérimental visait à établir la viscosité du solvant organique du PCP en fonction de la température. Cette donnée était requise afin d'évaluer la mobilité de l'huile dans et à la surface du poteau en fonction des variations de température. Une donnée importante qui ressort de cette expérimentation est que l'huile se cristallise à -10°C. C'est donc dire que sous ce seuil, la solution huile-PCP ne migre plus. L'hypothèse a donc été posée que sous -10°C il n'y a aucune migration.

- *Demande originale :* Courbe de la viscosité de l'huile en fonction de la température
- *Résultat fourni* : Réponse à la demande originale
- *Constatation* : Cristallisation de l'huile à -10°C

1.3.2.9 Pression hydrostatique (fiche synthèse 15)

Le dernier bloc expérimental avait pour objectif de caractériser l'influence de la pression hydrostatique sur Qrh et Qrv. Des facteurs d'augmentation moyens ont été calculés à partir des données expérimentales et ces facteurs ont été incorporés dans l'outil informatique.

Équations :

- *Pin gris*
  - PCP :
    - Qrh service partie dans sol = -0,378 + 0,410 x ln (période de service corrigée) x surface dans sol x 6 x 0,001
    - Qrv service partie dans sol = -0,113 + 0,133 x ln (période de service corrigée) x surface de la base x 6 x 0,001
  - Huile :
    - Qrh service partie dans sol = -23,250 + 20,817 x ln (période de service corrigée) x surface dans sol x 2 x 0,001
    - Qrv service partie dans sol = -7,950 + 9,368 x ln (période de service corrigée) x surface de la base x 2 x 0,001
- *Pin rouge*
  - PCP :
    - Qrh service partie dans sol = -1,209 + 1,726 x ln (période de service corrigée) x surface dans sol x 6 x 0,001
    - Qrv service partie dans sol = -0,771 + 1,031 x ln (période de service corrigée) x surface de la base x 6 x 0,001
  - Huile :
    - Qrh service partie dans sol = -36,950 + 37,280 x ln (période de service corrigée) x surface dans sol x 2 x 0,001
    - Qrv service partie dans sol = -23,927 + 27,100 x ln (période de service corrigée) x surface de la base x 2 x 0,001

où

période de service corrigée : période de mise en service en jours, corrigée pour les jours avec une température moyenne inférieure à - 10° C

surface dans sol : surface du poteau en-dessous de la ligne de sol en mètres carrés

surface de la base : surface de la base du poteau en-dessous de la ligne de sol en mètres carrés

6 et 2 : facteurs d'augmentation du Qrh et Qrv dans la partie enfouie pour le PCP et l'huile, respectivement

000,1 : taux de conversion en kilogrammes

- *Demande originale* : Effet de la pression hydrostatique sur Qrh et Qrv
- *Résultat fourni :* Réponse à la demande originale
- *Constatation* :
  - - Effet de la longueur du poteau sur Qrh et Qrv réel
  - Faible représentativité statistique des résultats puisque seules 3 sections de poteaux ont été utilisées
- *Écart et démarche alternative :*
  - - Revue de littérature
  - - Formulation d'hypothèses à partir de discussions avec UBC

1.3.3 Analyse des écarts

Après analyse des résultats de l'IREQ, il appert que l'écoulement du PCP et de l'huile pour les poteaux de bois traité peut être affecté par différents paramètres. Plusieurs d'entre eux ont été identifiés et certains ont même été quantifiés. Suite aux différentes revues de littérature et après discussions avec certains spécialistes au niveau de la préservation du bois, notamment le Dr. John R. Ruddick de l'université de Colombie-Britannique, les paramètres suivants se sont avérés les plus importants :

· âge et espèce de bois (incluant le contenu en cellulose et en carbone organique)

· teneur en humidité au moment du traitement

· solution utilisée pour le traitement (peut varier selon le fournisseur et la date de traitement)

· technologie de traitement

· conditions climatiques (surtout la température et les précipitations)

· conditions du sol autour du poteau (contenu en eau et en carbone organique, granulométrie)

La phase de validation et de calibration du modèle permettra de valider ces paramètres et la simulation de scénarios conservateurs et moyens permettra de pallier cette variabilité. La répartition longitudinale et radiale de l'agent de préservation du bois dans un poteau fraîchement traité a été très bien documentée par l'IREQ. Ces résultats nous ont permis de calculer le contenu en PCP et en huile pour un poteau type.

À partir des résultats expérimentaux, il a été conclu par l'IREQ que l'écoulement n'est pas dépendant de la température. Toutefois, en fonction des divers documents consultés et des discussions avec Dr. Ruddick, nous sommes d'avis que l'influence de la température sur plusieurs paramètres tels la pression hydrostatique, l'évaporation et le lessivage, incluant l'influence du pH, devrait être réexaminée. Cependant, les résultats de l'IREQ sur la viscosité de l'huile nous indiquent qu'il n'y a aucune migration pour des températures inférieures à -10°C. Les travaux visant la calibration et la validation du modèle devraient nous permettre de valider certains de ces aspects.

Les résultats pour Qlg, qui ont démontré que les concentrations d'huile et de PCP dans le bois non traité ont été similaires à celles mesurées dans les sections de bois traité, nous incitent à croire à la présence de PCP et d'huile dans l'air ambiant de la chambre climatique, ce qui pourrait signifier que le processus d'évaporation de ces substances est beaucoup plus important qu'on ne le croyait. Cet avis est également partagé par John R. Ruddick de UBC (university of British Columbia). D'autres processus moins documentés, telles la photolyse, la biodégradation et la migration verticale peuvent s'avérer des phénomènes plus importants que prévu et dont on ne peut déterminer l'importance à partir des expériences de l'IREQ. Les effets du lessivage ne sont pas non plus concluants, à la lumière des résultats expérimentaux obtenus, et une recherche plus approfondie doit être menée (ex : revue de littérature, contacts avec UBC, etc.), faute d'établir un autre protocole expérimental.

Selon les résultats obtenus à ce jour par l'IREQ, on peut conclure que le phénomène de suintement (Qrh et Qrv) est important, mais que le lessivage et la migration par gravité (Qlp et Qlg) sont négligeables. On peut donc tirer comme conclusion que le PCP et l'huile s'accumulent à la surface du poteau et restent en place, ou alors qu'il y a forte évaporation. L'hypothèse de l'évaporation peut s'avérer vrai pour l'huile. Cependant, le PCP étant peu volatile et formant des cristaux blancs, on ne peut quant à nous conclure que cette hypothèse est fondée, et envisageons qu'il y a par conséquent effet de lessivage ou à tout le moins de photolyse.

Les mécanismes d'échanges et de pertes sous la ligne de sol semblent jouer un rôle important au niveau des pertes d'un poteau en service. La quantification exacte de ce phénomène à partir des données expérimentales est difficile, mais plusieurs articles scientifiques laissent présager qu'il s'agit d'un processus assez important. Aussi, selon les données expérimentales de l'IREQ, une augmentation de PCP à la base du poteau a été observée et accordée à la mobilité verticale de cette substance (Qrv), ce qui semble tout à fait réaliste. Toutefois, comme aucun volet expérimental au niveau du sol n'a été réalisé, nous devrons valider ces phénomènes à partir des informations trouvées dans la littérature scientifique.

Le rapport PCP/huile de la solution de préservation sortant du poteau indique que l'huile se retire plus rapidement que le PCP. Il aurait été souhaitable que l'échantillonnage des poteaux en service se fasse pour au moins trois hauteurs ce qui nous aurait permis d'obtenir une meilleure idée de la répartition de la solution dans le poteau en fonction du temps. Pour les fins de modélisation, nous n'avons utilisé que les données du milieu du poteau puisque seules ces données nous permettaient d'établir une tendance significative.

2. Mandat et objectif du projet de modélisation

2.1 Objectifs de l'outil informatique

Le développement du modèle sur le comportement du PCP a pour objectif d'obtenir une meilleure connaissance du comportement de la solution de traitement dans le poteau et dans l'environnement ainsi que la révision des critères de localisation des poteaux traités au PCP.

Ultimement, l'outil informatique devrait pouvoir être adapté à d'autres agents de préservation du bois, notamment le CCA.

2.2 Méthodologie de développement

Au cours des années 1989 à 1991, le modèle conceptuel a été programmé à l'intérieur de la coquille de développement d'outils informatiques de la vice-présidence Environnement. Ce modèle a été fait à l'aide d'équations fictives qui devaient être remplacées au fur et à mesure de l'obtention des résultats expérimentaux.

Les expériences en laboratoire se sont échelonnées sur une période beaucoup plus longue que prévu et les progrès de l'informatique ont été prodigieux au cours de cette période. Le seul exemple du passage du système d'exploitation Dos à Windows 95 est remarquable. Le modèle original, soit celui de 1991, a donc été abandonné et une reprogrammation complète desalgorithmes a été faite au cours de l'année 1998. D'ailleurs, cette nouvelle structure a été rendue essentielle après analyse des résultats de l'IREQ qui ont entre autres démontré que les phénomènes de Qlg et de Qlp étaient négligeables. Il faut souligner qu'une recherche de modèles existants a entre temps été effectuée et qu'aucun modèle simulant le comportement d'un agent de préservation du bois dans le poteau n'a été recensé.

En ce qui a trait aux modèles de comportement au niveau du sol, plusieurs modèles ont été élaborés et calibrés au cours de la période 1991 à 1998. Un inventaire exhaustif de la littérature nous a amené à privilégier un modèle validé au lieu du modèle qui avait été élaboré à l'interne.

En effet, l'expérience a démontré que les coûts de validation d'un modèle au niveau du sol sont relativement élevés. Ces travaux ayant déjà été réalisés et documentés, le coût d'une telle validation pour Hydro-Québec s'en trouvent réduits. Le choix s'est arrêté sur le modèle MOFAT, un modèle bidimensionnel permettant de simuler le comportement d'hydrocarbures en milieu non saturé et saturé. Le travail majeur consiste donc à développer une interface entre le modèle pour le comportement du PCP dans le poteau et le modèle MOFAT. Une interface graphique ayant été développée pour le modèle MOFAT, nous avons opté pour cette version. Toutefois, nous sommes toujours en attente de la livraison du modèle, ce qui devrait être une question de quelques jours.

2.3 Modèle pour le comportement du PCP dans le poteau

Les résultats des blocs expérimentaux de la distribution radiale et longitudinale ont été utilisés pour les calculs relatifs à la quantité initiale de solution huile-PCP présente dans le poteau. Nous avons également utilisé les normes A1320 et A1410 afin de déterminer les rayons et longueurs des poteaux ainsi que les profondeurs d'enfouissement. Chaque poteau est ensuite divisé en plusieurs couches et le contenu en PCP et en huile calculé pour chaque couche. La quantité totale de solution retrouvée dans le poteau est également calculée. Un calcul des concentrations moyennes (en kg/m3) et le rapport PCP/huile est également fourni à l'usager à titre d'information.

Un fichier contenant les données climatiques pour le Québec sur la période 1973 à 1997 sert à calculer les réactions du poteau en fonction de la période d'entreposage ou de service incluant les jours dont la température est inférieure à -10°C. Les pertes sont calculées sur une base continue. Les simulations sont réalisées en utilisant les données de la station météorologique la plus près de l'endroit où le poteau a été entreposé et mis en service. Des équations logarithmiques modélisent le comportement de l'huile et du PCP pour les poteaux de pin gris et de pin rouge. Les équations utilisées dans le modèle sont produites à la section 1.3.2. La validation du modèle avec des données de terrain, notamment pour l'entreposage et la période de mise en service serait souhaitable afin de valider les résultats expérimentaux.

Puisque les expériences ont été réalisées uniquement sur des poteaux, ou des sections de poteaux, de 35 pieds classe 4, nous avons présumé, pour les fins de la modélisation, qu'il existait une relation linéaire entre le volume, la surface et les pertes des autres classes. Le degré d'exactitude de cette relation dans les cas extrêmes (ex. : poteaux de 50 pieds et plus) est inconnu et pourra être validé uniquement par une quantité suffisante de données de terrain.

2.4 Structure du système

2.4.1 Présentation

L'outil informatique a été développé afin de prédire les pertes de PCP et d'huile d'un poteau de bois traité au PCP et le comportement de la solution dans l'environnement. Les calculs du modèle sont basés sur les résultats expérimentaux produits par l'IREQ. Les données manquantes ont été trouvées dans la littérature scientifique ou auprès de l'université de Colombie-Britannique (UBC).

Les données suivantes sont requises pour le fonctionnement du modèle :

- essence de bois
- classe du poteau
- longueur du poteau
- date de début et de fin de l'entreposage
- identification de la station météo la plus près du lieu d'entreposage
- date de mise en service
- date de consultation ou de rebutage du poteau
- identification de la station météo la plus près du lieu de mise en service

Les paramètres suivants peuvent être consultés :

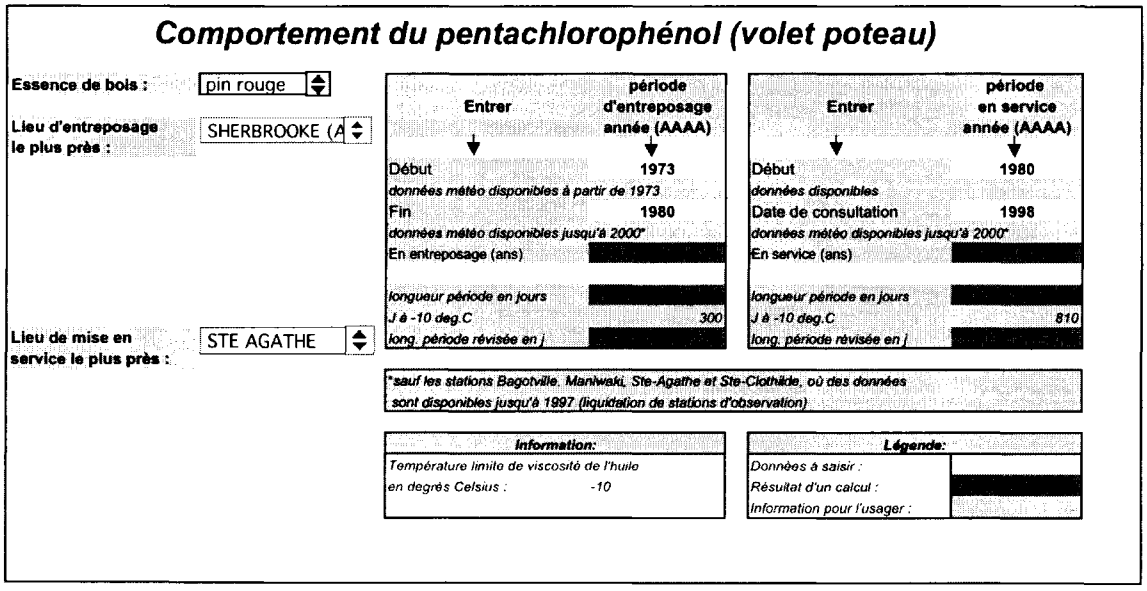
- quantité totale de PCP et d'huile dans le poteau
- quantité de PCP et d'huile dans chaque couche verticale du poteau
- concentration moyenne de PCP et d'huile dans le poteau
- surface du poteau
- volume du poteau

- pertes de PCP et d'huile pendant la période d'entreposage
- pertes de PCP pendant la durée de la mise en service
- répartition de pertes pendant le service
- quantité de PCP et d'huile restant dans le poteau
- rapports PCP:huile à chaque étape

2.4.2 Menu Pré-traitement

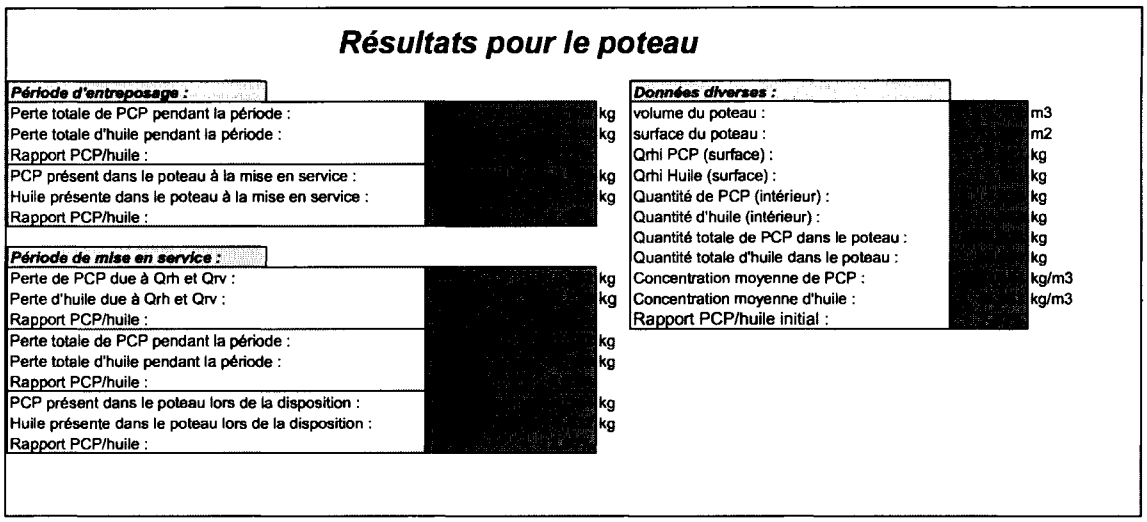
Affiche la page Entrée des données (nommée *Modèle*) dans laquelle on peut indiquer les données utiles pour l'étude qu'on souhaite effectuer. La page suivante (*paramètres_poteau*) nous permet de choisir la classe et la longueur du poteau en question, et affiche automatiquement son rayon et la profondeur d'enfouissement. Ces calculs sont effectués en fonction de la norme A 1410. On peut également accéder aux autres feuilles en cliquant sur l'onglet approprié ou en se déplaçant à l'aide des boutons. Des menus déroulant sont disponibles pour certains paramètres (essence de bois, classe, longueur, station météo la plus près du lieu d'entreposage/mise en service). D'autres informations comme les dates de consultation, d'entreposage et de mise en service doivent être saisies manuellement.

Page Modèle	
Essence de bois	Essence de bois - pin gris ou pin rouge (menu déroulant)
Début de la période d'entreposage	Année du début de l'entreposage. Les données météorologiques pour la station la plus proche sont disponibles à partir de 1973 jusqu'à 1997.
Fin de la période d'entreposage	Année de la fin de l'entreposage. Les données météorologiques pour la stationla plus proche sont disponibles à partir de 1973 jusqu'à 1997.
Début de la période de mise en service	Année de mise en service. Les données météorologiques pour la station la plus proche sont disponibles à partir de 1973 jusqu'à 1997.
Date de consultation	Année pour laquelle on veut les résultats. Les données météorologiques pourla station la plus proche sont disponibles à partir de 1973 jusqu'à 1997.
Lieu d'entreposage le plus près	Station météorologique la plus près du lieu d'entreposage (menu déroulant)
Lieu de mise en service le plus près	Station météorologique la plus près du lieu de mise en service (menu déroulant)
Page Paramètres poteau	
Longueur	Longueur du poteau (menu déroulant)
Classe	Classe du poteau - menu déroulant (en fonction de la longueur et de la classe choisies, le rayon du poteau et la profondeur d'enfouissement sont affichés automatiquement)



2.4.3 Menu Post-traitement

Page Résultats	
Données diverses	
Volume du poteau	volume du poteau en fonction de sa longueur et de sa classe (m3)
Surface du poteau	surface du poteau en fonction de sa longueur et de sa classe (m2)
Qrhi PCP (surface)	quantité initiale de PCP à la surface du poteau (kg)
Qrhi huile (surface)	quantité initiale d'huile à la surface du poteau (kg)
Quantité de PCP (intérieur)	quantité de PCP à l'intérieur du poteau (kg)
Quantité d'huile (intérieur)	quantité d'huile à l'intérieur du poteau (kg)
Quantité totale de PCP dans le poteau	quantité totale de PCP dans le poteau (kg)
Quantité totale d'huile dans le poteau	quantité totale d'huile dans le poteau (kg)
Concentration moyenne de PCP	concentration de PCP dans le poteau calculée en kg/m3
Concentration moyenne d'huile	concentration d'huile dans le poteau calculée en kg/m3
Rapport PCP/huile	rapport des concentrations des deux substances exprimé en %
Période d'entreposage	
Perte totale de PCP pendant la période	quantité de PCP perdue pendant la période d'entreposage (kg)
Perte totale d'huile pendant la période	quantité d'huile perdue pendant la période d'entreposage (kg)
Rapport PCP/huile	rapport des concentrations des deux substances perdues exprimé en %
PCP présent dans le poteau à la mise en service	quantité de PCP dans le poteau à la fin de la période d'entreposage (kg)
Huile présente dans le poteau à la mise en service	quantité d'huile dans le poteau à la fin de lapériode d'entreposage (kg)
Rapport PCP/huile	rapport des concentrations des deux substances restantes exprimé en %
Période de mise en service	
Perte de PCP due à Qrh et Qrv	quantité de PCP perdue due à Qrh et Qrv (kg)
Perte d'huile due à Qrh et Qrv	quantité d'huile perdue due à Qrh et Qrv (kg)
Rapport PCP/huile	rapport des concentrations des deux substances perdues exprimé en %
Perte totale de PCP pendant la période	quantité totale de PCP perdue pendant la période de mise en service (kg)
Perte totale d'huile pendant la période	quantité totale d'huile perdue pendant la période de mise en service (kg)
Rapport PCP/huile	rapport des concentrations des deux substances perdues exprimé en %
PCP présent dans le poteau lors de la disposition	quantité totale de PCP restant dans le poteau aumoment de la consultation ou de la disposition (kg)
Huile présente dans le poteau lors de la disposition	quantité totale d'huile restant dans le poteau aumoment de la consultation ou de la disposition (kg)
Rapport PCP/huile	rapport des concentrations des deux substances restantes exprimé en %
Page Modèle	
Longueur période en jours (période d'entreposage et période de mise en service)	durées de la période d'entreposage et de lapériode de mise en service exprimées en jours
Jours à -10 deg.C	Nombre de jours à -10 deg.C ou moins pendant la période
Longueur période révisée en jours	Nombre de jours "actifs" pour les calculs d'écoulement



2.4.4 Fiche Données climatiques

La page Données Climatiques affiche les données météo pour toutes les stations météorologiques disponibles. En plus des données de température, l'affichage du niveau et de la nature des précipitations est possible.

2.4.5 Interface avec MOFAT

L'interface avec le modèle MOFAT sera développée dans un avenir proche. MOFAT est un modèle qui prédit le devenir et le transport d'hydrocarbures et d'autres contaminants dans les sols non-saturés et dans l'eau souterraine. L'outil est capable de simuler le transport de plusieurs substances (contenant plusieurs phases) à la fois, dans un environnement homogène et hétérogène.

3. État d'avancement et étapes à venir

La partie du projet qui traite du comportement du PCP dans le poteau est terminée et opérationnelle. Les travaux se poursuivent sur la partie "comportement dans le sol", notamment sur le couplage avec l'outil de modélisation MOFAT.

Le développement du modèle aura permis d'identifier certaines lacunes au niveau des résultats obtenus de l'IREQ. Une revue des résultats d'études sur le comportement du PCP dans les poteaux en service, notamment celle d'Enviroconseil, devra être

complétée. En parallèle, la recherche d'articles scientifiques se poursuivra afin d'obtenir d'autres données et de combler les lacunes actuelles. La validation et la calibration du modèle devrait être complétée en juillet alors qu'un rapport sur la révision des critères de localisation devrait pour sa part être déposé à la fin de l'année 1999.

4. Liste de publications d'intérêt

Arcand, Y., Hawari, J. et Guiot, S. 1995. Solubility of Pentachlorophenol in Aqueous Solutions: the pH Effect. Wat. Res. 29 (1), p. 131-136.

Arsenault, R.D. 1970. Pentachlorophenol Concentration in Utility Poles and Its Effectivness in Preventing Decay after a Quater Century in Wisconsin. American Wood- Preservers' Association Proceedings. P. 97-109.

Baecker, A.A.W. 1993. A Non-toxic Method to Combat Incipient Decay of CCA- and Creosote- Treated Poles in Soil-Contact. Int. Biodeter. Biodegr. 32, p. 289-303.

Banerji, S., Wei, S.M. and Bajpai, R.K. 1993. Pentachlorophenol interactions with soil. Wat. Air Soil Poll. 69, p. 149-163.

Brixie, J.M. et Boyd, S.A. 1994. Organic Chemicals in the Environment. J. Environ. Qual. 23, p. 1283-1290.

Chamberlain, K., Evans, A. and Bromilow, R.H. 1996. 1-Octanol/Water Partition Coefficient (Kow) and pKa for Ionisable Pesticides Measured by a pH-Metric Method. Pestic. Sci. 47, p. 265-271.

Choi, J et Aomine, S. 1974. Adsorption of pentachlorophenol by soils. Soil Sci. Plant Nutr., 20 (2), p. 135-144.

Christodoulatos, C. et Mohiuddin, M. 1996. Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils. Wat. Env. Res. 68, (3), p. 370- 378.

Christodoulatos, C., Koutsospyros, A.D. and Korfiatis, G.P. Potential groundwater pollution from chemically treated wood. Water Poll. P. 113-120.

Christodoulatos, C., Koutsospyros, G.P. Korfiatis, 1995. Potential Groundwater Pollution from Chemically Treated Wood. Wat. Poll. III: Modeling, Measuring and Prediction, Computational Mechanics Publications, L.C. Wrobel, and P.

Latinopoulos, Editors, p. 113-120.

Cooper, P.A. 1991. Leaching of CCA from treated wood: pH effects. For. Prod. J. 41 (1), p. 30- 32.

Davis, A., Campbell, J., Gilbert, C., Ruby, M.V., Bennett, M. and Tobin, S. 1994. Attenuation and Biodegradation of Chlorophenols in Ground Water at a Former Wood Treating Facility. Ground Water, 32 (2), p. 248-257.

Environnement Canada. 1988. Installations de préservation du bois au pentachlorophénol (imprégnation thermique). Recommandations techniques pour la conception et l'exploitation. Rapport SPE 2/WP/5.

Galil, N.I. and Novak, J.T. 1995. Pentachlorophenol-induced release of soil organics and colloids. Wat. Res. 29 (6), p. 1533-1540.

Goerlitz, D.F., Trouman, D.E., Godsy, E.M. et Franks, B.J. 1985. Migration of Wood-Preserving Chemicals in Contaminated Groundwater in a Sand Aquifer at Pensacola, Florida. Environ. Sci. Technol. 19 (10), p. 955-961.

Haloui, A. et Vergnaud, J.M. 1995. Modelling the process of release of a chemical from wood in finite volumes of water in succession. Wood Sc. And Tech. 29, p. 77-85.

Haloui, A., Bouzon, J. et Vergnaud, J.M. 1995. Comparison of the Release in Water of PCP Used for Preservation of Wood. Holzforschung 49, p. 15-19.

Hydro-Québec, 1997. Caractérisation de sols en périphérique des poteaux traités au pentachlorophénol. Rapport préliminaire. Enviroconseil, Québec.

Jackson, D.R. and Bisson, D.L. 1990. Mobility of Polychlorinated Aromatic Compounds in Soils Contaminated With Wood-preserving Oil. J. Air Waste Manage. Assoc. 40, p. 1129-1133.

Kessler, J.H. and Hunt, J.R. 1994. Dissolved and colloidal contaminant transport in a partially clogged fracture. Wat. Reso. Res. 30 (4), p. 1195-1206.

Kouali, M.E., Bouzon, J. et Vergnaud, J.M. 1992. Modelling the Process of Absorption and Desorption of Water in a Sheet Beyond the Fiber Saturation Point by Considering a Two-Dimentional Transfer. Holzforschung 46, p. 187-192.

Kouali, M.E., Bouzon, J. et Vergnaud, J.M. 1992. Process of Absorption and Desorption

of Water in a Wood Board, with 3-dimentional Transport beyond the FSP. Wood Sci. Technol. 26 p. 307-321.

Lafrance, P., Marineau, L., Perreault, L, et Villeneuve, J-P. 1994. Effect of Natural Dissolved Organic Matter Found in Groundwater on Soil Adsorption and Transport of Pentachlorophenol. Environ. Sci. Technol. 28 p. 2314-2320.

Lafrance, P., Villeneuve, J.P., Mazet, M., Ayele, J. et Fabre, B. 1991. Organic Compounds Adsorption onto Activated Carbon: The Effect of Association Between Dissolved Humic Substances and Pesticides. Env. Poll. 72, p. 331-344.

Lamar, R. T., Glaser, J.A. and Kent Kirk T. 1990. Fate of PCP in sterile soil inoculated eith the white-rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*: mineralization, volatilization and depletion of PCP. Soil Biol. Biochem. 22 (4), p. 433-440.

Lee, L.S., Suresh, P., Rao, C., Nkedi-Kizza, P. et Delfino, J.J. 1990. Influence of Solvent and Sorbent Characteristics on Distribution of Pentachlorophenol in Octanol-Water and Soil-Water Systems. Environ. Sci. Technol. 24 (5), p. 654-661.

Marchal, P., Ozanne, G. et Vasseur, P. 1998. Glass Test Chamber Model to Evaluate Pesticide Air Emissions from Treated Wood. Indoor Built Environ. 7, p. 47-53.

Murarka, I. and Quinn, A. 1994. Wood Pole Preservatives: Study of In-Service Poles. EPRI Journal April/May, p. 36-39.

Murarka, I.P., Malecki, R., Taylor, B. Hensel, B. et Roewer, J. 1996. Release, Migration, and Degradation of Pentachlorophenol Around In-Service Utility Poles. American Wood-Preservers' Association Proceedings, p. 180-192.

Peng, C-G. and Deady, M.A. 1994. Development of action level for PCP-contaminated soil using VIP model. Model. Air & Waste Management Association. Presented at the 87th Annual Meeting & Exhibition, Cincinnati, Ohio (June 19-24).

Peng, C-G., Jeng, C-Y., Suen, S-Y. and Wu, W-H. 1996. Determination of Remedial Actions for PCP-Contaminated Soil Using SESOIL Model. Air & Waste Management Association. Presented at the 89th Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Tennessee (June 23-28).

Pollard, S.J.T., Hoffmann, R.E. and Hrudey, S.E.1993. Screening of risk management

options for abandoned wood-preserving plant sites in Alberta, Canada. Can. J. Civ. Eng. 20, p. 787-800.

Priddle, M.W. et MacQuarrie, K.T.B. 1994. Dissolution of creosote in groundwater: an experimental and modeling investigation. J. Contam. Hydrol. 15, p. 27-56.<

Romano, N., Brunone, B. et Santini, A. 1998. Numerical analysis of one-dimentional unsaturated flow in layered soils. Adv. Wat. Res. 21, p. 315-324.

Ruddick, J.N.R. 1991. Wood Poles and the Environment. Canadian Electrical Association, Toronto, 91-D-43.

Shimizu, Y., Yamazaki, S. and Terashima, Y. 1992. Sorption of anionic pentachlorophenol (PCP) in aquatic environments: the effect of pH. Wat. Sci. Tech. 25 (11), p. 41-48.

Shiu, W-Y., Ma, K-C., Varhanickova, D. et Mackay, D. 1994. Chlorophenols and Alkylphenols: A Review and Correlation of Environmentally Relevant Properties and Fate in an Evaluative Environment. Chemosphere, 29 (6), p. 1155-1224.

Symons, B.D., Sims, R.C. and Grenney, W.J. 1988. Fate and transport of organics in soil: model predictions and experimental results. Journal WPCF, 60 (9), p. 1684-1693.

Wang, J., Wang, J-M., Banerji, S.K. and Bajpai, R.K. 1995. Effect of a NAPL on Migration of PCP in Soil Columns. App. Biochem. Biotechn. 51/52, p. 693-703.

Warith, M.A., Fernandes, L. et LaForge, F. 1993. Adsorption of Pentachlorophenol on Organic Soil. Haz. Waste Haz. Mat. 10 (1), p. 13-25.

Warner, J.E. et Solomon, K.R. 1990. Acidity as a factor in leaching of copper, chromium and arsenic from CCA-treated dimension lumber. Env. Tox. Chem. 9, p. 1331-1337.

Weinberg Group Inc. 1997. Screening-Level Risk Assessment of Microcontaminants Leaching From Pentachlorophenol-Treated Wood Poles in Canada. Washington. Prepared for Penta Task Force Weinberg Group Inc. 1998. Volatilization of Microcontaminants From Pentachlorophenol- Treated Utility Poles. Washington. Prepared for Penta Task Force

Zelles, L., El-Kabbany, S. et Scheunert, I. 1991. The interrelationship between biological effects and the persistence of pentachlorophenol and HGCL2 in various soils. Toxicol. Environ. Chem. 30, p. 177-181.

ANNEXE 3 : CERTIFICAT D'ANALYSE DE PSC SERVICES ANALYTIQUES POUR LA CAMPAGNE D'ECHANTILLONNAGE – EXEMPLE DE RESULTATS D'ANALYSE DES PCDD/F POUR LE POTEAU 1 (PROFONDEUR 0 CM, DISTANCE 0 CM) ET DE RESULTAT DES ELEMENTS DE CONTROLE (MATERIAUX DE REFERENCE ET BLANCS)

PSC

SERVICES ANALYTIQUES

Certificat d'analyses

No. de certificat: 4E0826

CLIENT

Attention: Manon Leduc
Compagnie: ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MTL
Adresse: Département de génie chimique
École Polytechnique de Montréal
C.P. 6079, Succ. Centre-Ville Montréal (Québec)
H3C 3A7
Télécopieur: 514-340-5913
Téléphone: 514-340-4711

LABORATOIRE

Chargé(e) de projet: Martin Dea
Projet: AN041192
Date de réception: 2004/05/21
Date du rapport: 2004/06/23
Date de révision : 2004/08/02
Révision no. 1
Nombre de pages: 65

Projet: 1515-DF-01
Description: -
Prélevé par: ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MTL

Approuvé par: France Luneau 1993-133 QUÉBEC
France Luneau, Chimiste OCQ 1993-133
Chargée de projet

Vérifié par: Stephan Obarewicz 2002-058 QUÉBEC
Stephan Obarewicz, Chimiste OCQ 2002-058
Directeur Haute-Résolution / Organique

Annexes : 6 **page(s) - Confirmation d'analyses**
2 **page(s) - Descriptions des méthodes analytiques**

du fichier =018324stV1
Révision no. 0

PSC Services Analytiques
Résultats d'analyses

		No. du Client:	1-0-0	1-0-0	1-0-0
		No. du Labo:	018324 04	018324 04	018324 04
		Date d'échantillonnage:			
		Matrice:	SOL	SOL	SOL
Paramètre	**LDR**	**Unités**		**FET**	**# d'isomères**
Dioxines et furannes					
2,3,7,8-Cl4DBF	0.37	pg/g	170	17	
2,3,7,8-Cl4DBD	4.3	"	150	150	
1,2,3,7,8-Cl5DBF	3.3	"	1000	52	
2,3,4,7,8-Cl5DBF	3.3	"	1100	540	
1,2,3,7,8-Cl5DBD	2.4	"	4200	2100	
1,2,3,4,7,8-Cl6DBF	0.88	"	18000	1800	
1,2,3,6,7,8-Cl6DBF	0.84	"		1900	
2,3,4,6,7,8-Cl6DBF	0.98	"	11000	1100	
1,2,3,7,8,9-Cl6DBF	1.1	"	1300	130	
1,2,3,4,7,8-Cl6DBD	1.9	"	15000	1500	
1,2,3,6,7,8-Cl6DBD	1.7	"	42000	4200	
1,2,3,7,8,9-Cl6DBD	1.8	"	37000	3700	
1,2,3,4,6,7,8-Cl7DBF	1100	"	520000	5200	
1,2,3,4,7,8,9-Cl7DBF	1600	"	39000	390	
1,2,3,4,6,7,8-Cl7DBD	29	"	1200000	12000	
1,2,3,4,6,7,8,9-Cl8DBF	16	"	1100000(3)	1100	
1,2,3,4,6,7,8,9-Cl8DBD	39	"	2200000(3)	2200	
FET		pg/g		38000(1)	
FET MAX		"		38000	
ΣT4CDF	0.37	pg/g	2500		11
ΣP5CDF	3.3	"	28000		11
ΣH6CDF	0.93	"	500000		9
ΣH7CDF	1300	"	1500000		3
OCDF	16	"	1100000		1
ΣT4CDD	4.3	"	1200		9
ΣP5CDD	2.4	"	20000		10
ΣH6CDD	1.8	"	270000		8
ΣH7CDD	29	"	2200000		2
OCDD	39	"	2200000		1
Récupération		%			
2,3,7,8-T4CDF-13C12			57		
2,3,7,8-T4CDD-13C12			51		
1,2,3,7,8-P5CDF-13C12			43		
1,2,3,7,8-P5CDD-13C12			43		
1,2,3,6,7,8-H6CDF-13C12			76		
1,2,3,6,7,8-H6CDD-13C12			73		
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF-13C12			83		
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD-13C12			96		
OCDD-13C12			172(2)		

PSC Services Analytiques

Blancs d'analyse et matériaux de référence (MR)

Paramètre	**LDR**	**Unités**	**BLANC**			
No. de lot:			**0526MC01**	**FET**	**# d'isomères**	**MR**
2,3,7,8-Cl4DBF	0.084	pg/g	<0.084	<0.0084		104%
2,3,7,8-Cl4DBD	0.014	"	<0.014	<0.014		120%
1,2,3,7,8-Cl5DBF	0.097	"	<0.097	<0.0048		134%
2,3,4,7,8-Cl5DBF	0.010	"	<0.010	<0.0052		93%
1,2,3,7,8-Cl5DBD	0.040	"	<0.040	<0.020		93%
1,2,3,4,7,8-Cl6DBF	0.029	"	<0.029	<0.0029		86%
1,2,3,6,7,8-Cl6DBF	0.028	"	<0.028	<0.0028		107%
2,3,4,6,7,8-Cl6DBF	0.032	"	<0.032	<0.0032		95%
1,2,3,7,8,9-Cl6DBF	0.035	"	<0.035	<0.0035		86%
1,2,3,4,7,8-Cl6DBD	0.028	"	<0.028	<0.0028		89%
1,2,3,6,7,8-Cl6DBD	0.025	"	<0.025	<0.0025		112%
1,2,3,7,8,9-Cl6DBD	0.027	"	<0.027	<0.0027		98%
1,2,3,4,6,7,8-Cl7DBF	0.097	"	<0.097	<0.00097		101%
1,2,3,4,7,8,9-Cl7DBF	0.13	"		<0.0013		83%
1,2,3,4,6,7,8-Cl7DBD	0.049	"	<0.049	<0.00049		103%
1,2,3,4,6,7,8,9-Cl8DBF	2.1	"	<2.1	<0.0021		115%
1,2,3,4,6,7,8,9-Cl8DBD	0.052	"	2.1	0.0021		106%
FET		pg/g		0.002		
FET MAX		"		<0.080		
ΣT4CDF	0.0076	pg/g	<0.0076		0	-
ΣP5CDF	0.010	"	<0.010		0	-
ΣH6CDF	0.031	"	<0.031		0	-
ΣH7CDF	0.024	"	<0.024		0	-
OCDF	2.1	"	<2.1		0	-
ΣT4CDD	0.014	"	<0.014		0	-
ΣP5CDD	0.040	"	<0.040		0	-
ΣH6CDD	0.027	"	<0.027		0	-
ΣH7CDD	0.049	"	<0.049		0	-
OCDD	0.052	"	2.1		1	-
Récupération		%				
2,3,7,8-T4CDF-13C12			83			
2,3,7,8-T4CDD-13C12			81			
1,2,3,7,8-P5CDF-13C12			61			
1,2,3,7,8-P5CDD-13C12			56			
1,2,3,6,7,8-H6CDF-13C12			105			
1,2,3,6,7,8-H6CDD-13C12			87			
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF-13C12			102			
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD-13C12			93			
OCDD-13C12			57			