POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Identification et traitements des principales sources de plomb en eau potable
Title:

Auteur: Clément Cartier
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Cartier, C. (2012). Identification et traitements des principales sources de plomb en eau potable [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/884/
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: https://publications.polymtl.ca/884/
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Michèle Prévost, & Marc Edwards
Advisors:

Programme: Génie civil
Program:

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

IDENTIFICATION ET TRAITEMENTS DES PRINCIPALES SOURCES DE PLOMB EN EAU POTABLE

CLÉMENT CARTIER

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE CIVIL)

JUIN 2012

© Clément Cartier, 2012.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Thèse intitulée:

IDENTIFICATION ET TRAITEMENTS DES PRINCIPALES SOURCES DE PLOMB EN EAU POTABLE

Présentée par : CARTIER Clément

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

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

M. BARBEAU Benoit, Ph.D., président

Mme PRÉVOST Michèle, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. EDWARDS Marc, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SAUVÉ Sébastien, Ph.D., membre

M. GIAMMAR Daniel E., Ph.D., membre

DÉDICACE

À Angela et Kélia : Les quatres dernières années m'ont apporté beaucoup plus qu'un doctorat...

REMERCIEMENTS

Ce doctorat a seulement pu être rendu possible grâce à Michèle et à son sens de la persuasion : rien n'est impossible avec Michèle. Michèle a plusieurs qualités, elle est très convaincante c'est vrai, mais elle a surtout de grandes valeurs de respect et de sens du devoir. J'ai eu la chance de travailler avec elle et je lui en serai toujours reconnaissant. Elle m'a appris que prendre des risques rapporte quand on donne notre 100%; et que donner son 100% amène toujours le respect des autres.

Je voudrais également remercier les autres membres de « l'équipe plomb » : Shokoufeh, Elise et Evelyne. Shokoufeh qui a géré avec brio l'ensemble de nos projets ainsi que quelques malentendus. Tu as été un excellent « tampon », essentiel pour maintenir la cohésion du groupe. Je dois absolument remercier Elise, dont la rencontre m'a définitivement grandi. Je lève mon chapeau à sa capacité de faire face à l'adversité et à sa rigueur. Je n'ai jamais rencontré quelqu'un de pareil. Evelyne, tu as été d'une grande collaboration au moment opportun et je suis sûr que tu pourras relever les défis qui t'attendent.

A large part of that work would not have been possible without the collaboration of Marc. I remember the time when we first met in Cincinatti more than three years ago. There I was, a new PhD student from Montreal, with vague ideas of a large and overly ambitious pilot-scale setup, struggling to explain my objectives in English. Yet, you believed in my potential and accepted to be my co-supervisor. You welcomed me at Virgina Tech as one of your students and gave me the opportunity to be in charge of your pilot. I admire your sense of honor and feel very priviledged to have been able to work with you.

I also want to thank Simoni and Roger that had welcomed me so kindly at VT. Simoni, I am really pleased by the attention you had for me and my family and how you included us in your students group & activities – Thanks to you, being at VT was a lot of fun for us. Roger, you are definitely a great guy: exceptionally brilliant, devoted to your work... and definitely cool. I had some apprehension when I arrived at VT, but now I have to review my mind: all the people I met there were extremely nice, open-minded and welcoming... thanks guys!

Je ne pourrais pas non plus passer sous silence l'aide essentielle d'Yves Fontaine – toujours prêt à aider et à donner son 100%, travailler avec toi fut très formateur. Il va de soit que je remercie les autres membres du personnel qui ont mis l'épaule à la roue pour mener à bien ce projet: Marcellin, Mireille, Denis, Jacinthe, Julie… qui ont toujours été efficace et très collaborateur… merci! Ainsi que les stagiaires : Alexandra, Stéphanie, Geneviève, Julien et Todor… vous avez été d'un grand secours à des moments clefs, ce fut un plaisir de travailler avec vous. Je dois remercier tout les membres du groupe de recherche : Isabelle, Gabrielle, Cindy, Noam, Arash, Céline, Kamen, France, Simon, Laura etc etc. – J'aurais voulu passer plus de temps avec vous … mais ces rares moments passés ensemble ont été vraiment raffraichissants – je suis vraiment chanceux de vous avoir eu comme collègues!

L'idée de faire un doctorat m'est venue à l'esprit suite à une discussion avec mon patron de l'époque à la Ville de Montréal, Jean Mercier. J'en profite donc pour le remercier ainsi que pour la contribution qu'il a apportée au début du projet d'échantillonnage et en tant que Directeur des travaux publics à l'arrondissement St-Laurent. Je tiens également à remercier « mes clients », Benoit Richer, Laurent Laroche et Chantal Morissette. Des clients comme vous, c'est vraiment un plus! L'intérêt et l'ouverture que vous avez portés à l'aspect scienfique de mes travaux est définitivement exceptionel et je vous en remercie particulièrement.

La réussite de ce projet de recherche passe inévitablement par la contribution des organismes subventionnaires. Le financement de ce projet de recherche a été assuré en grande partie par une subvention obtenue du Réseau Canadien de l'Eau (RCE). De plus, j'ai eu la chance d'avoir été sélectionné pour une bourse d'excellence en recherche du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG). Cette bourse était accompagnée d'un supplément pour déplacement qui a été très apprécié lors de mon séjour à Virginia Tech.

Je tiens à remercier mes parents et ma soeurette qui m'ont toujours appuyé dans mes travaux (et même aider : merci beaucoup papa pour ton aide et tes conseils). Je tiens à remercier mes amis qui m'ont enduré et soutenu pendant les moments plus rough. Enfin, il est absolument essentiel que je remercie ma petite famille : Angela et Kélia, ce sont vous qui avez certainement contribué le plus à la réussite de ces travaux, en tolérant mon absence et en me motivant tout au long de mon projet. Angela, les mots ne suffisent pas pour exprimer ma reconnaissance envers toi.

RÉSUMÉ

Le plomb (Pb) est un élément nuisible entraînant des dommages cognitifs irréversibles et des pertes de quotient intellectuel à faible dose chez les jeunes enfants. Le niveau de plomb dans le sang considéré sécuritaire est actuellement en révision par la World Health Organization (WHO) et vient d'être réduit de moitié au États-Unis par le Center for Disease Control and Prevention (CDC). Avec la diminution de l'exposition au plomb par d'autres sources (essence, alimentation), l'eau potable est devenue une des plus importantes sources restantes d'exposition au plomb. Ainsi, il est envisageable que des impacts neurologiques importants chez des enfants proviennent d'une exposition au plomb par l'eau potable.

Différentes mesures peuvent être prises afin de limiter le relargage de plomb dans l'eau : des modifications aux traitements afin de diminuer la corrosivité de l'eau ou l'enlèvement pur et simple des éléments contenant du plomb. L'ajustement du pH et l'ajout d'orthophosphates sont les deux traitements de contrôle de corrosion privilégiés afin de diminuer le relargage de plomb dans l'eau. Les orthophosphates ont été associés à des baisses de 90% du relargage de plomb au Royaume-Uni. Le retrait des éléments de plomberie contenant du plomb est certainement la méthode la plus efficace pour diminuer le relargage de plomb dans l'eau. Les soudures contenant du plomb étant banni aux États-Unis depuis 1988, les soudures « sans plomb » sont aujourd'hui facilement accessibles et des éléments en laiton « sans plomb », sont présents sur le marché principalement dans certains états américains. Cela dit, la source principale de plomb dans l'eau potable demeure les conduites en plomb. En Amérique du Nord, des millions de résidences auraient une partie ou la totalité de leur raccordement de service en plomb. La responsabilité de ces conduites étant souvent partagée entre le propriétaire du bâtiment et la municipalité, les remplacements partiels de conduites en plomb sont fréquents, particulièrement lors de travaux majeurs d'infrastructures municipales. Les remplacements partiels de conduites en Pb impliquent des millions de dollars au Canada et aux États-Unis, même si leur efficacité n'a pas été démontrée. Dans certains cas, les remplacements partiels de conduites en plomb ne permettent pas de réduire les concentrations en plomb au niveau souhaitable. Cette situation pourrait être due à la corrosion galvanique entre la portion de plomb qui demeure dans le système de plomberie et la nouvelle conduite de cuivre. Des études effectuées en laboratoire ont démontré que ce mécanisme était possible. Toutefois, bien que des concentrations en plomb élevées aient été

observées suite à des remplacements partiels, il n'a pas été possible d'identifier avec certitude l'importance des différents mécanismes de relargage de plomb qui pourrait être associé aux remplacements partiels.

C'est dans ce contexte que ce projet de doctorat a débuté, avec comme titre « Identification et traitements des principales sources de plomb en eau potable ». Ces travaux avaient pour but 1) d'évaluer la problématique de relargage de plomb de deux réseaux de distribution d'eau potable, 2) d'identifier les sources de plomb entraînant le relargage observé et 3) d'étudier les mécanismes de relargage pour deux sources de plomb (Pb): les robinets de laiton et les raccordements de service en Pb (RSP) ainsi que 4) d'évaluer l'efficacité de différentes méthodes de contrôle de la corrosion. Un des aspects clé de ces travaux est l'utilisation de pilotes qui ont été conçus pour que les éléments de plomberie étudiés soient testés dans des conditions typiques de stagnation et d'écoulement observées dans un système de plomberie. Ces pilotes incluent également la jonction à des conduites de cuivre, tels qu'observé dans un système de plomberie et suivant un remplacement partiel de conduites en plomb.

La Phase 1 du projet de recherche est une étude terrain incluant des échantillonnages poussés effectués dans 152 résidences de la Ville de Montréal de 2006 à 2008. Différents protocoles d'échantillonnage ont été utilisés incluant la proposition de protocole de Santé Canada (2009), le protocole d'échantillonnage utilisé au Québec (5 min d'écoulement ; Gouvernement du Québec, 2012) et un protocole inspiré par ceux utilisés en Europe (stagnation aléatoire). Les résultats de cette étude ont révélé que la présence de Pb dans l'eau, due aux RSP, était significative au robinet des résidences même après le rinçage des conduites et un faible temps de contact (30 sec). Les concentrations en Pb dans le 2e litre ou après 1 min d'écoulement peuvent être plus élevées qu'au premier jet et beaucoup plus élevé qu'en écoulement du à la stagnation dans le raccordement de service en plomb.

Actuellement, les municipalités ont peu d'information sur l'emplacement des RSP et la détection de ces sites peut être fort complexe. Basé sur les résultats de la Phase 1, un protocole innovateur a été développé afin de détecter la présence de conduites en plomb en utilisant un appareil de terrain analysant la concentration de Pb dans l'eau sur le site. Le développement et la validation du protocole constitue la Phase 2 du projet de recherche. En premier lieu, le protocole d'échantillonnage incluant les critères associés à la présence de plomb a été développé dans un

arrondissement pilote. Le protocole a ensuite été testé avec succès sur 538 résidences de la Ville de Montréal. La méthode de détection des RSP développée a pour but de diminuer les coûts actuels de détection des conduites en plomb qui impliquent des analyses de concentrations en plomb par un laboratoire accrédité ou la validation des matériaux des raccordements de service à l'aide d'excavations.

La US Environmental Protection Agency a publié en septembre 2011 un rapport soulignant la nécessité d'investiguer la pertinence des remplacements partiels de LSL (USEPA, 2011). La Phase 3 du projet consiste à évaluer les différents mécanismes de relargage de plomb dans l'eau suite à un remplacement partiel de conduite en plomb. Suite à une collaboration avec la Virginia Polytechnique Institute, un montage pilote a été conçu pour évaluer l'impact des remplacements partiel de LSL sur le risque de corrosion galvanique du plomb. Cette étude portait sur 1) l'effet de la séquence de connexion, soit la différence entre les séquences 50%-Pb/Cu et Cu/50%-Pb et 2) l'impact du débit d'échantillonnage. Le protocole expérimental permet également de mesurer le courant de corrosion entre le plomb et le cuivre. À faible débit, les concentrations des conduites 100%-Pb étaient généralement plus élevées que les deux conditions Pb/Cu simulant des remplacements partiels. En augmentant le débit de 1,3 à 8 LPM, le relargage de plomb des conduites Cu/20%-Pb (303 ug / L) était en moyenne 3,5 fois plus élevé que pour les conduites 100% Pb (87 µg / L) ($p < 0,05$). Pour les conduites 20%-Pb/Cu, cela signifie une concentration 2,2 fois plus élevée par rapport aux conduites 100%-Pb (194 vs 87 µg / L) et des concentrations plus élevées ont été trouvé à 32 LPM. Ces hausses de concentrations sont expliquées par le détachement de particules de plomb formées par la jonction Pb/Cu. Ces résultats démontrent que la corrosion galvanique est associée à une hausse du relargage de plomb. Après 214 jours, le courant de corrosion entre le cuivre et le plomb a été réduit de 34%, suggérant que la corrosion galvanique est maintenue malgré le traitement aux orthophosphates de zinc. En effectuant un bilan sur l'ensemble des échantillons prélevés sur les 214 jours, il a été démontré qu'un remplacement typique (50% Pb en amont du Cu) n'entraînait aucune réduction du Pb en comparaison à une conduite 100% Pb. L'absence de diminution du relargage de plomb en diminuant de moitié la longueur de conduite en plomb serait dû à la corrosion galvanique et la corrosion par déposition (85 mg pour Cu/50%-Pb et 83 mg pour 100%-Pb). Les résultats suggèrent la formation d'un «réservoir» de particules de Pb pouvant être détachées à débit élevé.

Un second montage pilote (Phase 4 du projet de recherche) a été réalisé à Polytechnique en utilisant 45 RSP excavées minutieusement par la Ville de Montréal. Ce projet a été monté afin de compléter les résultats de la Phase 3 en évaluant l'impact de différents traitements (ajustement de pH, ajout d'orthophosphates, ajout de sulfate) sur le relargage de plomb de conduites excavées avant et après des remplacements partiels en utilisant des conduites de cuivre et des unions utilisées sur le terrain. Afin d'obtenir des résultats stables et représentatifs, les conduites ont été conditionnées pendant plus d'un an avant la mise en place des différents traitements. Afin de mieux comprendre les mécanismes de relargage de plomb, des paramètres comme le temps de stagnation, le débit d'échantillonnage et la séquence Pb:Cu ont également été étudiés. Le montage de Polytechnique montre une certaine efficacité des orthophosphates pour réduire le plomb dans l'eau et l'action claire des sulfates pour réduire le relargage de Pb suite à un remplacement partiel. L'utilisation d'orthophosphates diminue la concentration de plomb dans l'eau de 64% après 16 heures de stagnation pour des conduites de plomb complète (3 m). Toutefois, l'efficacité du traitement est moindre pour des petites conduites de 60 cm jointes à des portions de cuivre simulant un remplacement partiel de conduites en plomb (20%-Pb/Cu ou Cu/20%-Pb) avec des concentrations s'approchant de celles observées sans traitement (103 vs 169 µg/L sans traitement). Lors d'échantillonnage à haut débit (15 LPM), une petite portion de 60 cm de plomb jointe à une conduite de cuivre contenant de l'eau traitée aux orthophosphates entraîne un relargage de Pb 3 fois plus élevé (1001 µg/L) qu'une conduite de 3 m de Pb sans traitement (339 µg/L) ou que des conduites partiels Cu (20%-Pb/Cu ou Cu/20%-Pb) sans traitements 257 µg/L. Cette situation serait due principalement aux mécanismes de corrosion se produisant pendant des périodes de stagnation prolongée (> 6 hr) tel que la corrosion galvanique, associé à un relargage de plomb détectable lorsque le débit d'écoulement est normal ou élevé (> 5 LPM). Douze semaines après l'ajout des conduites de cuivre, les concentrations des deux configurations Pb:Cu traitées avec des sulfates étaient aussi faible qu'avant la jonction aux conduites de cuivre. Ces résultats pourraient directement influencer les décisions prise par les municipalités et les autorités réglementaires quant à la gestion de la problématique du plomb dans l'eau potable : à savoir, le type de remplacement de conduites et le type de traitement à privilégier en fonction des caractéristiques de l'eau.

La Phase 5 du projet de recherche a été bâtie sur la même méthodologie qu'utiliser lors des quatre phases précédentes, mais cette fois-ci en ciblant des grands bâtiments sans raccordement de

service en plomb. Une seconde étude terrain donc a été effectuée dans un bâtiment du Service Correctionnel du Canada (SCC). Cette étude a démontré entre autre que les éléments en laiton contribuaient au Pb élevé au premier jet. Un 3e pilote a été conçu et opéré afin d'évaluer le relargage de Pb de robinets vieux et neufs, soit un total de 72 robinets testés. Trois traitements ont été étudiés : un ajustement de pH à 8.4, l'ajout d'orthophosphates et une hausse en chlorure. Les résultats montrent l'efficacité des orthophosphates pour réduire le Pb dans l'eau et le risque accru de relargage de zinc (dézincification) et de corrosion galvanique en présence de chlorure. En présence de chlorures, une jonction à une conduite de Cu peut entraîner une hausse de 300% du Pb dans l'eau dû à la corrosion galvanique. La cinétique de relargage du plomb a également été évaluée avec des temps de stagnation allant jusqu'à 100 heures. Une interprétation des mécanismes de relargage de plomb a également été effectuée basé sur le relargage de zinc ainsi que sur la composition des alliages et des dépôts présents sur la surface interne des robinets. Les travaux effectués au SCC ont permis de mieux comprendre la problématique spécifique du plomb des grands bâtiments et ont fournis aux gestionnaires certaines pistes de solutions. Ces travaux auront un impact indéniable sur le contrôle de la corrosion dans les grands bâtiments. À cet effet, le SCC effectue en ce moment un essai de traitement aux orthophosphates à échelle réelle dans un de leur bâtiment.

La norme québécoise stipule de prélever les échantillons réglementaire d'eau après 5 min d'écoulement. Cette situation ne permet pas d'établir une mesure adéquate de l'exposition au plomb par l'eau du robinet. Ce protocole permet seulement de détecter les pire cas associés à la présence de conduites en plomb sans tenir compte de la contribution de la plomberie interne. Le protocole ontarien (prélèvement des 2 premiers litres après 30 min de stagnation) et le protocole américain (prélèvement du 1er litre après > 6h sont plus rigoureux et sont reconnus comme permettant d'estimer adéquatement l'exposition au plomb. Néanmoins, dans la plupart des cas, ils ne permettent pas non plus de mesurer les concentrations les plus élevées en plomb après stagnation prolongée dans l'eau provenant de l'entrée de service en plomb ou à la jonction Pb:Cu. De plus, les débits d'échantillonnage typiquement utilisés ne représentent pas nécessairement ceux utilisés typiquement dans une résidence. Cette situation pourrait entraîner une mauvaise évaluation de la problématique du relargage de plomb pour un réseau de distribution d'eau potable spécifique. Dans les montages effectués à l'échelle-pilote de même que dans certains points d'échantillonnages dans des vieux bâtiments sans conduites de Pb, les concentrations de

Pb dans l'eau ayant stagnée dans les éléments contenant du plomb peuvent être des ordres de grandeurs (100-1000 µg/L) plus élevés que le niveau de la norme québécoise actuelle (10 µg/L). Toutefois, ces points respectent la norme québécoise après 5 min d'écoulement. Ces résultats démontrent la nécessité d'avoir des protocoles d'échantillonnages plus représentatifs des concentrations observées au robinet afin d'avoir une meilleure estimation de l'exposition au plomb par l'eau potable.

ABSTRACT

Lead (Pb) is a toxic substance causing irreversible cognitive damage and loss of IQ at low levels in young children. The acceptable lead concentration in blood is currently under review by the World Health Organization (WHO) and has just been reduced by the American Center for Disease Control and Prevention (CDC). With the decrease in lead exposure from sources such as gasoline, paint and food, drinking water has become one of the most significant remaining sources of lead exposure. Significant neurological damage in children may result from drinking water lead exposure.

Various measures can be taken to limit the release of lead in water: corrosion control treatment to reduce the water corrosivity or removal of lead-containing components. The addition of orthophosphate and pH adjustment are some of the most frequent corrosion control treatments used to reduce lead release in water. Orthophosphate has been associated with a 90% decrease of lead release in the UK. The removal of plumbing components containing lead (Pb) is certainly the most effective method to decrease lead release in water. Solders containing lead have been banned in the U.S. since 1988. "Lead free" solder wires are now easily accessible and "lead free" brass components, are currently sold in some American states. However, the most important lead source is lead service line (LSL). In North America, millions of homes have a portion or all of their service line made of lead. Ownership of service line is generally shared between the building owner and the municipality. Indeed, partial lead service line replacements are common, particularly when municipal infrastructure works are performed. Partial lead service line replacements involve millions of dollars in Canada and the United States, even though their effectiveness has yet to be demonstrated. In some cases, the partial replacement of lead pipes does not reduce lead levels to the level required by the regulation. This could be due to galvanic corrosion between the remaining portion of lead and the new copper pipe. Some laboratory studies have shown how this mechanism is possible. However, although high Pb concentrations have been observed following partial replacement, we are still unable to identify the importance of the different Pb release mechanisms that could be generated by partial replacement.

It is in that context that this doctoral project began, with the title "Identification and treatment of the main sources of lead in drinking water". This study was designed 1) to assess the problem lead leaching from two drinking water distribution systems, 2) to identify the lead sources

involved and 3) to specifically study mechanisms involved for two sources of Pb: brass faucet and lead service lines (LSLs) and 4) to evaluate the effectiveness of different corrosion control treatments. A key aspect of this work is the use of pilots that have been designed to test the plumbing components studied under typical conditions of stagnation and flow observed in a real plumbing system. These pilots also include the junction to copper piping, such as those found in plumbing systems following partial LSL replacement.

Phase 1 of the research project is an extensive field sampling study conducted in 152 homes in the City of Montreal from 2006 to 2008. Different sampling protocols were used including some based on the Health Canada guidance document (2009), the sampling protocol used in Quebec (5 min of flow; Gouvernement du Québec, 2012) and a protocol inspired by those used in Europe (random daytime stagnation). The results of this study revealed that the presence of Pb in water, due to LSL, was significant at the tap of residences even after flushing and low contact time (30 sec). The concentrations of Pb in the second liter or after 1 min of flow may be higher than in the first draw and much higher than in flow following stagnation in the LSL.

Currently, municipalities have little information on the location of LSLs and detection of these sites can be complex and costly. Based on the results of Phase 1, an innovative protocol was developed to detect the presence of LSLs by using a field device to analyze the concentration of Pb in the water on site. Development and validation of this protocol corresponds to Phase 2 of this research project. The sampling protocol was developed and criteria associated with the presence of lead pipe have been identified in a pilot district. The protocol was then tested successfully on 538 sites of the City of Montreal. The LSLs detection method developed aims to reduce the current costs of Pb pipes detection that involve the analysis of Pb concentrations performed by an accredited laboratory or service line material validation by means of excavations.

The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) issued a report in September 2011 that stressed the need to investigate the relevance of partial LSL replacement (USEPA, 2011). Accordingly, the Phase 3 of this project was to evaluate the different mechanisms of lead release in water following a partial replacement of lead pipe. In collaboration with Virginia Polytechnic Institute, a pilot installation was designed with the aim of assessing the impact of partial LSL replacement on the risk of galvanic corrosion of lead pipe connected to copper following a partial

LSL replacement of 50% of the lead pipe (50%-Pb) with copper. The effect of the sequence of connection, namely 50%-Pb/Cu in opposition to Cu/50%-Pb, as well as the impact of sampling flow rate were investigated. The experimental protocol also provided corrosion current measures between lead and copper. At low flow, concentrations of 100%-Pb pipes were generally higher than the two Pb/Cu conditions simulating partial LSL replacement. By increasing the rate from 1.3 to 8 LPM, the release of Cu/50%-Pb (303 µg / L) pipes averaged 3.5 times higher than the 100% Pb (87 µg / L) pipes ($p < 0.05$). For 50%-Pb/Cu, this means a concentration 2.2 times higher compared to Pb-pipes 100% (194 vs 87 µg/L). Higher concentrations were found at 32 LPM. These increased levels are associated with the detachment of lead particles formed at the Pb/Cu junction. Those results demonstrate that galvanic corrosion is associated with an increased release of lead. After 214 days, the corrosion current between the copper and lead was reduced by only 34%, suggesting that galvanic corrosion is maintained despite treatment with zinc orthophosphates. Based on a mass balance performed with all samples taken during 214 days, it was demonstrated that a typical replacement (50% Pb upstream of Cu) provides no reduction of Pb as compared to 100% Pb. The absence of any benefit from the removal of the lead pipe is attributed to galvanic corrosion and potentially to galvanic corrosion deposition (Total mass released: Cu/50%-Pb: 85 mg and 100%-Pb: 83 mg). Those results suggest the buildup of a "reservoir" of Pb particles that can be detached at high flow rate.

A second pilot (Phase 4 of the research project) was conducted at the École Polytechnique de Montréal using 45 LSLS carefully harvested by the City of Montreal. This project is meant to complete results from the previous phase (Phase 3) by assessing the impact of different treatments (pH adjustment, orthophosphate addition, sulfate addition) on the release of lead pipe before and after partial replacement using copper pipes and union fittings as used in the field. To obtain stable and representative results, the LSLs were conditioned for more than a year before the onset of the different treatment regimes. To better evaluate the mechanisms of lead release, parameters such as time of stagnation, the flow rate and the Pb/Cu sequence were also investigated. The pilot results show some efficacy of orthophosphates to reduce lead in water and clear efficiency of sulfates to reduce the Pb release following partial LSL replacements. The use of orthophosphates decreased the water lead concentration by 64% after 16 h of stagnation in full lead pipes (3 m; 100%-Pb). However, the orthophosphate efficacy is reduced for smaller 60 cm Pb pipes connected to copper as following a partial LSL replacement (20%-Pb/Cu or Cu/20%-

Pb) with concentrations not significantly different that those observed without treatment (103 vs. 169 mg / L without treatment). Under high flow (15 LPM), both Pb/Cu pipes exposed to water treated with orthophosphate generate a Pb release three times higher (1001 µg / L) than a 3 m 100%-Pb without treatment (339 µg / L) or Pb/Cu pipes without treatment (257 µg / L). This situation is mainly due to the corrosion mechanisms occurring during periods of prolonged stagnation (> 6 hr) as galvanic corrosion, associated with Pb release that seem only detectable when the flow rate is normal or high (> 5 LPM). Twelve weeks after the addition of copper piping, the Pb concentrations of the two Pb/Cu pipes containing water treated with sulfates decreased as low as before the junction with copper piping. These results could directly influence the decisions taken by municipalities and regulatory authorities to manage the problem of lead in drinking water regarding the type of replacement pipe and the type of treatment to choose depending of the characteristics of water.

Phase 5 of the research project built on the methodology used for the four previous phases, but this time targeted large buildings without LSLs. Thus, a second field study was conducted in a building of the Correctional Service of Canada (CSC). Results demonstrate that the brass components contributed to the high Pb in the 250 mL very first draw. A third pilot was designed and operated to evaluate the release of Pb from old and new faucets on a total of 72 valves tested. Three treatments were studied: pH adjustment to 8.4, the addition of orthophosphate (0.8 mg P/L) and an increase in chloride. The results show the efficacy of orthophosphate to reduce Pb in water, zinc release (dezincification) and the establishment of galvanic corrosion in the presence of chloride. When only chloride is augmented, a junction to Cu can increase Pb in water by 300% due to galvanic corrosion. The kinetics of lead leaching were also evaluated with a stagnation time of up to 100 hr. Lead results concentrations were also assessed based on zinc release as well as the alloy composition and pipe scale deposits layer characterization. The study performed with the CSC provides a better understanding of large buildings issues related to Pb and some possible solutions for managers. This work will have an undeniable impact on corrosion control in large buildings. To this end, the CSC is currently conducting a full-scale testing of orthophosphate treatment in another building complex.

The Quebec standards specify collecting samples after 5 min of flow, which does not provide an acceptable measurement of lead exposure at the tap. It only allows the detection of the very worse cases of LSLs and ignores the contribution of premise plumbing. The Ontario protocol (first 2

liters withdraw after 30 min of stagnation) and the U.S. protocol (sample 1 liter after> 6 h stagnation) are more rigorous and are recognized as a good estimate of exposure. However, they may not detect peak concentrations of lead after prolonged stagnation that originate from the lead service line or at the Pb/Cu junction. In addition, sampling rates typically used do not necessarily represent those used in typical household. This could lead to poor assessment of the lead release for a given drinking water system. In the pilot-scale experiments performed as well as in some sampling points in complex buildings studied (without Pb pipe), Pb concentrations in water that had stagnated in the lead devices were orders of magnitude higher (100-1000 µg/L) than the level of the current Quebec standard (10 µg/L). However, some of these points easily meet the Quebec standard after 5 min of flow. These results demonstrate the need for more representative sampling protocols to better assess exposure to Pb from drinking water.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT XII

TABLE DES MATIÈRES XVII

LISTE DES TABLEAUX XXIV

LISTE DES FIGURES XXVI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXXI

LISTE DES ANNEXES XXXV

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE 5

1.1 L'état des connaissances sur l'exposition au plomb 5

1.1.1 Sources d'exposition 5

1.1.2 Taux d'absorption du plomb et rétention dans l'organisme 5

1.1.3 Niveau de plombémie dommageable et niveau actuel 6

1.2 Les sources de plomb dans le domaine de l'eau potable 8

1.2.1 Les conduites en plomb en Amérique du Nord 9

1.2.2 Les éléments en laiton 10

1.2.3 Les soudures 11

1.2.4 Les sources de plomb externes à la plomberie résidentielle – Accumulation dans le réseau 11

1.3 Réglementation ayant cours dans différentes régions 11

1.3.1 Niveau d'action aux États-Unis 11

1.3.2 Réglementation ayant cours en France 12

1.3.3 Guide Canadien sur le contrôle de la Corrosion dans les réseaux de distribution d'eau potable 12

1.3.4 Norme québécoise 13

1.4 Mécanismes de relargage du plomb au robinet 14

1.4.1 Oxydoréduction et corrosion 14

1.4.2 Différentes formes de corrosion étudiées 16

1.5 Facteurs physico-chimiques affectant la dissolution et le relargage de plomb particulaire des conduites en plomb 20

1.5.1 Espèces de plomb présente et réaction d'équilibre chimique 20

1.5.2 Impacts des paramètres physico-chimique sur le relargage de plomb dissous et particulaire 22

1.5.3 Impacts des paramètres physico-chimique sur le relargage de plomb dissous et particulaire des éléments en laiton 26

1.6 La cinétique de réactions et le transport du plomb 26

1.6.1 La diffusion moléculaire à la base même du relargage du plomb 26

1.6.2 La stagnation de l'eau dans les conduites 27

1.7 Relargage de plomb en écoulement 30

1.7.1 Le relargage de plomb en régime turbulent 30

1.7.2 Le relargage de plomb en écoulement laminaire 32

1.7.3 Le transport du plomb dans l'eau et l'utilisation des profils de stagnation 32

1.8 Diminuer le relargage de plomb 35

1.8.1 Traitements de contrôle de la corrosion 35

1.8.2 Les remplacements de conduites et la jonction au cuivre 40

CHAPITRE 2 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU PROJET ET OBJECTIFS DE RECHERCHE 43

2.1 Mise en contexte 43

2.2 Objectifs du projet 44

CHAPITRE 3 PUBLICATION # 1 INVESTIGATING DISSOLVED LEAD AT THE TAP USING VARIOUS SAMPLING PROTOCOLS 50

3.1 Introduction 51

3.1.1 The importance of LSLs 53

3.1.2 Lead forms and sources 53

3.1.3 Study objectives. 55

3.2 Methodology 55

3.2.1 Sampling protocol 55

3.2.2 Sampling of households 56

3.2.3 Analytical methods 57

3.2.4 Statistical analysis 58

3.3 Results and discussion 58

3.3.1 Water quality and system characteristics 58

3.3.2 Comparison of lead concentrations in samples of the first litre, second litre, first litre after 1 min and first litre after 5 min 62

3.3.3 Comparison of sampling protocols (30MS versus RDT) 66

3.3.4 Repeatability of $Pb_{dissolved}$ concentration at the tap 66

3.3.5 Effect of the house type 67

3.3.6 Factors affecting $Pb_{dissolved}$ concentrations 68

3.3.7 Relative contributions from various portions of the system 70

3.4 Conclusion 74

3.5 Acknowledgment 75

CHAPITRE 4 PUBLICATION # 2: A RAPID METHOD FOR LEAD SERVICE LINE DETECTION 76

4.1 INTRODUCTION 77

4.1.1 Sampling for lead at the tap. 77

4.1.2 Anodic Stripping Voltammetry 79

4.1.3 Background and objectives 80

4.2 METHODOLOGY 81

4.2.1 Protocol development and system sampling 81

4.2.2 Field inspection 84

4.2.3 Portable instrument validation 85

4.2.4 Analytical methodology 85

4.2.5 Statistical analysis 86

4.3 RESULTS AND DISCUSSION 86

4.3.1 ICP-MS vs. portable ASV (voltammetry) 86

4.3.2 Lead concentrations using different sampling protocols 89

4.3.3 Distribution of lead concentrations and Classification by Service Line Material 93

4.3.4 Testing of the LSLDP in a larger area 97

4.3.5 CONCLUSION 102

4.4 ACKNOWLEDGMENT 103

CHAPITRE 5 PUBLICATION # 3 EFFECT OF FLOW RATE AND LEAD/COPPER PIPE SEQUENCE ON LEAD RELEASE FROM SERVICE LINES 104

5.1 Introduction 105

5.2 Materials and methods 108

5.2.1 Experimental design 108

5.2.2 Sample types 110

5.2.3 Monitoring sampling 111

5.2.4 Intensive sequential sampling at high flow 111

5.2.5 Analytical methods 112

5.3 Results 112

5.3.1 Water parameters 112

5.3.2 Low flow 113

5.3.3 Medium/High flow Testing 116

5.3.4 Intensive sampling – High flow 117

5.3.5 Particulate vs dissolved lead 118

5.3.6 Galvanic current 120

5.3.7 Mass balance 120

5.4 Discussion 123

5.5 Conclusion 126

5.6 Acknowledgements 128

CHAPITRE 6 PUBLICATION # 4 IMPACT OF TREATMENT ON PB RELEASE FROM FULL AND PARTIALLY REPLACED HARVESTED LEAD SERVICE LINES (LSLS) 129

6.1 Introduction 130

6.2 Materials and methods 132

6.2.1 Operational setup and lead pipe conditioning 132

6.2.2 Experimental Sequence 133

6.2.3 Sampling 135

6.2.4 Water quality monitoring 136

6.3 Results 138

6.3.1 Release from 100%-Pb pipes 138

6.3.2 Release from 20%-Pb pipe 138

6.3.3 Impact of flow rate and stagnation time on dissolved/particulate fraction..... 141

6.4 Discussion..... 144

6.5 Conclusions 151

6.6 Acknowledgment..... 152

CHAPITRE 7 PUBLICATION # 5 IMPACT OF WATER TREATMENT OF THE CONTRIBUTION OF FAUCETS TO DISSOLVED AND PARTICULATE PB AT THE TAP ... .153

7.1 Introduction 154

7.2 Materials and methods..... 157

7.2.1 Field sampling 157

7.2.2 Faucets pilot study 157

7.2.3 Analytical method..... 160

7.2.4 Material composition analysis 160

7.2.5 Surface deposit analysis..... 160

7.2.6 Statistical analysis..... 161

7.3 Results 161

7.3.1 Field study 161

7.3.2 Pilot study 165

7.4 Discussion..... 175

7.4.1 Field sampling 175

7.4.2 Pilot study 177

7.5 Conclusions 180

7.6 Acknowledgments 181

CHAPITRE 8 DISCUSSION.....182

8.1 Mise en commun des résultats 182

8.1.1 Protocoles d'échantillonnage terrain 182

8.1.2 Détection des sources de plomb 185

8.1.3 Mécanismes du relargage de plomb suite à la jonction à une conduite de cuivre ... 187

8.1.4 Évaluation des traitements de contrôle de la corrosion sur le relargage de plomb des RSP avant et après remplacement partiel 190

8.1.5 Investigation des traitements et des jonctions aux conduites de cuivre pour les robinets des grands bâtiments 195

8.2 Contextualisation des résultats obtenus 196

8.2.1 Impact de la qualité de l'eau sur le relargage de plomb pour les 2 réseaux de distribution d'eau potable principalement étudiés 196

8.2.2 Impact de l'hydraulique sur le relargage de plomb avec ou sans jonction au cuivre 199

8.2.3 Impact du temps de stagnation et des protocoles d'échantillonnage sur le relargage de plomb 201

8.3 Validation des hypothèses de recherche 205

RECOMMANDATIONS ET CONCLUSIONS 208

BIBLIOGRAPHIE 216

ANNEXES 230

LISTE DES TABLEAUX

Table 1.1 Constantes de solubilité de différentes espèces de plomb qui peuvent être formées à la surface de conduites exposées à de l'eau potable. 20

Table 3.1 Sampling campaign details. 56

Table 3.2 Water quality parameters measured at the tap after 5 min of flushing. 59

Table 3.3 Physical parameters associated with the sampling and piping characteristics of homes sampled 2006–08. 61

Table 3.4 $Pb_{dissolved}$ multiple regression models for 5 min flowing and first-liter samples. 69

Table 4.1 Characteristics of the City of Montreal boroughs. 81

Table 4.2 Service line configurations studied (Cu* refer to Cu or galvanized). 94

Table 4.3 Ranges of lead concentrations and service line configuration categories. X represents ranges of Pb concentrations that could be associated with a category based on excavations and observed concentrations using LSLDP protocol (2nd L after 15 min of stagnation). 97

Table 4.4 Validation of the sampling-based discrimination protocol (LSLDP using portable ASV) based on site excavation verification in other boroughs (N=538). 98

Table 5.1 Key parameters of the water entering the experimental rigs. 113

Table 5.2 Dissolved/colloidal (diss.) and particulate (part) concentration found in the first draw under the three flow conditions tested for the three configurations studied during the monitoring sampling. All samples taken under medium and high flow were analyzed for dissolved and particulate Pb. From June 29 (phase two) to the end of the experiment, all samples for low flow were also analyzed for both dissolved and particulate Pb. 119

Table 6.1 Summary of average Pb concentrations during the experiment (µg/L) for the 4 water conditions tested. *N=65 instead of 66. 140

Table 7.1 Metal concentrations in first draw samples from various types of faucets in the field study (250 mL after > 8 to 24 h of stagnation); median (90th percentile)..... 161

Table 7.2 Content of brass devices studied in the pilot experiment (Zn, Cu, Pb) in terms of % of mass abundance (w/w); mean±S.D. 165

Table 7.3 Lead concentrations; mean±SD and mean % of particulate Pb (Pb_{part}) released by faucets after treatment in the pilot experiment (N=32 except N=16 for old single faucets and N=24 for old single faucets with nipple treated with orthophosphate). All concentrations measured in 250mL sample volume. 168

Table 7.4 Percent of water samples exceeding the 10 µg/L total Pb guideline for each faucet configurations tested in the pilot study. 173

Table 8.1 Analyses des caractéristiques des eaux étudiées et évaluation du potentiel de corrosion. 197

Table 8.2 Concentration en Pb après écoulement (1 min) dans sections du pilote avant et après les remplacements partiels (Phase 4; Chapitre 6). 204

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schéma d'un système de plomberie résidentielle. 9

Figure 1.2 Diagramme de Pourbaix du plomb pour une eau ayant une alcalinité de 50 mg/L $CaCO_3$ (Vasquez et al., 2006). 21

Figure 1.3 Relation entre le DIC, le pH et le plomb dissous à une température de 25°C (Schock et al.,1996). 23

Figure 1.4 Schéma de la diffusion. 27

Figure 1.5 Concentrations en plomb expérimentales et théoriques en fonction du temps de stagnation (van der Leer et al., 2002). 28

Figure 1.6 Impact théorique du diamètre de la conduite sur le temps requis pour atteindre l'équilibre en plomb dissous (Kuch & Wagner, 1983). 29

Figure 1.7 Concentrations en plomb normalisées retrouvées en régime turbulent (Kuch & Wagner, 1983). 31

Figure 1.8 Profils des concentrations moyennes en plomb pour un écoulement piston (plug-flow), un écoulement turbulent et un écoulement laminaire (van der Leer et al., 2002). 34

Figure 1.9 Représentation schématique de la corrosion galvanique d'une conduite en plomb et des mécanismes de relargage de Pb associé (adapté de Triantafyllidou & Edwards, 2011). 41

Figure 2.1 Représentation schématique des 4 objectifs spécifiques du projet en fonction des 5 phases du projet réalisé (chapitres). 47

Figure 3.1 Schematic representation of the main plumbing sections with confirmed material (178 houses). 59

Figure 3.2 Dissolved lead as a function of various sampling protocols for the three sampling campaigns (2006–08) and the two groups of homes (wartime and pre-1970). 62

Figure 3.3 Effect of sampling protocol on the distribution of $Pb_{dissolved}$ concentrations for different sampling protocols in wartime houses sampled in 2006. 64

Figure 3.4 $Pb_{dissolved}$ (1-L sample) after stagnation in the LSL (>80%) and first litre versus 5-min flowing samples. 65

Figure 3.5 Difference in lead concentration. 68

Figure 3.6 Example of a distorted lead service line pipe that can cause lead release problems.... 70

Figure 3.7 Summary of the mean contribution of lead sources at the tap. 72

Figure 4.1 Volume of premise plumbing (PP), lead service line (LSL), and total plumbing system (PP+LSL) for typical homes studied (53 homes). 83

Figure 4.2 Field confirmation of pipe materials by pneumatic excavation at the curb stop valve.84

Figure 4.3 Recovery (%) using the portable analyzer for different types of Pb spiked in ultrapure water. Pb acetate: N=32; filtered particulate Pb (<0.45 µm): N=2; total Pb including particulate (>0.45 µm) Pb: N=3..... 87

Figure 4.4 Comparison between the total Pb concentration measurements recorded by the portable device and by ICP-MS. Slanted lines are 95% prediction intervals; N=89 samples for regular tap water sampling; N=18 for tap samples taken after a partial LSL replacement (< 1 day)..... 89

Figure 4.5 Lead concentrations measured on-site using various sampling (S) protocols: lead service line detection protocol (LSLDP), Modified Random DayTime (MRDT), and 5 minutes of flowing sampling (N=26). Samples under the detection limit (< 2 µg/L) were considered to have a concentration of 1 µg/L..... 90

Figure 4.6 Lead profiling after 30 minutes of stagnation at 5 sites and sites description. 92

Figure 4.7 Frequency distribution of Pb concentrations measured using LSLDP on-site (2nd liter after 15 minutes of stagnation) (µg/L) N=676. 94

Figure 4.8 Lead concentrations for the three service line configurations (confirmed by excavation). No LSL: property = Cu* and utility = Cu* (N=60); Partial LSL: property = Cu* and utility or property = Pb and utility = Cu* (N=61); Full LSL: utility = Pb and property = Pb (N=15). Cu*= Cu or galvanized. All sites sampled between June 15 and October 1st. ... 95

Figure 4.9 Effect of temperature (T). Sampling rounds 1 & 2 conducted in the same house at different times of the year in warm and cold water. Sites T-a to T-f were confirmed to have LSLs..... 96

Figure 4.10 LSL detection decision tree..... 101

Figure 5.1 Experimental setup. 109

Figure 5.2 Lead release during monitoring sampling under low flow (variable N per period, total N=78). Dots represent median, boxes represent the 25th-75th percentiles and bars represent min-max values. 114

Figure 5.3 Lead release during monitoring sampling: a) under medium flow of 8 LPM (N=3 per period, total N=36); b) under high flow of 32 LPM (N=3 per period, total N=21 for the monitoring and N=33 for the intensive sampling). Dots represent median and bars represent min-max values. 116

Figure 5.4 Summary of lead release during the monitoring period under: low flow (1.3 LPM), medium flow (8 LPM) and high flow (32 LPM). Dots represent median, boxes represent the 25th-75th percentiles and bars represent min-max values. 118

Figure 5.5 Average current during the experiment for four different periods (date 1 @ date 2). Bars represent standard deviation of the 3 replicates' mean. 120

Figure 5.6 Complete mass balance of lead release during the experiment vs theoretical lead (Pb II) generated by the galvanic current. 122

Figure 5.7 Appearance of the lead coupons at the Pb:Cu junction 281 days following the beginning of the experiment. 123

Figure 6.1 Overview of pilot lead pipes. At first only PVC (no copper) was present and the pipes received Montreal water. After applying the indicated treatments, copper pipe was eventually inserted in place of PVC as indicated. Each pilot section was tested in triplicate. 133

Figure 6.2 Sequence of operational phases (Phase 1, 2, 3) and sampling during the experiment from sampling weeks 1 to 31 (W1-W31). Sampling performed after 16-hour (16HS) or 30-minute stagnation (30MS). Sampling was performed at medium (5 LPM) or high flow rates (15 LPM). Normal pilot operation was maintained at a flow rate of 5 LPM. 135

Figure 6.3 Chronological lead release results during conditioning, treatments with lead pipe, and with treatment and insertion of copper pipe. Sampling performed after 16HS using 5 LPM flow rate. Dots are means; bars are min-max. Conditioning, N=33; Treatment, N=33; After junction to Cu pipe, N=15. 137

Figure 6.4 Impact of stagnation time (30MS vs 16HS; 5 LPM) and flow rate (5 LPM vs 15 LPM; 16HS) on dissolved and particulate Pb release for 20%-Pb partial and 100%-Pb for 3 treatments and control conditions. Dots are means; bars are min-max. 100%-Pb: 30MS/5 LPM, N=3; 16HS/5 LPM, N=15; 16HS/15 LPM, N=9. Partial 20%-Pb: 30MS/5 LPM, N=6; 16HS/ 5 LPM, N=30; 16HS/15 LPM, N=18. 142

Figure 6.5 Variations in lead release from 100%-Pb pipes during treatment weeks vs conditioning – rigs with No treatment taken at medium flow rate (MF) of 5 LPM and rigs with samples taken at high flow rate (HF) of 15 LPM. % of release associated with particulate Pb (>0.45 µm) and dissolved/colloidal Pb (<0.45 µm; mean±S.D., N=3 per bar). No change between conditioning before W12 and test weeks equals 100%. 144

Figure 7.1 Schematic of one of four sections of the faucet pilot. 159

Figure 7.2 Pb concentrations in samples from single faucets (N=3) and drinking fountains (N=3) in the field study (after > 8 to 24 h stagnation). Dots are mean values, bars are min/max values. Average flow rates: faucet @ 7 LPM; fountain @ 1.3 LPM. 162

Figure 7.3 Metal concentration profiles measured in different sections of the internal distribution system during the field study (> 8 hours stagnation). Tin concentrations were BDL (<0.5 µg/L). 164

Figure 7.4 Profile and cut section views of: a) an old single faucet; and b) a new single faucet. 166

Figure 7.5 Pb concentrations in samples from the nine faucets tested without treatment in the pilot experiment (2 replicates/sampling for 12 events). Bars represent min-max. New single faucet with/without Cu pipe (New-SF/New-SF-Cu); old single faucet with/without nipple or with nipple and Cu pipe (Old-SF/Old-SF-N/Old-SF-N&Cu); new double faucet with/without Cu pipe (New-DF/New-DF-Cu); old double faucet with/without Cu pipe (Old-DF/Old-DF-Cu). Concentrations measured in 250 mL. 167

Figure 7.6 Pb concentrations in samples from the pilot experiment, new double faucets before and during treatment (control; high chloride; pH adjustment to 8.4; orthophosphate 0.8 mg P/L). Dots represent median, boxes represent the 25th-75th percentiles and bars represent min-max values (N=4). 169

Figure 7.7 Zn concentrations in samples from the pilot experiment, new single faucets exposed to the four treatments (control; orthophosphate 0.8 mg P/L; pH adjustment to 8.4; higher chloride) with/without Cu piping during treatment. Dots represent mean value of two replicate for 12 events..... 170

Figure 7.8 a) Pb concentrations and b) Zn concentrations in the pilot experiment, old single faucet with a nipple with/without a copper pipe connection (Old-SF-N/Old-SF-N&Cu) before and after chloride addition. Dots represent the median, boxes represent the 25th-75th percentiles, and bars represent min-max values. (Without chloride: N=4; With chloride N=8)..... 172

Figure 7.9 Stagnation profiles performed during the pilot study and best-fit curve obtained for a dissolution model (van der Leer et al., 2002). Estimated Pb concentration in the new double faucets: a) before treatment (N=22) and with orthophosphate - 0.8 mg P/L (N=12); b) before treatment (N=22) and with pH adjustment to 8.4 (N=12). 174

Figure 7.10 Evaluation of brass deposits after the pilot experiment: a) Nipple surfaces longitudinal section; b) Old single faucet with Nipple & Cu-1 junction; c) Old single faucet with nipple & Cu-2 junction. New double faucets: d) control; e) orthophosphate 0.8 mg P/L; f) pH adjustment to 8.4; “O”: orange deposits; “G”: grey deposits. 175

Figure 8.1 a) Photo d’une portion de conduite en plomb après 3 mois à l’intérieur d’une vanne de raccordement en laiton mise en contact avec l’eau de Montréal (Qc) en laboratoire; b) photo d’une portion de conduite en plomb mise en contact dans une vanne de raccordement en laiton (âge inconnue) prélevé dans réseau de distribution de Montréal. (Clark et al., 2011). 189

Figure 8.2 Étapes de la construction du pilote de RSP (Phase 4). a) Excavation des conduites; b) Montage pilote; c) Conduite en plomb lors du remplacement partiel; d) Conduite en plomb après le remplacement partiel. 190

Figure 8.3 Profil de relargage de plomb estimé basé sur les résultats de l’étude pilote (Chapitre 6). 203

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ANSI	American National Standard Institute
APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASV	Anodic stripping voltammetry
AWWA	American Water Works Association
BDL	Below detection limits
BLL	Blood lead level
BNQ	Bureau des Normes du Québec
C	Carbone (carbon)
Cl_2	Chlorine
Cl^-	Chlorure (chloride)
CDC	United States Centers for Disease Control and Prevention
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CNRC	Conseil National de Recherches du Canada
COT	Carbone organique total
CPSC	Consumer Product Safety Commision
CSC	Correctional Service of Canada
CSMR	Chloride-to-Sulfate Mass Ratio
Cu	Copper
Cu/20%-Pb	Condition with a small lead pipe (20% of the total volume) connected downstream of a copper pipe
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
Diss	Dissolved (dissous)
dL	Decilitre

D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
DL	Detection Limit
DF	Double faucet
EFSA	European Food Safety Agency
Fe	Fer (iron)
GRM	General Regression Model
H	Heure (hour)
HCl	Hydrochloric acid
HNO_3	Nitric acid
HPC	Heterotrophic plate count
ICP-MS	Inductively coupled mass spectrometry
IEUBK	Integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children
INSPQ	Institut Nationale de Santé Publique du Québec
kg	Kilogram
L	Litre
l	Longueur (m)
LCR	Lead and copper rule
LPM	Litre par minute (Litre per minute)
LSL	Lead service line
m	Mètre (meter)
µg	Microgram
µm	Micrometer
min	Minutes
mm	Millimètre
MRDT	Modified random daytime (second litre after random daytime stagnation)

N	Nipple
N&Cu	Nipple connected to a copper pipe
NaOH	Sodium hydroxide
NSF	National Sanitation Foundation
OrthoP	Orthophosphate
100%-Pb	Condition with a 100% lead pipe
P	Phosphorus (Phosphore)
Pb	Lead
Pb/Cu	Both 20%-Pb/Cu and Cu/20%-Pb conditions
Pb-D	Condition with lead downstream of copper pipe
Pb-U	Condition with lead upstream of copper pipe
$Pb_3(PO4)_2$	Phosphate de plomb (lead phosphate)
$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	Hydrocérusite (hydrocerussite)
$Pb_5(PO_4)_3OH$	Hydroxy-pyromorphite
$PbCO_3$	Cérusite (cerussite)
PbO	Litharge (massicot)
PbO_2	Dioxyde de plomb (lead dioxide)
Part	Particulaire (particulate)
PP	Premise plumbing
Pre-1970	Before 1970
PSI	Pound per square inch
PVC	Polyvinyle chloride
PVDF	Polyvinylidene fluoride
Q	Débit (flow rate)
QA/QC	Quality assurance/Quality control

R	Rayon (radius)
RDT	Random daytime
RSP	Raccordements de service en plomb
R^2	Correlation Coefficient
S	Seconde (second)
SCC	Service Correctionnel du Canada
S.D.	Standard deviation
SEM	Scanning Electron Microscopy
SF	Single faucet
16HS	16 hour stagnation
Sn	Étain (tin)
SO_4^{2-}	Sulfate
30MS	30 minute stagnation
20%-Pb/Cu	Condition with lead pipe (20% of the total volume) connected upstream of a copper pipe
Temp	Temperature
TOC	Total organic carbon
TOF-SIMS	Time of flight-secondary ion mass spectrometry
U	Vitesse (velocity)
USEPA	United States environmental protection agency
U.S.DHHS	United States Department of Health and Human Services
WHO	World health organization
XRD	X-ray diffraction
Zn	Zinc

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – SUPPLEMENTARY MATERIAL FOR PUBLICATION # 4……..…….…....230

ANNEXE 2 – SUPPLEMENTARY MATERIAL FOR PUBLICATION # 5…….…….…..234

ANNEXE 3 – MATÉRIEL COMPLÉMENTAIRE POUR LE CHAPITRE 8……...235

INTRODUCTION

Le plomb est une substance toxique causant des retards de développement intellectuel chez l'enfant (Jusko et al.,2008) et qui a été classée cancérigène possible (2B) (Health Canada, 2012). Suite à l'émission de règlementations environnementales plus strictes sur les autres sources d'exposition, l'eau potable demeure une des sources résiduelles les plus importantes d'exposition au plomb (European Food Safety Authority (EFSA), 2010). Le plomb présent dans l'eau potable provient principalement des éléments de plomberie tels que les raccordements de service en plomb, la robinetterie et les soudures.

Aux États-Unis et en Europe, afin de répondre aux exigences règlementaires plus strictes, les distributeurs d'eau ont mis en place différentes mesures afin de diminuer la concentration de plomb au robinet. Ces mesures incluent des traitements de contrôle de corrosion appliqués aux usines de production d'eau potable et des remplacements de conduites en plomb. Dans la plupart des cas, ces interventions semblent avoir mené à une baisse notable de la concentration en plomb au robinet (Muylwyk et al., 2011; Cardew, 2009; Sandvig et al.,2008; Hayes et al., 2008; Kirmeyer et al.,2004). Les remplacements complets de conduites en plomb étaient associés aux baisses les plus importantes de plomb dans l'eau, de l'ordre de 90% après 6 mois (Muylwyk et al., 2011). Ces différentes mesures entraînent des coûts importants aux gestionnaires de réseau de distribution d'eau potable, une démarche de remplacements complets accélérés étant souvent considérée comme étant la mesure la plus coûteuse et non-souhaitable (Weston, R.F.I. and Economic and Engineering Services Inc. (EES), 1990). Certaines évaluations coût/efficacité des différentes méthodes ont déjà été effectuées (Weston, R.F.I. and EES, 1990; Gregory 1984), mais celles-ci n'avaient pas nécessairement pour but d'atteindre les standards de réduction requis pour assurer une eau répondant aux critères actuels d'exposition au plomb; ce seuil ayant même été abaissé aux États-Unis (Center for Disease Control and Prevention (CDC, 2012) et actuellement en révision par la World Health Organization (WHO, 2011).

L'ajout d'inhibiteurs de corrosion et les remplacements partiels de conduites en plomb, peuvent augmenter la fréquence et l'intensité des détachements de plomb particulaire (Xie and Giammar 2011; Estes-Smargiassi and Cantor, 2006; Kirmeyer et al., 2000a). La présence de plomb particulaire est souvent associée au 10e centile des concentrations en plomb total les plus importantes qui sont exclus du calcul du niveau normé aux États-Unis. Dans ce cas, le respect de

la norme est fondé sur l'atteinte d'une valeurr d'action de 15 µg/L dans au moins 90% des échantillons. Ainsi, étant donné la distribution non-paramétrique des concentrations en plomb au robinet, il peut y avoir jusqu'à 10% de la population exposée à des concentrations parfois extrêmes sans que la norme soit dépassée. En effet, basé sur les données disponibles de 2001 à 2005, le 99e percentile des données des grandes villes américaines était de 70 µg/L et des valeurs extrêmes allant jusqu'à **36 mg/L** ont été mesurées au robinet d'une école (Triantafyllidou & Edwards, 2012).

Des concentrations élevées de plomb dans l'eau observées à Washington D.C. entre 2001 et 2004 ont été attribuées à une modification du type de post-désinfection de l'eau (Edwards & Dudi, 2004). Ces concentrations ont été reliées à une probabilité significative de plombémies plus élevées dans les secteurs dits à risque de plomb élevé au robinet (Edwards et al., 2009). Les analyses effectuées aux robinets ont démontré : i) que les concentrations les plus importantes n'étaient pas nécessairement observées au premier jet et qu'elles pouvaient survenir même après 1 minute d'écoulement (Edwards & Dudi, 2004; Giani et al., 2004) et ii) que les pics de concentrations étaient attribuables à des particules de plomb (plomb particulaire) (Edwards & Dudi, 2004; Triantafyllidou et al., 2007).

La contribution du plomb particulaire dans l'exposition est particulièrement difficile à quantifier particulièrement lorsqu'elle se présente sous forme de détachements transitoires (Deshommes 2012). Le plomb particulaire peut être toutefois hautement biodisponible (Deshommes and Prévost 2012), confirmant la nécessité d'investiguer cette forme de plomb. L'ensemble des mécanismes générant le plomb particulaire sont mal documentés. Toutefois, récemment, l'un d'eux a été étudié plus en détails : la corrosion galvanique (Triantafyllidou et al., 2007). La corrosion galvanique a été identifiée comme mécanisme de relargage de plomb des soudures (Nguyen et al., 2010; Reiber, 1991; Oliphant, 1983), potentiellement du laiton (Triantafyllidou et al., 2007) et des conduites en plomb lors des remplacements partiels (Triantafyllidou & Edwards, 2011). La corrosion galvanique devant entraîner les pires conditions de relargage de plomb après stagnation prolongée (Triantafyllidou & Edwards, 2011; Nguyen et al., 2010; Dudi, 2004).

Même s'il ne correspond qu'à faible une fraction des événements de pointe, le plomb dissous représente, pour la majorité des réseaux de distribution, la principale source chronique d'exposition au plomb. Les mécanismes régissant la dissolution du plomb ne sont pas tous bien

décrits, particulièrement en régime permanent d'écoulement, ce qui rend difficile l'adéquation des résultats de terrain avec les prédictions théoriques (Sandvig et al., 2008).

La capacité des protocoles en vigueur (Gouvernement du Québec, 2012; (United States Environmental Protection Agency (USEPA) 2010); Government of Ontario, 2007) à tenir compte du plomb sous ses différentes formes (particulaire et dissous) doit être examinée, particulièrement quant aux éléments suivants :

1- La représentativité de la concentration mesurée dans le volume d'eau échantillonné à l'exposition moyenne ou l'exposition maximale. En effet, l'échantillon prélevé pour les objectifs réglementaires ne correspond pas nécessairement aux volumes associés aux concentrations les plus élevées après stagnation (Giani et al., 2004);

2- Le débit d'échantillonnage, mal spécifié dans la documentation de certaines réglementations mais pouvant causer à des hausses importantes de plomb particulaire (Deshommes et al., 2010; Triantafyllidou & Edwards, 2012);

3- Le temps de stagnation exigé parfois court ou même nul dans certaines réglementations (Gouvernement du Québec, 2012; Government of Ontario, 2007) ne permettant pas de détecter le plomb particulaire;

4- Les méthodes utilisées pour effectuer la digestion préalable à l'analyse pouvant être associées à une sous-estimation du plomb dans l'eau (Triantafyllidou et al., 2012).

Ces quatre éléments problématiques des réglementations ont été considérés pour notre projet de recherche. Les 3 premiers ont été étudiés plus en détails lors d'études pilotes ayant comme but de représenter le plus fidèlement possible les éléments de plomberie à l'intérieur des systèmes de plomberie des bâtiments sur le terrain ainsi que l'impact de la qualité d'eau incluant des traitements de contrôle de la corrosion.

L'objectif principal de ce projet est d'évaluer à échelle réelle les contributions de différentes sources de plomb au robinet pour différentes qualités d'eau en représentant le plus fidèlement possible les conditions environnementales. Les objectifs secondaires comprennent l'examen de l'influence de la corrosion galvanique, des variations hydrauliques et de différents traitements de contrôle de la corrosion. Trois études pilotes ont été nécessaires afin de mieux comprendre la problématique spécifique des robinets et des conduites en plomb présentant

des joints galvaniques. Les résultats de ces travaux ont permis de mieux évaluer l'impact des jonctions galvaniques, des traitements, de la stagnation et du débit lorsque les sources de plomb étudiées sont mises dans une situation s'approchant de la réalité du terrain. Ces résultats ont permis de préciser les pires conditions d'exposition au plomb et les pratiques d'exploitation et d'ingénierie limitant cette exposition.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 L'état des connaissances sur l'exposition au plomb

1.1.1 Sources d'exposition

Entre les années 1970 et 1990, l'exposition au plomb a été considérablement réduite aussi bien aux États-Unis qu'au Canada, principalement en raison du retrait du plomb dans l'essence, la peinture, les éléments de plomberie et les conserves (U.S. DHHS, 2007). Cette diminution de l'exposition a entraîné une réduction significative du niveau de plomb retrouvé dans le sang (plombémie) aussi bien chez les adultes (78% de réduction aux États-Unis) que chez les enfants (81% au Canada) (U.S. DHHS, 2007; Government of Canada, 2006).

Une source importante d'intoxication chez l'enfant provient d'un comportement chez certains enfants de porter leurs mains à la bouche et d'ingérer des particules (« pica »). L'ingestion de plomb présent dans les anciennes couches de peinture (celles-ci contiennent dans certains cas jusqu'à 50% de plomb) peut ainsi constituer une source importante d'exposition. La poussière générée lors de rénovation ou celle retrouvée sur le cadre des fenêtres peut également entraîner ce genre d'intoxication (Lanphear, et al., 2002).

Chez l'enfant, les scénarios d'exposition pouvant mener à des intoxications sont extrêmement variables et sont fonction du comportement et des conditions environnementales. L'exposition générale tout âge confondu est quant à elle principalement reliée à l'alimentation (grains et légumes) et à l'ingestion d'eau du robinet (European Food Safety Authority (EFSA), 2010).

1.1.2 Taux d'absorption du plomb et rétention dans l'organisme

La voie orale constitue la principale source d'absorption du plomb chez l'adulte (U.S. DHHS, 2007); on estime qu'entre 50 et 97% de l'absorption se fait par cette voie (Government of Canada, 2006). La voie orale est associé à un taux d'absorption de 5 à 10% (U.S. DHHS, 2007; Institut National de Santé Publique du Québec (INSPQ), 2003a), qui augmente à 40-80% chez l'adulte suite à un jeûne (U.S. DHHS, 2007 ; Rabinowitz et al.,1980). Le taux d'absorption du plomb ingéré a été établi à environ 50% chez le jeune enfant (U.S. DHHS, 2007; Ziegler et al.,1978) et chez la femme enceinte (Government of Canada, 2006, INSPQ, 2003b); une telle

situation, de même que la sensibilité au plomb chez ces deux groupes en font des populations sensibles (Equilibrium Environmental Inc., 2008;U.S. DHHS, 2007). Le plomb présent dans l'organisme se retrouve principalement au niveau des os (80-95% chez l'adulte et 73% chez l'enfant) (WHO, 1996). La demi-vie du plomb est estimée à environ 40 jours dans le sang et à 27 ans dans les os (Rabinowitz et al.,1980). L'échange de plomb dans l'organisme peut être évalué par différents modèles; les deux principaux sont ceux de l'IEUBK (USEPA, 2002a) et de O'Flaherty (O'Flaherty 1998). La mesure du plomb dans le sang (plombémie) constitue une approche reconnue pour l'estimation de la concentration de plomb dans l'organisme.

1.1.3 Niveau de plombémie dommageable et niveau actuel

L'intoxication aiguë survient à des niveaux sanguins allant de 30 à 50 µg/dL de plomb (plombémie) et ce, tant chez l'adulte que chez l'enfant (California Environmental Protection Agency, 1997). Une intoxication aiguë transitoire entraîne des problèmes au niveau du foie et de la pression sanguine. Chez les jeunes enfants, l'intoxication au plomb se manifeste par une anémie et une encéphalopathie. Pour un enfant, il a été établi qu'une dose journalière unique de 175 µg constituait un seuil critique d'intoxication aiguë (U.S. Consumer Product Safety Commission (CPSC) 2005).

Chez l'adulte, l'exposition au plomb entraîne des effets en fonction du niveau d'exposition (U.S. DHHS, 2007). Une plombémie de 4.9 µg/dL chez l'homme et de 2.4 µg/dL chez la femme est associée à une hausse significative de la pression sanguine systolique (Equilibrium Environmental Inc., 2008). Le plomb est également reconnu comme une substance cancérigène probable par de nombreux organismes dont l'USEPA (2006), l'U.S. DHHS (2007) et Santé Canada (2012).

Chez l'enfant, les trois premières années de vie constituent un stade critique d'exposition en raison du développement du cerveau (Government of Canada, 2006). Il a été démontré qu'un taux de plombémie supérieur à 5 µg/dL pouvait être associé à une diminution du quotient intellectuel chez les 0-7 ans (Jusko et al., 2008; Canfield et al., 2003). Des difficultés d'attention ont également été observées chez des adolescents (Equilibrium Environmental Inc., 2008; INSPQ, 2003b). Des comportements criminels ont finalement été rapportés chez des adultes ayant présenté de fortes concentrations en plomb en bas âge (Wright et al., 2008).

Suite aux récentes études effectuées sur les effets neurologiques à faible dose, l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments et la World Health Organization (WHO) ont retiré la valeur de 25 µg Pb/kg de poids corporel (EFSA, 2010; WHO, 2011) comme seuil acceptable lors d'exposition. Cette valeur avait servi de référence pour établir la concentration maximale de plomb dans l'eau à 10 µg/L au Canada et en Europe (WHO, 2011; Health Canada 1992) ainsi que le niveau critique de plombémie à 10 µg/dL (Equilibrium Environmental Inc., 2008). Ce seuil de déclaration a été abaissé à 5 µg/dL aux États-Unis (CDC, 2012). Actuellement, il n'existe chez l'enfant aucun niveau de plomb dans le sang démontré sans effet (WHO, 2011; U.S. DHHS, 2007 ; Government of Canada, 2006).

Selon les données de santé de 2007, on estimait à 310 000 le nombre d'enfants âgés entre 1 et 5 ans ayant une plombémie égale ou supérieure à 10 µg/dL aux États-Unis seulement (U.S. DHHS, 2007). Comme pour les autres sources de plomb, il existe aussi des cas d'intoxication grave au plomb par le biais de l'eau potable. Ainsi, Triantafyllidou & Edwards (2012) ont détaillé 14 études entre 1977 et 2009 démontrant un lien clair entre les concentrations de plomb dans l'eau au robinet et la plombémie. Plus précisément, des concentrations en plomb élevées mesurées à Washington D.C. entre 2001 et 2004 ont été reliées à une probabilité significative de plombémies plus élevées dans les secteurs dits à risque de plomb élevé au robinet (Edwards et al., 2009). Ces concentrations étaient observables sous forme de plomb dissous mais surtout à des particules de plomb (plomb particulaire) (Edwards & Dudi, 2004; Triantafyllidou et al., 2007). La contribution du plomb particulaire dans l'exposition est particulièrement difficile à quantifier surtout lorsque ces particules sont observées sous forme de détachements transitoires (Deshommes, 2012). Le plomb particulaire peut être par ailleurs hautement biodisponible (Deshommes & Prévost, 2012), confirmant la nécessité d'investiguer cette forme de plomb.

Certaines études épidémiologiques n'ayant pas pour but de documenter des cas d'intoxication ont relié le plomb mesuré dans l'eau potable et le plomb dans le sang. Lanphear et al. (2002) ont évalué que des concentrations de plomb dans l'eau supérieures à 5 µg/L augmentait de 20% la plombémie des enfants de 6 à 24 mois. Lors d'une étude récemment conduite dans la région de Montréal (Qc), une plombémie moyenne de 1.4 µg/dL a été mesurée chez des enfants de 1 à 5 ans. Bien que les valeurs rapportées soient faibles, la concentration de plomb dans l'eau potable expliquerait en moyenne une fraction de 22 à 27% des valeurs de plombémie mesurées (INSPQ, 2011).

À partir des constats qui précèdent, on peut conclure que les niveaux d'exposition au plomb actuels ne sont pas sécuritaires et qu'une proportion significative de l'exposition à ce contaminant est vraisemblablement associée à l'eau de consommation.

1.2 Les sources de plomb dans le domaine de l'eau potable

Le plomb a longtemps été utilisé dans le domaine de l'eau potable : comme matériau des raccordements de services reliant la résidence à la conduite secondaire; dans la composition des soudures utilisées pour raccorder les conduites en cuivre, ainsi que dans les alliages (acier galvanisé, bronze, laiton) composant certains éléments de plomberie (robinet, compteur d'eau, valve, etc.). Pour les conduites, le plomb est un matériau idéal en raison de sa flexibilité, de sa malléabilité et de sa relative résistance à la corrosion.

Pour la grande majorité des systèmes de distribution d'eau potable au Canada ou aux États-Unis, le plomb dans l'eau alimentant les réseaux est présent à l'état de trace (Health Canada, 2009; U.S. DHHS, 2007). Le plomb dans l'eau provient principalement des conduites de raccordement de service ou de la tuyauterie interne des résidences. Les raccordements de service sont des conduites d'une dizaine de mètres reliant les résidences aux conduites secondaires; ces conduites sont divisées en deux parties, dont la propriété est partagée entre la municipalité et le propriétaire de la résidence. Généralement au Québec, la vanne de service sert de ligne séparatrice entre ces deux sections.

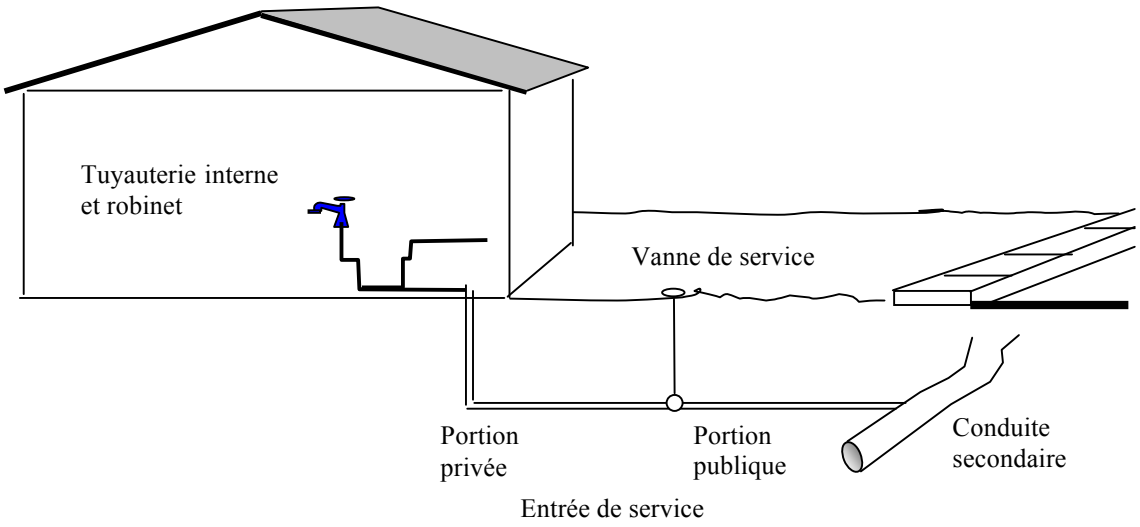


Figure 1.1 Schéma d'un système de plomberie résidentielle.

1.2.1 Les conduites en plomb en Amérique du Nord

Les raccordements de service en plomb (RSP) représentent la principale source de plomb dissous dans l'eau potable, particulièrement lorsqu'ils sont longs (van den Hoven & Slaats, 2006). Aux États-Unis, dans les années 1990, le nombre de RSP encore en place était évalué se situer entre 2.3 et 5.1 millions (Weston, R.F.I. and EES, 1990). L'installation de RSP a été grandement ralentie dès les années 1940 mais elle s'est poursuivie jusqu'en 1975 au Canada (Conseil National de Recherches Canada (CNRC) 2005) et en 1980 dans certaines régions des États-Unis (Kirmeyer et al.,2000b). En réalité, l'installation de RSP a été complément bannie en 1988 par le Lead Contamination Control Act (U.S. Federal regulation, 1988).

En 1990, les coûts associés à l'élimination de l'ensemble des RSP aux États-Unis ont été estimés entre 10 et 14 milliards $ US (incluant 3.4-5.1 $ milliards US uniquement pour la portion privée) (Weston, R.F.I. and EES, 1990). Le coût de remplacement des 23 000 conduites en plomb de Washington D.C. devrait atteindre 300 millions $ US (Cohn, 2005). Au Québec, le remplacement de la portion publique des 75 000 RSP de Montréal devrait entraîner des déboursés de 270

millions $ CAN (Ville de Montréal, 2007). Le remplacement accéléré des conduites en plomb ne constitue toutefois pas une démarche rentable comparativement au contrôle de la corrosion, lorsque celui-ci s'avère efficace (Weston, R.F.I. and EES, 1990).

1.2.2 Les éléments en laiton

Le laiton est le matériau le plus communément utilisé au Canada pour la fabrication d'éléments de plomberie tels que les robinets (Churchill et al., 2000). En fonction de sa composition spécifique, le laiton peut être relativement résistant à la corrosion, facilement usinable et d'un coût relativement faible. La composition des éléments de plomberie figure aux codes de plomberie en vigueur (Conseil National de Recherches Canada (CNRC) 2005), Bureau des Normes du Québec (BNQ), 2003). Les critères établis au Canada et au Québec se basent essentiellement sur la norme National Sanitation Foundation et l'American National Standards Institute (NSF/ANSI 61) Section 8 & 9 pour tous les produits et matériaux destinés à être en contact avec l'eau potable (CNRC, 2005; BNQ, 2003). La norme NSF/ANSI 61 Section 8 certifie la sécurité des éléments de plomberie et la Section 9 est utilisée pour les points de consommation d'eau (NSF & ANSI, 2007).

Spécifiquement, cette norme assure que le laiton utilisé en plomberie respecte le contenu réglementé en plomb fixé à 8% aux États-Unis Safe Drinking Water Act (U.S. Federal regulation, 1986) ; elle limite également à 11 µg la masse de Pb qui peut être libérée à un point de consommation donné, comme un robinet (NSF & ANSI, 2007). La capacité des éléments certifiés à respecter cette norme a été sérieusement mise en doute (Maynard et al., 2008; Triantafyllidou et Edwards, 2007), ce qui a amené des changements à ces exigences; la norme NSF 372 a ainsi été introduite pour réduire à 0,25% la teneur en Pb maximale admissible dans les appareils en contact avec de l'eau potable (NSF, 2010). Cette nouvelle certification est en conformité avec les obligations du Safe Drinking Water Act qui entrera en vigueur aux États-Unis en 2014 (Public Law 111-380, 2011). Simultanément, la norme NSF 61 sera également renforcée en juillet 2012, afin de réduire à 5 ug le niveau de relargage du plomb à partir d'un élément de plomberie (NSF & ANSI, 2007).

1.2.3 Les soudures

Aussi bien dans les grands bâtiments que dans les résidences unifamiliales, les soudures peuvent devenir une source importante de plomb, principalement par le biais de la corrosion galvanique (Nguyen et al., 2010; van den Hoven & Slaats, 2006). Conformément au Contamination Control Act de 1988 (P. L. 100-572), les soudures contenant plus de 0.2 % de Pb sont interdits aux États-Unis. On estime néanmoins que 81 millions de maisons américaines contiennent toujours des soudures plomb:étain contenant de 45 à 50 % de Pb (Triantafyllidou & Edward, 2012).

1.2.4 Les sources de plomb externes à la plomberie résidentielle – Accumulation dans le réseau

Dans la majorité des cas, l'eau est quasi-exempte de plomb suite au procédé de potabilisation (Health Canada, 2009; U.S. DHHS, 2007). Toutefois, un relargage du plomb peut provenir des vieilles conduites maîtresses et des éléments de plomberie des usines de traitement (Health Canada, 2009; Schock et al.,1996); ce relargage demeure néanmoins minime comparativement à celui issu de la plomberie résidentielle. Par contre, suite à différents mécanismes entraînant la formation de dépôts, il peut survenir une accumulation de plomb (et d'autres constituants) sur la paroi des conduites du réseau de distributions d'eau potable (Friedman 2008). Ces contaminants peuvent ensuite être relargués lors d'un lessivage des parois. Cette situation peut entraîner des concentrations très importantes de contaminants au robinet (Friedman 2008; Korshin et al.,2008).

1.3 Réglementation ayant cours dans différentes régions

1.3.1 Niveau d'action aux États-Unis

Depuis 1991, un règlement a été adoptée aux États-Unis afin de réduire la concentration du plomb dans l'eau des réseaux de distribution, en l'occurrence la « Lead and Copper Rule » (USEPA, 1991). Ce règlement limite à 15 µg/L de plomb la concentration maximale (niveau d'action) pour le 90e centile des échantillons d'eau analysés. L'échantillonnage d'un volume de 1 litre doit être effectué au robinet au premier jet, après une stagnation d'au moins 6 heures. Parmi les autres exigences, il est requis que l'échantillonnage d'eau soit effectué au robinet des résidences présentant le risque le plus important de concentration élevée en plomb. Le nombre de résidences à échantillonner varie quant à lui en fonction de l'importance du réseau de distribution

et peut atteindre 100 résidences pour des systèmes de distribution alimentant plus de 50 000 usagers.

Lorsqu'une municipalité dépasse le niveau d'action de l'USEPA, les gestionnaires doivent mettre en place des mesures correctrices et remplacer les conduites en plomb au rythme de 7% annuellement (USEPA, 2002b). La réglementation américaine ne considère pas les résidences ayant une concentration au robinet sous 15 µg/L dans le premier litre comme une résidence requérant un remplacement. Les remplacements de conduites peuvent être interrompus lorsque le niveau d'action est atteint. Or, il a été démontré que les concentrations en plomb pouvaient être plus importantes pour des échantillons subséquents au premier jet (Sandvig et al.,2008; Giani et al.,2004). Aux États-Unis, l'objectif visé est de réduire au maximum la concentration de plomb dans l'eau (USEPA, 2006).

1.3.2 Réglementation ayant cours en France

Selon la directive de l'Union Européenne (Official Journal of the European Communities, 1998), la concentration maximale admissible en France sera abaissée de 0,025 mg/L à 0,010 mg/L en 2013. La méthode de prélèvement privilégiée est le « random daytime » (RDT), c'est-à-dire le prélèvement d'un échantillon d'un litre d'eau, soutiré en une fois, sans réalisation préalable de purges des installations de distribution d'eau (sous-entendu au niveau du logement) au cours de la journée, durant les heures habituelles d'activité, au point où l'eau sort de robinets normalement utilisés pour la consommation humaine. Les lieux de prélèvements sont également choisis de manière aléatoire, indépendamment du caractère public ou privé du lieu et des caractéristiques des réseaux intérieurs de distribution d'eau (nature des canalisations); ils sont redéfinis à chaque nouvelle campagne de contrôle et peuvent être déterminés par tirage au sort (République Française, 2004). Le nombre d'échantillons requis dépend de la population desservie.

1.3.3 Guide Canadien sur le contrôle de la Corrosion dans les réseaux de distribution d'eau potable

Le Canada a publié récemment un guide sur le contrôle de la corrosion dans les réseaux de distribution d'eau potable (Health Canada, 2009). Ce document analyse de façon approfondie la problématique de la présence du plomb dans l'eau potable. La procédure adoptée est calquée en partie sur la réglementation américaine et en partie sur l'approche européenne (par exemple la

possibilité d'utiliser un échantillonnage après 30 minutes de stagnation) (van den Hoven & Slaats, 2006). L'objectif visé est de fournir aux gouvernements provinciaux une approche permettant de cibler adéquatement les sites présentant des concentrations en plomb susceptibles de présenter un risque pour la santé humaine. Différents protocoles d'échantillonnage sont proposés dans le document-conseil de Santé Canada, incluant des procédures particulières pour les bâtiments résidentiels et non-résidentiels.

Pour les sites résidentiels, Santé Canada a adopté deux options de contrôle basées sur le type de logement. La première option s'apparente au niveau d'action américain et consiste à prendre le premier jet de 1-L après au moins 6 h de stagnation. Dans le cas où la concentration en plomb est supérieure à 15 µg/L pour plus de 10% des sites échantillonnés, des échantillons supplémentaires sont requis afin de déterminer la source de plomb. La deuxième option est un protocole d'échantillonnage de remplacement pour les juridictions pour lesquelles le prélèvement après 6 h de stagnation n'est pas possible. Cette option requiert la prise d'échantillons de quatre échantillons de 1 L après 30 minutes de stagnation. Le responsable du réseau de distribution doit mettre en place des mesures correctrices si la concentration moyenne de plomb des quatre échantillons s'avère supérieure à 10 µg/L pour plus de 10% des sites échantillonnés. La méthode de conformité pour les résidences en Ontario est basée sur ce dernier protocole et exige un niveau de moins de 10 µg/L de plomb dans > 90% des premiers 2-L échantillons prélevés après 30 minutes de stagnation (Government of Ontario, 2007).

Santé Canada a également établi un protocole pour les grands bâtiments sans raccordement de service en plomb, applicable entre autre aux établissements scolaires. Cette procédure requiert un échantillonnage de 250 mL après 8 heures (maximum 24 heures) de stagnation, avec un niveau d'action de 20 µg/L (Health Canada, 2009).

1.3.4 Norme québécoise

En février 2012, une nouvelle norme pour le plomb a été adoptée au Québec. Comme dans la réglementation antérieure, cette norme établit à 10 µg/L la concentration maximale de plomb dans l'eau dans l'eau potable après un écoulement de 5 minutes (Gouvernement du Québec, 2012). Dans le nouveau règlement, il est clairement mentionné la nécessité de cibler les sites présentant le plus de risque d'avoir une conduite en plomb pour l'échantillonnage; un nombre minimal d'échantillonnages à réaliser pour un réseau de distribution est également défini par

réglementation en fonction de la population desservie (Gouvernement du Québec, 2012). Le règlement entrera en vigueur en mars 2013.

Au Québec, la concentration maximale permise de plomb dans les soudures est de 0,2% depuis 1990 (CNRC, 2005; BNQ, 2003). Néanmoins, il demeure courant de retrouver en quincaillerie du matériel de soudure qui présente des concentrations de plomb allant jusqu'à 60%.

1.4 Mécanismes de relargage du plomb au robinet

1.4.1 Oxydoréduction et corrosion

Le plomb est présent sous forme solide neutre (Pb(s)) dans les conduites en plomb, dans les éléments de plomberie en laiton (tel que les robinets) ainsi que dans les soudures. Dans les alliages de type laiton, le plomb est présent sous forme de globule (donc sous une phase distincte) à l'intérieur d'un mélange monophasique ou biphasique de cuivre et de zinc (Lytle & Schock, 1996). Cependant, en présence d'un électrolyte (ions dans l'eau), le plomb est instable et s'oxyde sous forme d'ions Pb^{2+} solubles (voir équation 1) (Benjamin, 2002) dans des conditions normales de pression et de température.

$$Pb(s) \rightarrow Pb^{2+} + 2\,e^- \qquad E_H = 126\ mV \qquad (1)$$

Une seconde forme ionique de plomb est également possible à un état d'oxydation (IV). Toutefois les conditions qui permettent sa présence sous forme libre sont incompatibles avec une matrice d'eau potable.

$$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2\,e^- \qquad E_H = -845\ mV \qquad (2)$$

La formation de Pb (IV) est néanmoins possible à la surface des conduites de Pb sous forme de dioxyde de plomb.

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \qquad E_H = -\ 1460\ mV \qquad (3)$$

Le potentiel d'oxydoréduction E_H positif dans l'équation (1) signifie que le plomb Pb(s) possède une plus forte propension à constituer un site anodique que le couple H^+/H_2 (Piron, 1991). La réaction cathodique associée peut être, par exemple, la réduction de l'oxygène :

$$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- + H_2O \rightarrow 2OH^- \quad (4)$$

Le plomb peut être directement relargué sous forme complexe :

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2 \quad (5)$$

Ou sous forme d'un dépôt à l'état solide à la surface du métal :

$$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3\ (s) \quad (6)$$

selon les conditions physico-chimiques existantes.

Les équations qui précèdent suggèrent qu'une diminution de la concentration en oxygène dissous devrait diminuer la proportion de plomb relargué (Singley, 1994). Le plomb et l'étain sont également présents sous forme biphasique dans les soudures (Shock & Lytle, 2011). Pour les métaux ayant plusieurs phases, la réaction initiale est celle associée au potentiel d'oxydoréduction le plus faible (Subramanian, et al., 1995).

Ainsi

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^- \qquad E_H = 340 \text{ mV} \quad (7)$$

$$Sn(s) \rightarrow Sn^{2+} + 2 e^- \qquad E_H = 138 \text{ mV} \quad (8)$$

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^- \qquad E_H = 762 \text{ mV} \quad (9)$$

Ayant le potentiel de réduction le plus élevé, l'oxydation du zinc est une réaction se produisant en premier par rapport à l'oxydation du plomb et du cuivre, cette situation nommé « dézincification » est un élément clé de la corrosion du laiton (voir section 1.4.2.4).

Ces réactions permettent d'estimer les conditions d'équilibre à un pH donné. Toutefois, il est essentiel d'évaluer la cinétique de ces réactions et le taux de corrosion effectif pour bien évaluer la situation réelle se produisant dans l'élément étudié (Bradford, 1993). Le taux de corrosion sera également grandement influencé par le type de corrosion se produisant dans l'élément. En effet, certains types de corrosion peuvent modifier significativement le pH local d'une portion de la surface du matériau en contact avec l'eau.

1.4.2 Différentes formes de corrosion étudiées

1.4.2.1 La corrosion uniforme

La corrosion uniforme représente le type de corrosion le plus fréquent. Cette situation est surtout visible dans les cas de corrosion atmosphérique (Jones, 1996). Théoriquement la corrosion uniforme ne devrait pas entraîner de problème majeur au chapitre du relargage de plomb (Dudi, 2004). Il est par ailleurs important de noter qu'une accélération de la corrosion se produit lorsqu'un gradient de concentration de l'électrolyte est observé à la surface du matériau, entre autres lorsque l'électrolyte est en mouvement (i.e. eau s'écoulant dans une conduite) (Piron 1991). Cette situation entraîne une forme de corrosion préférentielle qui peut, jusqu'à un certain point, être considérée comme de la corrosion uniforme.

1.4.2.2 La corrosion mécanique

La corrosion mécanique survient à des vitesses d'écoulement élevées en régime d'écoulement turbulent, lorsque le frottement devient assez important pour éroder la surface de la conduite et enlever la couche de dépôts protecteurs présente à la surface (Jones, 1996). La surface de plomb est alors ré-exposée, ce qui risque d'accélérer la corrosion et le relargage de plomb. Ce type de corrosion survient à une vitesse supérieure à 1,2 m/s (4 fps) (Singley, 1994). La corrosion par érosion a lieu principalement dans les sections présentant une déviation du profil linéaire (coude, jonction, rétrécissement) de la conduite.

Lorsque plusieurs appareils exercent une demande en eau dans une résidence, le débit peut être bien supérieur au 9,1 LPM requis pour entraîner un risque de corrosion mécanique. Les travaux de Twedt (1996) ont démontré qu'une augmentation du débit de 7,6 LPM (0,44 m/s) à 15,2 LPM (0,89 m/s) pouvait entraîner la présence de décrochage de plomb particulaire (augmentation de 50% du plomb total et de 80% du plomb colloïdal/particulaire). La corrosion mécanique pourrait devenir très importante dans les cas où les dépôts présents à la surface des conduites sont importants et fragiles (Jones, 1996). Néanmoins, l'augmentation du débit n'est pas toujours associée à une augmentation de la concentration de plomb (Nour et al., 2007).

1.4.2.3 La corrosion galvanique

Plusieurs espèces de plomb peuvent être formées suite à la corrosion du plomb en fonction des caractéristiques physico-chimiques de l'eau. La formation des divers éléments dépend de différents facteurs régis dans l'équilibre de dissolution (Benjamin, 2002)

La corrosion galvanique se produit lorsque des pièces de métal de potentiels d'oxydoréduction différents sont mises en contact en présence d'un électrolyte (Jones, 1996). Dans le domaine de l'eau potable, la portion de tuyauterie du métal le plus noble devient la cathode et la portion faite du métal le moins noble sert d'anode. Plus les deux matériaux sont éloignés l'un de l'autre, plus la migration des ions dans l'électrolyte est difficile, diminuant le courant galvanique et la corrosion associée (Bradford, 1993). Selon l'importance du courant de corrosion, la réaction de corrosion galvanique peut ultimement être limitée par la surface de l'anode ou par la surface de la cathode (Snoeyink & Wagner, 1996). Une mesure directe du potentiel de corrosion ou du courant galvanique peut être réalisée avec deux électrodes des métaux étudiés (ASTM International 2009; Oliphant, 1983) ou directement sur les conduites (Triantafyllidou & Edwards 2011; Dudi, 2004). L'impact à long terme de la corrosion galvanique ne dépend pas seulement de la différence de potentiel électrochimique mais aussi de l'absence de couche de passivation sur le métal sacrifié (Snoeyink & Wagner, 1996). Enfin, le courant de corrosion généré par la corrosion galvanique du plomb connecté au cuivre augmente en présence d'un débit d'écoulement d'eau plus élevé (Dudi, 2004).

L'oxydation du Pb en Pb^{2+} dû à la corrosion galvanique peut entraîner, en fonction de l'équation (6) une baisse locale de pH, le Pb^{2+} agit donc comme un acide de Lewis (Triantafyllidou & Edwards, 2011). Cette situation amène des conditions encore plus corrosives et peut amener une modification de la couche de dépôts formée à la surface de la conduite de plomb (Shock & Lytle, 2011).

La corrosion galvanique est un phénomène qui favorise la corrosion des soudures de plomb réalisées sur des conduites en cuivre (Oliphant, 1983). Selon les données de littérature, les soudures pourraient surtout être touchées par la corrosion galvanique (Nguyen et al.,2010; Boffardi 1995; Singley 1994;Gregory 1990; Oliphant, 1983). Le relargage de plomb des soudures est intrinsèquement lié à l'habileté du soudeur à effectuer un joint entre les tuyaux avec une surface de soudure en contact avec l'eau la plus réduite possible (Singley 1994; Oliphant 1983).

Les soudures sont donc une source de plomb dans l'eau qui peut être à la fois très importante ou non. Peu de temps après leur installation, les soudures plomb:étain (50:50%) utilisées dans une plomberie de cuivre peuvent entraîner des concentrations de plomb allant jusqu'à 50 µg/L au premier jet, après une stagnation de 8 heures (Birden Jr. et al.,1985).

1.4.2.4 La corrosion par crevasse

La corrosion par crevasse se produit à l'intérieur d'une aspérité (jonction entre deux conduites par exemple) lorsque la concentration en oxydant (habituellement l'oxygène) est diminuée à l'intérieur de l'aspérité (Bradford, 1993). Cette réaction se produit habituellement dû à un ratio surface/volume plus important et une moins bonne aération. Cette situation amène la poursuite de la réduction de l'O_2 aux sites à l'extérieur de la crevasse entraînant un transfert d'électron de la crevasse vers les sites ou la réduction se produit entraînant une oxydation du métal dans la crevasse. Par la suite, la production de cations et de protons en solution attire des ions comme les chlorures, formant ainsi des composés acides entraînant la dissolution d'une fraction encore plus importante du métal (Bradford, 1993).

1.4.2.5 La corrosion du laiton et la dézincification

Un relargage de plomb important peut également être observé dans des bâtiments ne contenant pas de conduites en plomb ou de soudure au plomb. En effet, à elle seule, la présence de dispositifs en laiton contenant du plomb peut provoquer au robinet des concentrations de Pb nettement supérieures aux normes (Elfland et al., 2010). Les robinets en laiton représentent ainsi une source permanente de Pb tant dans les grands bâtiments et que dans les résidences. La situation est cependant aggravée dans les grands bâtiments en raison du nombre important de dispositifs en laiton et des longues périodes de stagnation. Considérant le nombre de bâtiments de ce type au Canada, des millions de sites présentent un risque de relargage de plomb causé par des robinets de laiton.

Les principaux éléments de laiton, zinc (Zn) et le cuivre (Cu), peuvent tous deux être affectés par la corrosion, même si Zn peut être préférentiellement libéré. Ce type de corrosion, appelé "dézincification" (Maynard et al., 2008; Lytle & Schock, 1996; Sarver et al., 2010), est généralement plus problématique que la corrosion de type « uniforme », parce qu'elle persiste

dans le temps, ce qui peut même entraîner la défaillance de l'élément en laiton (Sarver et al., 2010).

La dézincification implique la dissolution du zinc, le cuivre demeurant en surface avec de faibles propriétés mécaniques. Deux cas d'espèces sont possibles: i) soit le cuivre se dissout simultanément au zinc et se redépose en formant un produit de corrosion aux faibles qualités mécaniques (Sundberg et al., 2003; Jones, 1996) ; ii) soit il demeure simplement en place sous forme poreuse (Jones, 1996). Ce dernier cas est semblable à la réaction se produisant lors de corrosion intergranulaire, également observée sur des pièces de laiton (Sundberg et al.,2003). Le plomb étant insoluble dans les alliages de laiton, il se retrouve sous forme de globules dans l'alliage, la dézincification pourrait entraîner la corrosion du plomb en exposant les surfaces de plomb ou potentiellement un détachement de particules de plomb (Lytle & Schock 1996).

L'utilisation de laiton à faible teneur en zinc (laiton rouge), ou d'un alliage contenant des traces d'étain (Sn) (0,5-2%) ou d'arsenic (de 0,025 à 0,25%), a tendance à réduire la dézincification (Sarver et al., 2010), mais pourrait être plus problématique en termes de relargage de Pb de (Zhang & Edwards, 2011a). Pour un type spécifique de laiton, la concentration de plomb libéré est proportionnelle à la concentration de plomb dans l'alliage (Maynard et al., 2008;. Lytle & Schock, 1996; Zhang & Edwards, 2011a). Toutefois, d'autres facteurs (tels que la finesse des grains) doivent également être considérés afin d'estimer correctement le relargage (Brandl et al., 2009). Au niveau cinétique, le relargage dans les éléments de plomberie en laiton est un phénomène relativement lent, comparé à la vitesse de dissolution du plomb pur (Lytle & Schock, 2000).

Néanmoins, une quantité plus importante de Pb peut être libérée à partir d'éléments en laiton neufs (Kimbrough, 2007; Lytle et Schock, 1996). Ce phénomène serait dû en partie à une répartition inégale du plomb dans l'alliage, le composé ayant tendance à migrer vers les surfaces internes des pièces au cours du moulage (Maynard et al., 2008). Ce gradient peut entraîner des variations dans les niveaux de plomb libéré dans des robinets apparemment identiques (Maynard et al., 2008). Les frictions entre les pièces mobiles ou l'érosion des parties en robinets en laiton peuvent aussi occasionner la libération du plomb (Boyd et al., 2008;. Lytle et Schock, 1996).

1.5 Facteurs physico-chimiques affectant la dissolution et le relargage de plomb particulaire des conduites en plomb

1.5.1 Espèces de plomb présente et réaction d'équilibre chimique

La corrosion entraîne la formation d'ions et de molécules qui se retrouvent en solution dans l'eau, entraînant certaines limites quant à la concentration de plomb dissous présent. Il existe également un équilibre entre les phases liquides et solides, équilibre régi par différents facteurs (dont les constantes de solubilité Ks). Différentes espèces de plomb solide peuvent être précipitées; les principales sont présentées à la table 1.1 (Benjamin, 2002; Graedel, 1994).

Table 1.1 Constantes de solubilité de différentes espèces de plomb qui peuvent être formées à la surface de conduites exposées à de l'eau potable.

Nom	Formule chimique	Constante de solubilité (Log Ks)
Massicot:	PbO	-15,09
Hydrocérusite:	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	-45,46
Cérusite :	$PbCO_3$	-13,13
Pb (II) Phosphate :	$Pb_3(PO_4)_2$	-44,50
Plattnérite:	PbO_2	-65,49

La faible constante de solubilité du $Pb_3(PO_4)_2$ et des autres phosphates de plomb amène l'utilisation de phosphate (sous forme d'orthophosphates) comme inhibiteur de corrosion. Les principaux facteurs influençant la formation des différentes espèces de plomb sont (Schock & Lytle, 2011):

- le potentiel d'oxydoréduction de l'eau causé par la présence d'oxydant (i.e. chlore, oxygène dissous)
- le pH
- la concentration de plomb en présence
- l'alcalinité de l'eau (ou la concentration en carbone inorganique dissous)
- la température
- la pression

La Figure 1.2 présente un diagramme de Pourbaix décrivant les principales espèces de plomb en fonction du pH, de la concentration de plomb (pC_{pb}) et du potentiel d'oxydoréduction (E_H).

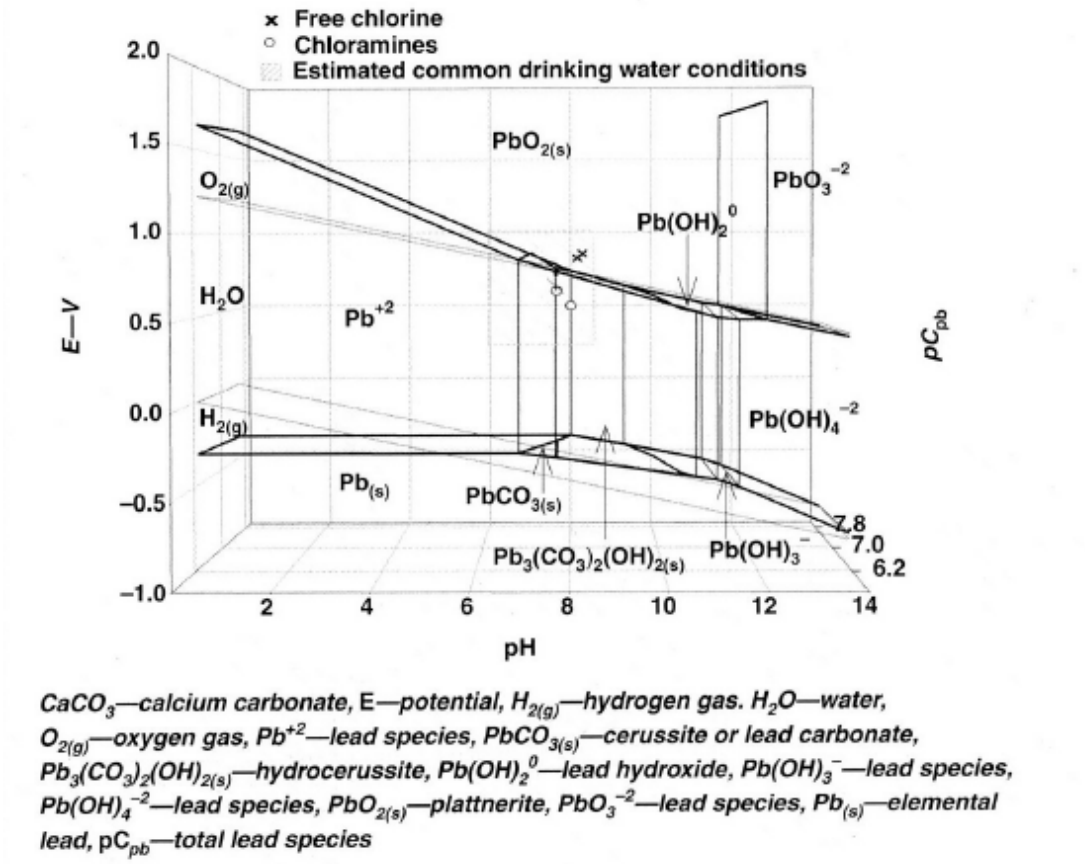


Figure 1.2 Diagramme de Pourbaix du plomb pour une eau ayant une alcalinité de 50 mg/L $CaCO_3$ (Vasquez et al., 2006).

Ce type de diagramme présente toutefois certaines limites. Ainsi, il ne tient pas compte de la cinétique de réaction, montrant uniquement les espèces de plomb présente à l'équilibre. De plus, il ne considère pas la pression partielle d'oxygène et d'hydrogène qui pourrait être plus élevée à proximité des électrodes (Piron, 1991).

Les caractéristiques intrinsèques de l'eau entraînent des variations majeures dans la dissolution du plomb dans les conduites. Les facteurs physico-chimiques ayant le plus d'impact sur la dissolution du plomb sont le pH et la température (Moore, 1973). Pour des raisons ayant trait à la thermodynamique, la solubilité à l'équilibre et le taux de dissolution des sous-produits du plomb

augmentent avec la hausse de la température (van den Hoven & Slaats, 2006; Schock et al.,1996; Singley 1994); Britton & Richards, 1981).

1.5.2 Impacts des paramètres physico-chimique sur le relargage de plomb dissous et particulaire

1.5.2.1 Température

Pour un accroissement de température de 10°C à 20°C, l'équilibre de solubilité et le taux de dissolution des sous-produits du plomb augmentent ; ces paramètres peuvent être accrus d'un facteur de 30%-200% (Gregory, 1984; Britton & Richards, 1981; Moore, 1973). Le phénomène s'explique par l'augmentation de la vitesse de réaction (Loi d'Arrhenius) ainsi que par la hausse du potentiel d'oxydoréduction, de la solubilité et des équilibres thermodynamiques (Vasquez et al., 2006).

Dans certaines conditions, les conduites d'eau chaude ayant des soudures de plomb pourraient également avoir tendance à développer des couches d'oxydes plus stables sur leur paroi, ce qui diminuerait le relargage de plomb (Boffardi, 1995).

1.5.2.2 pH, alcalinité et carbone inorganique dissous (DIC)

La composition de la couche de dépôts à l'intérieur des conduites est un des principaux facteurs affectant la dissolution du plomb (Schock & Lytle, 2011). Dépendamment de l'alcalinité et du pH, deux différentes espèces de plomb sont principalement formées pour les eaux potables en général à savoir la cérusite ou l'hydrocérusite. L'alcalinité peut également être représentée par le carbone inorganique dissous (DIC) en fonction du pH (USEPA, 2003). Pour une valeur de pH inférieure à 7,5 la formation de cérusite ($PbCO_3$) est favorisée; il est alors préférable d'avoir une eau présentant une alcalinité élevée si l'on souhaite réduire le relargage de plomb (Edwards et al.,1999; Boffardi, 1995; Gregory, 1994 ; Schock ,1990). Inversement, lorsque le pH atteint des valeurs proches de 8,0-8,5 (seuil variable en fonction des paramètres de l'eau), l'hydrocérusite devient prédominante et une élévation de l'alcalinité à une valeur supérieure à 50 mg/L $CaCO_3$ peut entraîner une augmentation du relargage du plomb (Figure 1.3) (Edwards et al.,1999; Schock, 1990; Sheiham & Jackson, 1981).

De manière générale, une eau ayant un pH entre 7,5 et 10 entraîne un relargage de plomb dissous moins important (Edwards & McNeill, 2002; Edwards et al.,1999; Schock, 1990; Gregory, 1984). Cela dit, une augmentation de pH d'une unité peut être associée à une baisse de la concentration de plomb de 500%-1000% (Schock & Lytle, 2011). Pour une eau ayant un pH de 7,5, une hausse de DIC (et donc de l'alcalinité) de 0 à 10 mg C/L est associée à une diminution significative du plomb dissous à l'équilibre; néanmoins, une hausse subséquente à 50 mg C/L est associée à une augmentation de la concentration de plomb dissous, particulièrement en présence de phosphate (Nelson et al.,2008). L'hydrocérusite peut également être formée à un pH de 7,2 lorsque l'alcalinité est faible (15 mg/L de $CaCO_3$) (Sheiham & Jackson, 1981). Cette situation a été associée à un relargage important de plomb particulaire (McNeill & Edwards, 2004). Une augmentation de l'alcalinité de 15 à 45 mg/L de $CaCO_3$ entraîne une diminution significative du plomb particulaire (sans effet notable sur le plomb dissous) (McNeill & Edwards, 2004). Pour un pH supérieure à 8,5, le relargage de plomb dissous est théoriquement moins élevé pour une faible alcalinité entre 20 et 50 mg/L de $CaCO_3$ (Figure 1.3) (Edwards et al.,1999; Sheiham & Jackson, 1981).

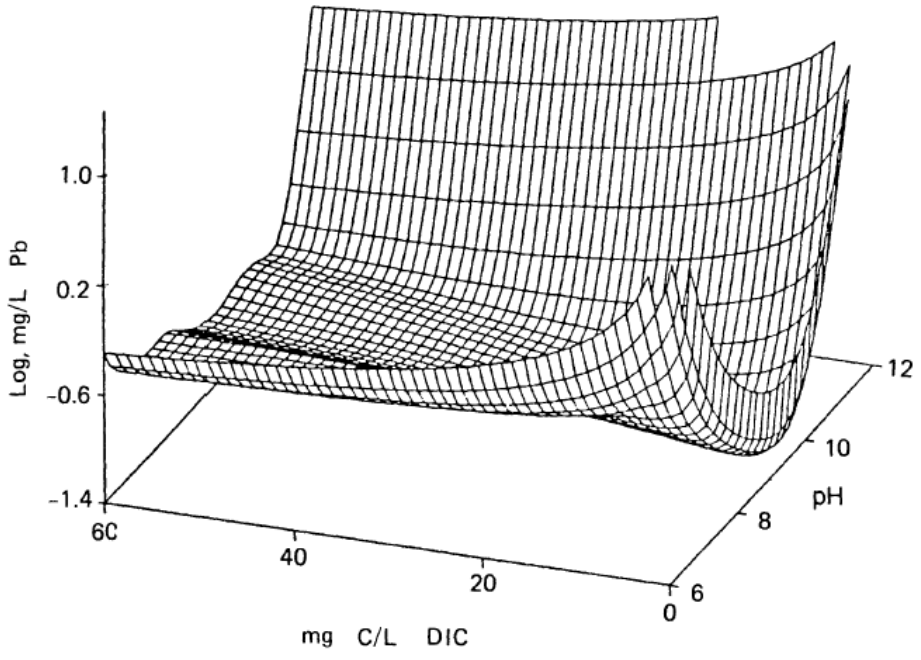


Figure 1.3 Relation entre le DIC, le pH et le plomb dissous à une température de 25°C (Schock et al.,1996).

Les résultats de Dodrill et Edwards (Dodrill & Edwards 1995; Edwards et al.,1999) provenant d'un sondage effectué auprès de 216 municipalités n'utilisant pas de traitements additionnels pour contrer la corrosion rapportent, pratiquement sans exception, que les systèmes de distribution qui présentent un pH plus élevé (>8,4) ou une alcalinité plus importante (>30 mg/L $CaCO_3$) sont associés à des niveaux plus bas de plomb dans l'eau potable.

1.5.2.3 Formations de complexes et impact des ligands

Pour une eau présentant de fortes concentrations en ions ou en matière organique, la formation de complexes et le pairage d'ions sont fréquents. Ainsi, la formation de complexes organiques métalliques peut accroître la solubilité d'un ion (comme le plomb) en le séquestrant (MWH, 2005; Benjamin, 2002).

Les métaux tels que le plomb peuvent interagir en solution aqueuse avec différents ligands, que ce soit des halogénures (Cl^-, F^-, I^-), des substances inorganiques (NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} ou des molécules organiques ($R{=}COO^-$, R-SH (Morel &Hering,1993). Le plomb présente surtout des affinités avec les ligands H_2O, OH^-, CO_3^- et Cl^- (Benjamin, 2002). Cela signifie que le plomb présent en solution dans l'eau peut se lier à ces molécules, diminuant ainsi la concentration de plomb libre Pb^{2+} et accroissant sa dissolution.

La présence de matière organique naturelle (MON), entraînerait ainsi une hausse de la concentrations de plomb aussi bien des conduites en plomb, des éléments en laiton et des soudures, particulièrement pour des faibles pH et des faibles alcalinités (Korshin, et al., 1999) en modifiant le type de dépôts formés à la surface des conduites (Korshin et al., 2005). Des résultats similaires ont été observés pour des conduites en plomb et laiton joints à des conduites de cuivre (Arnold Jr., 2011).

1.5.2.4 Impact du ratio massique chlorure/sulfate sur la corrosion galvanique

La présence de chlorure et de sulfate dans l'eau influencent toutes deux le relargage de plomb dans l'eau, le premier élément étant associé à la formation de l'ion soluble $PbCl^+$ et le sulfate générant une couche de passivation de $PbSO_4$ (ou de composés similaires); ceci amène des variations majeures sur le relargage du plomb provenant des soudures (Nguyen, et al., 2010). Le ratio massique chlorure/sulfate (*chloride-to-sulfate mass ratio* : CSMR) joue donc un rôle

prépondérant dans la corrosion du plomb, surtout au niveau de la corrosion galvanique (Nguyen, et al., 2011; Triantafyllidou & Edwards 2011; Edwards & Triantafyllidou 2007). Lorsqu'une connexion galvanique est établie (i.e. plomb et cuivre), le chlore « attaque » le site anodique (i.e. moins noble : le plomb), ce qui augmente le courant galvanique et (Dudi, 2004; Gregory, 1984; Oliphant, 1983) et le relargage de plomb (Nguyen, et al., 2010).

Lors d'une vaste enquête effectuée auprès de municipalités américaines, la totalité des réseaux de distribution présentant un CSMR inférieur à 0,58 respectaient le niveau d'action américain de 15 µg/L alors que seulement 38% des réseaux présentant CSMR supérieur à 0,58 la respectaient (Dodrill & Edwards 1995). Bien qu'elle soit proposée par la *Enhanced Coagulation Rule* l'utilisation de chlorure de polyaluminium (PACl) ou de chlorure ferrique, peut entraîner de graves problèmes de corrosion du plomb en haussant le CSMR (Nguyen, et al., 2011). Selon une évaluation récente, un ratio de 0,2 est jugé sécuritaire et un ratio de 0,5 est jugé à risque particulièrement lorsqu'il est combiné à un alcalinité < 50 mg/L $CaCO_3$ (Nguyen 2010).

1.5.2.5 Le désinfectant secondaire

En haussant le potentiel d'oxydoréduction de l'eau, le chlore peut occasionner un changement dans l'espèce de plomb principalement formé (Figure 1.2). Cette situation entraîne la formation de plomb Pb^{+4} retrouvé principalement sous forme de PbO_2 (Lytle and Schock, 2005; Edwards & Dudi 2004; Xie, et al., 2010) et pourrait expliquer les taux de dissolution inférieurs observés lorsque le chlore est utilisé comme désinfectant plutôt que les chloramines (Vasquez et al., 2006; Switzer et al.,2006; Cantor et al.,2003). PbO_2(s) s'avère moins soluble que l'oxyde de plomb PbO(s) (table 1.1) et se présente sous la forme d'un dense film rougeâtre/noirâtre.

Les étapes de formation du PbO_2 à partir de la cérusite et de l'hydrocérusite diffèrent selon le composé impliqué : le PbO_2 se forme directement sur la surface des cristaux d'hydrocérusite et entraîne une diminution du relargage de plomb bien avant la présence d'une couche visible de PbO_2 (Liu et al., 2008). Théoriquement, le fait de favoriser la présence de couche de PbO_2 devrait permettre une diminution du relargage du plomb des conduites en plomb (Xie, et al., 2010; Vasquez et al., 2006) la formation de PbO_2 est cependant réversible et les conditions permettant le contrôle de la stabilité de cet oxyde ne sont pas toutes connues (Liu et al.,2008; White and Lytle 2008; Lytle and Schock 2005). Un changement de désinfectant du chlore vers les chloramines peut occasionner un accroissement substantiel du relargage de plomb dans l'eau

(Edwards and Dudi 2004). Le laiton serait par ailleurs plus susceptible de relarguer du plomb en présence de chloramines que de chlore (Maas et al.,2007).

1.5.3 Impacts des paramètres physico-chimique sur le relargage de plomb dissous et particulaire des éléments en laiton

Il existe peu d'information sur les facteurs affectant le relargage de plomb des éléments de laiton; cette lacune est probablement attribuable à la complexité des différents mécanismes mis en jeu (présence ou non de dépôts) et à la variabilité de l'impact de ces facteurs dans le temps (Zhang and Edwards 2011; Lytle and Schock 1996). Des concentrations élevées de chlorure de (> 200 mg / L) (Turner, 1961;. Zhang et al., 2011a) ou de matières organiques naturelles (NOM;> 1 mg / L) (Arnold Jr., 2011), une faible alcalinité et un pH proche de 8 (Zhang et al., 2011a), la présence de grandes quantités d'ammoniac (> 15 mg / l) (Brandl et al., 2009), la présence d'oxygène dissous et une vitesse d'écoulement élevée (Lytle and Schock 1996) ont été identifiés comme facteurs promoteurs de la dézincification. Quant à la dézincification, elle est considérée comme un des principaux facteurs favorables au relargage de plomb des éléments en laiton (Sarver et al.,2010;. Kimbrough, 2007).

1.6 La cinétique de réactions et le transport du plomb

1.6.1 La diffusion moléculaire à la base même du relargage du plomb

Selon Kuch et Wagner (1983), la diffusion moléculaire est la principale source de relargage de plomb dans l'eau potable. Les équations fournies par Benjamin (2002) permettent de mieux comprendre ce concept.

En premier lieu, le taux de diffusion du plomb à 20°C (D) est égal à $1x10^{-9}$ m^2/s (Cardew 2006; Kuch & Wagner 1983). En fonction de l'équation de diffusion (Benjamin, 2002), on constate que la diffusion du plomb est très peu influencée par la température, la température absolue entrant dans l'équation, une hausse de 20°C à 40°C entraînant une augmentation du coefficient de diffusion de 7%. Une approximation de l'équation de diffusion a été effectuée par Einstein dans sa théorie sur le mouvement Brownien (équation 10). Cette approximation permet de trouver une estimation du déplacement moyen des molécules de plomb (Cardew, 2006).

$$x \cong \sqrt{2Dt} \tag{10}$$

Avec

x = distance de la surface (m)

t = temps en seconde (s)

En utilisant l'équation 10, durant une stagnation de 6 heures, la distance moyenne parcourue par des molécules de Pb^{+2} est de 6,6 mm. Or, les conduites peuvent atteindre 20 m de longueur; la concentration de plomb dissous présent dans une section de plomberie sans plomb est donc peu affectée par la diffusion du plomb des sections de plomberie adjacente.

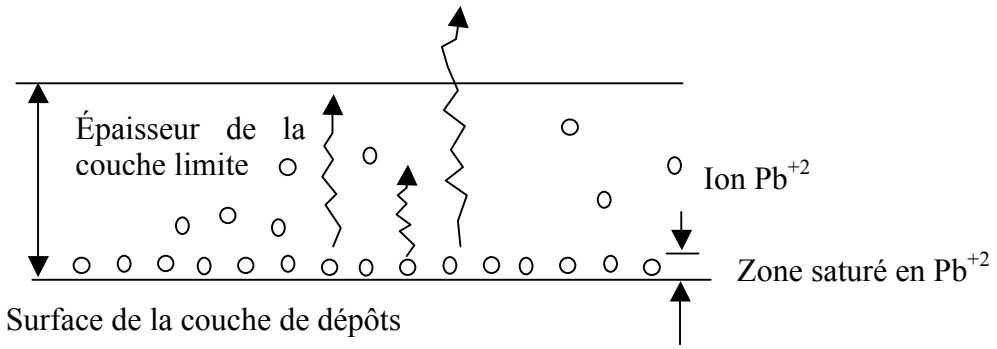


Figure 1.4 Schéma de la diffusion.

La diffusion constitue un phénomène excessivement lent; ses effets sont cependant significatifs, aussi bien en ce qui a trait au taux de dissolution du plomb que lors de l'écoulement.

1.6.2 La stagnation de l'eau dans les conduites

1.6.2.1 Stagnation et plomb dissous

La cinétique de dissolution du plomb dépend de nombreux paramètres (van der Leer et al., 2002; Schock et al., 1996; Kuch & Wagner, 1983), parmi lesquels figurent :

- le diamètre de la conduite
- le taux de dissolution à la surface des conduites (fonction des caractéristiques des dépôts présents dans les conduites)
- la concentration maximale de plomb à l'équilibre (fonction de l'équilibre avec les dépôts et les caractéristiques de l'eau)

- la concentration initiale de plomb avant la stagnation
- le coefficient de diffusion étant utilisé.

La Figure 1.5 décrit les concentrations de plomb retrouvées en fonction d'un modèle de diffusion développé par van der Leer et al. (2002). Le coefficient de diffusion obtenu à partir de ce modèle calibré avec les données terrain s'avère très semblable à ceux issus de la théorie.

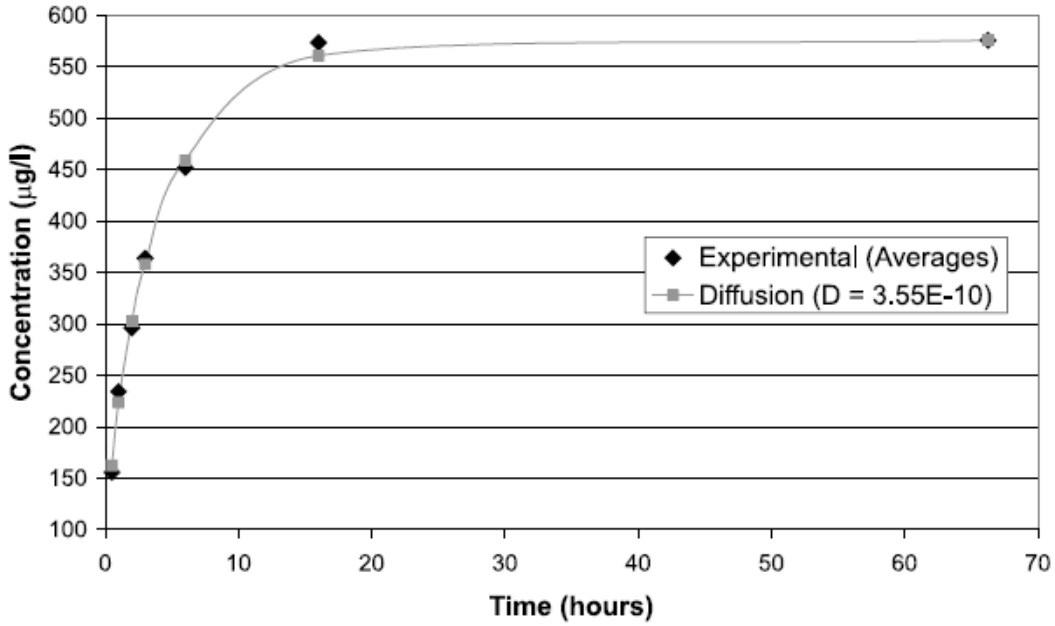


Figure 1.5 Concentrations en plomb expérimentales et théoriques en fonction du temps de stagnation (van der Leer et al., 2002).

La durée de stagnation requise pour atteindre l'équilibre est également fortement liée au diamètre de la conduite. Un diamètre important nécessite une durée de stagnation beaucoup plus longue pour atteindre l'équilibre dans l'ensemble du volume d'eau (van der Leer et al., 2002; Kuch & Wagner 1983). Théoriquement, pour une conduite de 12,7 mm, une stagnation de 6 heures devrait être suffisante pour atteindre une concentration de plomb d'environ 95% de la concentration d'équilibre (Cardew, 2006; Kuch & Wagner, 1983).

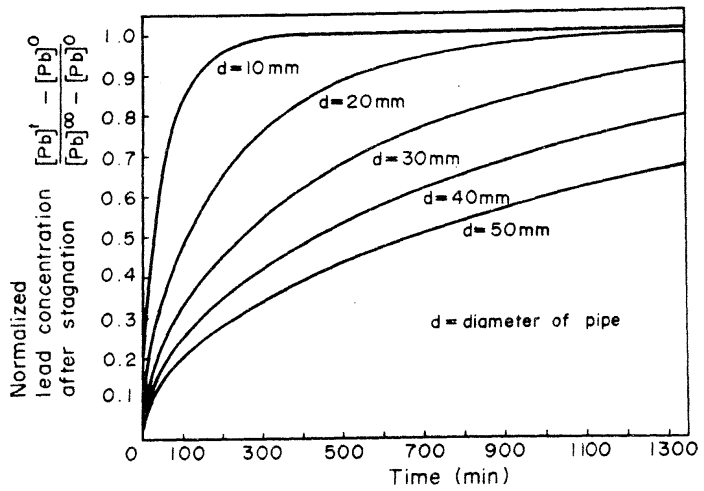


Figure 1.6 Impact théorique du diamètre de la conduite sur le temps requis pour atteindre l'équilibre en plomb dissous (Kuch & Wagner, 1983).

Pendant la stagnation, le plomb est relargué des dépôts présents sur les parois et forme des produits de corrosion qui peuvent être solubles ou particulaires. En fonction des changements des conditions physico-chimiques pendant la stagnation (diminution du chlore et de l'oxygène dissous), il est possible que certaines espèces de plomb (ou même des particules) se redéposent sur les parois ce qui modifie les conditions d'équilibre de dissolution (Xie & Giammar, 2011; (Breese, 2008; Edwards & McNeill, 2002).

L'équilibre entre le plomb et la phase aqueuse peut être atteint en quelques heures (van der Leer et al.,2002; Clement et al., 2000; Kuch & Wagner, 1983) ou ne pas être atteint après des stagnations de 24 h en terme de plomb dissous (Xie & Giammar, 2011) et même plus de 100 heures en terme de plomb total (Lytle & Schock, 2000). Lytle et Schock (2000) ont associé cette variation aux caractéristiques de l'eau, à la réaction avec l'oxygène dissous et à l'âge des dépôts présents dans les conduites. La génération de plomb particulaire pourrait également être en cause ici.

1.6.2.2 Stagnation et plomb particulaire

Le plomb est principalement retrouvé dans l'eau potable sous forme dissoute. Néanmoins, il peut fréquemment être présent sous forme colloïdale et particulaire. D'un diamètre supérieur à 0,45 microns, la fraction particulaire est souvent considérée comme étant la phase solide présente dans

l'eau (APHA & AWWA, 2005); les solides en suspension dont le diamètre se situe entre 0,10 et 0,45 µm correspondent quant à eux à la fraction colloïdale (0,015-0,45 µm : (Hulsmann, 1990); 0,05-0,45 µm: (Boyd et al.,2004)). Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau ont une importance déterminante dans la formation des différentes espèces de plomb. La présence de matière organique dissoute (NOM) aurait tendance à augmenter la portion soluble de plomb dans l'eau en entraînant un fractionnement du plomb particulaire/colloïdale et en inhibant la formation de cerrusite (Korshin et al., 2005; Korshin et al., 1999). Le plomb particulaire aurait aussi tendance à être formé par la corrosion galvanique (Triantafyllidou & Edwards, 2011). La présence de plomb particulaire/colloïdal (0,08-12 µm) au robinet pourrait par ailleurs être en partie attribuable à des particules formées lors de la stagnation (Breese, 2008); elle pourrait également être causée par du plomb dissous adsorbé à la surface de colloïdes de fer (Hulsmann, 1990). Le retrait des oxydes de fer et des acides humiques présent dans l'eau semble associé à une baisse du relargage de plomb (de Mora et al.,1987). La présence d'un aérateur aurait tendance à favoriser la présence des particules au premier jet en les retenant et les relarguant à l'ouverture du robinet (Triantafyllidou et al.,2006). Les particules plus grosses (> 12 µm) seraient créées par le détachement de matériau à la surface de pièces de plomberie contenant du plomb (tel que les soudures) (Hulsmann, 1990). La déposition du plomb sur une conduite de cuivre pourrait expliquer la présence d'importantes concentrations en plomb particulaire au premier jet pour de l'eau n'ayant pas stagné dans une conduite en plomb (Breese, 2008). Néanmoins, il manque de données pour être en mesure de confirmer cette hypothèse.

1.7 Relargage de plomb en écoulement

1.7.1 Le relargage de plomb en régime turbulent

Kuch et Wagner (1983) ont proposé les mécanismes théoriques de la dissolution du plomb en écoulement. La première équation ayant été déterminée prédit la concentration de plomb à l'effluent d'une conduite en plomb soumise à un régime d'écoulement turbulent (équation 9).

$$[Pb]^0 = [Pb]^\infty - ([Pb]^\infty - [Pb]^E)e^{-kA/Q} \quad (9)$$

Où

$[Pb]^0$ = Concentration de plomb à la sortie de la conduite en plomb (mol/L)

$[Pb]^\infty$ = Concentration de plomb maximale à l'équilibre après stagnation (mol/L)

$[Pb]^E$ = Concentration de plomb à l'entrée de la conduite en plomb (mol/L)

D = diamètre de la conduite (m)

L = Longueur de la conduite en plomb (m)

K = coefficient de transfert (fonction de la diffusion) (mol/(s*m^2)

A = Aire totale de la section (m^2)

Q = Débit volumique (m^3/s)

Un examen de l'équation (9) révèle que le relargage de plomb diminue lors d'une augmentation du débit (et de la vitesse). Cette équation a été solutionnée pour différentes longueurs et diamètres avec une vitesse de 0,5 m/s à la Figure 1.7. Sur cette figure, l'axe des y représente une concentration normalisé en fonction des concentrations théoriques retrouvées lors d'écoulement turbulent, de la concentration en plomb à l'équilibre et de la concentration en plomb entrant dans le système.

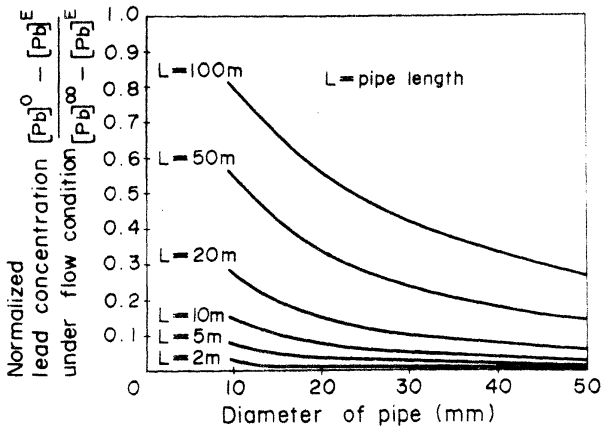


Figure 1.7 Concentrations en plomb normalisées retrouvées en régime turbulent (Kuch & Wagner, 1983).

Un écoulement turbulent est associé à un mélange radial important (MWH, 2005). Cette dispersion turbulente est causée par la nature même de l'écoulement turbulent, une partie du liquide n'étant pas associée à un vecteur axiale de déplacement et étant mélangé vigoureusement par différents remous créés dans l'eau. Cette situation entraîne la formation d'un gradient de concentration important et plus mince à l'interface entre l'eau et la couche limite qui pourrait accélérer la dissolution. Un régime turbulent devrait ramener des profils de temps de séjour plus comparables à ceux d'un réacteur piston parfait (Schmidt, 2005; van der Leer, 2002).

1.7.2 Le relargage de plomb en écoulement laminaire

La dissolution du plomb en écoulement laminaire est un phénomène complexe qui a été modélisé par Cardew (2006). L'écoulement laminaire est associé à un profil de vitesse en forme de cloche. Le transport entre les couches de fluides est principalement causé par la diffusion moléculaire modélisée par Cardew à l'aide des équations de Lévêque (Cardew, 2006). De plus, les volumes d'eau situés près des parois de la conduite se déplacent beaucoup moins vite que les éléments situés au centre (Schmidt, 2005). Une portion de fluide à proximité de la paroi est associé à une vitesse nulle (couche limite), plus la vitesse augmente, plus la couche limite est écrasée, plus le transport par diffusion est rapide entre la paroi et la phase en écoulement (Cardew, 2006).

1.7.3 Le transport du plomb dans l'eau et l'utilisation des profils de stagnation

En régime laminaire, les données expérimentales et terrain démontrent qu'une diminution de vitesse associée à un temps de contact plus élevé entraînait une dissolution plus importante de plomb (Cardew, 2006; Britton & Richards, 1981). Dans le cas d'une conduite de 12.7 mm et de 3 m de longueur, la concentration lors d'un écoulement laminaire est environ 2,5% de la concentration maximale observée en stagnation. Cette valeur est la moitié de celle obtenue par Kuch et Wagner (1983) pour un régime turbulent (5%) se produisant dans une conduite de même dimension avec une vitesse plus élevée et donc un temps de contact plus court. Pour les deux régimes d'écoulement, une augmentation de la vitesse dans la conduite est associée à une diminution de la concentration trouvée en écoulement (Cardew, 2006; Kuch & Wagner, 1983). Toutefois, sur le terrain, une augmentation de vitesse en régime d'écoulement turbulent a été

reliée à une augmentation du relargage de plomb par Britton et Richards (1981) principalement dû au relargage de plomb particulaire.

D'un point de vue théorique, la principale source de transport en réseau de distribution est l'advection (*plug flow* parfait) (MWH, 2005). Cette affirmation n'est toutefois pas applicable à tous les cas. Pour l'eau ayant stagné dans une conduite de plomb, la distribution des vitesses en écoulement laminaire entraîne une courbe de temps de séjour qui s'éloigne de manière importante de l'écoulement piston. Théoriquement, lorsqu'on exclue la diffusion, cette courbe possède des caractéristiques qui ressemblent plus à un contacteur complètement mélangé décalé (Schmidt, 2005). La simulation effectuée par van der Leer (2002) démontre une différence majeure entre l'onde de plomb dissous dans l'eau pour un écoulement laminaire et turbulent, l'écoulement laminaire entraînant une hausse plus marquée des concentrations en début d'écoulement et une queue de concentrations plus prononcée (van der Leer, 2002) (Figure 1.8). Un écoulement laminaire entraîne une vitesse maximale deux fois supérieure à la vitesse moyenne (Schmidt, 2005). Théoriquement, il pourrait donc y avoir une présence d'eau ayant stagné dans la conduite de plomb après avoir vidangé la moitié du volume de la portion de tuyauterie en amont de la conduite de plomb. Cette situation est décrite dans le modèle de van der Leer et al., (2002). Ceux-ci ont démontré qu'un modèle basé sur écoulement turbulent entraînait des temps de séjour très semblables à un écoulement piston parfait en considérant uniquement l'advection comme moyen de transport. Toutefois, ces données ne représentent pas nécessairement la réalité. Il peut se produire un mélange important dans des sections non linéaire (coudes et jonctions). Théoriquement, cet impact devrait être négligeable étant donné qu'une série de réacteurs complètement mélangés entraînent un profil des temps de séjour similaire à un réacteur piston (van der Leer, 2002). L'association directe des concentrations en plomb retrouvées pour des échantillonnages successifs aux volumes des éléments de la plomberie implique de faire l'assomption que l'advection est le moyen de transport principal du plomb dans l'eau. Cette hypothèse n'est toutefois valable qu'en régime d'écoulement turbulent (van der Leer et al., 2002).

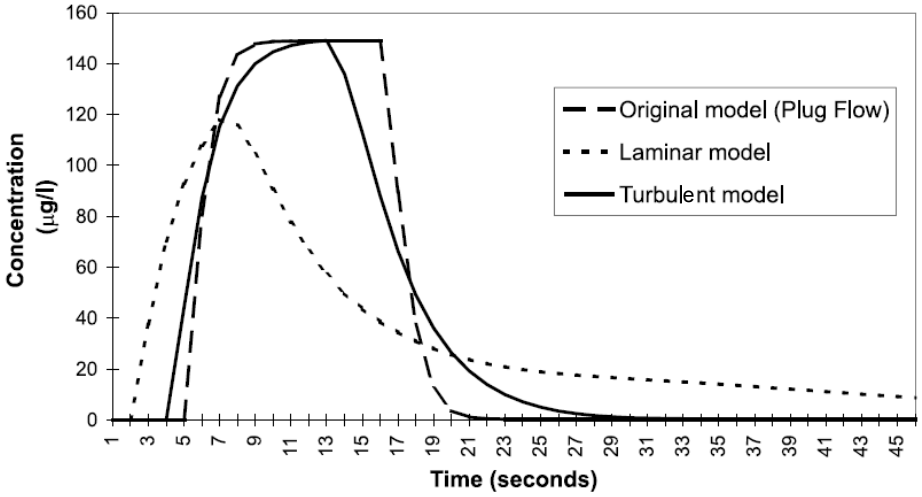


Figure 1.8 Profils des concentrations moyennes en plomb pour un écoulement piston (plug-flow), un écoulement turbulent et un écoulement laminaire (van der Leer et al., 2002).

De manière générale, en supposant que l'advection permet une estimation adéquate des temps de séjour, un profil de concentrations de plomb est obtenu lors d'échantillonnages successifs en fonction de la section de tuyauterie dans laquelle l'eau à stagner (Sandvig et al.,2008; Douglas et al.,2007; Giani et al.,2004). En fonction de ces sources de plomb, les concentrations en plomb au premier jet représentent l'apport de la robinetterie et de la plomberie interne (Elfland et al.,2010; Sandvig et al.,2008). Les concentrations après un certain écoulement (1-10 litres) sont associées à la contribution d'une conduite en plomb (Sandvig et al.,2008; Douglas et al.,2007; Giani et al.,2004; Clement et al.,2000). Des variations importantes et sporadiques de concentrations peuvent aussi être observées suite au décrochement de particules de plomb (soudures, dépôts ou conduites) (Edwards & Dudi, 2004). Les concentrations peuvent aussi rester relativement stables peu importe la section de plomberie d'où provient l'eau stagnante, dans des cas ou le plomb est présent systématiquement sous forme particulaire (PbO_2) (Huggins 2008).

Toutefois, si les profils de concentrations sont prélevés en écoulement laminaire, les résultats risquent d'être faussés car le principe d'advection représente moins bien les différentes sources de plomb. Les sources de plomb en aval ont alors un plus grand impact sur les concentrations mesurées (Figure 1.8). Il est possible que cela explique les concentrations importantes de plomb associées aux conduites du réseau de distribution secondaire rapportées par Sandvig (2008).

1.8 Diminuer le relargage de plomb

1.8.1 Traitements de contrôle de la corrosion

Certains traitements sont couramment utilisés par les municipalités afin de contrôler la corrosion dans les réseaux de distribution. L'optimisation de ces traitements dépend du type de corrosion, des couches de dépôt qui se sont déjà formées ainsi que des caractéristiques initiales de l'eau (Cantor, 2006; Schock et al., 1996). Une démarche méthodique pour le choix des traitements est proposée par l'USEPA (2003), à partir d'une méthode initialement décrite par Edwards et al. (1999). L'efficacité des traitements de contrôle de la corrosion dépend du niveau d'efficacité recherché. Les normes varient énormément d'un pays à l'autre. Tel que mentionné précédemment, un ajustement de pH entraîne, entre autres choses, une modification des espèces de plomb formées à la surface des conduites, chacune ayant une cinétique de relargage et une concentration d'équilibre différente. L'ajout de différents produits chimiques est donc effectué dans l'objectif de former un film protecteur à la surface des conduites entraînant le plus faible relargage de plomb. Il a été démontré qu'un ajustement de pH ou l'utilisation de phosphates pouvait significativement abaisser la concentration de plomb dans l'eau (Hozalski et al.,2005; Edwards et al.,2001; Kirmeyer et al.,2000a; Schock et al., 1996), voire même entraîner une baisse significative de la plombémie (Richards & Moore, 1984). Indépendamment du traitement de contrôle de corrosion retenu, il est essentiel de s'assurer de la stabilité des caractéristiques de l'eau pendant le traitement (Kirmeyer et al.,2000a).

La situation qui a été vécu à Washington (DC) illustre bien la problématique liée aux changements de traitements. En effet, selon les hypothèses les plus plausibles, une modification du désinfectant secondaire du chlore libre vers la monochloramine aurait diminuée le potentiel d'oxydoréduction de l'eau et entraîné une transformation de la couche de PbO_2 formée dans les conduites de plomb de la ville, la transformant en une couche de PbO et créant une augmentation importante de la dissolution du plomb ainsi que l'érosion des soudures (Renner 2006). Le PbO ayant un taux de dissolution plus important que le PbO_2 (Switzer et al., 2006), le taux de dissolution du plomb est devenu plus important suite au changement de désinfectant. Néanmoins, selon les dernières analyses effectuées, l'ajout d'orthophosphates aurait par la suite permis d'abaisser le relargage de plomb à un niveau inférieur à la norme américaine (Pontius 2007).

De manière générale, les valeurs obtenues à partir du modèle prédictif de dissolution du plomb pour différentes qualités d'eau permettent d'obtenir une estimation qualitative de l'efficacité réelle des traitements (Edwards et al., 1999 ; Schock et al., 1996). Toutefois, avant de mettre en place un traitement de contrôle de la corrosion, il demeure essentiel de valider les résultats par des études expérimentales (potentiel de corrosion, coupons ou pilotes) (Edwards et al., 1999). Les études effectuées sur des coupons sont moins bien adaptées que les études pilotes pour évaluer les problématiques de corrosion se produisant sur le terrain (Schock et al., 1996). L'utilisation de montages pilotes est préconisée, puisqu'elle permet d'obtenir des résultats concluants pour simuler l'efficacité du traitement sur des conduites de plomb sans toutefois être en mesure de rendre compte de la qualité de l'eau distribuée (Rosenfeldt et al.,2007; Hozalski et al.,2005; Cantor et al.,2003). L'utilisation de conduites excavées pour prédire le relargage de plomb qui se produira à plus grande échelle nécessite l'utilisation de méthode particulière pour maintenir les dépôts dans les conduites et requiert plusieurs mois (ou même années) pour la stabilisation des concentrations (Schock and Lytle 2011; AWWA, 2005), amenant certains auteurs à mettre en doute la pertinence des études à court terme (Kirmeyer, et al.,2004). Ainsi, en général aux États-Unis, le recours à ce genre d'études pour le choix du type de contrôle de la corrosion est peu fréquent; le traitement à privilégier est souvent identifié sans considérer aucun critère scientifique (McNeill and Edwards 2002).

1.8.1.1 L'ajustement de pH

L'ajustement du pH est un moyen couramment utilisé pour réduire la corrosion du plomb et du cuivre. C'est également la méthode la plus efficace pour limiter les concentrations de plomb, de cuivre et de fer dans l'eau potable (Health Canada, 2009). Le pH optimal pour réduire la corrosion du cuivre et du plomb devrait se situer entre 7,5 et 9,5 (Health Canada, 2009; Edwards et al., 1999). Le pH visé dépend énormément des caractéristiques physico-chimiques initiales de l'eau. Selon Kirmeyer et al.,(2000a), une augmentation du pH de 0,5 unité n'entraînerait qu'une réduction marginale de la concentration en plomb. Une étude pilote réalisée au Japon sur des conduites en plomb révèle néanmoins qu'un ajustement de pH de 7,0 à 7,5 pourrait permettre de réduire les concentrations de plomb de 40% (Kozasa et al.,1998). L'ajustement du pH est plus approprié pour les eaux faiblement alcalines (DIC inférieure à 5 mg/L C), en raison des quantités importantes de produits chimiques requis pour accroître le niveau d'alcalinité (USEPA, 2003; Gregory, 1984). De plus, pour une eau fortement alcaline, il existe un risque de précipitation de

carbonates de calcium à pH élevé, les carbonates de calcium étant associés à une hausse du relargage de plomb (Hill 2011). Kim et al. (2011) ont associé un pH élevé à une diminution de la dissolution du plomb mais à un relargage de plomb particulaire plus important après stagnation. Toutefois, la diminution du relargage de plomb dissous par le pH est beaucoup plus importante que la hausse de plomb particulaire.

Un ajustement approprié du pH peut permettre de diminuer les concentrations de plomb en moins d'une semaine (Douglas et al., 2007). L'ajustement de pH ne semble toutefois pas efficace pour réduire le relargage de plomb des soudures, (Churchill et al.,2000; MacQuarrie et al.,1997) même s'il permet de diminuer le courant galvanique (Reiber 1991). Finalement, l'ajustement du pH comme stratégie de contrôle de la corrosion n'engendre que des effets mineurs sur la formation des sous-produits de désinfection (Reiber et al.,1997).

1.8.1.2 L'utilisation d'orthophosphates

L'utilisation d'orthophosphates est un moyen privilégié pour réduire la concentration de plomb dans l'eau; cette mesure s'avère particulièrement efficace lorsque le plomb provient des conduites (Edwards & McNeill, 2002; Shock et al., 1996; Boffardi, 1995; Sheiham & Jacson, 1981; Gregory, 1984). L'efficacité de l'utilisation des orthophosphates a été démontré en Grande-Bretagne, avec une diminution de la concentration dans les échantillons réglementaires de l'ordre de 80-90% (Cardew 2009; Hayes et al.,2008).

Différents types d'orthophosphates peuvent être utilisés : l'acide phosphorique, l'orthophosphate de zinc, les polyphosphates ou des mélanges de polyphosphates et d'acides phosphoriques (Edwards & McNeill, 2002). L'utilisation des orthophosphates serait plus appropriée pour les eaux ayant une forte alcalinité (Boffardi, 1995; Gregory, 1984; Sheiham & Jackson, 1981), même s'ils peuvent, dans ces conditions, être associés à une augmentation à court terme de la concentration de plomb dans l'eau (Edwards & McNeill, 2002). L'efficacité des orthophosphates réside dans la formation d'une mince pellicule de dépôts à la surface des conduites, dont on assume être des phosphates de plomb (Hayes et al., 2008; Rosenfeldt et al., 2007; Kirmeyer et al., 2000a) ou d'autres espèces comme l'hydroxy-pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3OH$) (Xie & Giammar, 2011; Giammar et al., 2009; Nelson et al., 2008, Hozalski et al., 2005). Cette pellicule limite la mise en solution du matériau de la conduite et le transport des agents oxydants susceptibles de l'altérer (Schock et al., 1996). En laboratoire, l'exposition à des orthophosphates a entraîné la

formation d'hydroxylpyromorphite sur des dépôts d'hydrocérussite, diminuant la dissolution du plomb (Nelson et al., 2008). Toutefois, à ce jour, aucune analyse détaillée de ces dépôts n'a été effectuée sur des conduites excavées de réseaux de distribution d'eau potable. Des doses d'environ 0,7-1,6 mg/L de P (2-5 mg/L de PO_4^{-3}) sont utilisées typiquement en début de traitement, qui peuvent être réduites par la suite (Hozalski et al., 2005; Cantor et al., 2003; Edwards et al., 1999; Schock et al., 1996 ; Colling et al.,1992); Gregory, 1984). Une période de stabilisation de quelques mois est nécessaire avant d'observer les résultats concrets du traitement (Rosenfeldt et al., 2007; Hozalski et al., 2005 ; Kirmeyer et al., 2000a). Un suivi des concentrations de plomb suite à la mise en place du traitement est préconisé jusqu'à la stabilisation des concentrations (Kirmeyer et al., 2004).

L'utilisation d'orthophosphates de zinc pour régler les problèmes de corrosion était privilégiée par le passé (Churchill et al., 2000; Boffardi, 1995), le zinc permettant de diminuer significativement le potentiel de corrosion galvanique (Gregory, 1990; Oliphant 1983). Néanmoins, des études plus récentes ont permis de démontrer que cette diminution du potentiel de corrosion n'était pas nécessairement associée à une diminution du relargage du plomb (Schneider et al.,2007; Edwards and McNeill 2002). Parmi les autres traitements qui ont été développés pour régler la problématique du plomb et qui semblent finalement à proscrire, mentionnons l'utilisation de polyphosphates (Edwards & McNeill 2002; Cantor et al.,2000; Schock et al.,1996) ; ces derniers composés ne semblent efficaces que lorsqu'ils sont hydrolysés en orthophosphates (Holm & Edwards 2003; Edwards et al.,2001) et sont donc plus efficaces pour des longs réseaux de distribution (Rosenfeldt et al., 2007).

Le dosage optimal d'orthophosphates est un processus complexe qui nécessite une eau présentant des caractéristiques stables; une variation de pH de 0,5 unités peut entraîner une déstabilisation de la couche de dépôts corrosion en modifiant les espèces formées à l'équilibre. Dans ces circonstances, l'ajustement du pH et de la capacité tampon est recommandée (Health Canada, 2009; Rosenfeldt et al., 2007; Kirmeyer et al., 2000a; Reiber et al.,1997; Gregory, 1984). Les caractéristiques idéales d'une eau pour l'utilisation optimale des orthophosphates ont été définies en laboratoire par Edwards et McNeill, soit un pH de 7,2 et une alcalinité de 15 mg/L $CaCO_3$ (Edwards & McNeill, 2002).

Les meilleurs résultats à échelle réelle ont été obtenus pour une alcalinité égale ou inférieure à 30 mg/L de $CaCO_3$, une alcalinité plus élevée pouvant augmenter le relargage de plomb (Dodrill & Edwards, 1995). Il est recommandé d'utiliser un pH entre 7,2 et 7,8 comme condition optimale d'opération (Kirmeyer et al., 2000a; USEPA, 2003). Toutefois, pour certains types d'eau, un pH plus élevé peut s'avérer plus efficace pour diminuer les concentrations de plomb au robinet (Hayes et al., 2008). Les eaux ayant une dureté élevée ont également tendance à former du $Ca_3(PO4)_2$ en présence d'orthophosphates, ce qui rend le traitement inefficace (Boffardi, 1995).

Les orthophosphates seraient plus efficaces pour diminuer la concentration en plomb dissous que particulaire (Cardew, 2009; Edwards et al., 2001) avec même une hausse de la fraction particulaire dans certains cas (Xie et al.,2011). Les orthophosphates ont également été associés à des pics sporadiques dans les concentrations de plomb particulaire (Edwards & McNeil, 2002; Kirmeyer et al., 2000a; Churchill et al.,2000; MacQuarrie et al.,1997).

L'utilisation des orthophosphates entraîne également un problème de nature environnementale, en l'occurrence une présence excessive de phosphore dans l'eau. Dans ce contexte, il est nécessaire de prévoir un ajustement des traitements aux usines d'épuration des eaux usées (Cantor et al., 2003). Enfin, l'usage de polyphosphates, d'orthophosphates, ou d'orthophosphates de zinc comme inhibiteur de corrosion du plomb pourrait également entraîner une augmentation du relargage du fer (McNeill & Edwards, 2000) et du cuivre (Cantor et al., 2003).

À l'échelle laboratoire, le traitement de l'eau avec des orthophosphates entraîne une accélération de la passivation de la surface du laiton, sans diminuer significativement le relargage de plomb à moyen terme dans une étude laboratoire (Lytle and Schock 1996). L'utilisation d'orthophosphates aurait cependant peu d'impacts sur certains types de corrosions galvaniques dont celles favorisant le relargage de plomb des soudures (Reiber, 1991; Oliphant, 1983) tel qu'observé en pilote (Churchill et al., 2002; MacQuarrie et al., 1997). Les études de laboratoire récentes suggèrent même des effets néfastes des orthophosphates en situation de corrosion galvanique pour des conduites en plomb jointes à du cuivre (Arnold Jr. 2011) et des soudures au plomb jointes à du cuivre (Nguyen et al., 2010).

1.8.2 Les remplacements de conduites et la jonction au cuivre

Les municipalités dépensent des centaines de millions pour remplacer les RSP dans leurs systèmes de distribution, avec pour objectif de réduire la concentration de plomb au robinet. Toutefois, malgré les programmes incitatifs en place, le remplacement partiel des conduites est souvent réalisé au lieu d'un remplacement complet (Muylwyk et al.,2011).

Les études de terrain révèlent que le remplacements partiel de RSP ne permet pas d'atteindre une diminution significative des concentrations en plomb à court terme (2 mois) (Sandvig et al., 2008; Swertfeger et al.,2011;. Britton et Richards 1981) et qu'il présente peu d'avantages à plus long terme (18 mois) (Muylwyk et al., 2011). À ce chapitre, le Science Advisory Board de l'USEPA a conclu que plus de recherches étaient nécessaires pour statuer sur cette question cruciale (USEPA, 2011). Trois mécanismes principaux sont en cause :

1- La coupe de la conduite

Lors du sectionnement d'une conduite, particulièrement lors de l'utilisation d'une scie, des particules de métal peuvent demeurer à l'intérieur de la conduite en place. De plus, on observe la mise à nu d'une portion de la conduite (Boyd et al., 2004), ce qui entraîne une hausse importante mais transitoire de la concentration en plomb (qui diminue de manière importante après 24 h). La méthode utilisée pour sectionner les conduites retirées entraîne ainsi une variation significative sur la concentration de plomb retrouvée dans l'eau 3 jours après le remplacement partiel (Sandvig et al., 2008).

2- La déstabilisation physique des conduites

Toute modification à un système de tuyauterie peut entraîner un impact important sur la stabilité des dépôts présents dans les conduites. Dans le cas de conduites présentant des couches de dépôts de corrosion importants, le retour à la situation d'équilibre peut s'étaler sur plusieurs semaines, sinon plusieurs années (Schock & Lytle, 2011). Dans la réalité du terrain, il est très difficile d'effectuer un remplacement partiel de conduite en plomb sans aucunement la déformer. L'impact de la déstabilisation physique des conduites est un autre facteur important à considérer.

3- La corrosion galvanique

Le remplacement partiel d'une RSP peut aussi être associé à une hausse de la concentration en plomb due à la corrosion galvanique (Dudi, 2004). Une étude en laboratoire effectuée avec des

conduites de Pb neuves jointes à des conduites de cuivre suggère que l'utilisation du cuivre pour les remplacements partiels de RSP accroît les concentrations de plomb dans l'eau du robinet (Triantafyllidou & Edwards 2011). Différentes études ont démontré l'aspect local de la corrosion galvanique (Boyd et al., 2012; Triantafyllidou & Edwards, 2011), la réaction se produisant principalement sur une portion de conduite de moins de 15 cm (Triantafyllidou & Edwards, 2011) et même généralement moins de 2 cm (Boyd et al., 2012; Reiber & Dufresne, 2006). Enfin, même en les conservant connectés, éloigner l'anode et la cathode entraîne une diminution de la corrosion galvanique dû à une plus grande résistance dans l'échange d'ions dans l'électrolyte (Bradford, 1993) tel que démontré expérimentalement (Clark et al., 2011).

Des études ont suggéré une hausse du relargage de plomb dû à la déposition du cuivre sur le plomb (Triantafyllidou et al., 2011 ; Britton & Richards, 1981) ou la présence de cuivre dans l'eau (Hu et al., accepté). Ces auteurs suggèrent que le cuivre en se déposant pourrait engendrer des micro-cellules de corrosion par déposition. La présence de cuivre a été observé dans les dépots à la surface de conduites de plomb (Schock et al.,2008). La corrosion par déposition a par ailleurs été observée pour de l'acier galvanisé en aval d'une conduite de cuivre (Cruse, 1971). Toutefois, le mécanisme de corrosion par déposition du cuivre sur le plomb n'a pas pu être encore démontré de manière définitive.

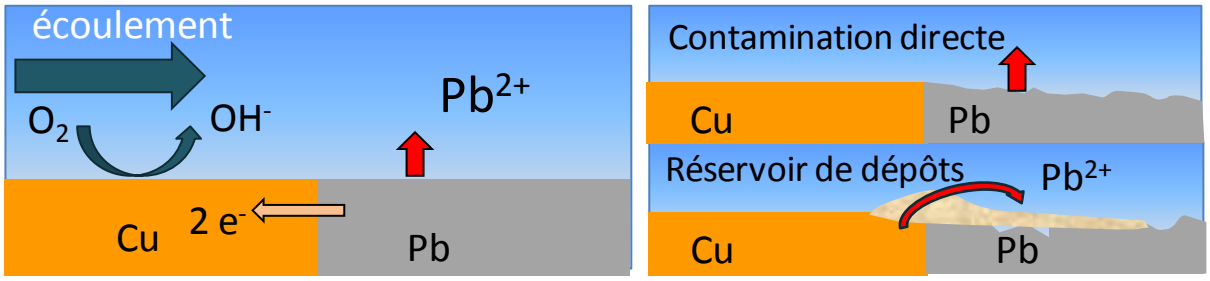


Figure 1.9 Représentation schématique de la corrosion galvanique d'une conduite en plomb et des mécanismes de relargage de Pb associé (adapté de Triantafyllidou & Edwards, 2011).

La réaction simplifiée de la corrosion galvanique est présenté à la figure 1.9. Pour chaque ion de plomb formé, deux électrons sont transférés à la surface du cuivre ou la réduction de l'oxygène a lieu entraînant :

Oxydation à la cathode : $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$ (11)

Réduction à l'anode : O_2 (aq) $+4e^{-} + 2H_2O \rightarrow 4OH^{-}$ (12)

Enfin, il est également possible que ces trois mécanismes agissent en combinaison ou en interaction pour expliquer les concentrations en plomb parfois élevées observées aux robinets de résidences suite à un remplacement partiel de RSP.

De la même manière, plusieurs éléments en laiton sont connectés à du cuivre. Tel que démontré précédemment, les composantes du laiton autres que le cuivre (Zn, Pb principalement) présentent des potentiels d'oxydo-réduction inférieurs au cuivre. Lorsque ces métaux sont mis en alliage, le laiton présente un potentiel très semblable au cuivre et peut alors agir aussi bien comme anodique que comme cathode par rapport à une conduite de cuivre (DeSantis, et al., 2009). Toutefois, dans certains cas, la présence d'une soudure entre les 2 métaux peut entraîner le sacrifice de cette dernière (Edwards and Triantafyllidou 2007).

CHAPITRE 2 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU PROJET ET OBJECTIFS DE RECHERCHE

2.1 Mise en contexte

Tel que démontré au Chapitre 1, la modélisation n'est pas suffisante actuellement pour prédire les concentrations de plomb dans l'eau au robinet étant donné la multitude de facteurs l'influençant. Ainsi donc, afin d'évaluer adéquatement l'exposition au plomb ou l'efficacité des mesures de contrôle de la corrosion, il est essentiel de privilégier des méthodes comme l'échantillonnage terrain ou des essais en milieu contrôlés le plus représentatifs possible de la réalité : des essais à échelle pilote.

Ce projet consiste à évaluer à échelle pilote les divers apports de plomb dans l'eau potable de deux sources de plomb, les conduites en plomb et les robinets en laiton, sous différentes conditions de qualité d'eau. Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus à échelle réelle. Ce projet évalue également l'impact associé à la connexion de ces éléments à des conduites de cuivre, une situation commune dans les réseaux de plomberie internes. Ces composantes de la plomberie sont susceptibles de contribuer du plomb sous ses différentes formes : particulaire, dissoute et colloïdale. Des modifications à la qualité de l'eau régissent l'importance du relargage de plomb pour chaque source de plomb spécifique. Les résultats de cette étude permettent d'obtenir une évaluation qualitative des impacts de certaines variations des caractéristiques physico-chimiques de l'eau sur l'exposition au plomb reliée à la consommation d'eau potable pour les deux systèmes étudiés.

L'originalité de cette recherche réside en l'utilisation de pilotes incluant des éléments de plomberie prélevés des réseaux de distribution et de plomberie des bâtiments. De nombreuses études précisent les conditions susceptibles d'entraîner la présence de plomb dans l'eau potable (van den Hoven & Slaats, 2006; Schock et al., 1996; Dodrill & Edwards, 1995; Schock, 1990; Britton & Richards, 1981). D'autres fournissent des informations sur l'efficacité des traitements de contrôle de la corrosion comme moyen de mitigation du plomb (Kim et al., 2011; Edwards & McNeill, 2002; Kirmeyer et al., 2004), et de valider des modèles de dissolution (Cardew, 2006; Van Der Leer et al., 2002; Kuch & Wagner, 1983). L'étude de Sandvig (2008) a permis de mieux comprendre certains mécanismes de relargage se produisant dans les résidences ayant une portion

de conduite en plomb mais ne s'attarde pas sur l'efficacité des traitements. Le projet de recherche présenté dans ce document sert à faire un pont entre les études plus théoriques ayant été effectuées en laboratoire et certains résultats obtenus sur le terrain principalement grâce à des études pilotes.

Des mécanismes complexes régis par de multiples interactions entre les différentes composantes de plomberie peuvent avoir des impacts majeurs sur le relargage de plomb dans l'eau potable. Parmi ces interactions, notons :

- la corrosion par érosion des conduites et le lessivage de dépôts ;
- la corrosion galvanique ;
- la corrosion par crevasse ;
- la déposition de métaux dissous et de particules d'une section de plomberie à une autre.

Ces différents mécanismes sont décrits plus en détail dans la revue de littérature et leur implication dans le cadre de cette étude, dans le chapitre discussion.

2.2 Objectifs du projet

L'objectif principal de ces travaux est **d'évaluer la problématique du relargage de plomb causé par des conduites en plomb et des éléments de plomberie en laiton neufs et prélevés dans des vieux bâtiments testés de manière la plus réaliste possible en incluant l'impact de jonction à des conduites de cuivre.** Ces éléments ont été mis en contact avec des eaux de différentes caractéristiques physico-chimiques réalistes, impliquant toujours des eaux naturelles avec ou sans traitement. Plus spécifiquement, les travaux s'inscrivent dans la foulée de ceux réalisés par Dudi (2004) et de Triantafyllidou et al. (2011) qui ont montré que, dans certaines circonstances, le relargage de plomb des entrées de service en plomb pouvait être majoritairement causé par la corrosion galvanique.

Les quatre objectifs spécifiques de ce projet sont les suivants :

1) **Évaluer la problématique spécifique du relargage de plomb observé au robinet pour l'eau de Montréal et l'eau de Laval.**
    i. Ville de Montréal : Évaluation des différents protocoles d'échantillonnages incluant l'examen du temps de stagnation (30MS our RDT) et de différents volumes (1e L, 2e L, 1 min, 5 min).

ii. Ville de Laval : Échantillonnage suivant le protocole de Santé Canada (2009) à différents types de robinets et échantillonnage complémentaires.

2) Mettre en place un système de détection des sources de plomb.

i. Ville de Montréal : Développement d'une méthode de détection des conduites en plomb sur site.

ii. Ville de Laval : Échantillonnages séquentiels et investigation des sources de plomb basé sur le profilage des autres métaux (basé sur Deshommes et al. (2010)).

3) Évaluer les mécanismes du relargage de plomb dissous et particulaire:

i. Ville de Montréal : Évaluation de l'impact : du débit d'échantillonnage incluant des séquences de débits normaux/élevés consécutifs, de la jonction à une conduite de cuivre (entraînant un risque de corrosion galvanique), de la séquence cuivre-plomb, du temps de stagnation. Certains essais ont été réalisés à Virgnia Tech.

ii. Ville de Laval : Évaluation de l'impact : du risque de corrosion galvanique suite à la jonction avec des conduites en cuivre, du risque de dézincification en fonction du type de laiton et du type d'eau, du temps de stagnation.

4) Examiner l'effet de différents traitements (contrôle de la corrosion/modifications à la chimie de l'eau) sur le relargage de plomb des éléments de plomberie étudiés. Certains mécanismes de relargage (hausse du débit, rôle du temps de stagnation) ont été testés pour différents traitements afin d'évaluer l'impact des traitements sur ces mécanismes. Trois paramètres ont été étudiés :

i. Le *Chloride-to-sulfate mass ratio* (CSMR) : un CSMR élevé est susceptible d'entraîner un relargage plus important en présence de jonctions galvanique. Pour les tests réalisés à la Ville de Montréal, le CSMR a été diminué de 0,9 à 0,3; pour les tests réalisés avec l'eau de Ville de Laval, le CSMR a été augmenté de 0,3 à 1,0 puis 2,5.

ii. La concentration d'orthophosphates utilisés comme inhibiteur de corrosion (Ville de Montréal 1 mg P/L, Ville de Laval : 0,8 mg P/L);

iii. L'ajustement de pH (Ville de Montréal : simuler l'ajout d'hypochlorite de sodium, pH 8,3; Ville de Laval : pH 8.4).

Tel que mentionné dans l'objectif principal, les montages pilotes utilisés pour l'objectif 4 (ainsi qu'une partie de l'objectif 3) ont été conçus dans l'optique de représenter le plus fidèlement possible la réalité. Une attention particulière a donc été portée afin de valider, dans la mesure du possible, à quel point les résultats obtenus à l'échelle pilote étaient représentatifs de ceux obtenus sur le terrain. La figure 2.1 représente d'une manière schématique ces différents sous-objectifs ainsi que la séquence dans lesquelles les phases associées à chacun d'eux ont été réalisées.

Ville de Montréal – réseau de distribution avec RSP	**Ville de Laval** – réseau de distribution sans RSP : **(Chapitre 7)**

1- Évaluation de la problématique du relargage de Pb pour les types d'eau étudiés

- Pb dissous: Protocole d'échantillonnage **(Chapitre 3)**
  Pb particulaire - Deshommes et al., WR 2010
- Éch. grands bâtiments (250 mL, > 8 h stagn.)

2- Détection des sources de Pb

- Développement d'une méthode de détection des RSP **(Chapitre 4)**
- Échantillonnages séquentiels, Profilage des métaux

3- Étude des mécanismes de relargage de Pb

- Séquence Pb-Cu, débit, stagnation **(Chapitre 5 et 6)**
  Impact du type de jonction - Clark et al., WQTC 2012
- Jonction au Cu, stagnation et dézincification

4- Évaluation des traitements

- Sur des RSP excavées avant et après remplacement partiel **(Chapitre 6)**
- Sur des robinets en laiton neufs et vieux

Figure 2.1 Représentation schématique des 4 objectifs spécifiques du projet en fonction des 5 phases du projet réalisé (chapitres).

Les hypothèses de recherche sont les suivantes :

1. Le relargage de plomb observé à la Ville de Montréal provient principalement des raccordements de service en plomb (RSP) et est fortement influencé par la longueur du RSP.
2. Étant donné le faible relargage de plomb des autres sources, il est possible de détecter la présence de RSP à partir des concentrations mesurées au robinet après une courte stagnation.
3. La présence d'une section de conduite de cuivre en amont de sections en plomb entraîne une déposition du cuivre sur le plomb et accroît ainsi l'effet galvanique lorsque les conditions de qualité d'eau sont favorables à la corrosion galvanique.
4. Étant donné les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Montréal, une connexion galvanique a un impact significatif sur le relargage de plomb des conduites en plomb à Montréal.
5. Des perturbations hydrauliques ou des vitesses locales élevées causées par des variations de la géométrie des conduites en plomb ou des variations de débit au robinet diminuent l'efficacité des traitements anticorrosion de manière temporaire ou permanente.
6. Le relargage du plomb dans les grands bâtiments publics à Laval se situe principalement au niveau de la robinetterie en laiton. Les relargages de plomb importants observés pour les éléments de robinetterie à Laval ne sont pas causés par la corrosion galvanique. Pour l'eau de Laval, une connexion galvanique protège les robinets en laiton.
7. Même s'ils contiennent un pourcentage de plomb minime (< 8%), certains robinets en laiton anciennement certifiés « sans plomb » entraînent des dépassements de la norme actuelle.

La vérification de ces hypothèses de recherche sera discutée plus en détails dans le chapitre 8 Discussion. Pour des raisons évidentes liées à la publication des résultats, le document est organisé en fonction des phases du projet plutôt qu'en fonction des 4 objectifs spécifiques ayant été identifiés précédemment, ainsi :

- Le chapitre 3 porte sur le premier objectif spécifique pour le réseau de distribution avec RSP et correspond à la phase 1 du projet avec pour titre:

«**Investigating Dissolved Lead at the Tap Using Various Sampling Protocols** »,

un article publié dans la revue *Journal of American Water Works Association*.

- Le chapitre 4 porte sur le deuxième objectif spécifique pour le réseau de distribution avec RSP et correspond à la phase 2 du projet avec pour titre:

  «**A Rapid Method for Service Line Detection** », un article accepté sous condition de révision dans la revue *Journal of American Water Works Association*;

- Le chapitre 5 porte sur le troisième objectif spécifique pour le réseau de distribution avec RSP et correspond à la phase 3 du projet avec pour titre: « **Effect of Flow Rate and Lead/Copper Pipe Sequence on Lead Release from Service Lines** », un article sous presse dans la revue *Water Research*;

- Le chapitre 6 porte principalement sur le quatrième objectif spécifique, ainsi que partiellement sur le 3e objectif spécifique, pour le réseau de distribution avec RSP et correspond à la phase 4 du projet de recherche avec pour titre :

  «**Impact of Treatment on Pb Release from Full and Partially Replaced Harvested Lead Service Lines (LSLs)** », un article soumis dans la revue *Water Research*;

- Enfin, le chapitre 7, soit la phase 5 du projet porte sur les 4 objectifs spécifiques pour le réseau de distribution sans RSP en évaluant plus précisément la problématique des robinets en laiton :

  « **Impact of water treatment of the contribution of faucets to dissolved and particulate Pb at the tap** », un article sous presse dans la revue *Water Research*.

CHAPITRE 3 PUBLICATION # 1 INVESTIGATING DISSOLVED LEAD AT THE TAP USING VARIOUS SAMPLING PROTOCOLS

Ce chapitre présente une analyse statistique des différents paramètres pouvant avoir une influence sur la présence du plomb dissous au robinet. Cet article a été publié dans le *Journal of American Water Works Association* en mars 2011.

Ces résultats montrent l'importance du protocole d'échantillonnage utilisé pour mesurer le plomb dans l'eau. Cette étude établi aussi un certain lien entre les concentrations en plomb dissous et certains paramètres étudiés (longueur de la conduite en plomb, température, etc.). Les conclusions mettent aussi en évidence l'effet de la présence de particules dans l'aérateur sur les concentrations de plomb retrouvées au robinet au premier jet pour le réseau de distribution étudié ainsi que la présence de dépôts de plomb sur les conduites en cuivre de la plomberie interne. Ces résultats renforcent donc les hypothèses de décrochement de particules des éléments de plomberie, de lessivage de dépôts et de mécanismes non-identifiés pour expliquer les fortes concentrations de plomb retrouvées au robinet, plutôt qu'une simple dissolution dans la conduite en plomb pendant la période de stagnation.

Investigating dissolved lead at the tap using various sampling protocols

CLÉMENT CARTIER[1], LAURENT LAROCHE[2], ELISE DESHOMMES[1], SHOKOUFEH NOUR[1], GUILLAUME RICHARD[3], MARC EDWARDS[4] AND MICHÈLE PRÉVOST[1*]

[1] NSERC Industrial Chair on Drinking Water, École Polytechnique de Montréal, Civil, Geological and Mining Engineering, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

*Corresponding author: Tel: 1 (514) 340 4711 (5924), Fax: 1 (514) 340 5918,

E-mail: michele.prevost@polymtl.ca

[2] City of Montreal, Technical Expertise Division, Charles-J. DesBaillets Laboratory, 8585 boulevard de la Vérendrye, Ville de Montréal (Quebec) Canada H8N 2K2

[3] Environmental Department, AXOR Experts-Conseils inc., 1950 Sherbrooke West, Montreal, H3H 1E7

[4] Virginia Polytechnic Institute & State University, Charles E. Via, Jr. Department of Civil and Environmental Engineering, 418 Durham Hall, Blacksburg, VA 24061

ABSTRACT

The authors investigated factors influencing the occurrence of dissolved lead in tap water using different sampling protocols. The principal factor affecting the concentration of dissolved lead at the distribution system taps was the length of lead service lines (LSLs). However, dissolved lead levels in first-litre samples were also associated with lead particles being trapped in the aerator. Collecting the first-litre sample after 30 min of stagnation provided a good estimate of lead concentration in premise plumbing and LSLs, even though it could sometimes underestimate peak lead concentrations in the LSLs. Also it gives mean exposure estimates close to that obtained using random daytime sampling. Lead levels remained relatively high in flushed samples despite short (26-s) contact time between the water and lead pipe, illustrating high rates of mass transfer.

3.1 Introduction

Reducing human exposure to elevated lead levels in tap water and the resulting elevation of blood lead levels (BLLs) is desirable (Equilibrium Environmental, 2008; Jusko et al., 2008). Although BLLs have been declining for decades (CDC, 2009), the relative contribution of tap water to BLLs could be a significant source of lead for young children (Lanphear et al., 2002). Direct correlations between lead in drinking water and BLLs are complicated by numerous confounding factors (Triantafyllidou & Edwards, forthcoming a); however, highly significant correlations have recently been established (Edwards et al., 2009; Watt et al., 2000). International water standards regulate lead concentrations at the tap in the 10–15 µg/L range (USEPA, 2007a; WHO, 2004); however, profound differences exist in the sampling approaches of each country. For example, the required duration of stagnation times before sampling varies from 0 to > 8 h, the number of required samples to be collected fluctuates, and the sampling volume, treatment of samples, and other important factors that influence the detection of elevated lead also differ (Hoekstra et al., 2009; Triantyfillidou et al., 2007; van den Hoven & Slaats, 2006; Schock et al., 1990).

Compliance assessment under the Lead and Copper Rule (LCR; USEPA, 2007a) is based on

meeting an action level of 15 µg/L in more than 90% of samples collected from high-risk homes, using a first-draw 1-L sample collected after a minimum 6 h of stagnation. This approach detects many lead sources and tracks corrosion control effectiveness, but it does not detect peak lead concentrations observed in lead service lines (LSLs) or readily translate typical human exposure (Sandvig et al., 2008; Douglas et al., 2007; Giani et al., 2004). Human exposure can be estimated from proportional composite sampling, which is generally only feasible as a research tool (van den Hoven & Slaats, 2006). Large numbers of random daytime (RDT) samples (without prior preset stagnation times) and samples taken after a fixed stagnation time of 30 min (30MS) may also provide a reasonable estimate of the average lead concentration at the tap and do serve as regulatory protocols in Europe (Hoekstra et al., 2009; van den Hoven & Slaats, 2006). However, RDT sampling is not reproducible if few samples are taken, therefore a larger number of samples would be required to gauge effectiveness of corrosion control (Hayes et al., 2008).

An assessment of sampling strategies by the UK Drinking Water Inspectorate and the European Commission identified the RDT protocol for compliance assessment and sampling after 30MS for evaluation of specific lead sources (Hoekstra et al., 2009; DWI, 2001). If 5% of the samples exceed 10 µ g/L, corrosion control installation or optimization is required (DWI, 2001). Moreover, lead exposure depends on local drinking water use patterns, which vary significantly depending on consumption, availability, and cost. All sampling methods have benefits and disadvantages, so the first draw after a fixed stagnation time could lead to underestimation of lead concentrations because of nonleaded premise plumbing (Hayes, 2009).

For residential sites, the Canadian Corrosion Control Guidelines (Health Canada, 2009) adopted two monitoring options based on dwelling type. The first option consists of taking the first-draw 1-L sample after at least 6 h of stagnation. If the lead concentration is greater than 15 µg/L for more than 10% of the sampled sites, additional samples are required for determining the lead source. The second option is an alternative sampling protocol for jurisdictions in which sampling after 6 h of stagnation is not feasible or for residences that have LSLs and need corrosion control treatment to reduce lead exposure. This option is based on taking four consecutive 1-L samples after 30MS. If the average lead concentration from the four samples exceeds 10 µg/L at more than 10% of the sampled sites, the utility should take corrective measures. The residential compliance sampling method in Ontario, Canada, is based on this latter protocol and requires meeting a level of 10 µg/L in > 90% of the first 2-L samples taken after 30MS (Government of

Ontario, 2007). In some countries, such as Canada and France, sampling must be conducted by a trained technician (versus being done by consumers in the United States), making a long stagnation (> 6 h) difficult to implement (Government of Ontario, 2007; USEPA, 2007a; Ministère du Développement Durable, 2005; Ministère de la Santé, 2004). This increases the feasibility of collecting samples after a shorter stagnation time (e.g., 30 min) along with samples other than those in the first draw.

3.1.1 The importance of LSLs

Sources of lead in drinking water mainly include LSLs, solder, and brass material devices (Schock, 1990). Leaded brass materials for drinking water distribution containing more than 8% lead and solder made of more than 0.2% lead were prohibited in the United States by the Lead Contamination Control Act of 1988 (USEPA, 1988) —and some states' specific regulations for brass devices are even more stringent (Sandvig et al., 2009). In older homes with aging solder, leaded brass, and LSLs, the LSLs contribute 50–75% of the total lead at the tap after extended stagnation times (Sandvig et al., 2008; van den Hoven & Slaats, 2006). In one city with high lead levels in drinking water, LSLs increased the risk of elevated BLLs in children by about 500% (Edwards et al., 2009). LSL installations predate the 1940s in most US states, but continued in some provinces in Canada until 1975 (Health Canada, 2007) and some areas of the United States into the 1980s (Kirmeyer et al., 2000b). In some US utilities, the number of homes with an LSL is still significant, even though it has undoubtedly decreased from a 1990 estimate of 3.3 million (Weston & EES, 1990). In some Canadian cities, special housing was provided to military personal returning from World War II. These prefabricated houses are referred to as wartime houses and typically have very long LSLs.

3.1.2 Lead forms and sources

Lead is present in two main forms in drinking water: dissolved lead ($Pb_{dissolved}$) and particulate lead. $Pb_{dissolved}$ is typically derived from the dissolution of lead surfaces and lead mineral scale on the surface of lead pipes, lead solder, and brass elements. Predicting soluble lead levels satisfactorily at full scale is notoriously difficult, but predicting general trends is possible and useful (van der Leer et al., 2002; Edwards et al., 1999; Schock, 1989; Kuch & Wagner, 1983). The effect of temperature is especially important during stagnation; readings may vary because

reaction rates increase with temperature, whereas film-forming solubility or scaling could either increase or decrease (Vasquez et al., 2006; Schock, 1990; Britton & Richards, 1981). The duration of water stagnation directly influences tap water lead levels (Schock, 1990; Kuch & Wagner, 1983; Britton & Richards, 1981). Other factors affecting lead concentrations include physicochemical characteristics of the water, service line materials, plumbing materials and fixtures, and dilution volume. In general, lead levels rise via dissolution for several hours before eventually reaching a characteristic equilibrium concentration (Cardew, 2006; Kuch & Wagner, 1983). At bench scale, this could be as long as 20–24 h when using coupons with small surface-to-volume ratios (Lytle & Schock, 2000). The ratio of lead concentrations after a short (30-min) to a long (16-h) stagnation period can vary significantly, especially in waters without orthophosphate addition, by a factor of 1.8 to 15.2 (Hayes et al., 2008).

Lead profiles after stagnation are useful for diagnosing lead sources (Sandvig et al., 2008; Estes-Smargiassi & Cantor, 2006; Giani et al., 2004). This technique demonstrated that existing sampling protocols may miss or underestimate peak lead concentrations when an LSL is present. After flushing, the lead concentration is highly dependent on LSL length and boundary layer thickness, resulting in a power law dependency between soluble lead and the flow rate (Cardew, 2006; Kuch & Wagner, 1983). Specifically, lead levels should decrease with an increasing flow rate because of reduced contact time under both laminar and turbulent flow (Cardew, 2006; Kuch & Wagner, 1983), with higher concentrations occurring under turbulent flow (van der Leer et al., 2002).

Particulate lead (determined by retention on a 0.45-µm filter) in drinking water is difficult to predict because it results from the sloughing off and transport of particles released directly from plumbing materials (e.g., LSLs, solder, plumbing devices containing lead), particles released from the passivating film formed on the plumbing surface (Schock, 1990), or adsorption of $Pb_{dissolved}$ on the surface of other nonleaded particles (Deshommes et al., 2010; Hulsmann, 1990). Lead particles can accumulate in faucet aerators, break down into smaller particles, or pass through and contribute to lead exposure under the form of smaller particles or colloidal lead (Triantafyllidou et al., 2007). Particulate lead is most often found in the first litre (Deshommes et al., 2010).

The choice of the stagnation protocol used (RDT, 30MS, > 6 h) affects the lead concentrations

detected at the tap. For a given water quality, the volume of water taken may also affect the lead concentration, depending on the plumbing configuration, internal volume, and lead sources in the building. Both of these parameters were investigated in this study. Because of the random nature of particulate lead, this article analyzes the factors affecting $Pb_{dissolved}$ at the tap only.

3.1.3 Study objectives.

The main objective of this research was to investigate the effect of water quality and system characteristics on $Pb_{dissolved}$ concentration at the tap of Montreal, Que., Canada, homes with long LSLs. Secondary objectives included: (1) comparing results from tap samples taken using an RDT approach, the first flush after 30MS, and after 1 and 5 min of flowing; (2) comparing lead release patterns from two types of houses— wartime and nonwartime; (3) evaluating temporal variations of lead levels in water; and (4) analyzing observed lead leaching using water and/or plumbing characteristics and comparing it with available models.

3.2 Methodology

3.2.1 Sampling protocol

This study was conducted from 2006 to 2008. Two stagnation protocols—30MS and RDT—were used. Before 30MS stagnation, flushing was performed for 5 min to remove water that had previously stagnated in the system. The duration of stagnation and flushing was based on the proposed 30MS European protocol (Hayes, 2009; van den Hoven & Slaats, 2006). The duration of flushing before stagnation was validated by comparing lead concentrations at the tap after different flushing times (5, 10, and 20 min) from 23 sites. Lead concentrations were stable after 5 min of flushing. Immediately after 30MS, two consecutive 1-L samples were collected followed by two other 1-L samples taken after 1 and 5 min of flushing.

The second protocol was based on the proposed RDT European protocol (Hayes, 2009; van den Hoven & Slaats, 2006). Samples were taken at the home between 8:15 a.m. and 6:15 p.m. The first and second litres were taken at random times during the day and an additional 1 L was taken after 5 min of flowing. In 2008, 1-min flow samples were also taken after RDT stagnation. Stagnation time was estimated on the basis of the information provided by residents on their

recent water use. Details of the sampling protocols used are shown in Table 3.1. A typical flow rate was used for both protocols (mean 6 L/min).

Lead data at the tap can be examined using two approaches to categorize samples: (1) the various 1-L samples (first litre, second litre, 1 L after 1 min, 1 L after 5 min) for the two protocols and (2) samples with a confirmed origin when > 80% of the water sampled is determined to be from a specific section (LSL, premise plumbing [PP], main pipe). Background lead concentrations in the treated plant effluent were negligible (< 0.5 µg/L), whereas samples from main pipes collected at a fire hydrant were generally low (average of 0.8 µg/L, n = 38), with some rare spikes.

Table 3.1 Sampling campaign details.

Sampling campaign	**Nb of houses and types**	**LSL breakdown**			**Stagnation Protocol used**	**Samples**	**Nb of houses resampled (year)**
		Property	Utility	Both			
2006 (cool water)	44 Wartime	2	3	39	30MS	First litre, second litre, 1 min, 5 min	
2006 (warm water)	65 pre-1970	3	23	39	30MS	First litre, second litre, 1 min, 5 min	
2007	11 Wartime, 34 pre-1970	1	5	39	RDT sampling	First litre, second litre, 5 min	22 (2006)
2008	7 Wartime, 25 pre-1970	1*	3*	20*	30MS and RDT sampling	First litre, second litre, 5 min	4 (2006) 10 (2007) 9 (2006 & 2007)

30MS – stagnation time of 30 min, LSL – lead service line, RDT – random daytime
*** Eight houses were not completely investigated in 2008. Some of the 109 originally sampled in 2006 were sampled a second time in 2007-08 some of the 45 houses sampled in 2007 were sampled a second time in 2008.**

3.2.2 Sampling of households

Four sampling campaigns were performed between 2006 and 2008 using 30MS, RDT, or both. Two types of houses were targeted: wartime houses and pre-1970 homes. Wartime houses are small prefabricated houses built between 1940 and 1950 for wartime workers and returning soldiers and usually include small-diameter long LSLs (> 10 m). The second type of house (pre-1970) corresponds to other residential buildings of fewer than six connected dwellings (i.e.,

mainly single households, duplexes, or triplexes) built before 1970, which is the last year LSLs were installed in Montreal.,The number of each type of house and the years sampled are shown in Table 3.1.

On the basis of the European Commission guideline (Hoekstra et al., 2009), system characteristics—such as PP composition and LSL dimensions—were measured with a tape or a Vernier caliper. The system setup was sketched for each home, and digital photographs were taken. PP, service line materials, and the type of faucets were also noted. All water samples were taken with the aerator in place, as recommended by the US Environmental Protection Agency (USEPA, 2006), and particles were collected from the aerator after the water sampling was completed. Two copper (Cu)/Pb pipe junctions were extracted in order to analyze the pipes' internal scale deposits. A fiberglass tool was used to scrape the inner surface and obtain particles. Those particles were weighed and transferred to an acidic solution. The solution was analyzed using the same protocol as for water samples to obtain the metal composition of those deposits—essentially lead, iron, and copper.

3.2.3 Analytical methods

Water quality parameters were measured according to *Standard Methods* (2005): total and free chlorine (portable spectrophotometer [1], method 4500- CL G), pH (pH meter [2], method 4500-H+ B), temperature (digital thermometer, method 2550-B), alkalinity (method 2320 B), turbidity (portable turbidity meter[3]), and calcium concentration (method 3500-Ca B). $Pb_{dissolved}$ was determined by onsite filtration of a 50-mL aliquot of the 1-L sample on 0.45-µm-porosity cartridges[4]. The cartridges did not contribute or adsorb lead or copper (< 0.1 µg/L) when used with ultrapure water[5] amended with lead standard solution (5 and 10 µg/L). All bottles and glassware used for sampling or metal analysis were washed using laboratory-grade detergent, nitric acid (HNO_3), and ultrapure water (Method C based on USEPA recommendations; USEPA,

---

[1] Hach Pocket Colorimeter II, Hach Co., Loveland, Colo.

[2] Oakton PhTestr 10 pH meter, Oakton Instruments, Vernon Hills, Ill.

[3] Hach 2100N Laboratory Turbidimeter, Hach Co., Loveland, Colo.

[4] Millipore Millex HV 33-mm porosity cartridge, Billerica, Mass.

[5] System Plus ultrapure water, Lebanon, N.H.

2004). Samples for metal analyses (Cu, Pb, and other metals not considered in this article) were acidified on arrival directly in the sampling bottles using 0.5% HNO_3 (pH < 2)[6] and stored at 4°C for a minimum of 16 h, in line with the USEPA 200.8 protocol (USEPA, 1994).

Before the inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) analysis, turbidity was measured. If turbidity exceeded 1 ntu, samples were further digested with the addition of 0.5% HNO_3 and 0.5% hydrochloric acid at 95°C for 2 h (per the manufacturer's recommendations). Lead and copper were analyzed by ICP-MS[7] at the city of Montreal's laboratory, which is ISO 17025–certified, and quality assurance/quality control was followed according to provincial certification (CEAEQ, 2008). ICP-MS detection limits (µg/L) were: Cu = 0.09; Pb = 0.02.

3.2.4 Statistical analysis

Student's *t*-test, paired *t*-test, and a general regression model[8] (GRM) were applied on raw or log-transformed concentration values. In the GRM, parameters having significant correlation ($r > 0.10$; $p < 0.05$) with stronger parameters were removed. Forward stepwise model-building was used to include only those parameters associated with the variable studied. The normality of the data and of residuals was also verified to validate models developed.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Water quality and system characteristics

Turbidity in samples collected after 5 min of flushing was generally low (0.17 ntu), with occasional modest spikes < 1 ntu (Table 3.2). Free chlorine residuals varied from below the detection limit to a maximum of 1.1 mg/L free chlorine (Cl_2; mean, 0.48 mg/L Cl_2). The copper concentrations were variable, with a mean of 46 µg/L after 5 min of flowing. Alkalinity and calcium were stable at the tap with means of 84 mg/L calcium carbonate ($CaCO_3$) and 32 mg/L, respectively (Table 3.2). Similar data were obtained in 2006–08, with a specific alkalinity mean of 83 (73 minimum, 88 maximum) mg/L $CaCO_3$ and a calcium concentration mean of 31 (29 minimum, 33 maximum) mg/L.

---

[6] Fisher Optima Grade HNO_3, Fisher Scientific, Pittsburgh, Pa.

[7] ICP-MS 7500a, Agilent Technologies, Santa Clara, Calif.

Table 3.2 Water quality parameters measured at the tap after 5 min of flushing.

	N	Median	Min	Max	10th Percentile	90th Percentile	Mean	Std.Dev.
Temperature - °C	185	21.2	10.1	24.2	11.2	23.1	19.2	4.5
pH	185	7.6	7.1	8.0	7.5	7.8	7.6	0.1
Free chlorine - mg/L	185	0.49	<0.01	1.11	0.16	0.76	0.48	0.22
Turbidity – NTU	154	0.14	0.09	0.86	0.11	0.23	0.17	0.10
Cu - 5 min-µg/L	186	44	3	154	18	79	46	25
Alkalinity - mg $CaCO_3$/L	44	84	80	86	82	85	84	1
Calcium – mg/L	44	32	32	34	32	33	32	1

Figure 3.1 is a schematic view of a typical home showing various plumbing sections. The service lines are composed of property and utility sections that can be made of lead, copper, or galvanized steel. All houses sampled had at least one LSL section; 81% of houses had lead in the property section and 96% had lead in the utility service line section. Because flow rates and service line volumes varied from site to site, the actual source (LSL versus PP [solder, valves, and faucets]) of the first and second litres, and to a lesser extent, of the 1-min flushed sample, also varied.

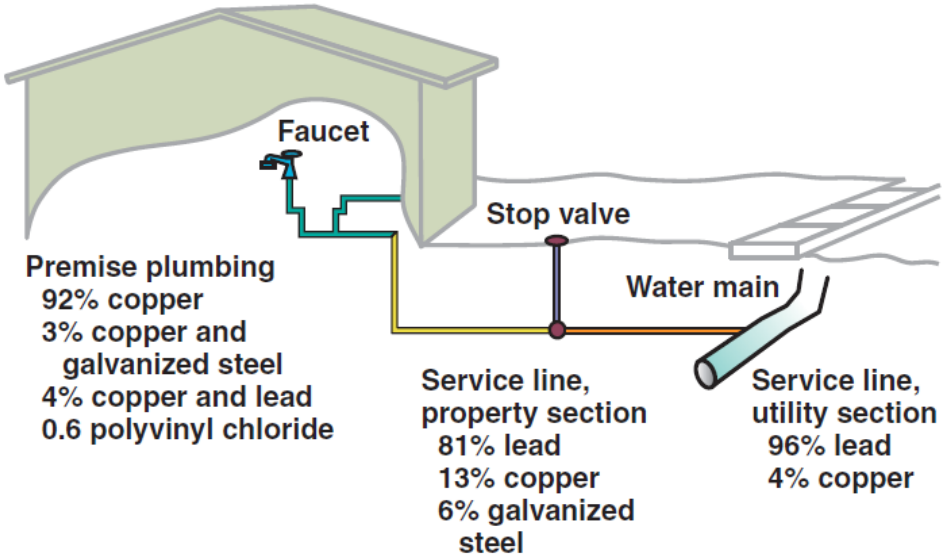


Figure 3.1 Schematic representation of the main plumbing sections with confirmed material (178 houses).

Table 3.3 shows the plumbing characteristics (estimated LSL and PP lengths, volumes, and diameters) and the sampling conditions used to calculate flow-dependent factors, such as contact time in PP and LSLs and velocity in the LSLs. Stagnation times were constant using the 30MS protocol in the 2006 and 2008 samples and varied from 0 to 6 h in samples taken using the RDT protocol in the 2007 and 2008 samples. Regardless of the type of house (wartime or pre-1970), differences were observed in the average length of the LSLs (15±6 m) and the PP (11±8 m). These LSL lengths fall in the low end of the LSL lengths typical of US utilities' urban areas (18.3–20.4 m; Weston & EES, 1990). LSL diameters ranged from 0.5 to 1 in. (1.27–2.54 cm) with a median value of 0.5 in. (1.27 cm). PP and LSL volumes also vary, reflecting the various combinations of diameters and lengths (2.2±1.0 L in LSLs and 1.8±1.3 L in PP), and fell in the lower range of values reported for Canadian and US utilities (Sandvig et al., 2008). These volumes result in corresponding contact times of 26±16 s in the LSLs and 21±19 s in the PP. Low theoretical fluid velocities (without considering restrictions or elbows) were calculated from the data (0.7±0.2 m/s with a maximum of 1.6 m/s). The inspection of the houses' internal plumbing confirmed that PP materials were mostly copper, with limited presence of copper and galvanized steel (3%), copper and lead (5%), and polyvinyl chloride (0.6%).

Table 3.3 Physical parameters associated with the sampling and piping characteristics of homes sampled 2006–08.

	N	Median	Min	Max	10th Percentile	90th Percentile	Mean	Std.Dev.
Pre-1970 houses								
Stagnation time (min)	119	30	0	360	5	30	39	54
Flow rate (L/min)	123	6.0	1.0	15.0	4.0	8.6	6.1	1.9
Velocity in LSL (m/s)	88	0.72	0.13	1.32	0.29	0.88	0.65	0.25
LSL diameter (cm)	88	1.3	1.3	2.5	1.3	1.9	1.5	0.3
Length of LSL (property+utility) (m)	112	11	3	28	6	16	12	5
Length of PP (m)	88	12	3	38	6	25	14	8
Contact time in LSL (Sec)	88	17	3	114	9	37	21	16
Contact time in PP (Sec)	88	20	4	133	10	45	26	22
Volume of LSL(L)	88	1.8	0.3	5.4	1.0	3.0	1.9	0.9
Volume of PP (L)	88	2.0	0.4	6.5	1.1	4.1	2.3	1.3
Nb of volumes flushed after 5min of flowing	88	7.3	1.2	16.5	3.5	10.8	7.1	2.8
Wartime houses								
Stagnation time (min)	62	30	0	90	20	30	29	12
Flow rate (L/min)	62	5.1	3.3	12.0	4.0	7.5	5.5	1.8
Velocity in LSL (m/s)	58	0.6	0.2	1.6	0.4	0.9	0.7	0.2
LSL diameter (cm)	58	1.3	1.3	1.9	1.3	1.6	1.3	0.1
Length of LSL (property+utility) (m)	62	20	9	30	14	27	20	5
Length of PP (m)	58	6	1	20	2	14	7	4
Contact time in LSL (Sec)	58	31	11	63	19	48	33	12
Contact time in PP (Sec)	58	10.0	1.1	60.1	2.4	20.7	12.2	9.9
Volume of LSL(L)	58	2.6	1.1	6.0	1.8	3.6	2.8	0.9
Volume of PP (L)	58	0.9	0.1	4.0	0.2	1.9	1.0	0.7
Nb of volumes flushed after 5min of flowing	58	7.0	2.0	18.2	4.7	9.8	7.2	2.4

The relative contribution of each source was estimated through calculation based on advection and attributed to a single source when > 80% of volume stagnated in that section. PP was the main source (> 80%) of the first litre in 79% of the homes, and all the 5-min flushed samples came from the distribution system main (flushing volumes ranging from 1.2 to 18.2 pipe volumes as shown in Table 3.3). For the 2006 data (30MS), some of the second-litre samples originated from the LSL (33%), and most of the 1-min flushed samples came from the distribution main (77%).

3.3.2 Comparison of lead concentrations in samples of the first litre, second litre, first litre after 1 min and first litre after 5 min

Generally, for both wartime and pre-1970 households, $Pb_{dissolved}$ in the second litre exceeded that found in the first litre using 30MS (Figure 3.2). The 90th percentile values in the first litre exceeded those in the second litre only in wartime houses when using the RDT protocol in 2007. Globally, the range of values and associated variance decreased with flow condition, especially after 5 min of flushing. For wartime houses, limited benefit was seen after 1 min of flushing (Figure 3.2). This is an important observation because a short 1-min flushing is often recommended to consumers to minimize exposure.

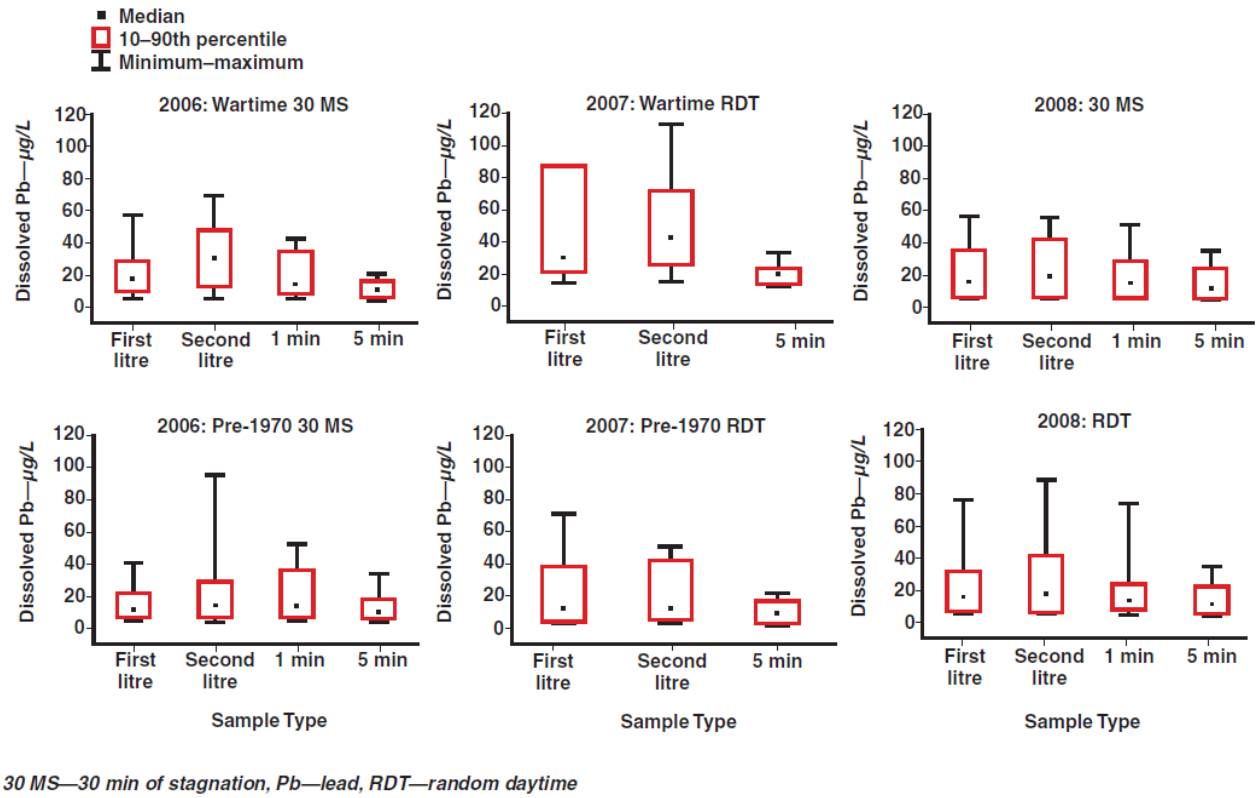


Figure 3.2 Dissolved lead as a function of various sampling protocols for the three sampling campaigns (2006–08) and the two groups of homes (wartime and pre-1970).

For some pre-1970 homes, which have larger volumes of PP compared with wartime houses (1.0 L versus 2.3 L; $p < 0.05$), lead concentrations after 1 min (mean = 12 µg/L) of flushing were even higher than those in the first-litre draw (mean = 10 µg/L), indicating the need for extended flushing. Similar increases in lead concentrations as a function of water flushing volumes have previously been reported (Douglas et al., 2007; Edwards & Dudi, 2004; Giani et al., 2004) because lead concentrations can increase up to the seventh litre collected, depending on the system's characteristics. Flushing advisories should therefore be based on an estimation of plumbing volume and the lead concentrations at the tap rather than on the flushing duration. In general, 5 min of flow allows the flushing of seven times the volume in the PP and LSL and provides water from the main (Table 3.3). However, this is not necessarily the case for longer LSLs; therefore, utilities and authorities must modify their advisories accordingly. Preliminary sampling (results not presented; see section on Methodology) suggested that 5 min of flushing is enough to acquire a lead release generated only by the passage of the freshwater through the plumbing system. This concentration of lead found in that specific circumstance is called the signature of the plumbing system.

The cumulative distribution of $Pb_{dissolved}$ concentration levels (from cool-water wartime houses) demonstrates the significant contribution of LSLs based on the high lead levels observed in the second-litre sample (Figure 3.3). Flushing for 1 to 5 min did not always decrease lead concentrations to below 10 µg/L, but it did significantly reduce the number of elevated values and the probability of exposure to high lead concentrations. Flushing for 5 min reduced 90th percentile lead to 16 µg/L versus 29 or 48 µg/L in first- or second-litre samples, respectively. Although the 5-min flushing recommendation was not deemed feasible because of consumer water use habits, water loss, and costs, it constitutes an effective temporary mitigation measure. The levels of $Pb_{dissolved}$ after 5 min of flushing were still elevated in wartime houses, especially considering the relatively short mean contact time of 33 s in the LSL under flow conditions.

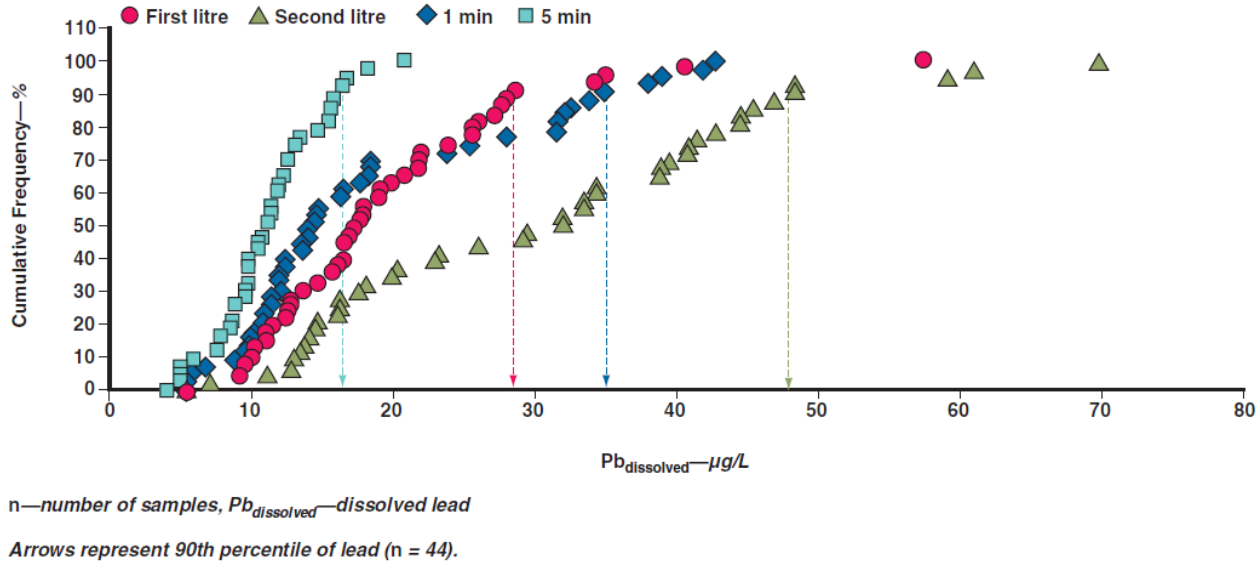
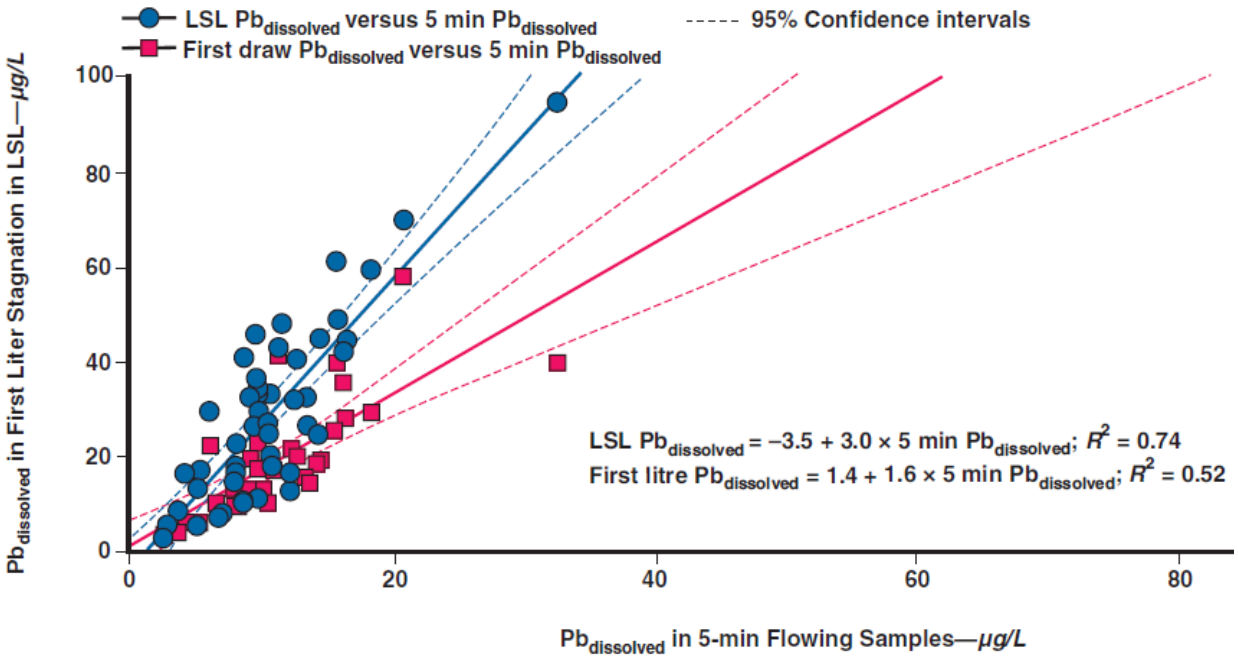


Figure 3.3 Effect of sampling protocol on the distribution of $Pb_{dissolved}$ concentrations for different sampling protocols in wartime houses sampled in 2006.

$Pb_{dissolved}$ in water samples were confirmed as originating from the LSL and in the first litre are plotted against those measured in water after 5 min of flushing following 30MS (Figure 3.4). $Pb_{dissolved}$ concentrations increased by a factor of 2–3 during the 30MS in the LSL. Considering the uncertainty about slope values, the intercept values were not statistically significant. The negative intercept of the stagnation in LSL regression accounts for the minimal contribution of a short LSL, which is considered to be > 2 µg/L after 5 min. In the presence of an LSL, a minimum signature concentration after flushing is expected and would be associated with the length and diameter of the LSL (Kuch & Wagner, 1983). Almost all $Pb_{dissolved}$ levels originating from LSLs after 30 min of stagnation exceeded those found in the first-litre samples (paired *t*-test; $p < 0.05$) — by 65% on average, although there was considerable scatter in the data. The increased variability in the first litre most likely reflects a contribution from the LSL, directly or by seeding, as well as direct contribution from PP. Because PP volumes varied from 0.1 to 6.5 L and LSL volumes varied from 0.3 to 6.0 L, 75% of samples originating from the LSL correspond to the second-litre and 25% to the 1-min flushing samples. The authors' observations confirm that sampling protocols relying on the first 250 mL or first litre only could significantly underestimate potential exposure to higher lead levels that originated from the LSLs (Edwards & Dudi, 2004;

Giani et al., 2004). Hayes (2009) reports that taking only a 1-L sample after 30MS may not be adequate as a survey tool for zonal assessment because of varying dilution. In the system studied, dilution artifacts were minimized as pipe length and flow rate were measured. Results show that processing the second-litre sample for compliance monitoring (as required in Ontario) provides better screening for LSL contributions, even with shorter stagnation times.



30 MS—30 min of stagnation, LSL—lead service line, n*—number of samples, Pb$_{dissolved}$—dissolved lead*

n *= 48; all taken after 30 MS protocol*

Figure 3.4 $Pb_{dissolved}$ (1-L sample) after stagnation in the LSL (>80%) and first litre versus 5-min flowing samples.

3.3.3 Comparison of sampling protocols (30MS versus RDT)

The 30MS sampling protocols in 2006 and 2008 and RDT with variable stagnation times of 0–6 h used in 2007 and 2008 are shown in Figure 3.2. Comparisons cannot be made directly for wartime houses because of water temperature differences during sampling. For samples collected in pre-1970 houses (2006–08; Figure 3.2), no significant differences are noted in the average concentration in the first or second litres using both protocols (*t*-test; $p > 0.05$). Specifically, 14 pre-1970 houses were sampled twice among 65 houses in 2006 and 34 houses in 2007. No significant differences (paired *t*-test; $p > 0.05$) were detected for those samples taken from year to year with the 30MS and the RDT protocols. Unlike the mean and median values, overall variability increased with RDT in 2007, as shown by the wider spread of the 10th and 90th percentiles. A direct comparison can be made between the RDT and the 30MS protocols on the same subset of 30 houses (in 2008) sampled using both protocols on the same day. Results shown in Figure 3.2 show that this variability is reduced compared with distribution of concentrations found in 2006 and 2007 in pre-1970 houses. This observation confirms that differences between the two types of houses may be more important than differences between protocols.

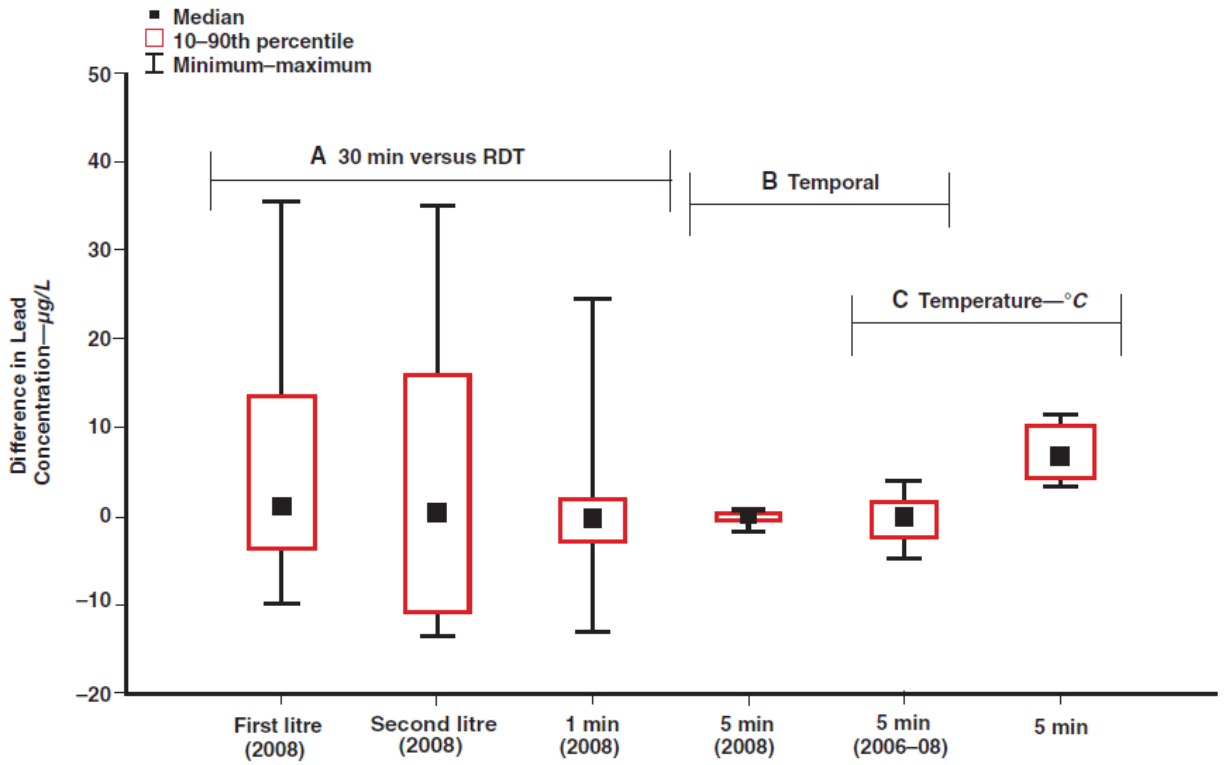
3.3.4 Repeatability of $Pb_{dissolved}$ concentration at the tap

Figure 3.5 shows the difference in results for the homes sampled in 2006, 2007, and 2008. Figure 3.5 summarizes the distribution of differences among results obtained using the RDT and the 30MS protocols in 2008. When either protocol is used, stagnation increases the variability of $Pb_{dissolved}$ concentrations in the first litre, second litre, and after 1 min but does not affect the median value. The lead level in fully flushed samples (5 min) is not expected to be sensitive to prior stagnation protocol (RDT versus 30MS) but will be influenced by changes in water quality and temperature. In 2008, because samples were taken on the same day at the same site, they could be considered replicates. $Pb_{dissolved}$ concentrations in flowing samples from pre-1970 homes were quite consistent for the three years sampled. Lead leaching was higher in wartime homes in 2007–08 compared with 2006 results for flushed samples (Figure 3.5) regardless of the sampling protocol (paired *t*-test; $p < 0.05$), with a 48±31% increase. This increase was most likely caused by the mean water temperature differences of 11.3°C (10.5–12.3°C) in 2006 and 21.2°C (18.3–

22.4°C) in 2007. In the distribution system studied, a 1°C rise in water temperature translated roughly to a 5% increase in lead concentrations in flushed samples when temperatures varied between 10 and 23°C.

3.3.5 Effect of the house type

Considering only the samples taken at the same temperature (2007 results), 5-min sample concentrations were significantly higher in wartime houses than in pre-1970 houses (mean 19 µg/L versus 10 µg/L; *t*-test; $p < 0.001$). LSLs are significantly longer ($p < 0.001$) in wartime houses (mean 20±5 m; $n = 55$) than in pre-1970 houses (mean 12±5 m; $n = 95$), and the diameter is smaller (mean 1.3±0.1 cm versus 1.5±0.3 cm), providing a larger lead–water contact surface and a larger surface-to-volume ratio. The greater potential for lead leaching in the wartime houses led local public health authorities to target these homes in their preventive advisory notice to infants, children, and pregnant women. These data suggest that those living in wartime houses were more likely to be exposed to higher soluble lead than those living in other households with LSLs.



A: n—number of samples, samples taken the same day with two stagnation times (four sampling protocols, n = 32, mean temperature of 22.6°C); B: difference in houses sampled the same year (2008) or from year to year (2006–08) using the 5-min protocol (n = 32 in 2008 and n = 42 for 2006–08); C: difference in house samples at the same temperature (2006–08; n = 42) and in wartime houses (2006–08) with a mean temperature of 21.2 versus 11.5°C (n = 12).

Figure 3.5 Difference in lead concentration.

3.3.6 Factors affecting $Pb_{dissolved}$ concentrations

Statistical GRMs were developed with the objective of relating $Pb_{dissolved}$ concentrations to various water quality parameters and system characteristics. Results from the 2006 cool water sampling in wartime houses (Figure 3.3) were not included in the analysis because of differences in temperature and type of houses. Correlated water quality parameters ($r > 0.1$; $p < 0.05$) and system characteristics calculated from common variables were first excluded (e.g., flow rate and velocity). Independent parameters with the strongest correlation to $Pb_{dissolved}$ were retained, and the best regression models, based on forward stepwise selection of parameters, are shown in Table 3.4. Not surprisingly, the length of lead piping (i.e., LSL) is the most significant parameter for both models. Using the mean LSL-length value of 12 m, LSLs were found to contribute mean $Pb_{dissolved}$ concentrations of 20 µg/L in the first litre and 8 µg/L in the flow sample.

Table 3.4 $Pb_{dissolved}$ multiple regression models for 5 min flowing and first-liter samples.

Sample used for the model	Model	Protocol	Number of Parameters	N used excluded‡	Adjusted R^2
1st L after stagnation	$Pb_{dissolved}$ (1st L) = -6.24* + 1.72 [LSL length] + 4.85 [particles present in the aerator†]	RDT & 30MS samples	8	79 (31)	0.47
After 5 min of flowing	$Pb_{dissolved}$ (5 min) = 2.21* + 0.68 [LSL length]	RDT & 30MS samples	4	87 (23)	0.41

30MS – stagnation of 30 min, LSL – lead service line, Pb-lead, $Pb_{dissolved}$-dissolved lead, Pb_{total}-total lead, RDT-random daytime

* Not statistically significant
† Yes=1;No=0;=N/A=-0.26(not significant)
‡Data excluded because of incomplete information (n=22); data excluded when particulate Pb>20%Pb_{total} - n=9 in first model, 1 in second model

Water velocity in the pipe was not a significant factor affecting $Pb_{dissolved}$ in the velocity range studied. Particles in the faucet aerator were significant factors in predicting the concentrations of $Pb_{dissolved}$ in the first litre. Particles of variable sizes and compositions were commonly found in the aerators (39% of faucets). Metal composition suggests that the main particle source in the aerators is PP solder (as confirmed by the simultaneous presence of tin), PP brass elements (concurrent with the presence of zinc and copper), and iron particles from the distribution system. Statistical analysis of particles containing lead showed significant positive correlations with metals from PP (zinc, tin, and copper) in the first and second litres and with iron in the first litre and the litre after 5 min (Deshommes et al., 2010). The observed positive association of $Pb_{dissolved}$ in the first litre and the accumulation of particles in the aerator could be caused by their disruption at the faucet opening. Particles small enough to pass through the 0.45-µm filters used to measure $Pb_{dissolved}$ can also contribute significantly to measured concentrations of total lead at the tap (Hulsmann, 1990). Significant spikes of Pb in 250-mL first-draw samples have been reported (Boyd et al., 2008; Sandvig et al., 2008; Nour et al., 2007). Turbulent flow conditions during faucet operations and friction within the aerator caused by faucet operations (rapid opening/closure) increase the probability of passage of lead particles in first-litre samples of the

system studied (Deshommes et al., 2010). Indeed, in this system both PP and LSL could contribute to lead particles found in the first litre.

3.3.7 Relative contributions from various portions of the system

If background lead concentrations are known, sampling profiles can be used to trace the lead source because advection is the major means of propagation of lead into the piping system under turbulent flow (Giani et al., 2004; van der Leer et al., 2002). Considering the flow characteristics (velocity > 0.5 m/s and diameter 1.25–2.52 mm; Table 3.3), the flow regimen in the LSL was mainly (98%) turbulent and remained below the minimum theoretical velocity of 1.2 m/s amenable to mechanical corrosion (Singley, 1994). However, field investigations showed singular configurations of LSL that could lead to increased mixing and exceptional patterns of lead release, especially under a flowing condition (see figure 3.6). Under a laminar regimen, it is almost impossible to obtain a profile related to the plumbing section from axial diffusion (van der Leer et al., 2002).

Figure 3.6 Example of a distorted lead service line pipe that can cause lead release problems.

The authors decided to simplify the calculation by considering the source of transport to be advective only. In the distribution system studied, LSLs may contribute to lead at the tap though three pathways: a signature concentration during flow (5 min), a potential contribution from the PP potentially seeded with lead from the LSL, and additional lead dissolved during stagnation in the LSL. The authors believe the indirect contribution from an LSL (seeding) rather than direct

PP contribution may be significant in the first litre in the presence of an LSL, as suggested by Sandvig (2008). This hypothesis is supported by very low lead concentrations found in homes without LSLs, suggesting low contribution from solders and plumbing fixtures. Sampling was performed on 23 other pre-1970 houses, including four having validated 50% Pb solders sampled using a 30MS protocol; the mean concentrations found were 1 µg/L in the first litre and < 1 µg/L in the flow samples (results not shown). Qualitative evidence of surface deposition of lead onto the copper pipes was obtained by analyzing the metal composition of the inner surface of two extracted copper pipes previously connected downstream of lead pipes. Significant amounts of lead (2–22% w/w) and iron (5% w/w) were found in the surface scales from the inner surface of the copper pipes used in PP. Mechanisms causing this seeding could include the adsorption of lead onto iron particles/colloids followed by deposition of these particles in the copper PP or direct deposition of iron followed by adsorption of lead on the iron layer as observed for galvanized iron (HDR, 2009). Considering the PP surface (average of 0.49 m^2) and the relative porosity of the scale deposits, the lead seeding from the LSL (as deposits or in particles found in the aerator) constitutes a relevant explanation for elevated $Pb_{dissolved}$ concentrations found in the first litre. The relative retention of upstream Pb is likely to be much higher for some materials, such as corroded galvanized steel, than for plastic (Friedman, 2008).

Differences between lead level in water that had stagnated in the LSL and in the 5-min flow sample correspond to the specific contribution of the LSL during stagnation. At 25 sites (among the 48 shown in Figure 3.4) for which at least 80% of the first-litre sample origination point was confirmed to be from PP and for which samples were collected from the LSL (second litre or 1 min), the average flowing signature concentration (5 min) is 9 µg/L. The mean concentrations measured in water that had stagnated in the LSL (22 µg/L) can be adjusted to estimate the fraction of lead actually dissolved from the LSL during stagnation through subtraction (13 µg/L; Figure 3.7). This value falls within the range of predictions between 10 and 50 µg/L in the LSL after 30MS in low- to moderate-plumbosolvency water for which maximum concentrations after extended stagnation are estimated to be in the 30–150 µg/L range (van der Leer et al., 2002). In the absence of a direct contribution from stagnation in the LSL, the first-litre concentrations are cumulative contributions of: (1) PP/faucet/ aerator leaching during stagnation, (2) specific leaching under a modified hydraulic regimen, (3) other indirect contributions from LSLs (seeding), and (4) background leaching during passage through the LSL and PP (flowing).

Considering the contribution of flowing (9 µg/L) and the relatively low leaching in first-litre samples that had stagnated in the PP (> 80%; 12 µg/L), the specific average contribution of the first litre is 3 µg/L (0–23 µg/L). Taking into account the low direct contribution of PP identified previously (1, 2, 4), the effect of the first litre must be mainly from various LSL seeding. In comparison, stagnation in the LSLs increased lead levels by about 310% over the lead specifically released in the first-litre samples after 30MS when there was no direct contribution of LSL.

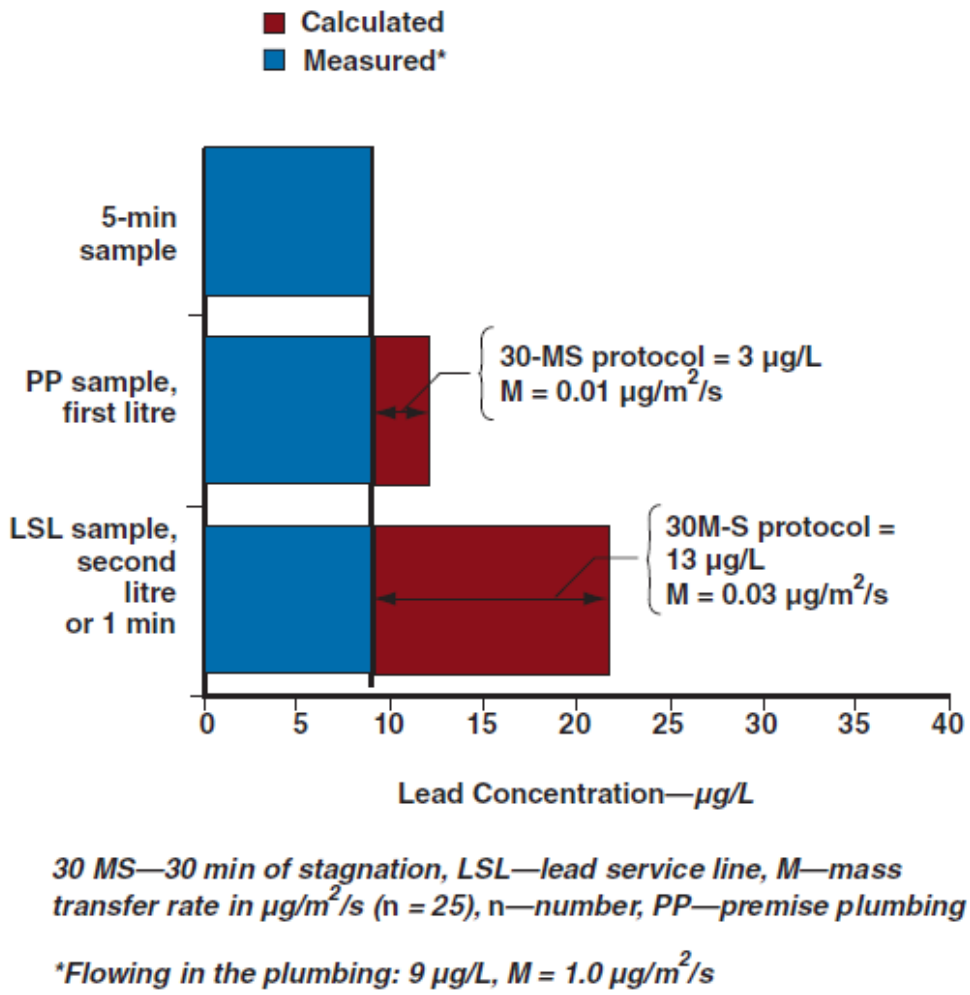


Figure 3.7 Summary of the mean contribution of lead sources at the tap.

To better describe the effect of flow, the observed mass transfer rates (M in µg/m^2/s) were estimated for those 25 houses, considering that the lead concentration entering the system corresponds to the background lead concentration (0.5 µg/L) and accounting for LSL length and

diameter (in LSL samples) and PP length and diameter (in PP samples). Only the contribution of stagnation was considered when the apparent mass transfer rates during stagnation were estimated. Equations developed by van der Leer (2002) were used with a theoretical equilibrium concentration of 150 μg/L. A sensitivity analysis showed that a value of equilibrium concentration set between 100 and 200 μg/L did not significantly affect the concentration obtained in the samples studied (< 7% variation). For those 25 samples, the average apparent mass transfer rate from the LSL is estimated to be 0.01 $\mu g/m^2/s$. This value is consistent with values reported for low- to moderate-plumbosolvency water in contact with lead pipe (van der Leer, 2002). The important increase of the apparent mass transfer rate was estimated to be 1.0 $\mu g/m^2/s$ in the 5-min sample with a mean contact time of 35 s with LSLs observed for those specific sites. This value can be attributed to turbulent flow that enhances the dissolution by reducing the boundary layer and by creating a radial mixing across the section (Kuch & Wagner, 1983). Other factors affecting the apparent mass transfer under flowing conditions include seeding from the PP and fractionation of particles in the faucet aerator. Direct dissolution of solder and brass devices is likely to be insignificant in this case, considering the concentrations observed after stagnation in houses with lead solder and the minimal contact time (< 1 s). Seeding could also explain the increased apparent mass transfer rate found in 5-min samples because water is exposed for a longer period to lead-containing scales in PP, faucets, and aerator. The effective contact surface could be greater than the estimated 0.49 m^2 of PP surface if the lead deposits are corroded and in the form of small particles.

Finally, galvanic corrosion may be present at solders and junction points of lead and copper piping. The chloride-to-sulfate mass ratio of 0.9 of this water can be considered conducive to galvanic corrosion (Triantafyllidou & Edwards, forthcoming b), and significant current (about 30 μA after 24 h of stagnation) has been measured between lead and copper rigs using extracted pipes from this system. Erosion of deposits resulting from galvanic corrosion could also contribute to the high mass transfer rate observed under flowing conditions. However, the presence of junctions (copper–lead or lead–copper) was not statistically associated with higher lead concentrations.

3.4 Conclusion

• Sampling the first and second litres after 30MS provided insights into the typical $Pb_{dissolved}$ concentrations released from the PP and LSL after short stagnation periods representative of lead exposure. In the system studied, the second litre and occasionally the sample taken after 1 min after 30MS were a much better indicator of peak concentrations encountered during normal daily use in the houses with LSLs when compared with first-litre samples taken after extended stagnation (> 8 h).

• The distribution of $Pb_{dissolved}$ concentrations at the tap is influenced by the sampling protocol and sample type.

• Flushing for 5 min was not always effective in reducing lead to lower-than-action-level concentrations, but it did dramatically reduce the chance of exposure to very high lead concentrations.

• Results from the RDT protocol are not significantly different from the concentrations found with the 30MS protocol, but they are more variable. RDT is easier for utilities to implement and may provide results that are more indicative of general exposure at the tap. However, the approach does not effectively detect individual taps with problems, and results cannot be attributed to a specific source. RDT can be used to evaluate system compliance but may require a larger number of samples to be taken—a tradeoff utilities must consider.

• In a water system in which particulate lead release was minimal, repeated sampling (from year to year) at the same house and at the same time of the year showed low variability of lead leaching. Results also indicated that variability between houses of the same type is more important.

• For the distribution system studied, the main factor affecting $Pb_{dissolved}$ concentration at the tap is the length of the LSL. Water quality, water velocity, and faucet type were not significant factors.

• Temperature was another major factor affecting lead release in these LSLs, with a 5% rise in $Pb_{dissolved}$ per 1°C increase in temperature. Significant but modest lead contributions originated

from the PP/faucet/aerator in this system.

• For the distribution system studied, signature release from the LSL during flow was the major contributor to lead concentration in the first-litre sample, even if contact time with lead was limited to about 30 s. This may be attributed to the LSLs, singular configurations of the LSL, or seeding from the LSL in the PP.

• Field results demonstrate that $Pb_{dissolved}$ release is multifactorial in a full-scale distribution system and cannot be easily predicted, even with detailed information on the system and water quality. Additional work is needed to better explain the lead concentrations observed in the flow samples, especially the possible associations with hydraulic regime and particles release.

3.5 Acknowledgment

This study was funded by the Canadian Water Network within the framework of a larger research effort carried out by the Natural Sciences and Engineering Research Council Industrial Chair on Drinking Water. The authors are grateful for scientific, technical, and field support provided by undergraduate student Annie Bernier. This project was made possible through the unique assistance and collaboration of the city of Montreal authorities, especially Jean Mercier and Jean Houle.

CHAPITRE 4 PUBLICATION # 2: A RAPID METHOD FOR LEAD SERVICE LINE DETECTION

Le chapitre 4 comprend un article portant sur une méthode développée pour détecter les RSP à la Ville de Montréal. Cet article a été accepté sous condition dans la revue *American Water Works Association*. Ces travaux font directement suite aux conclusions du chapitre 3 à savoir que : 1) les conduites en plomb sont la principale source de plomb dissous retrouvé à Montréal; 2) une concentration relativement élevée en plomb dissous est retrouvé en écoulement; 3) pour certains types de résidences, le 2e litre prélevé comprend l'eau ayant stagné dans la conduite de plomb; 4) le taux de transfert massique élevé observé en écoulement est associé à une « signature » du RSP. Ce protocole a été développé pour un arrondissement, puis testé avec succès pour l'ensemble de la Ville. Les données présentées dans cet article proviennent de campagnes d'échantillonage réalisées en 2009-2010 à la Ville de Montréal.

A Rapid Method for Lead Service Line Detection

CLÉMENT CARTIER[1*], ALICIA BANNIER[2], MACIEK PIROG[3], SHOKOUFEH NOUR[1], MICHÈLE PRÉVOST[1]

[1] NSERC Industrial Chair on Drinking Water, École Polytechnique de Montréal, Civil, Geological and Mining Engineering, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

*Contact: Tel:1(514) 340 4711 (2235), Fax: 1 (514) 340 5918,

E-mail:clement.cartier@polymtl.ca

[2]City of Montreal, Water System Strategic Management, 13001 Cavendish Blvd., Montréal, QC, H4R 2G5 Canada

[3]City of Montreal, Saint-Laurent Borough, 13001 Cavendish Blvd., Montréal, QC, H4R 2G5 Canada

ABSTRACT

This project demonstrates the efficiency of a relatively simple protocol developed to detect lead service lines (LSLs) by measuring the concentrations of lead at the tap using an on-site analyzer. Concentrations obtained with a portable anodic stripping voltammetry (ASV) analyzer are successfully compared with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) results (R^2=0.991). The limitations of the portable ASV for detecting particulate lead without digestion were also demonstrated. Various sampling protocols were investigated and a field sampling protocol was developed to specifically detect LSLs in the borough under study. The field protocol was then tested successfully (agreement of 96%) in other City's boroughs by means of excavation to confirm the presence of an LSL.

4.1 INTRODUCTION

4.1.1 Sampling for lead at the tap.

Predicting lead levels at the tap using water quality parameters and system characteristics is a challenge, even though plumbing components are well characterized (Schock & Lemieux, 2010). For utilities that have implemented optimal corrosion control treatments, but still experience sporadic high lead levels, or for those wishing to further reduce lead (Pb) concentrations, the most effective solution is to replace all the leaded plumbing in their systems (Sandvig et al., 2008), especially lead service lines (LSLs). LSLs have been identified as the main source of lead at the tap (van den Hoven & Slaats, 2006; Schock, 1990).

LSL installations predate the 1940s in most of the U.S., but they continued to be installed in some provinces in Canada until 1975 (Health Canada, 2007) and in some U.S. areas into the 1980s (Kirmeyer et al., 2000b). Considering the higher Pb concentrations found in buildings with LSLs, these pipes are targeted as primary sampling sites by the USEPA under the Lead and Copper Rule (USEPA, 2007a). When reliable municipal records are not available, the presence of LSLs is not easily identified, especially if corrosion control has been implemented. On-site visual inspection and water profiling samples analyzed by ICP-MS are most often used to locate them. These methods can be especially complex and time-consuming, and excavation may be required if there might be lead pipe in the utility section. A rapid *in situ* method to detect the presence

LSLs would be very useful for utilities needing to confirm the presence of an LSL and to facilitate their subsequent replacement.

Lead release depends on many parameters that influence passivation and dissolution (Schock, 1990). Under certain water conditions, galvanic corrosion can promote lead leaching from lead bearing material when it comes into contact with other plumbing components, those made of copper, for example (Edwards & Triantafyllidou, 2007; Cartier et al., 2010; Dudi, 2004), as well as deposition/sorption from sources throughout the plumbing system (Cantor, 2011; McFadden, 2011). All these aspects are difficult, maybe almost impossible, to predict, as lead leaching models are limited to lead species solubility (Edwards & Dodrill, 1999; Schock et al., 1996). Considering that lead leaching prediction models from multiple field-scale sources do not exist, sampling is still the most direct and precise method for evaluating lead leaching at a specific site (Cartier et al., 2011; Sandvig, 2008; Edwards & Dudi, 2004).

Various sampling protocols have been used for compliance monitoring. In the U.S., an action level of 15 µg/L of lead has been set at the 90th percentile from the first draw after 6 hours of stagnation (USEPA, 2007a). In Europe, 30-minute stagnation and Random Daytime (RDT) sampling protocols are commonly used, depending on the sampling objective. The 30-minute stagnation protocol is recommended for the investigation of a plumbing system and the evaluation of treatment efficacy (Hayes, 2009; République Française, 2004), while RDT is best suited to the overall evaluation of exposure and compliance (Hayes, 2009, van den Hoven & Slaats, 2006). Finally, flow sampling after 30 seconds to 5 minutes of flushing are still used in some countries for source investigation, screening, and compliance monitoring (Gouvernement du Québec, 2012). Variants and combinations of these sampling protocols are considered in many countries, like Canada (Health Canada, 2009). In the UK, concentrations below the detection limit (< 2.5 µg/L) using RDT sampling are considered to be indicative of lead-free piping (Hayes, 2009). In France, households with Pb concentrations below 5 µg/L using 1 L and 30 minute stagnation samples are considered to be unleaded pipes, or nearly so (République Française, 2004). In some Canadian cities (London and Ottawa), very low concentrations (1 µg/L) in flowing samples after 5 minutes are used operationally to detect LSLs (Douglas et al., 2007), and in Guelph (Ontario), the threshold is 5 µg/L (Muylwyk et al., 2011).

After stagnation, lead sources can be revealed by associating the volumes of water sampled with those of the plumbing system sections to which water is exposed during stagnation (faucet, premise plumbing, service lines) (Cartier al, 2011; Sandvig et al., 2008; Giani et al., 2004). Such estimation takes into consideration the advection principle, but ignores the axial diffusion and the diffusion occurring during transport. However, it has been demonstrated that axial diffusion and lead diffusion in flowing samples are quite significant, especially in laminar flow (van der Leer et al., 2002). Therefore, in order to include lead contribution from other sources, the concentration found using the sampling protocol based on advection must be adjusted. Specifically, an important source that should be considered is the lead release from the LSL under flow conditions, which should be removed from the premise plumbing volume concentration when the lead release from the premise plumbing is evaluated (Cartier et al., 2011).

4.1.2 Anodic Stripping Voltammetry

The most effective and most widely recognized method for measuring Pb concentration in water is Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometry (ICP-MS). However, this method is time-consuming, requires advanced laboratory facilities, and should ideally be performed by a professional chemist. The most common practice by utilities is subcontracting to an external laboratory for shipping and delay for a cost around 10-20$. An electrochemical detection technique, called anodic stripping voltammetry (ASV) was recently adapted for field test measurement. The measurement method involves the reduction of metals on mercury electrodes by a minute current, followed by the use of a doped electrode as a conductor to determine the amount of metals that was plated on the electrode, and consequently, the concentration of metal in water (Izitec, 2007; Desmond et al., 1996). To ensure optimal measurement (pH of 4 and conductivity < 5mS/cm), a conditioning tablet was added to the sample before the analysis. The screen-printed electrodes used in the electrochemical analysis of electroactive species are designed and patented to measure lead and copper. Anodic stripping voltammetry is a method accepted by the US Government for the measurement of lead, but only following a 16 hour digestion at pH<2 using at least 0.15% HNO_3 (U.S. Government, 2011). Without prior digestion, such portable analyzer provides an estimate of dissolved Pb concentration in only two minutes. Different portable ASV models exist and cost much less (usually in a range of US$ 1,000-2,000) than the ICP-MS apparatus, however each analysis requires a single-use electrode which costs

about US$ 7. Although, including the technician time, an overall complete ASV analysis cost would be in the same range as subcontracted ICP-MS analysis. In comparison to ICP-MS, the overall portable ASV advantages are: 1) its portability and facility to use; 2) its capability to provide results in a short-time period.

4.1.3 Background and objectives

The City of Montreal has estimated that up to 75,000 LSLs may be present on its territory on both public and/or private portions and adopted a corrective action plan in 2006 committing to replace all public LSL within 20 years. However, the utility has no reliable records to locate many of these LSLs, except in some recently rehabilitated areas. Overall, the estimated number of sites at risk of having an LSL was 134,654 in 2010 (Table 4.1). Systematic profiling of probable LSL sites would be very costly and intrusive, and was considered impractical. The alternative was to develop a reliable and cost-effective field method to locate homes with an LSL. A project was launched to develop and test a field protocol that could be used by crews during rehabilitation activities. The protocol would measure Pb concentrations at the tap as a means to detect the presence of an LSL right in the field. It is worth mentioning that there is currently no optimized corrosion control treatment in the City of Montreal's drinking water plants.

Table 4.1 Characteristics of the City of Montreal boroughs.

Borough	Area (km^2)	Population	Nb of service lines	Nb of sites with risk of LSLs in 2006	Nb of sites with risk of LSLs in in 2010
A	24.0	125,160	21,055	17,412	17,270
B	13.6	40,891	6,650	1,142	986
C	21.4	164,246	18,203	16,713	16,596
D	17.8	43,084	8,186	870	770
E	16.4	74,763	12,653	1,120	655
F	8.1	101,054	14,312	15,111	14,804
G	15.7	69,604	11,042	8,912	8,777
H	23.6	17,500	5,134	0	0
I	25.2	129,110	21,279	17,055	16,801
J	11.1	83,600	12,485	2,084	2,030
K	3.8	24,846	3,595	3,969	3,779
L	27.0	65,156	16,235	0	0
M	42.3	107,556	23,437	1,577	1,471
N	14.4	133,618	21,454	18,758	18,252
O (pilot borough)	**43.0**	**84,833**	**12,697**	**2,692**	**2,377**
P	13.5	71,730	10,626	0	0
Q	9.8	66,078	9,945	5,858	5,325
R	16.5	78,876	8,025	6,615	6,458
S	16.1	145,000	21,025	19,120	18,303
TOTAL	**363.4**	**1 626,705**	**258,038**	**139,008**	**134,654**

4.2 METHODOLOGY

4.2.1 Protocol development and system sampling

Three key criteria were used in the development and optimization of the lead service line detection protocol (LSLDP): i) it must be cost-effective and easily implemented by field crews; ii) it must be based on the measurement of lead in water from the service line; and iii) it must produce the lowest possible number of false positive results (i.e. non LSL house showing high Pb concentration in tap water).

Various sampling protocols were investigated in the system studied, in order to determine the most adequate and feasible method for reaching our objectives. The premise plumbing and the

service line (public and private) length and diameter were measured in 53 houses in the district studied for protocol development (Figure 4.1). Selection of the most probable liter to correspond to the LSL volume was certainly system-specific, and must be tailored to the distribution system (DS) characteristics and typical household plumbing configuration. In order to develop an optimized sampling protocol for LSL detection, the dimension ranges of the plumbing system should be estimated and profile samples taken based on the objectives and available utility resources. All houses studied presented a full LSL. The median premise plumbing (PP) volume is approximately 0.9 L and the median LSL volume is about 2.7 L, with a minimum value of 1.1 L. Based on these volumes, the 2nd or 3rd liter contains water that has stagnated in the service line (SL) in most cases. To simplify the water sampling protocol and to avoid including water that has stagnated in the water main, the 2nd liter sample was selected. For the borough studied, this volume is often adequate to represent Pb concentration peaks associated with LSL, while it did not stagnate in the faucet or in the upflow PP (Figure 4.1). A detailed analysis of the dissolved Pb concentrations and its sources had previously been conducted in this DS using various sampling protocols (Cartier et al., 2011). Based on that study and some unpublished data used to predict lead release dissolution curve as function of time, it was established that lead leaching from the LSL during 15 minutes of stagnation corresponds to 15-20% of the lead measured after 6 hours of stagnation. A 15-minute stagnation period minimizes the time spent in each house while amplifying the lead signal from the LSL sufficiently to detect whether or not an LSL is present. For this system, the 2nd liter after 15 minutes of stagnation does include both the signature concentration of lead released in the flowing sample prior to stagnation (as described in Cartier et al., 2011), and some short term amplification of this lead signal. A total of 676 household kitchen faucets were sampled in the pilot area using the LSLDP between June 15 and October 1 in 2008, and again in 2009. Records show that this period corresponded to water temperatures higher than 18°C.

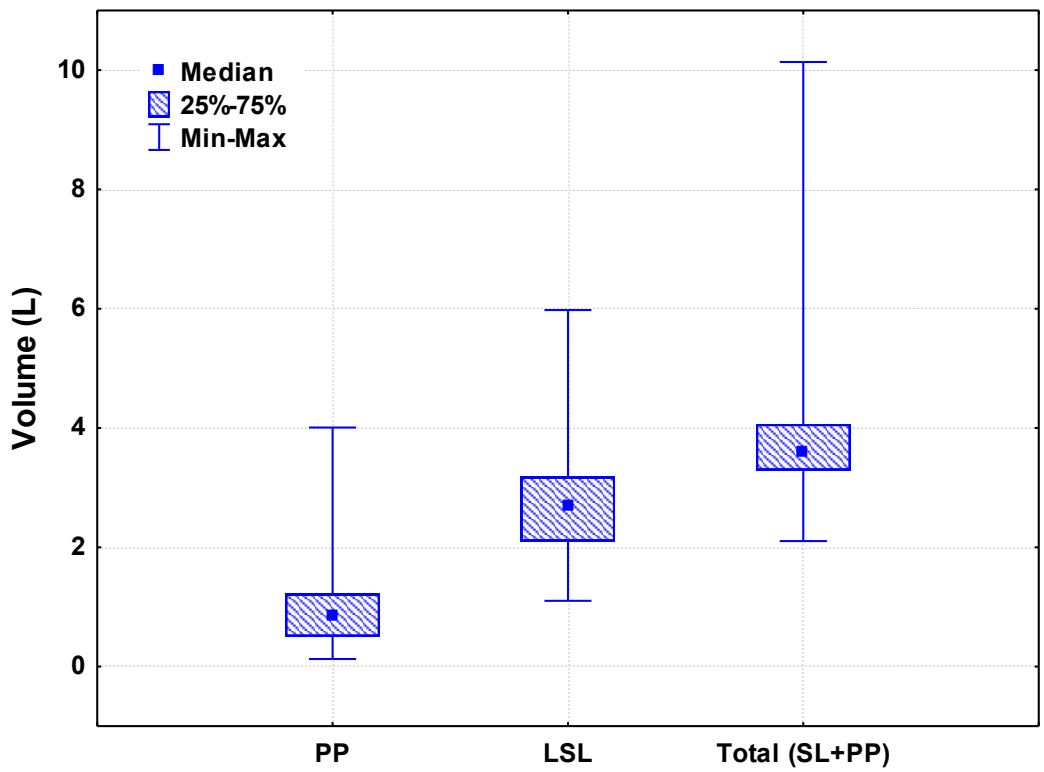


Figure 4.1 Volume of premise plumbing (PP), lead service line (LSL), and total plumbing system (PP+LSL) for typical homes studied (53 homes).

Other sampling protocols, including the Modified Random DayTime (MRDT) protocol, which involves sampling the 2nd liter at the tap after an undetermined stagnation time, and the 5 minute flowing sampling protocol, were also evaluated for some sites. Based on the pipe dimensions in the homes studied, the 5 minute flowing samples consisted of fresh water from the mains pipes that had not stagnated in the PP system or in the LSLs (Cartier et al., 2011). These samples were taken between 9 am and 5 pm, at typical water flow rates measured in the homes (approximately 3-8 LPM). A total of 26 houses were sampled employing the three investigated protocols: the MRDT, the LSLDP and the 5 min flowing samples. Another series of samples were taken for the ICP-MS validation, after tap water sample collection, those bottles (89 samples) were transported in a cooler and held at 4 ^{o}C until they were prepared for ICP-MS analysis (see the analytical methodology section). Additional profiling sampling was performed after 30 minutes of stagnation in 5 typical homes. Those profiles included 6 successive 1 L samples taken immediately after the 30 minutes of stagnation and 1 sample taken after 5 minutes of flow.

Finally, Pb concentrations in one home was monitored in less than 1 day after an LSL replacement (n=18).

Following protocol development, the LSLDP was tested in 2010 on 538 sites outside the pilot area in the same city. Different urban development patterns in other sections of the city have resulted in generally shorter LSLs and multiplex dwellings are more common (data not shown).

4.2.2 Field inspection

To confirm the presence of an LSL, field inspections were conducted by excavating at the curb stop valve and confirming the nature of the pipe material from both the public and private portion of the LSL (Figure 4.2). Additional excavation was also performed at the corporation stop to confirm the material when the prior excavation was doubtful. In the pilot area, pneumatic excavations were performed on 136 sites, in order to further confirm SL pipe material. The tests performed outside of the pilot borough include systematic visual confirmation during main replacement/rehabilitation (538 excavations).

Figure 4.2 Field confirmation of pipe materials by pneumatic excavation at the curb stop valve.

4.2.3 Portable instrument validation

The accuracy of the portable instrument measurements was validated by ICP-MS. Two types of lead samples were tested, including 17 laboratory prepared samples and 107 household tap water samples. Laboratory testing was performed on a standard lead acetate solution and a mixture of ground PbO_2 (50% w/w) and lead scales taken from pipes (50% w/w) suspended in ultrapure water (0.05 mg of each in 1 L of water). A portion of the suspension was diluted by 1:1000 to approximately 0.7 mg Pb_{total}/L and then passed through a 0.45 µm PVDF syringe filter[8] in order to obtain a dissolved/colloidal solution. The suspension was further diluted to the range of concentrations measurable with the portable ASV (< 100 µg/L). Filtered and total particulate lead mixture concentrations were validated by ICP-MS following digestion (0.5% HNO_3 > 24hrs + 0.5% HCl). The field validations included 89 samples obtained during routine monitoring sampling and 18 samples taken after partial LSL replacement (not sampled using LSLDP).

4.2.4 Analytical methodology

The portable instrument used was manufactured by Palintest[9]. It is important to mention that other manufacturers provide similar portable ASV analyzer using the same lead measurement method. The sample was prepared according to the distributor's instructions (Izitec, 2007): using a particular tube provided by the manufacturer, a 5-mL aliquot was taken from the 1-L samples and poured into a PVC bottle, after which the preparation tablet provided by the manufacturer was added to the water in the PVC bottle. Once the tablet had dissolved, based on visual examination, the sample was ready for analysis, using the following procedure: a disposable electrode, which had been precalibrated by the manufacturer, was immersed in the aliquot for at least three minutes, after which the Pb concentrations were recorded from the sensor display. According to the manufacturer, the instrument measures water Pb concentrations in the range of 2 to 100 µg/L (precision: ± 5% at 15 µg/L). In addition, the response of the sensor is designed to be the most accurate and precise at temperatures ranging from 15 to 30°C.

All the bottles and glassware used for sampling or metal analysis were washed using laboratory-grade detergent, 1% HNO_3, and ultra pure water (a method based on USEPA 200.8 method

[8] Millipore Millex HV 33-mm porosity cartridge, Billerica, Mass.

[9] Palintest SA-1000, Palintest Ltd, United Kingdom

recommendations). The samples for metal analysis were acidified upon arrival, directly in the sampling bottles, using 0.5% HNO_3[10] and 0.5% HCl (pH < 2) and stored at 4 ^oC for a minimum of 24 hours, in line with the USEPA approved protocol (USEPA, 1994). Before the ICP-MS[11] analysis, turbidity was measured. Samples with a turbidity exceeding 1 NTU were further digested with 0.5% HNO_3 and 0.5% HCl (pH < 2) at 95°C over a 2-hour period (as per the recommendations of the ICP-MS manufacturer). The detection limit of the ICP-MS was 0.02 µg/L.

4.2.5 Statistical analysis

All statistical analysis was performed using Statistica[12]

4.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.3.1 ICP-MS vs. portable ASV (voltammetry)

Pb concentrations measured by the portable ASV and the ICP-MS detection method were compared. Figure 4.-3 shows the results obtained on laboratory generated samples containing dissolved lead from Pb acetate, and total and dissolved lead from particulate lead suspensions. These results clearly indicate that the portable ASV was well calibrated and can measure dissolved lead (mean recovery of 104±18%). The relatively high variability observed is due to the low Pb concentrations used to validate the portable ASV (4-10 µg/L) combined with the precision of the portable ASV. However, the ASV measurements presented a lower recovery than ICP-MS for the filtered and total fractions from the suspensions, with recoveries of 32±15% and 24±9% respectively. Those results show that the portable ASV method was unable to measure the particulate lead, or even the colloidal lead, in the particulate lead suspension. It must be noted that the manufacturer's technical documentation specifies that the instrument is not designed to measure particulate lead directly without prior digestion.

---

[10] Fisher Optima Grade HNO_3 and HCl, Fisher Scientific, Pittsburgh, Pa.

[11] ICP-MS 7500a, Agilent Technologies, Santa Clara, Calif.

[12] Version 10.0, StatSoft, Tulsa, Ok.

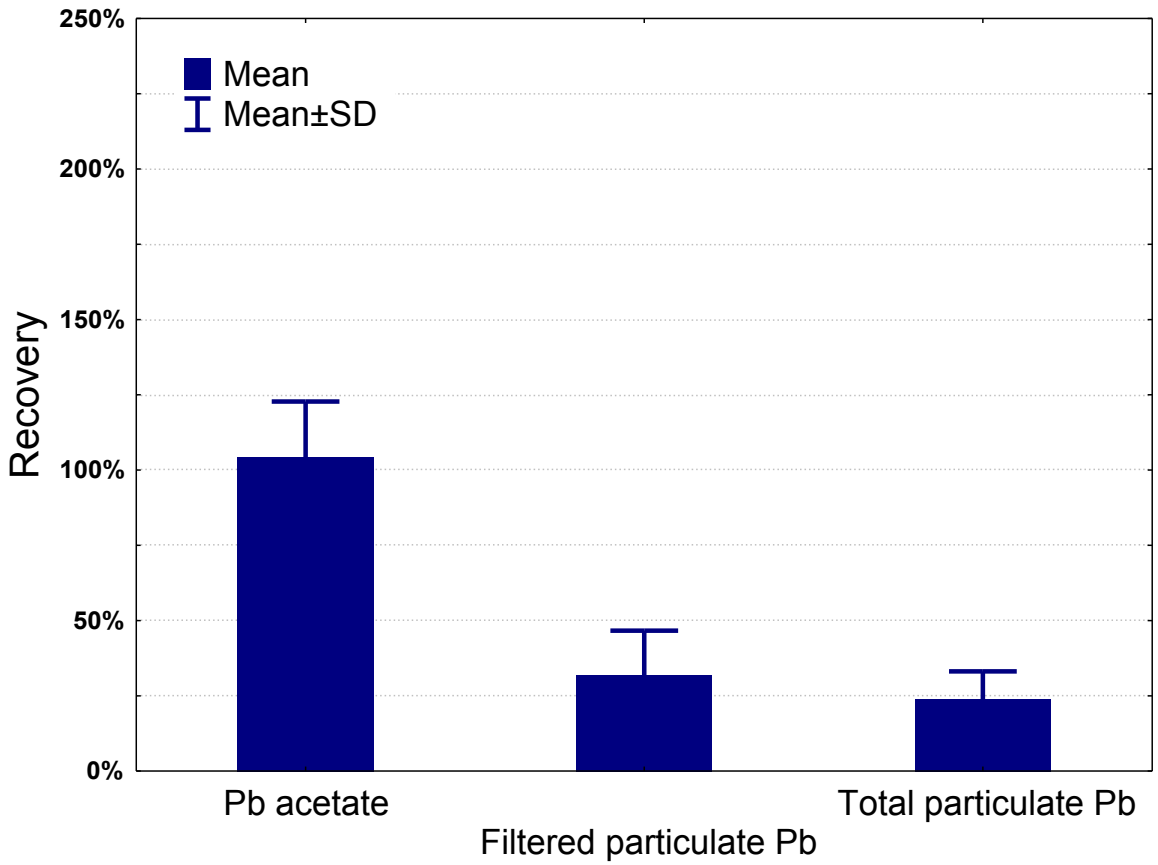


Figure 4.3 Recovery (%) using the portable analyzer for different types of Pb spiked in ultrapure water. Pb acetate: N=32; filtered particulate Pb (<0.45 µm): N=2; total Pb including particulate (>0.45 µm) Pb: N=3.

The paired ASV and ICP-MS measurements of the field-collected samples in Figure 4.4 show that the portable ASV underestimated the mean Pb concentration by less than 5% in field samples from the tap (<1 µg/L or 25%) (R^2 = 0.991). The accuracy observed for regular tap samples is highly satisfactory, and the overall linearity and good correlation with the ICP-MS measurements indicate that the portable ASV could be used for LSL detection. The linearity observed and the absence of outliers suggests that significant particulate lead was not present. Indeed, Deshommes et al. (2010) measured small concentrations of particulate lead ranging from <0.02 to 12 µg/L in this DS, mainly found in the first draw samples. It is noteworthy also to mention that more aggressive digestion for particulate lead (0.5% HNO_3, 85°C) did not provide significantly higher total Pb concentrations in the DS studied (Deshommes et al., 2010). However, other release

patterns can be observed, including sporadic lead spikes, associated with particulate lead (Triantafyllidou et al., 2007; Hulsmann, 1990), and some systems were even associated with systematic high particulate concentrations (Kim et al., 2011). Indeed, in those cases, it is essential to ensure that adequate digestion protocols are used to measure adequately the particles that may be present even if turbidity is <1 NTU (Triantafyllidou et al., 2012).

In fact, the total Pb concentrations measured by the portable ASV were significantly lower than those measured by ICP-MS in samples taken after a partial LSL replacement (Figure 4.4). The higher concentrations detected by ICP-MS suggest the presence of colloidal and particulate lead in samples taken after replacement. Significant amounts of particulate lead can be released immediately after a partial LSL replacement, because of pipe cutting. Indeed, extreme spikes of up to 600 µg/L of total lead were reported (Swertfeger et al., 2006; Britton & Richards, 1981). In our samples, the amount of particulate lead was significantly greater than measured, since the portable ASV had underestimated total Pb concentrations by approximately 50%. We can conclude, therefore, that, for the DS studied, a portable ASV is not adequate for assessing lead release following partial LSL replacement.

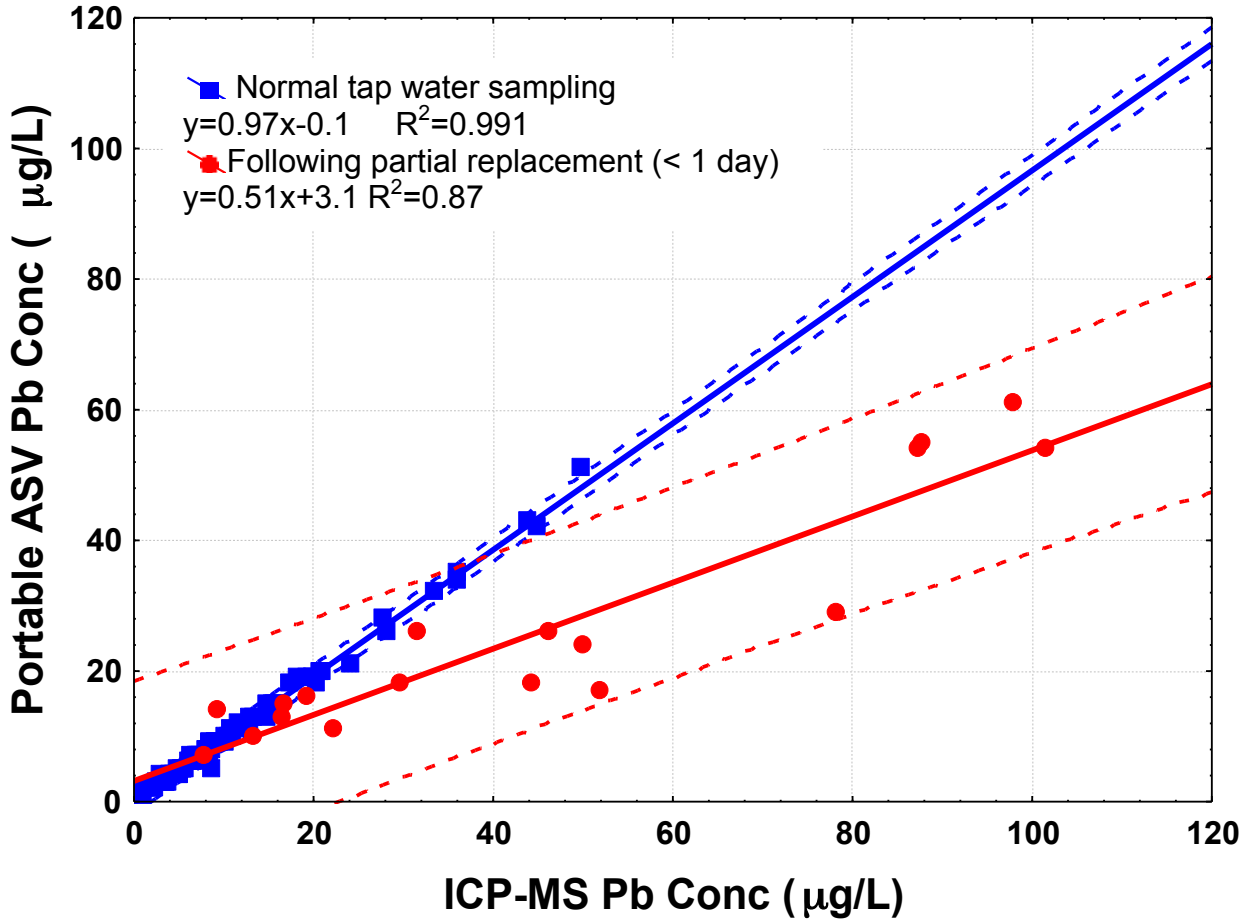


Figure 4.4 Comparison between the total Pb concentration measurements recorded by the portable device and by ICP-MS. Slanted lines are 95% prediction intervals; N=89 samples for regular tap water sampling; N=18 for tap samples taken after a partial LSL replacement (< 1 day).

4.3.2 Lead concentrations using different sampling protocols

In addition to the samples taken with LSLDP, samples were taken using Modified Random DayTime (MRDT) and after 5 minutes of flowing, among which 26 samples were taken using the three sampling protocols in order to validate the previous reasoning based on the literature. All these samples were analyzed using the portable ASV. The Pb concentration results for the 26 sites are presented in Figure 4.5.

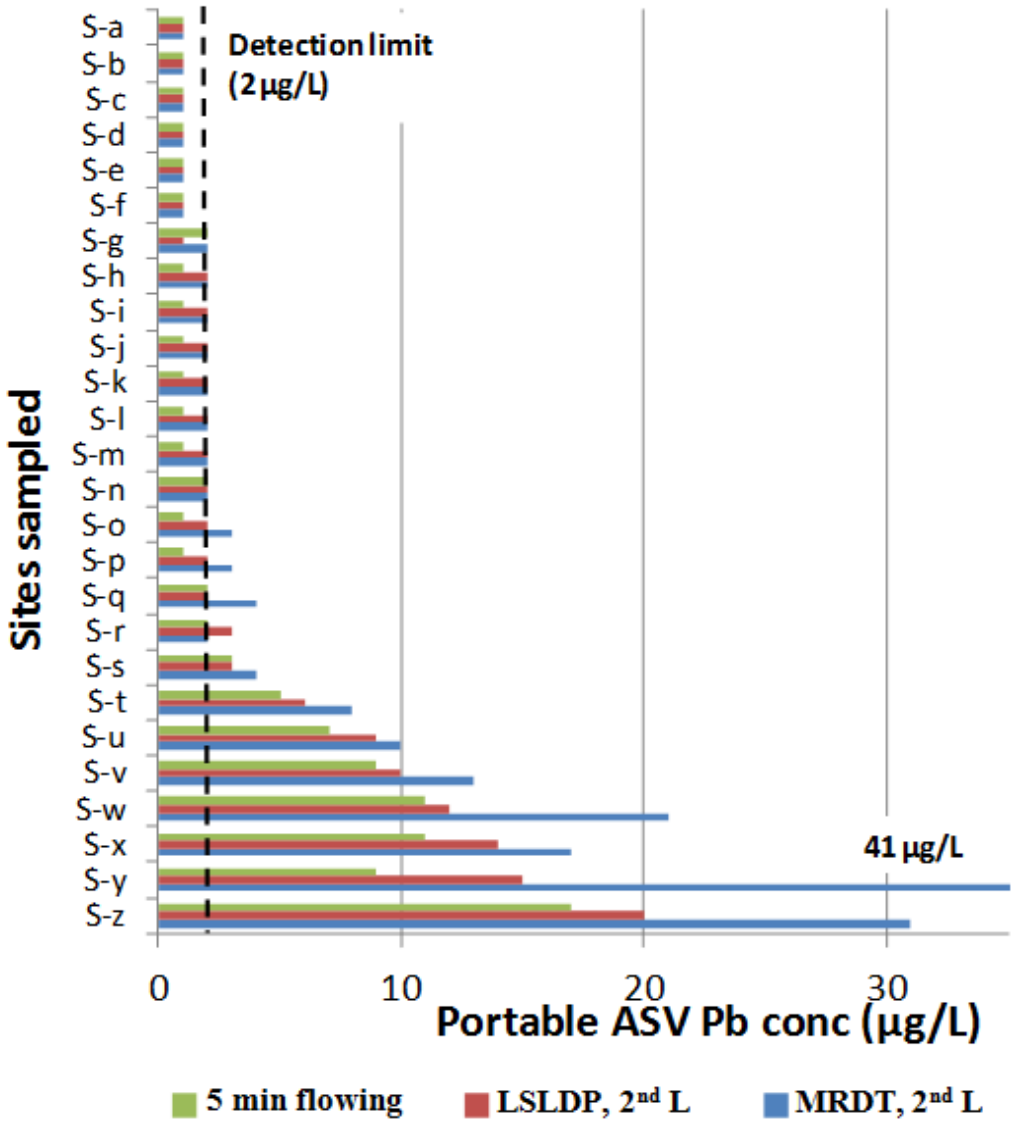


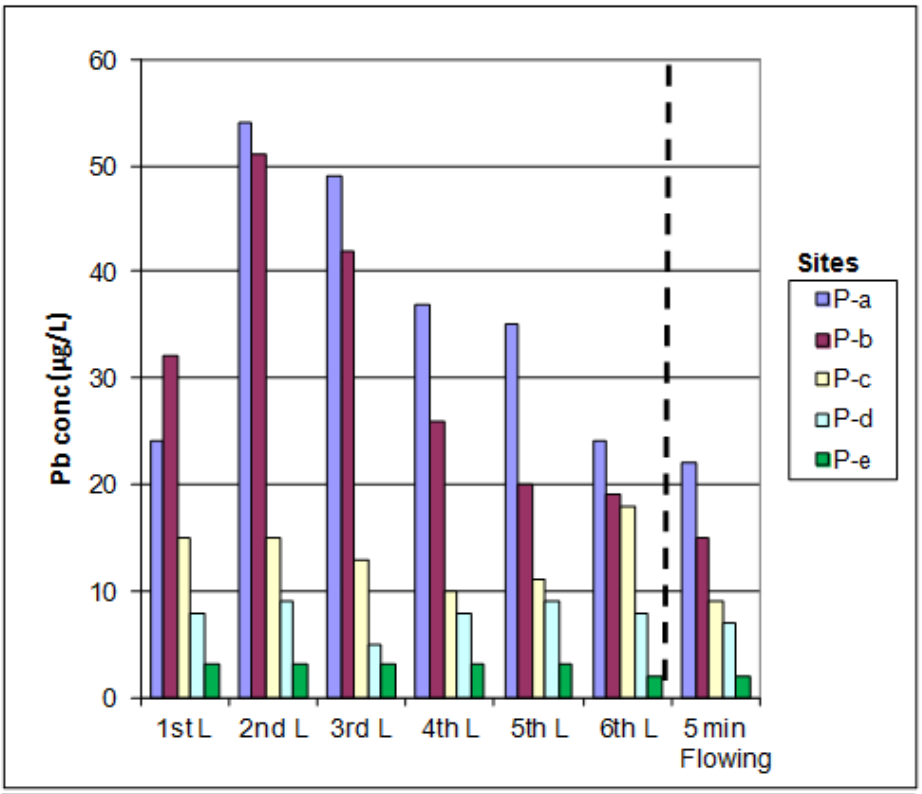
Figure 4.5 Lead concentrations measured on-site using various sampling (S) protocols: lead service line detection protocol (LSLDP), Modified Random DayTime (MRDT), and 5 minutes of flowing sampling (N=26). Samples under the detection limit (< 2 µg/L) were considered to have a concentration of 1 µg/L.

The Friedman non parametric ANOVA statistical test for the 26 sites demonstrates that Pb concentrations at the tap were highly influenced by the sampling protocol ($p<0.05$). The

Wilcoxon Matched Pairs Test reveals that Pb concentrations measured using the LSLDP are significantly lower than those obtained by the MRDT protocol ($p<0.05$), and significantly higher than those obtained by the 5 minutes of flowing protocol ($p<0.05$). More than 50% of the samples taken with the 5-min flowing protocol presented concentrations under the portable ASV detection limit (DL) of 2 µg/L, those results were considered as half the DL (1 µg/L) for the results presentation and analysis. LSLs were detected by excavation means in some houses with very low lead content using 5 minute flowing protocol, as low as the portable ASV DL of 2 µg/L. With the portable ASV, LSLDP was more likely than the 5-min flowing protocol to measure Pb above the DL. In comparison to 5-minute flowing samples, LSLDP corresponds to an average Pb concentration increase of 21% attributed to the contribution of the LSL. The MRDT protocol provides higher Pb values, however, MRDT may not be a good indicator of the presence of an LSL. As for the 1st liter after stagnation, elevated Pb concentrations could be the result of dissolution from the faucet and connecting plumbing including brass device (Lytle & Schock, 2000; Schock et al., 1996) and solder (Subramanian, et al., 1995). In those cases, dissolution is usually slower than from LSL lead scales and it takes up to 100 hours to reach equilibrium concentration. However, this situation yields a risk of false positive for MRDT (as for site S-q which do not have an LSL). However, short stagnation times are shown to provide significantly higher dissolved Pb concentrations (consequently higher total lead) than found in flowing samples (Cartier et al., 2011; van der Leer et al., 2002) with less risk of false positive than MRDT.

The efficacy of the LSLDP was further investigated by sequential profiling sampling (P) after 30 minutes of stagnation in five houses (sites P-a to P-e). Using a stagnation time of 30 minutes instead of 15 minutes shows higher concentrations of lead dissolved from plumbing elements, and a higher and more easily identified peak concentration corresponding to the presence of an LSL. Our results show that the LSL signal concentration was clearly noticeable for sites P-a and P-b (Figure 4.6) in the expected sequential sample using plumbing volume and advection estimation. However, for sites P-c and P-d, a clear peak concentration indicative of the presence of a LSL was not observed. Douglas and coauthors (2007) and Giani et al. (2004) used such profiles successfully in other cities, showing that peak concentrations can be found in the 3rd to the 9th liter. Those peak concentrations depended on the household plumbing and were site-specific. However, concentrations generally higher than 5 µg/L were found under flow conditions

in LSL houses supplied with water without optimal corrosion control treatment (Muylwyk et al., 2011; Giani, al, 2004). Taking the 2nd liter or subsequent liters up to the 9th liter reduces interference from other lead sources, and may still be a good indicator of LSL presence.



Site	Material (public-private)	Volume corresponding to water from the LSL (L)	Conc LSLDP (µg/L)
P-a	Pb-Pb	2-3 L	N/A
P-b	Cu-Pb	1-2-3 L	35
P-d	Cu-Pb	2-3-4-5 L	13
P-d	Pb-Cu	5-6 L	9
P-e	Cu-Cu	None	4

Figure 4.6 Lead profiling after 30 minutes of stagnation at 5 sites and sites description.

For the results presented, all sites sampled with both the LSLDP and profiling protocols show peak concentrations in the same range with both methods, which suggests that profiling sequential samples may not always be more efficient than LSLDP in detecting the sources of lead at the tap, possibly because of: (1) twisted LSLs and elbows modifying the flow regime and mixing conditions; (2) deposition of lead in the PP (McFadden et al., 2011; Cartier et al., 2011; or 3) mechanical corrosion/colloidal lead release from hydraulic disturbance (Deshommes et al., 2010), or a combination of these factors. Considering the cost associated with profiling and the limited advantages obtained using this extended protocol, this approach was excluded as a systematic means to detect LSLs. However, it certainly has value as a complementary sampling procedure for investigation purposes.

The low Pb concentrations found at site P-e were typical for houses without LSLs. This confirms that PP generally contributes low Pb concentrations at the tap in the DS studied, especially following a short stagnation period, as observed with another protocol using ICP-MS in houses with lead solders and brass components (Cartier et al., 2011). These observations are also consistent with the low mass transfer rate of lead from brass components (Cartier et al., 2012; Lytle & Schock, 2000).

4.3.3 Distribution of lead concentrations and Classification by Service Line Material

Figure 4.7 presents the frequency distribution of concentrations measured using the LSLDP. It can be noted that 38% of the samples fall under the detection limit of the field probe, and 65% of samples contain 2 µg/L or less. The maximum concentration measured was 31 µg/L.

Statistical tests were conducted to classify Pb concentrations and service line categories. Three different SL configurations were investigated (Table 4.2). Figure 4.8 shows the Pb concentrations in the three different SL configurations investigated. These results provide estimates of typical ranges of concentrations associated with specific SL configurations. Significant differences were observed (one-way ANOVA after log transformation; $p<0.05$) between the “No LSL” category and the “Partial or Full LSL” categories, as expected. Lead concentrations at the tap in houses

with partial or complete LSLs were not significantly different ($p<0.05$). Table 4.3 summarizes the range of concentrations for each category.

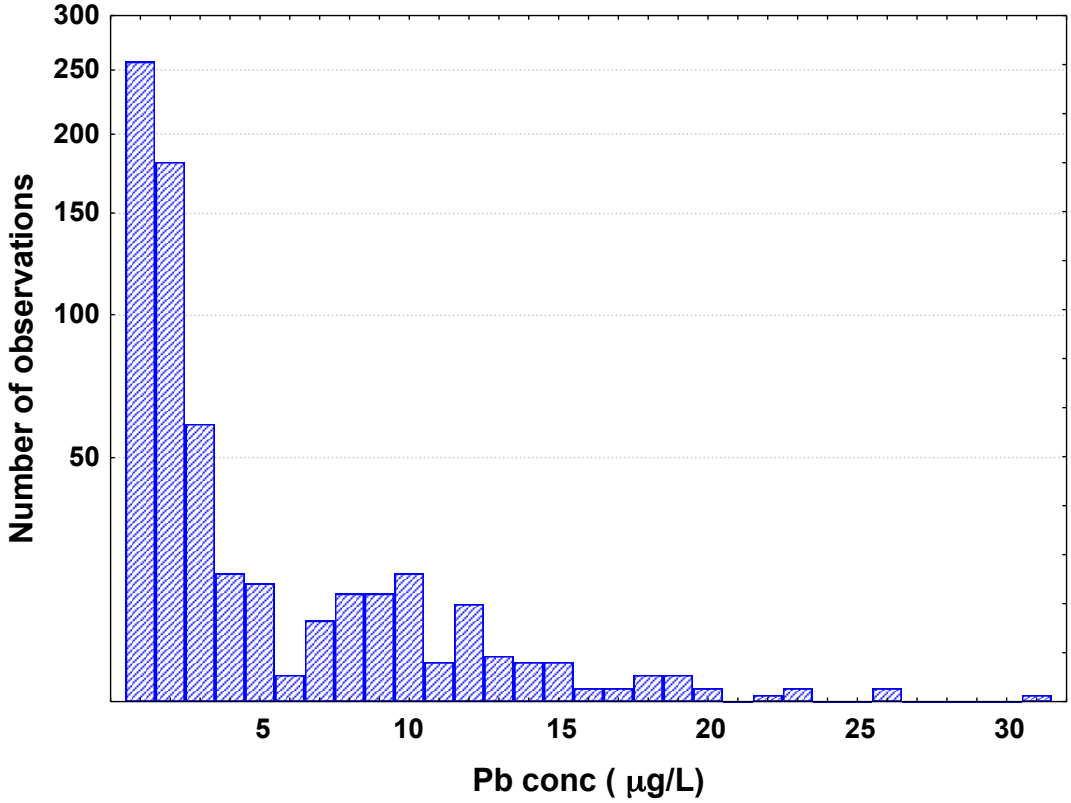


Figure 4.7 Frequency distribution of Pb concentrations measured using LSLDP on-site (2nd liter after 15 minutes of stagnation) (µg/L) N=676.

Table 4.2 Service line configurations studied (Cu* refer to Cu or galvanized).

Category	Private	Public
No LSL	Cu or Galvanized	Cu or Galvanized (Cu*)
Partial LSL	Cu or Galvanized (Cu*)	Pb
	Pb	Cu or Galvanized (Cu*)
Full LSL	Pb	Pb

Sample concentrations below 3 µg/L were only found at sites for which the absence of an LSL had been confirmed (65% of samples taken). As can be seen in Figure 4.8, the 90th percentile of

Pb concentrations measured at sites with no LSL is 4 µg/L. Moreover, Pb concentrations above this value were observed at 4 sites without an LSL (5-8 µg/L). Two hypotheses can be formulated to explain this. First, a major source of lead, such as a flow meter containing lead, is present in the PP. Second, there may be a small portion of lead pipe remaining somewhere in the basement or household plumbing. Our results also indicated that houses with Pb concentrations greater than 9 µg/L definitely had an LSL (partial or complete). Finally, samples with concentrations higher than 24 µg/L (0.4% of sampled sites) would most likely be associated with a full LSL.

The results for the 676 households tested, shown in Figure 4.7, appear to validate the concentration boundaries set to discriminate among the three categories. Assuming normal bell-shaped distributions for the DS studied during warm seasons, lead levels of 6-7 µg/L were less frequently encountered, which may be indicative of the maximum Pb concentrations for sites without an LSL, or the minimum concentrations for sites with a partial LSL.

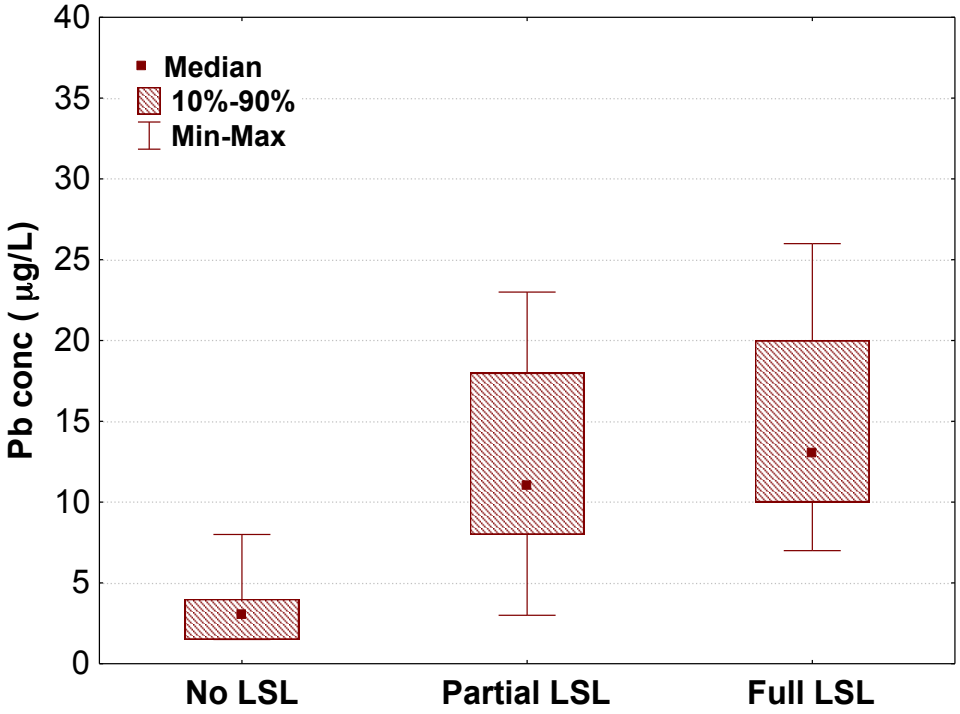


Figure 4.8 Lead concentrations for the three service line configurations (confirmed by excavation). No LSL: property = Cu* and utility = Cu* (N=60); Partial LSL: property = Cu* and utility or property = Pb and utility = Cu* (N=61); Full LSL: utility = Pb and property = Pb (N=15). Cu*= Cu or galvanized. All sites sampled between June 15 and October 1st.

It must be noted that the categories proposed are valid for SLs of ½'' (13 mm) or ⅝'' (16 mm). Larger diameter LSLs (¾'' and 1'') offer a smaller surface-to-volume ratio, which will result in lower Pb concentrations and more difficulty in discriminating among the categories (van der Leer et al., 2002). For example, a ½'' pipe had a surface-to-volume ratio 50% higher than a ¾" (19 mm) pipe .

The effect of temperature and seasonal variation on lead release at the tap is significant (Cartier et al., 2011; Douglas et al., 2007; Schock & Lemieux, 2010), and will definitely influence the ability of the protocol to detect the presence of an LSL. As can be seen in Figure 4.9, sampling in cold water could lead to false conclusions regarding the presence or absence of an LSL. For example, site T-d would have been identified, using Table 4.3, as having a non leaded SL based on colder water temperature results, even though an LSL was, in fact, confirmed by excavation.

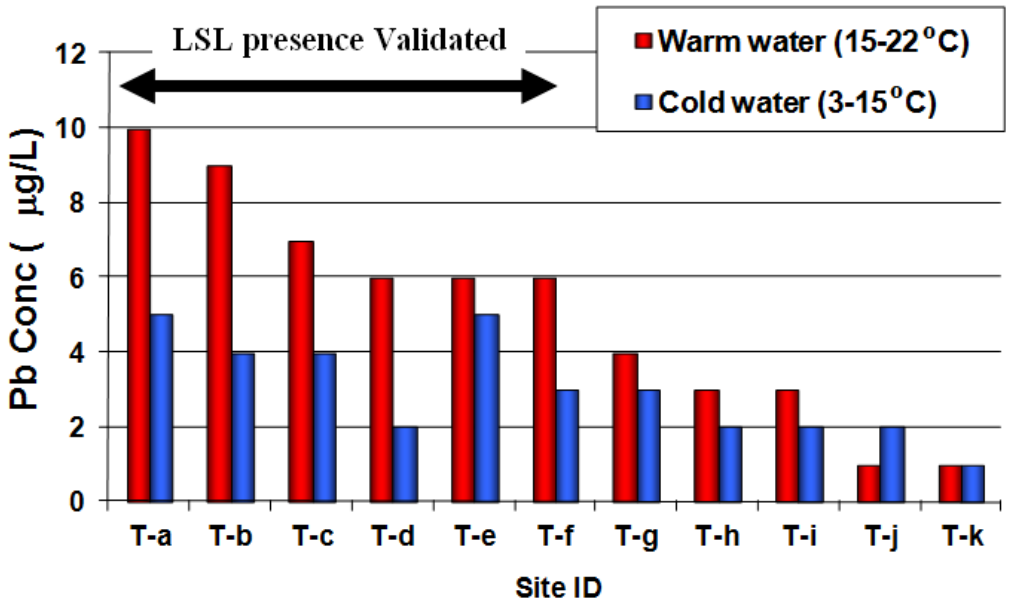


Figure 4.9 Effect of temperature (T). Sampling rounds 1 & 2 conducted in the same house at different times of the year in warm and cold water. Sites T-a to T-f were confirmed to have LSLs.

Table 4.3 Ranges of lead concentrations and service line configuration categories. X represents ranges of Pb concentrations that could be associated with a category based on excavations and observed concentrations using LSLDP protocol (2nd L after 15 min of stagnation).

Lead concentration range	No. of Samples (% of total)	**No LSL (Cu*/Cu*) N=58**	**Partial LSL (Cu*/Pb) and (Pb/Cu*) N=63**	**Full LSL (Pb/Pb) N=15**
< 2 µg/L to <3	**438 (65)**	X		
3 to < 7 µg/L	**106 (15)**	X	X	
7 to < 9 µg/L	**49 (7)**	X	X	X
9 to < 24 µg/L	**80 (12)**		X	X
24 to < 32 µg/L	**3 (0.4)**			X

4.3.4 Testing of the LSLDP in a larger area

Following the development of the LSLDP protocol in the pilot borough, the protocol was validated by applying it in different districts of the City during summer (2009-2010) (Table 4.1). In order to do this, the protocol was tested with field inspections conducted simultaneously on 538 sites in all the City's boroughs during mains pipe replacement.

Table 4.4 summarizes the results of the field validation for the 538 sites investigated in other boroughs. Specifically, 96% followed the same trend as described previously for the pilot area. The efficiency of the protocol in terms of confirming LSL presence was impressive. When the

concentration found was 9 µg/L or higher, using the LSLDP 2nd L after 15 min stagnation, there was a 99.5% probability of LSL presence. Such a concentration was found at 40% of the sites investigated. Following field inspection, there was one sample for which the concentration found suggested the presence of an LSL where no lead pipe was detected. However, this did not mean that there was no LSL present at all, as there could be a short section of lead pipe in the basement of that house that was not detected during the inspection, since field inspection did not include full excavation of the SL.

Table 4.4 Validation of the sampling-based discrimination protocol (LSLDP using portable ASV) based on site excavation verification in other boroughs (N=538).

	Presence of an LSL	**LSL – confirmed by excavation**	**No LSL – confirmed by excavation**
Protocol sampling results	Full LSL Pb conc ≥ 9 µg/L	219 (41%)	1 (0.2%)
	Partial LSL 3 µg/L ≤ Pb conc < 9 µg/L	231 (43%)	17 (3%)
	No LSL Pb conc < 3 µg/L)	20 (4%)	50 (9%)

For 248 sites (46%), Pb concentrations that did not allow the pipe material to be identified based on the protocol. However, based on the visual confirmation following excavation, it was possible to observe that 93% of those sites do not have LSL (Table 4.4).

Most interestingly, for 20 of the 70 sites with a concentration of lead under 3 µg/L (29%), an LSL was found during excavation. Several factors may be considered to explain the low Pb concentrations in the presence of an LSL at these sites. The temperature of the distributed water was lower prior to June 30 (18.6°C at the water treatment plant), which was the case at 9 sites, two of which with a relatively short LSL (< 3 m). The length of the LSL is likely to be a critical

factor at many of these sites with a similarly short LSL. Longer LSLs may also contribute to these false negatives. Indeed, six of the sites tested with LSLs that are a little longer (< 8 m) showed low LSLDP concentrations. Finally, profiling after 15 minutes of stagnation showed high Pb concentrations (> 9 µg/L) in the 3rd or 4th L, while LSLDP using the 2nd L was associated with low concentrations (< 3 µg/L). One of these profiles also contradicted the initial value, with 4 µg/L in the 2nd liter instead of 2 µg/L. There was no obvious explanation for the results at the three remaining sites, except that the length of the private copper line may have been too long for LSL water to be included in the sample. In order to improve detection of such cases, the utility decided to restrict LSL detection sampling to warm water (> 20°C) and to complete profiling samplings when there is doubt about the length of premise plumbing. With this two tier protocol, we expect that at least 9 sites of the 20 mentioned above would be detected, yielding an efficiency of more than 82% in detecting the absence of an LSL (50/61). However, this method does not guarantee the total absence of small sections of lead pipe, i.e. shorter than 3 m.

The criteria used to validate the absence of an LSL with the LSLDP (< 3 µg/L @ 15 minutes of stagnation) can be compared to other utility developed thresholds, such as the < 1 µg/L in the flowing sampling protocol used by the City of Ottawa (Douglas et al., 2007) or the detection threshold of 2.5 µg/L applied in the UK in RDT sampling (UK Government, 2010; Hayes, 2009). The low threshold value set to indicate the presence of LSLs in Ottawa reflects both the flushed sampling conditions and the water's low plumbosolvency following corrosion control using pH adjustment (Douglas, et al., 2007). Most UK utilities have optimized corrosion control as well (Hayes, 2009). For low plumbosolvency water, the approach developed may be appropriate to detect the presence of LSLs rather than their absence, considering the relatively high detection limit of the portable ASV (2 µg/L) and the low concentrations found, especially after short stagnation in the system using corrosion control treatments. The low concentration threshold (< 3ug/L) proposed in this study falls into the range indicative of the presence of lead bearing material, according to the French Government (< 5 µg/L) a value which is also the threshold used in the City of Guelph to detect the absence of LSL in flowing sample in a water without optimal corrosion control (Muylwyk et al., 2011). Although a system falling into this range could be prone to sporadic higher concentrations, the French Government (République Française, 2004) states that sources of lead generating less than 5 µg/L of lead after 30 minutes of stagnation (about 3 µg/L after 15 minutes of stagnation) does not necessarily represent a significant amount

of lead at the tap in terms of exposure risk. However, our data suggest that, for the DS studied, without optimized corrosion control, sites with concentrations in the 3 to 9 µg/L range represent a potentially higher risk of exposure to lead at the tap due to the high potential of having an LSL. Based on this observation, we decided to consider all sites with 3 µg/L or more of lead to potentially have an LSL and require excavation. Once this new threshold was in place, the probability of confirming the presence of a lead pipe following an excavation was 96%.

Residents at sites with concentrations lower than 3 µg/L can certainly be considered to be at lower risk of lead exposure via tap water. However, for houses with a large volume of PP (> 1.5 L – based on a pipe 12 m long with a diameter of 0.5 in), profiling up to the 3rd to 6th L after 15 minutes of stagnation was necessary to confirm the absence of an LSL. Based on these data, an LSL detection decision tree was developed to improve the discrimination efficiency to more than 95% (Figure 4.10).

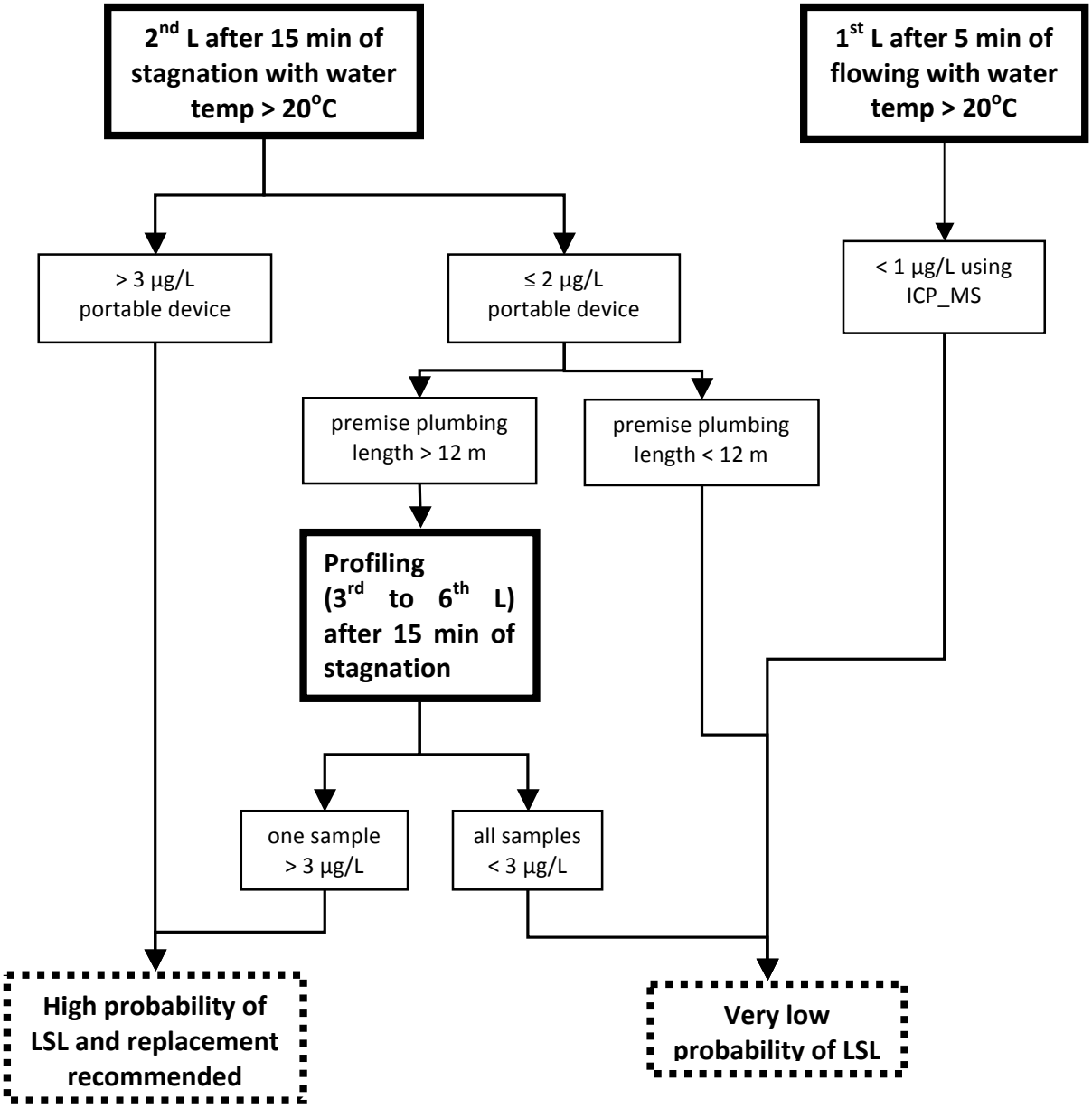


Figure 4.10 LSL detection decision tree.

Based on the 254 samples taken between 2006 and 2010 at sites with LSLs from the same DS (including results in Cartier et al., 2011), the probability of the presence of LSLs was determined using concentrations in flowing samples analyzed with ICP-MS. Specifically, the mean value of

the samples taken from houses with an LSL was 11 µg/L, with a minimum of 2 µg/L. These results suggest that a threshold of < 1 µg/L Pb in 5 minute flowing samples could be used to confirm the absence of an LSL, as observed in other DS, including Ottawa (Douglas et al., 2007). Based on the fact that Montreal water plumbosolvency is much higher than Ottawa's, using the same threshold is especially prudent. In comparison with the 2 µg/L threshold in the 2nd L after 15 minutes, the 1 µg/L in flowing samples should include more sites, based on the fact that the 2nd L did not necessarily contain water that had stagnated in the LSL. The advantages of using flushed samples and ICP-MS measurements are the ease of sampling and the limited number of analyses. To test the value of using flushed samples, flowing sampling (5 minutes) was performed at 48 sites with a confirmed absence of an LSL (results not detailed). Briefly, the median value in the absence of an LSL was 0.8 µg/L (90th percentile: 1.7 µg/L). For the 254 sites tested with a confirmed LSL, the median value was 10 µg/L and the minimum value was 2 µg/L, confirming higher concentrations in the presence of an LSL.

4.3.5 CONCLUSION

Relevance for the utility concerned.

- The results of this study confirm that LSLs are the main source of dissolved lead in the drinking water supplied by the DS studied.
- The LSLDP developed was particularly efficient in terms of confirming the high probability of the presence of an LSL in the DS studied. This protocol can help utilities identify houses with a partial or full LSL in a cost-effective manner and help focus LSL replacement programs. It cannot be used to monitor Pb concentrations following partial LSL replacements.
- On-site measurement allowed the utility to inform the occupant of the house quickly of the presence of lead in the tap water, as well as the possibility of the presence of an LSL.
- Factors affecting the efficiency of the protocol include: water temperature, household plumbing configuration, and LSL characteristics (length, diameter), as well as the water plumbosolvency due to the high detection limit.
- The LSLDP cannot confirm the absence of an LSL with certainty. However, the protocol could be modified based on the characteristics of the DS. On-site profiling sampling can be

used to determine the likelihood of the presence of an LSL. Although more costly, this procedure is still practical and can be performed by field crews. If the threshold for detecting the presence of LSLs is lower than 2 µg/L, portable ASV analyzer such as the one tested will not be sensitive enough, and ICP-MS measurements will be required to avoid the generation of false negatives (sampling suggesting no lead when lead piping is present).

Relevance for the water science industry.

- The portable ASV tested is efficient and the results are comparable with ICP-MS results for dissolved lead in the range of 2 to 50 µg/L.
- For other DSs, some modification may be required to implement this protocol, depending on the types of houses piping configuration and the water characteristics. The authors suggest using a similar methodology to develop appropriate decision trees.
- The portable ASV could be used for other applications, including screening monitoring during corrosion control treatments, and lead source screening in large buildings. However, it should not be used as a tool to certify the safety of water, since real Pb concentrations at the tap could be orders of magnitude higher owing to particulate lead content that would not be detected by the portable ASV without prior complete digestion.
- The portable ASV is well suited for field work, and no operational problems were encountered.

4.4 ACKNOWLEDGMENT

This study was funded by The Canadian Water Network within the framework of a larger research effort carried out by the NSERC Industrial Chair on Drinking Water. The authors want to thank the field workers for their collaboration, particularly Ara Markarian as well as Magalie Joseph for the laboratory work.

CHAPITRE 5 PUBLICATION # 3 EFFECT OF FLOW RATE AND LEAD/COPPER PIPE SEQUENCE ON LEAD RELEASE FROM SERVICE LINES

Le chapitre 5 comprend un article actuellement sous presse dans la revue *Water Research*. Cet article fait suite à un projet réalisé en 2010 lors d'un stage à Virginia Tech. Ce projet porte sur les mécanismes de relargage de plomb lors des remplacements partiels de conduites en plomb. Cette étude cible deux paramètres : la séquence des conduites en plomb et en cuivre et l'impact du débit utilisé pour l'échantillonnage. De plus, des mesures du courant galvanique en continu permettent d'évaluer la masse de plomb théoriquement générée par l'effet galvanique.

Parmi les résultats importants de cette étude, notons trois conclusions :

- La corrosion galvanique entraîne la formation de dépôts contenant du plomb qui peuvent être relargués à débit élevé. L'utilisation d'un débit faible est associée à des concentrations similaires à celle qui seraient observées en absence de corrosion galvanique particulièrement pour la combinaison Pb/Cu.
- Lorsque la conduite de cuivre est située en amont du plomb, on observe des concentrations en plomb beaucoup plus importantes que dans le cas opposé.
- En termes de relargage absolu de plomb dans l'eau, la combinaison Cu-Pb est associé à une masse de plomb relarguée qui est comparable à celle observée pour une conduite entière en plomb.

Effect of Flow Rate and Lead/Copper Pipe Sequence on Lead Release from Service Lines

CLÉMENT CARTIER[1], ROGER B. ARNOLD JR[2], SIMONI TRIANTAFYLLIDOU[3], MICHÈLE PRÉVOST[1], MARC EDWARDS[3]

[1] NSERC Industrial Chair on Drinking Water, École Polytechnique de Montréal, Civil, Geological and Mining Engineering, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, QC Canada, H3C 3A7

*Contact: Tel:1(514) 340 4711 (2235), Fax: 1 (514) 340 5918,

E-mail:clement.cartier@polymtl.ca

[2] Arcadis/Malcolm Pirnie, 1100 Welborne Drive, Suite 100. Richmond, VA 23229

[3] Virginia Tech, Civil and Environmental Engineering, 418 Durham Hall, Blacksburg, VA, 24061

ABSTRACT

A pilot experiment examined lead leaching from four representative configurations of service lines including: 1) 100% lead (Pb), 2) 100% copper (Cu), 3) 50% Pb upstream of 50% Cu, and 4) 50% Pb downstream of 50% Cu using a range of flow rates. The cumulative mass of lead release indicated that a typical partial replacement configuration (50% lead downstream of copper) did not provide a net reduction in lead when compared to 100% lead pipe (85 mg for 50% Pb-downstream vs 83 mg for 100%-Pb) due to galvanic and deposition corrosion. The partially replaced service line configuration also had a much greater likelihood of producing water with "spikes" of lead particulates at higher flow rates, while tending to produce lower levels of lead at very low flow rates. After the first 214 days the galvanic current between copper and lead was only reduced by 34%, proving that galvanic impacts can be highly persistent even in water with optimized corrosion control by dosing of zinc orthophosphate. Finally, this experiment raises concern about the low flow rates used during some prior home sampling events which may underestimate exposure to lead during normal water use, especially when galvanic Pb:Cu connections are present.

Keywords: drinking water; corrosion; lead (Pb); pilot-study; galvanic corrosion; deposition corrosion; flow rate; partial lead service line replacement

5.1 Introduction

The removal of lead service lines that connect water mains to building plumbing systems is desirable to reduce consumer exposure to lead in water. Unfortunately, because the lead service line pipe crosses the public-private property line, in many situations only the public portion of the service line is replaced, leaving the privately owned lead pipe and resulting in a "partial replacement". Even though plastic pipes are used for partial service line replacement, only few utilities choose to do so, and as a result copper is still the main material most commonly used for partial lead service line replacements (Le Gouellec and Cornell, 2007). Although water utilities have spent billions of dollars on mandatory and voluntary partial replacements of lead service lines with copper, there are no conclusive data regarding the cost to benefit ratio of this

investment. In fact, numerous anecdotal cases of high lead release following partial pipe replacement have been documented, indicating that in some circumstances "erratic" or even higher lead release can be observed for weeks to years afterwards (Muylwyk et al., 2011, Swertfeger et al., 2011 Swertfeger et al., 2006; AWWA, 2008; AWWA, 1996; Britton and Richards, 1981). Long-term laboratory studies on numerous potential problems associated with partial replacements have not been conducted and were recently recommended by a special Science Advisory Board of the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2011).

It is intuitively obvious that cutting through an existing old lead pipe could lead to the physical disturbance of lead rust/scale for a short period of time. This mechanism has been well documented in laboratory experiments (Boyd et al., 2004) and utility field studies (Sandvig et al., 2008; Marchand and Rabideau, 2011). Longer-term problems can potentially arise from galvanic corrosion caused by contact between old lead pipe and newly installed copper pipe and brass connectors. The potential contribution of galvanic corrosion resulting from connections between new copper pipe and old lead has long been recognized by British researchers (Ingleson, 1934; Breach et al., 1991). Evidence of galvanic corrosion for lead in field samples has been observed in some connections to brass material (DeSantis et al., 2009), but the practical impact in terms of lead release remains unclear. Another factor to consider is the type of coupling used to connect lead and copper pipes. In the field, a variety of coupling devices including unions and valves have been used. The configuration of the connection determines the level of contact between brass, lead and copper. Furthermore, prior practice included flared coupling without compression fittings, while more recent practice favors the use compression fittings.

Based on recent studies measuring surface potential under continuous flow conditions, some researchers (Reiber, 2011; Boyd et al., 2012; Reiber and Dufresne, 2006) concluded that galvanic impacts are short-lived on aged/passivated LSLs, but in those experiments the water was never allowed to sit stagnant in the pipe - a factor that is known to perpetuate galvanic attack due to the formation of micro-corrosive environments at the Pb:Cu junction (Dudi, 2004; Nguyen et al., 2010). Other research has demonstrated that, under "worst case" stagnation conditions of 48-72 hours, galvanic/deposition corrosion between the Pb:Cu joint is a potentially serious and long-term concern (Triantafyllidou and Edwards, 2010) that can increase lead release by orders of magnitude compared to lead pipe alone; however, these authors noted that confirmation testing

under flow regimes typical of potable water systems would be desirable and necessary (Triantafyllidou and Edwards, 2011; 2010).

There is also concern about the nature of lead release following partial pipe replacements. Particulate release from pipes under normal flow conditions can be attributed to shear stress, which tends to increase with the square of the velocity and can also increase with acceleration of flow (Zidouh, 2009; Daily et al., 1956). The on/off flow regimes and varying water demands in homes, can create regular shear events in LSLs which could mobilize particulate lead. Some field tests have demonstrated the impact of high flow rate (> 10 LPM) (Triantafyllidou and Edwards, 2009; Britton and Richards, 1981) or faucet operation (Deshommes et al., 2010) on spikes of particulate lead detected at the tap. In contrast, much lower flow (< 2 LPM) sampling was used in prior experiments using cut excavated lead pipes (Boyd et al., 2004), galvanically coupled coupons and passivated lead pipes (Boyd et al., 2012; Boyd et al., 2010) and in field studies of partial LSL replacement sites (McFadden et al., 2011). For instance, in McFadden et al. (2011), sampling flow rate for a 1.9 cm diameter pipe was set to 1.9 LPM. Although much higher flow rates were used for some sampling in that work, those samples were collected only after flushing the line for at least 5 minutes (HDR Engineering inc., 2009), reducing the chance of detecting particulate lead from the service line afterwards. In Boyd et al. (2004) experiment, for a 1.9 cm pipe diameter, the low flow was 0.2 LPM and the highest flow rate was 1.1 LPM.

The importance of particulate versus soluble lead likely depends on the specific water chemistry, consumer water use patterns and other factors. If soluble lead dominates, lead concentrations should generally decrease as flow rate through the service line increases due to lower contact time (Cardew 2006; van der Leer et al., 2002). But particulate lead release might tend to increase with higher velocities. Hence, the impact of higher flow on lead release, provides insights to the mechanisms by which water can be contaminated, and informs public health messaging to help consumers avoid exposure to lead spikes, as well as sampling programs design to detect such spikes when they are present. It was hypothesized that spikes of lead would be released at high frequency from thick lead scale that sometimes forms at galvanic Pb:Cu junctions (Triantafyllidou and Edwards, 2011).

The goal of this work was to execute the first relatively long-term (7 months) pilot study examining the effects of flow rate and service line configuration on lead contamination of potable

water, while using a range of flow rates and flow regimes representative of those encountered in practice. “Long-term” is defined herein, based on prior reports indicating that adverse consequences of partial pipe replacement could last a few months (Sandvig et al., 2008; HDR Engineering inc., 2009). Testing was also conducted in a relatively non-corrosive water using zinc orthophosphate inhibitor, since some research speculated that such conditions would minimize the potential for galvanic impacts (Boyd et al., 2010; USEPA, 2007b), The role of Pb:Cu sequence was also explicitly examined as part of this evaluation, because a utility partial replacement installs copper upstream of lead pipe, whereas a private partial replacement or the normal connection of a lead service to copper home plumbing has the opposite sequence. As a general rule the installation of a more noble metal upstream of a less noble metal can be problematic due to deposition corrosion (Britton and Richards, 1981 ; Triantafyllidou and Edwards, 2011), although laboratory data conclusively demonstrating any effect of Pb:Cu sequence are lacking.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Experimental design

This pilot study was conducted in a building supplied with potable water by the Blacksburg water utility in Virginia (VA), USA. To minimize the risk of particulates forming on lead pipe due to iron and other constituents in the supply water, a sequence of water filters were installed upstream of the system (spun gradient-density, polypropylene 5 µm and 1 µm pore size). The setup was constructed with new lead (Vulcan Manufacturing Solution, Milwaukee, WI) and new copper from a local hardware store from the same manufactures lot. Each test rig section had a length of 3.0 m and a 1.9 cm internal diameter, holding a water volume of 0.9 L. Four pipe configurations were evaluated (three configurations in triplicate and one control configuration) (Figure 5.1):

- 50% lead pipe upstream of 50% copper pipe (Pb-U, three replicates). This setup simulated the lead: copper plumbing connection in a home, in which the residential copper is connected to the lead service line. Copper ions are directed away from the lead pipe surface by flow.

- 50% lead pipe downstream of 50% copper pipe (Pb-D, three replicates). This setup simulated a partially replaced lead service line. In this case copper ions may be transported to the lead pipe surface by flow, increasing the likelihood of deposition corrosion on the lead surface. A comparison to Pb-U indicates the extent to which deposition corrosion may be influential.

- 100% lead pipe (100%-Pb, three replicates). This setup simulated a full LSL before replacement.

- 100% copper pipe (control, one replicate). This setup simulated a LSL after full replacement with copper.

In the rigs containing lead pipe (i.e., configurations Pb-U, Pb-D and 100%-Pb) a 10 cm removable section of lead was connected at the junction at the end of the lead pipe (Figure 5.1). By measuring currents between each pipe section, the extent to which the galvanic current was focused on a small area of lead pipe closest to the Pb:Cu junction could be quantified.

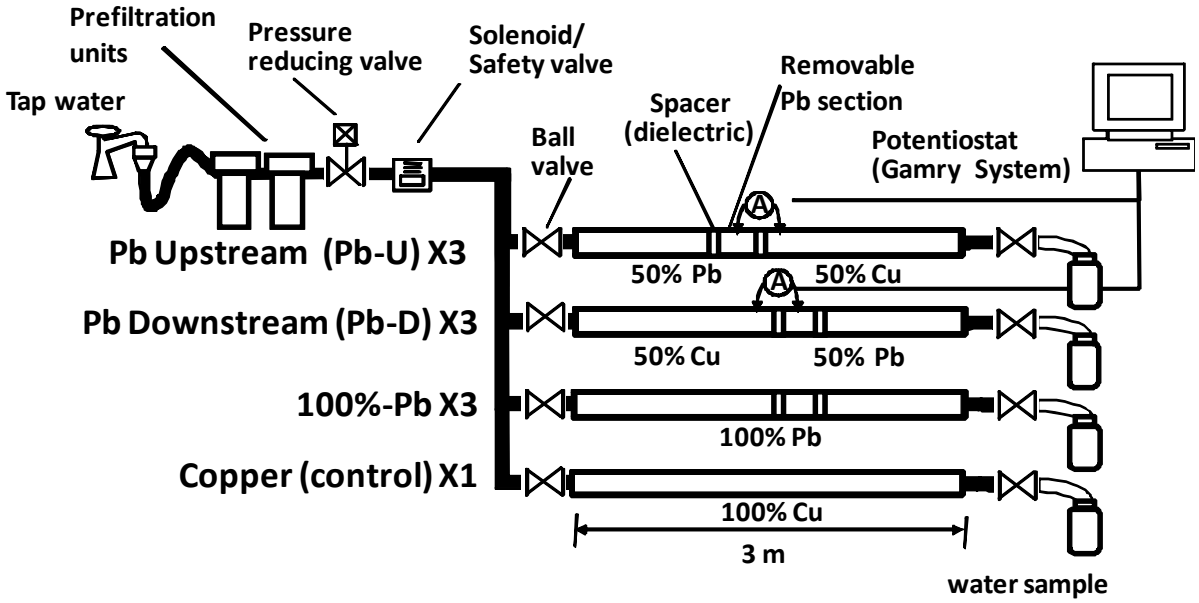


Figure 5.1 Experimental setup.

During normal use of the pilot, water flow of 100 min was induced twice per day at a rate of 1.3 Liters Per Minute (LPM) per rig, for a total of 260 L per rig per day, separated by a 16-hrs and a 5-hrs stagnation period, 5 days per week. This quantity of water corresponds to the low range of US water consumption per person per day (Mayer et al., 1999). The typical flow velocity of 1.3 LPM, referred to henceforth as the low flow condition, was selected to represent that used in prior studies collecting "profiles" of LSLs or regulatory sampling (Giani et al., 2004; Reiber et al., 1997). Lead and copper concentrations in the stagnant water of each pipe were measured three times per week (Monday, Wednesday and Friday). Specifically, samples were collected after stagnation (first draw after 16 hrs) under low flow (1.3 LPM; 0.07 m/sec), but also under normal/medium flow (8 LPM; 0.5 m/sec) and higher flow (32 LPM; 1.9 m/sec) conditions. The low value of 1.3 LPM was selected because it is in the ranges of flow rates used for sampling of lead the tap (between 2 LPM and < 1 LPM) (McFadden et al., 2011; Sandvig et al., 2008; Reiber et al., 1997). The value of 8 LPM was chosen based on results from a survey of 185 taps in Montreal (Canada), during which the 90 %ile of normal flow rates at the tap was 7.5 LPM. On the other hand, the high flow of 32 LPM used is justified by: (1) the highest flow rate of approximately 30LPM measured by Britton and Richard (1981); and (2) the fact that water usage at multiple taps/points in a household could result in the velocities generated at this flow rate in the service line. Additionally, galvanic current measurements between the lead and copper were collected automatically in a zero resistance ammeter mode using a GAMRY Potentiostat (Figure 5.1).

5.2.2 Sample types

Each sampling event included a distinct set of samples. First draw 2-L samples were used to evaluate metal concentrations release from the rigs following stagnation. The usefulness of the 2-L volume was first validated by preliminary tests examining the recovery of lead generated during stagnation, by analysing the first consecutive four liters under low flow (see results section). A 10 mL aliquot was also taken from the first draw 2-L samples for quantification of dissolved/colloidal lead via syringe filtration through a 0.45 µm pore size Whatman nylon filters.

Immediately after the first draw, for one replicate per configuration sampled under medium and high flow, a large 20 L sample was collected to evaluate lead release for a large quantify of water flushed through the pipe without stagnation. Water in the containers was allowed to sit stagnant

for 6 h to allow particulates time to settle. Then, a sample was taken from the top of the container to evaluate average dissolved lead concentration in the 20-L. After decanting the top 18 liters, the 2-L water volume remaining at the bottom of the container was acidified using 2% nitric acid, and then collected and analyzed to quantify particulate lead release versus the suspended lead collected from the top. In mass balances the lead collected at the top was considered representative of the dissolved lead in the decanted 18 liters, which QA/QC later verified as accurate.

At different times, 10 mL grab samples were taken under flow conditions to evaluate metal leaching from water flow in the pipes and develop a better understanding of lead release dynamics. At least three grab samples were taken during each flow event, and in most cases grab samples were collected after 2, 5, 10, 20 and 50 min under low flow; after 3, 10 and 20 min under medium flow, and after 40 sec, 2 min and 4 min under high flow. Considering the flow rates used, the grab samples were nearly equally distribution based on volume of water passed through the pipe.

5.2.3 Monitoring sampling

During the first 4 weeks, sampling at low flow was performed 3 times per week. The sampling frequency at low flow and medium flow was then conducted 2 times per month during the next 27 weeks, resulting in a total of 26 low flow sampling events and 12 medium flow sampling events. Sampling at high flow rates was performed once a month for a total of 7 sampling events. The long stagnation before sampling was always set at 16 hrs. For the low flow condition, samples were taken after 16 hrs and 5 hrs of stagnation. All of the sample types mentioned previously were taken during monitoring sampling accordingly to the flow condition.

5.2.4 Intensive sequential sampling at high flow

At the end of this study, a total of 11 additional intensive samplings events were performed (6 days), to verify the extent to which particulate lead release could be mitigated by short-term unidirectional flushing of the service line at high flow (32 LPM; 1.8 m/s). This procedure was performed two times per day for 5.5 days for a total of 11 events, following a 16-hrs and 8-hrs stagnation event in the morning and afternoon. Only first draw samples were taken and high flow was maintained for 2 minutes.

5.2.5 Analytical methods

Key tap water quality parameters were monitored during the experiment. Specifically, pH measurements were performed using Standard Method 4500-H+ (APHA and AWWA, 2005) with an Oakton pH 110 Accumet electrode. Alkalinity was measured using Hach Test Kit AL-DT based on Standard Method 2320 (APHA and AWWA, 2005). Total chlorine was measured using a Hach DR2700 spectrophotometer according to Standard Method 4500-Cl (APHA and AWWA, 2005). Chloride and sulfate were analysed using Dionex DX-120 ion chromatography according to Standard Method 4110 (APHA and AWWA, 2005). Water samples were acidified with 1% nitric acid for at least 24 h to dissolve the vast majority of metals. QA/QC testing at higher concentrations of acid and heating (85°C) did not show significantly higher levels of lead recovery in selected samples. Metal measurements were performed using a Thermo Electron X series inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) following Standard Method 3125-B (APHA and AWWA, 2005).

The Gamry System ECM8 potentiostat was operated in a zero-resistance ammeter mode, to collect galvanic current measurements. These measurements compared favourably to those made with a Fluke 189 portable multimeter with a 100 ohms of internal resistance. Current measurements were recorded every minute.

Statistical analyses were performed using Mann-Whitney non-parametric U test (Statistica, version 9). All confidence testing reported herein was conducted at the 95% confidence level ($p < 0.05$) unless stated otherwise.

5.3 Results

5.3.1 Water parameters

The Blacksburg, VA source water has relatively low corrosivity for lead plumbing materials due to pH adjustment and dosing of a zinc orthophosphate corrosion inhibitor. While there are no known lead service line pipes, the town's 90%'ile first draw lead is typically below detection (City of Blacksburg, 2012). During the experiment the typical dose of inhibitor was confirmed at a relatively high level of 0.5 mg/L as P based on US practice in water delivered to buildings (Table 5.1). The pipe rig was maintained indoors at a relatively stable temperature of 20 ± 3° C.

The chloride to sulfate mass ratio (CSMR) is in a range typically considered aggressive for galvanic corrosion (Edwards and Triantafyllidou 2007; Nguyen et al., 2011a).

All concentrations presented in the graphs have been adjusted to take into account the low lead concentrations detected in the supply water (average of 0.5 µg/L measured from the control pipe) and the background copper concentration (average of 8 µg/L). Thus, the graphs indicate the additional lead added to the water by the pipe rig apparatus, which is always orders of magnitude higher than that detected in the water supply.

Table 5.1 Key parameters of the water entering the experimental rigs.

pH	7.4
Alkalinity (mg $CaCO_3$/L)	31
Chloramine disinfectant (Tot Cl_2 mg/L)	2.6
Orthophosphate Corrosion Inhibitor (mg P/L)	0.5
Cl- (mg/L)	15
SO_4^{2-} (mg/L)	6
Chloride to Sulfate Mass Ratio (CSMR)	2.5
Temperature (^oC)	20
Lead (µg/L)	0.5

5.3.2 Low flow

Preliminary testing indicated that more than 90% of the lead released to the first 4 litres of water flowing through the apparatus after stagnation, was present in the first 2 L collected sample. On this basis, a decision was made to use a 2 L volume as representative of lead release to water from the service line after stagnation events. The concentration of lead in the collected 2 L volumes averaged 62% of the concentration found in the first 1 L under low flow, so the Pb results measured in the 2 L samples are slightly diluted compared to the maximum concentration that would be found in 1 L samples.

Considering the pipe diameter of 1.9 cm, the typical low flow sampling condition is associated with a velocity of 0.07 m/s, corresponding to a laminar regime (Re=1300). Throughout the entire

experiment, as would be expected based on the larger surface area of lead pipe contacting the water, more lead in water was detected after 16 hrs of stagnation ($p < 0.05$) in situations with 100% lead pipe than configurations with either 50% or 0% lead pipe in low flow first draw samples. For example, under low flow (Figure 5.2) mean lead release from the 100%-Pb was 56 µg/L compared to 27 µg/L for Pb-U (52% less) and 43 µg/L Pb in Pb-D (23% less). For grab samples collected under continuous flow, overall lead release was slightly higher from 100% lead pipe (1.5 µg/L) compared to the configurations with 50% lead pipe (Pb-U = 1.1 µg/L and Pb-D = 1.4 µg/L. These results are roughly consistent with reports by McFadden et al. (2011) in that results before and after partial pipe replacement were roughly similar, if samples were collected at low flow or at high flow after wasting water for 5 minutes.

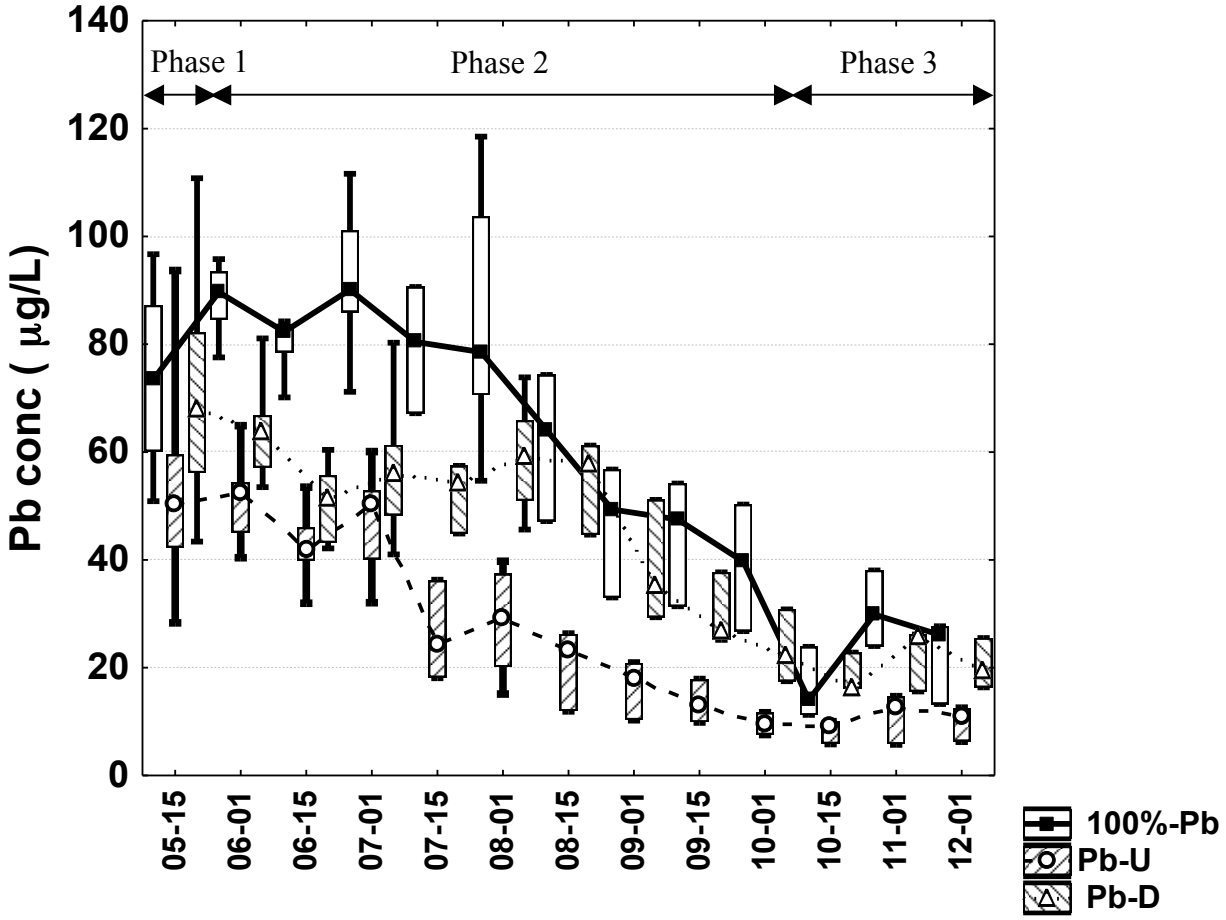


Figure 5.2 Lead release during monitoring sampling under low flow (variable N per period, total N=78). Dots represent median, boxes represent the 25th-75th percentiles and bars represent min-max values.

During the initial 214 days of the experiment reported herein, the lead levels released to water tended to decrease, probably reflecting a dominant effect of lead pipe passivation with time, as well as some effects from a lower temperature due to seasonal effects and perhaps subtle changes in the water supplied to the building. Three distinct phases were identified (Figure 5.2):

- Phase 1 (May- short term). Lead release from lead pipe downstream of copper pipe is comparable to 100%-Pb pipe. This is consistent with some claims of a short-lived galvanic contribution in recirculating lead experiments (Boyd et al., 2012) and possibly in the field (Sandvig et al., 2008).

- Phase 2 (June-November). It was speculated that as lead surfaces passivated, a period in which 100%-Pb has higher lead release versus configurations with 50% lead occurs, due to lower lead surface area. But, the benefits of having 50% less surface are never translated to having 50% less lead in the water sampled for Pb-D. In contrast, for Pb-U, the lead released under low flow is roughly proportional to the length of lead pipe. During this time, due to the high galvanic currents accelerating the corrosion of lead, most of the corroded lead is presumably stored in lead scale, since the adverse impacts of galvanic corrosion were not directly translated to elevated lead in water.

- Phase 3 (November-December). The slight benefits attributed to having 50% of lead pipe versus 100% begin to disappear, and show signs of reversing, consistent with predictions and observations of Triantafyllidou and Edwards (2010) due to accumulation of lead deposits at Pb:Cu joints which are susceptible to detachment during flow.

Installing a copper pipe before a lead pipe (Pb-D), increased lead release by 1.6 times ($p < 0.05$), compared to that which occurred from installing a copper pipe after lead pipe (Pb-U) (Figure 5.2).

5.3.3 Medium/High flow Testing

Medium and high flows both corresponded to turbulent flow regimes (Re=9,500 and 36,000 respectively), for which flow in the pipe may be better approximated by a plug flow pattern in comparison to low flow (van der Leer, 2002). Water velocities were 0.5 m/s and 1.9 m/s, respectively. The valve opening time was the same for all flow conditions, (< 1 sec).

During normal or medium flow, the slight advantages of a partial pipe replacement observed in the 2-L first draw at constant low flows disappeared and actually reversed (Figure 5.3 a). Specifically, lead release from Pb-D rigs (303 µg/L) was on average 3.5 times higher than from 100%-Pb rigs (87 µg/L) based on 36 samples ($p<0.05$). Even for Pb-U rigs, mean lead release was 2.2 times higher compared to the 100% lead pipe with twice the lead surface (194 vs 87 µg/L). The adverse consequence of having 50% lead pipe with a galvanic connection was also observed for the higher 32 L/min flow rate (Figure 5.3 b). Specifically Pb-D released 839 µg/L average lead ($p<0.05$) and Pb-U released 416 µg/L average lead ($p=0.08$), both significantly more than 100%-Pb which released 240 µg/L average lead (n=21).

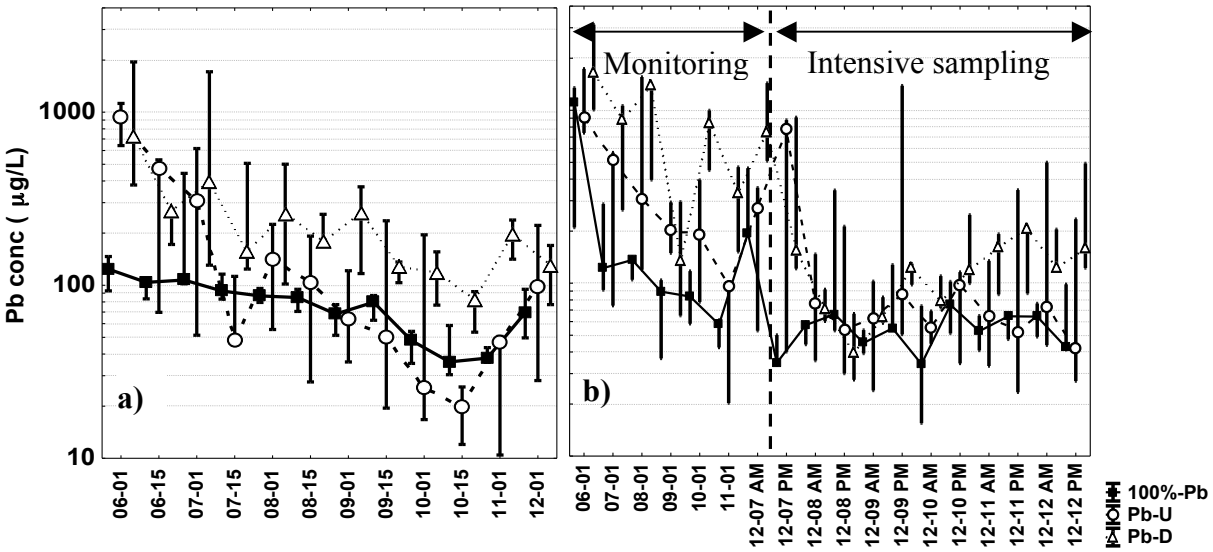


Figure 5.3 Lead release during monitoring sampling: a) under medium flow of 8 LPM (N=3 per period, total N=36); b) under high flow of 32 LPM (N=3 per period, total N=21 for the monitoring and N=33 for the intensive sampling). Dots represent median and bars represent min-max values.

For all three configurations, lead release under medium and high flow were significantly higher ($p<0.05$) than that under low flow ($p<0.05$) except for 100%-Pb under medium flow (Figure 5.4). This might reflect the fact that increased lead particulate release rates at higher flow are roughly cancelled by higher dilution for the pure lead pipe. These results also clearly demonstrate the extent to which low flow sampling in prior research might miss or mask the problematic impact of galvanic corrosion on lead release following partial lead service line replacement. Low velocity sampling does not detect the serious potential problem that can arise from mobilization of lead particulates, as lead levels were 7 times lower for the configuration with partially replaced lead pipes (Pb-D) if sampled using low flow versus medium flow.

5.3.4 Intensive sampling – High flow

To examine the possibility that a reservoir of mobile lead particulates could be depleted under high flow conditions, and the potential to mitigate problems associated with partial pipe replacement using a variation of unidirectional remedial flushing to be applied in homes, the high flow sampling was tested 11 times in sequence (excluding the first sample considered as monitoring). The general trend observed was a reduction in terms of lead release for Pb-D and Pb-U configurations (Figure 5.3 b), when compared to one-time high flow events on a monthly basis. But lead concentrations from Pb-D rigs (avg: 151 µg/L) remained significantly higher ($p<0.05$) than those found from 100%-Pb pipe (avg: 66 µg/L). Lead concentrations from Pb-U rigs (avg: 181 µg/L) were higher than from 100%-Pb, but not at > 95% confidence.

Thus, while the results indicate some reduction in potential for water lead contamination due to repeated unidirectional flushing, there is also another fraction of mobile lead particulates that is either created during stagnation or which is repetitively released during repeated high flow events. In consequence, any assessment of particulate lead problems associated with partial lead service line replacement must take two reservoirs of lead scale into consideration, including a fraction that can release at high levels during infrequent flow events and another fraction which is released at lower levels even with repeated high flow events.

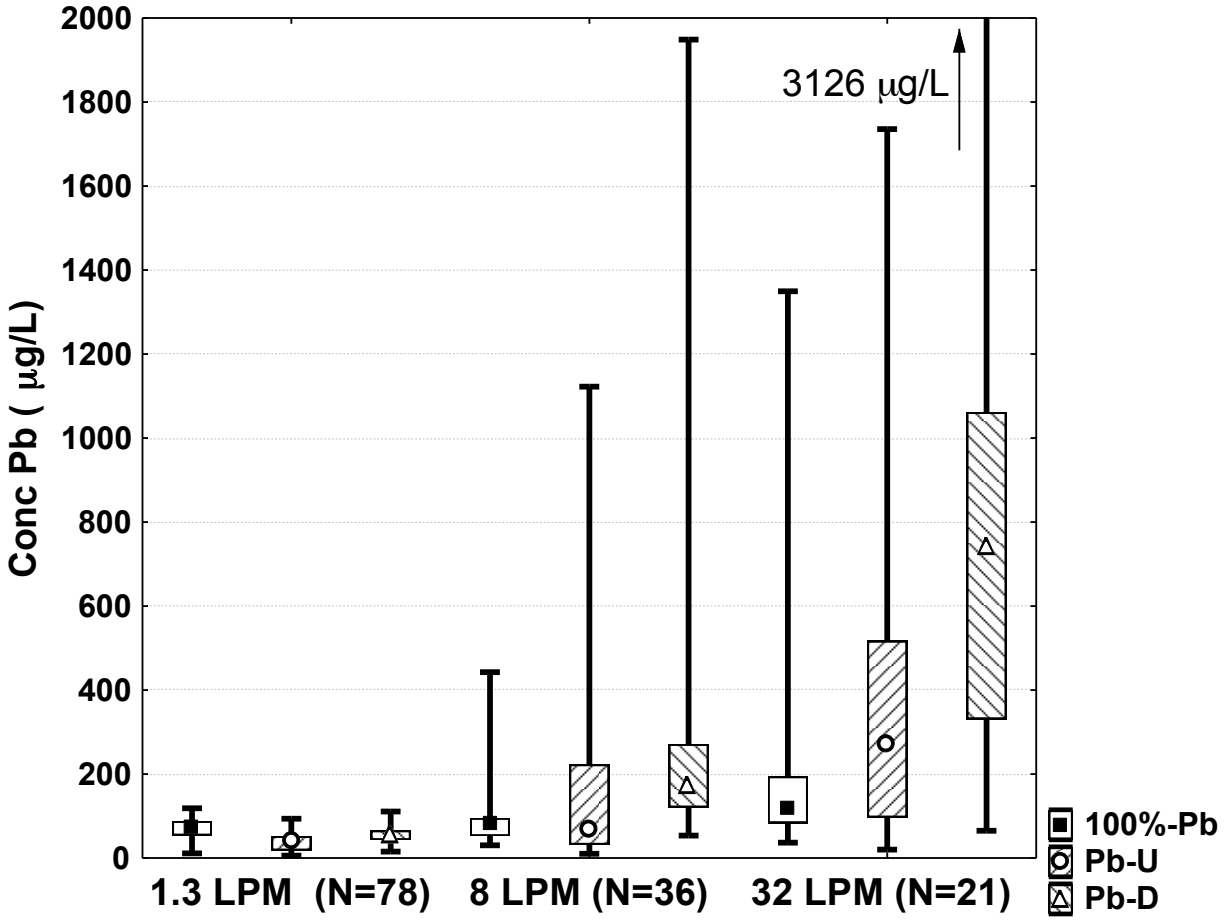


Figure 5.4 Summary of lead release during the monitoring period under: low flow (1.3 LPM), medium flow (8 LPM) and high flow (32 LPM). Dots represent median, boxes represent the 25th-75th percentiles and bars represent min-max values.

5.3.5 Particulate vs dissolved lead

In practice, galvanic corrosion can result in either particulate or dissolved lead, and problems associated with galvanic corrosion in prior work arose from particulate lead (Triantafyllidou and Edwards, 2011). In this work the adverse impacts of galvanic corrosion were also manifested in particulate lead release. On average, at least 85% of lead release was particulate during medium/high flow for pipe rigs with 50% Pb and 50% Cu, compared to 63% for 100% lead pipe (Table 5.2). If anything, the importance of particulate lead would have been higher if colloidal lead (< 0.45 μm pore size) had been quantified. Under low flow, particulate lead release was the

same for Pb-D and 100%-Pb (12 µg/L) but statistically lower ($p<0.05$) for Pb-U (4 µg/L). Under medium flow, particulate lead release was almost 5 times higher for Pb-U (167 µg/L) and 7 times higher for Pb-D (254 µg/L) in comparison to 100%-Pb (35 µg/L) ($p<0.05$), consistent with the previously mentioned reservoir of lead rust/scale deposits that could be readily released during hydraulic shear. The release was also significantly higher when monitoring monthly high flow ($p<0.05$) for Pb-D (724 µg/L; 4 times higher) and Pb-U (378 µg/L; 2 times higher) in comparison to 100%-Pb (187 µg/L). Pb-D release was also significantly higher than Pb-U ($p<0.05$).

In comparison, dissolved/colloidal lead release (<0.45 um) observed for 100%-Pb rigs and Pb-D rigs were statistically comparable for medium and high flows except a spike increasing the mean value of Pb-D under high flow (Table 5.2). Both configurations were associated with significantly higher Pb release than Pb-U.

Table 5.2 Dissolved/colloidal (diss.) and particulate (part) concentration found in the first draw under the three flow conditions tested for the three configurations studied during the monitoring sampling. All samples taken under medium and high flow were analyzed for dissolved and particulate Pb. From June 29 (phase two) to the end of the experiment, all samples for low flow were also analyzed for both dissolved and particulate Pb.

Conditions	**100% Pb** (in µg/L± S.D.)		**Pb-U** (in µg/L± S.D.)		**Pb-D** (in µg/L± S.D.)	
	Diss.	**Part.**	**Diss.**	**Part.**	**Diss.**	**Part.**
Low flow N=30	45±26	12±7	19±17	4±2	29±14	12±9
Medium flow N=36	52±26	35±55	27±17	167±258	49±28	254±390
High flow N=21	53±25	187±343	38±20	378±465	115±280	724±683

5.3.6 Galvanic current

During the 214 days of the experiment, the galvanic current was very high and persistent (Figure 5.5), with the possible exception of the last phase of the testing reported herein, in which currents may have finally started to passivate. Specifically, the galvanic current decreased on average for Pb-U by 29% and Pb-D by 39%. Even after 7 months in a water with zinc orthophosphate corrosion inhibitor, average galvanic currents at the end of the study were on average 18.0 µA for Pb-U and 17.5 µA for Pb-D conditions, which according to Faraday's law indicates excess generation of 1673 and 1626 µg lead in the service line per day due to galvanic corrosion. The galvanic current during flow was about 25-50% higher than during stagnation, reflecting improved mass transport of reactants during flow.

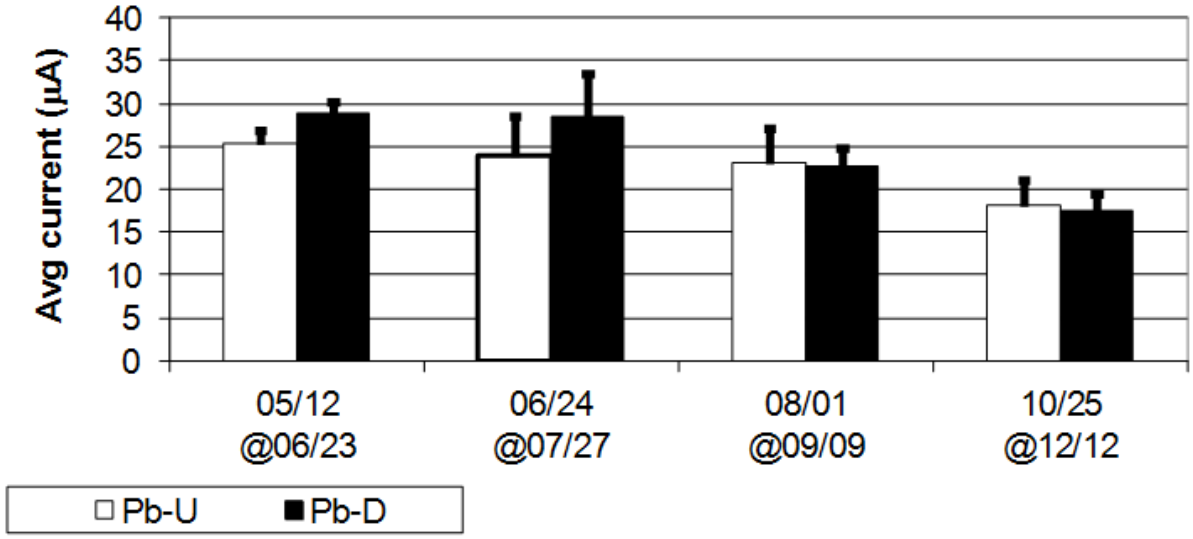


Figure 5.5 Average current during the experiment for four different periods (date 1 @ date 2). Bars represent standard deviation of the 3 replicates' mean.

5.3.7 Mass balance

The mass of lead released for each sampling event was estimated on the basis of the first draw 2-L, and 20 L samples taken immediately afterward (i.e., liters 3-22 flowing from the system) under medium and high flow, and the grab samples taken under flowing water conditions. The mass of

lead released from the grab samples was integrated from the curve of measured Pb versus volume after fitting the data with a power law as per the approach outlined elsewhere (Cardew, 2006; van der Leer et al., 2002). Generally, under flow condition, lead release for each event was described reasonably well by the power law (mean R^2 of 0.90). Based on the calculated cumulative lead release, mean lead release observed in the 2-L first draw corresponds to 47-75% of the lead release during the flow events for the three configurations under medium flow and 62-79% under high flow. Under low flow, mean lead release during the first draw corresponded to 31-36% of the total lead release during the flow events.

Overall, the condition representing a partial pipe replacement (Pb-D) released about the same mass of lead to water as the 100%-Pb (Pb-D: 85 mg; 100%-Pb: 83 mg) during the study (Figure 5.6). Considering that the low flow events were routine in the work reported herein, which tends to produce a favourable outcome for 50% lead pipe configurations when compared to 100% lead pipe, it is concluded that for the sampling conditions conducted herein, the configuration associated with partial replacements yielded no significant benefits versus 100% lead pipe. Future work will need to assess whether partial replacements have net negative impacts when consistently sampled at flow rates (4-8 liters per minute) more typical of consumer taps.

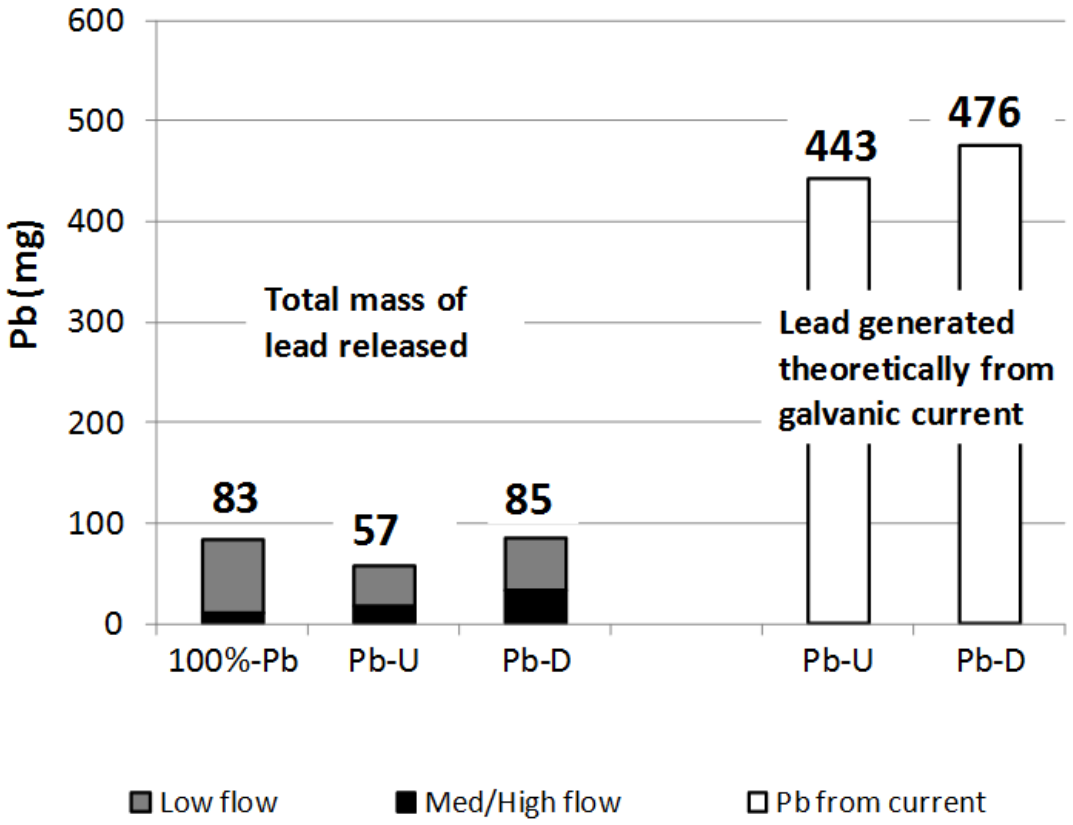


Figure 5.6 Complete mass balance of lead release during the experiment vs theoretical lead (Pb II) generated by the galvanic current.

Copper release was also investigated (results not detailed). During the first 2 months, in the low flow first draw conditions, mean concentrations of 87 µg/L and 84 µg/L were observed for Pb-D and Pb-U respectively (N=48). This corresponds to less Cu release than expected based on 50% of the Cu control (mean 233 ug/L; N=16), consistent with cathodic protection of the Cu pipe by the Pb (Boyd et al., 2012).

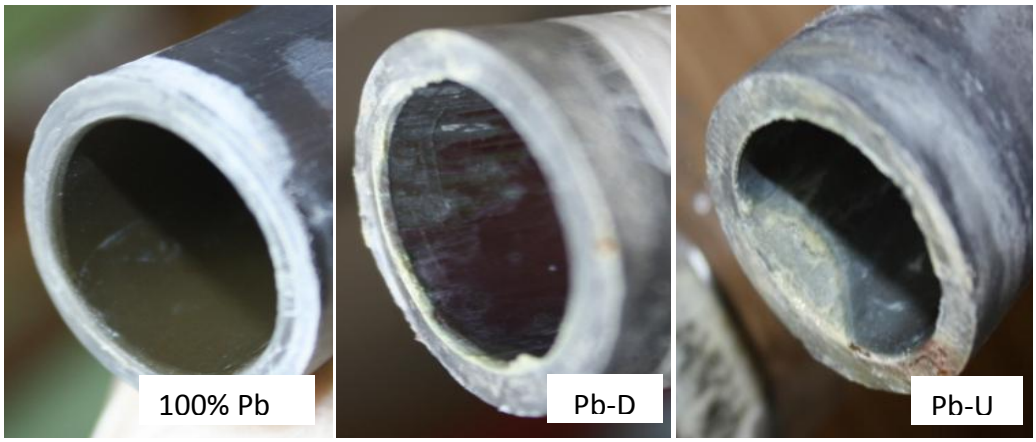


Figure 5.7 Appearance of the lead coupons at the Pb:Cu junction 281 days following the beginning of the experiment.

5.4 Discussion

During the duration of this particular experiment and sampling protocol, the detriments of galvanic and deposition corrosion roughly cancelled the benefits of having 50% less lead pipe. Even if only very low flow rate events are considered, with little probability for mobilization of pre-existing scale, partial replacements performed upstream of Pb pipe produced nearly no net benefit in this relatively non-corrosive water using a zinc orthophosphate inhibitor consistent with field research of others at low flow (McFadden et al., 2011). Deposition corrosion or other copper-induced increases to lead leaching have been noted by other researchers, and are a possible explanation for the difference observed between Pb-D and Pb-U configurations (Hu et al., accepted 2011). It is also now understood that higher concentrations of orthophosphate do not mitigate the impact of galvanic corrosion (Nguyen et al., 2011b; Arnold, 2011).

For the three configurations tested under low flow, the general trend in lead release was decreasing with time. However, over the terms of the experiment, under medium and high flows, partial Pb rigs continue to show high lead release. Under high flow, the relative difference between 100%-Pb and Pb-D rigs in lead release was actually increasing. Specifically, during phase 1 (first month), under high flow, mean lead release was 888 µg/L for 100%-Pb and 1927 µg/L for Pb-D (2 times more lead; N=3). During phase 3 (last 1.5 month), this value decreased to 133 µg/L for 100%-Pb and 704 µg/L for Pb-D (5 times more lead; N=9).

To put such concentrations found under medium and high flow in context, a value of 700 µg/L in a single glass of water or formula has been characterized as constituting an acute health risk (lead dose of 175 µg; CPSC 2005). Under medium and high flow sampling events, for the Pb-D configuration, there is an 8% and 50% chance of samples exceeding this threshold value in the first two liter (Figure 5.4). Since the impact of galvanic corrosion is known to be manifested close Pb:Cu junction, if lower volume samples were collected, an even higher incidence of samples exceeding acute health criteria would be expected. During the monitoring sampling, an average cumulative mass of 15 mg of lead was released into water from the triplicate Pb-D rigs during high flow-rate samplings (32 LPM). For the same pipe but sampled at low flow of 1.3 LPM, samples over the acute health threshold were never detected (Figure 5.2), and a likelihood of such samples can be estimated at less than 10^{-10} assuming a normal distribution for the data. Thus, while prior work at low flow rates undoubtedly detected potential risks due to soluble lead in water after stagnation, it is doubtful that the extent of the health threat from particulate lead in field sampling was quantified (McFadden et al., 2011; Sandvig et al., 2008; Giani et al., 2004; Reiber et al., 1997). Because particulate lead was the main cause of concern in this and some other recent case studies of elevated blood lead from water, future field sampling and profiles should use realistic flow rates as suggested elsewhere (Triantafyllidou and Edwards, 2012). Additional research would also be needed to assess a full range of flow patterns, velocities, and volumes encountered in the field. Consistent with prior observations in the literature, following partial service line replacement, occupants should be advised regarding the likelihood of "erratic" lead spikes to their water supply, not only due to physical disturbance but also due to galvanic corrosion. Use of filters/bottled water for water used for cooking and drinking could completely mitigate these concerns.

The Pb-U configuration was associated with a lower lead release (57 mg) than the 100% lead pipe, but even so, the reduced mass of lead release was not proportional to pipe length. At the beginning of the experiment, Pb-D showed higher current than Pb-U, a trend that was eventually reversed. It is possible that this different behavior was due to deposition corrosion of copper on the lead surface for Pb-D, since galvanic corrosion between the lead pipe and copper deposits would not be detected as current flow between the pipe sections. In this eventuality, these might actually reduce/mask the direct galvanic current that can be measured at the Pb:Cu joint (Hu et al., accepted 2011).

Future work will also need to examine the net effect of partial pipe replacements for passivated lead pipe with typical junction fittings, thick layers of corrosion products and the possible impact of deposition corrosion in that specific case. Specifically, galvanic corrosion at the junction will reflect the presence of electrical connection between the lead and copper as well as the impact of the fitting if both material are connected indirectly – in some brass fittings, lead and copper are touching directly each other. In fact, recent testing indicates that the use of a thin spacer and wire connection as in this work probably represents a lower bound to galvanic corrosion occurring in practice via either a direct connection or connection with a brass coupling (Clark et al., 2011). In that case the adverse results presented herein would be conservative relative to those in practice (Clark et al., 2011).

On one hand, passivation might somehow reduce the extent of galvanic and deposition corrosion versus that observed herein, although there are no data in the literature to strongly support this position. In this work utilizing new lead pipe, there was no potential for mobilization of previously existing lead scale, and all adverse consequences are exclusively attributable to galvanic and possibly to deposition corrosion.

In order to estimate the overall impact of partial replacement on lead release into drinking water, both physical disturbance and galvanic corrosion must be considered. Boyd et al. (2004) quantified lead release due to physical disturbance of a partially replaced lead pipe at a continuous flow rate of 1.1 LPM without previous flushing. Based on our analysis of that data, we estimate that between 60 - 100 mg lead was released during the first 48 hrs using a power law regression. Over the 7 months period of our study, lead release due to galvanic and deposition corrosion was comparable to the above estimated value. However, the adverse impact of galvanic corrosion may continue to accumulate over time unless the galvanic current eventually stops, which it did not do after 7 months in this work. These longer-term effects need to be considered when quantifying potential benefits and detriments of partial pipe replacement (USEPA, 2011).

An even greater potential long-term concern is illustrated by considering the galvanic current measured in both the Pb-U and Pb-D configurations during the entire experiment (Figure 5.5). The total mass of lead (II) formed at each junction due to the galvanic current can be roughly estimated through Faraday's Law, following the approach detailed by Dudi (2004). Unless there is an alternative source for the high galvanic current which does not directly involve lead

corrosion, as suggested by Triantafyllidou & Edwards (2010), there is a considerable reservoir of lead scale forming due to galvanic activity that is available for mobilization and which poses a public health threat (Pb-U configuration = 443,000 µg and Pb-D = 476,000 µg). This estimate is also conservative, in that it assumes that there is no excess lead created from deposition corrosion, for which the galvanic current would not be detected. Because the cumulative measured lead release during flow for the situations with 50% lead pipe represents less than 4-9% of the total "excess lead" estimated from galvanic corrosion, 91-96% of the health risk has been mitigated by accumulation of lead rust on the pipes (Figure 5.7) or during undetected random release. It is uncertain whether such a favorable outcome can persist indefinitely. If only twice as much lead generated from galvanic corrosion would have been released to the water (i.e., 10% instead of ≈5%), due to differences in the durability of the scale or more frequent high velocity flow events, galvanic corrosion would create a much more negative outcome than reported herein consistent with other laboratory and field observations (Britton and Richards, 1981; Triantafyllidou and Edwards, 2011). These observations may also reconcile our findings with apparently contradictory results that were obtained without any stagnation or varying flow rates (e.g., Boyd et al. 2012). The critical issue associated with galvanic corrosion following partial replacement does not arise from the formation of lead scale deposits at the Pb:Cu junction, but from the demonstrated capability of those deposits to be detached under moderate to high flow rates.

5.5 Conclusion

- At low flow rate, lead release from Pb-U resulted in a 48% of lead release over that observed for the 100%-Pb pipe. Following a short stabilization period of 1 month, lead release from the Pb pipe placed downstream of copper was about 70% of the 100%-Pb pipe release. However, this percentage progressively increased throughout the study, to approach the level observed for the 100%-Pb pipe. After five months, values observed from Pb-D represented 87% of the 100%-Pb pipes.

- Although lead release declined over time as the new lead pipes aged, the condition with 50% Pb downstream of copper pipe never leached less lead than the 100%-Pb pipe when sampled under medium and high flow rates. On the contrary, under high flow, the relative

difference in Pb release between Pb-D rigs and the 100%-Pb rigs actually increases. For 50% Pb upstream of copper, lead release decreased steadily under medium and high flow, but the values measured were still twice as high as would be expected based on 50% less lead surface area.

- Over the course of this experiment, galvanic effects were highly persistent, and likely contributed to formation of a considerable reservoir of lead rust/scale as predicted based on current measurement. This reservoir caused more lead to be released to water from pipe systems that were 50% Pb:50% Cu, compared to 100% lead pipe, during moderate and high flow events.

- In the present study, there was no end-point for the adverse consequences of galvanic corrosion. Unless decisive evidence can be generated to the contrary, in a given system, it must be assumed that galvanic corrosion will persist as long as copper is connected to lead pipe.

- Use of sampling protocol with low flow rate minimized the potential to detect lead in water and health threats arising from particulate lead. Past data collected at low flow rates should be used with caution when assessing the effectiveness of partial pipe replacements or the overall safety of the water supply. At best, such protocols measure soluble lead and a relatively small fraction of lead rust/scale that is available for mobilization.

- Placing a copper pipe in front of a lead pipe led to an outcome that was much worse than having a lead pipe in front of a copper pipe. This was hypothesized to be the case if deposition corrosion were important, although deposition corrosion was not isolated as a cause herein.

- While pilot results cannot be considered representative of the full-range of field conditions, the results do provide sound mechanistic information to assist in understanding and interpreting field observations.

5.6 Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Canadian Water Network (CWN), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the National Science Foundation (NSF) under grant CBET-0933246, and the Robert Wood Johnson Foundation (RWJF) Public Health Law Research Program. Opinions and findings expressed herein are those of the authors and do not necessarily reflect the views of the CWN, NSERC, NSF or the RWJF.

CHAPITRE 6 PUBLICATION # 4 IMPACT OF TREATMENT ON PB RELEASE FROM FULL AND PARTIALLY REPLACED HARVESTED LEAD SERVICE LINES (LSLS)

Le chapitre 6 présente les résultats d'une étude pilote effectuée à Montréal pour évaluer l'impact de différents traitements sur les remplacements partiels de conduites en plomb. Ce chapitre a fait l'objet d'un article soumis à *Water Research* en mai 2012 et apparait comme étant l'élément clef du projet de recherche. Cet article fournit des informations nouvelles sur des éléments essentiels relatifs au contrôle du plomb dans l'eau potable et à la problématique des remplacements partiels de conduites en plomb. Ces résultats pourront être utilisés par les gestionnaires de réseau de distribution d'eau potable afin d'avoir des pistes quant à l'efficacité des traitements de contrôle de la corrosion pour des conduites en plomb et suite à des remplacements partiels de conduites en plomb. De plus, ces travaux envoient un message aux autorités et aux responsables de santé publique quant au biais associé à certains protocoles d'échantillonnage actuellement en vigueur.

Impact of Treatment on Pb Release from Full and Partially Replaced Harvested Lead Service Lines (LSLs)

CLÉMENT CARTIER[1*], EVELYNE DORÉ[1], LAURENT LAROCHE[2], SHOKOUFEH NOUR[1] , MARC EDWARDS[3], MICHÈLE PRÉVOST[1]

[1] NSERC Industrial Chair on Drinking Water, Civil, Geological and Mining Engineering, Ecole Polytechnique de Montréal, CP 6079, Station Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

*Contact: Tel:1(514) 340 4711 (2235), Fax: 1 (514) 340 5918,

E-mail:clement.cartier@polymtl.ca

[2] Ville de Montréal, Charles-J. DesBaillets Laboratory, 8585 boulevard de la Vérendrye, Ville de Montréal (Quebec) Canada H8N 2K2

[3] Virginia Polytechnic Institute, Civil and Environmental Engineering, 418 Durham Hall, Blacksburg, VA, 24061.

ABSTRACT

Release of lead from 80% partially replaced service lines was compared to full lead service lines using harvested-stabilized lead pipes and field brass connectors. After more than a year of stabilization, lead release for 100%-Pb was consistent with field samples. Over the relatively short duration of this study after partial replacement (3 months), connecting a Cu pipe to the Pb pipe generated high lead release associated to galvanic corrosion, resulting in a final outcome for lead release that was even worse than for a full lead pipe. Increased lead release was especially evident at higher flow rates. Orthophosphate reduced lead release from full lead pipes by 64%, but for partially replaced samples Pb concentrations were unchanged by phosphate dosing at moderate flow (103±265 vs 169±349 µg/L) and were increased to very high levels when sampled at high flow rates (1001±1808 vs 257±224 µg/L). The increase lead release was in the form of particulate Pb (> 90%). Increased sulfate treatment had little impact on Pb release from 100%-Pb rigs but reduced lead release from partially replaced lead pipes. Our results also questioned protocols based on short 30 minutes stagnation (as those used in Canada) due to their incapacity to consider particulate lead release generated mostly after longer stagnation.

Keywords: drinking water; corrosion; lead; service line; partial lead service line replacement; corrosion control; flow rate; particulate lead

6.1 Introduction

In some cases Canadian and American municipalities are spending hundreds of millions of dollars to replace Lead Services Lines (LSLs) in their distribution systems in an effort to reduce lead (Pb) concentrations at the tap and meet new stringent Pb regulations. Despite incentive programs, a high percentage of partial LSL replacements are often performed instead of full LSL replacements (Muylwyk et al., 2011). Recent laboratory studies suggest that partial LSL replacement using copper (Cu) pipe is at best a marginal strategy for controlling Pb concentrations in tap water and may actually increase lead release in some circumstances (Triantafyllidou & Edwards 2011; Giammar et al., 2011; Clark et al., 2011; Cartier et al., in press

2012). Based on field studies, partial LSL replacements yield no clear decrease in lead release at short term (2 months) (Sandvig et al., 2008; Swertfeger et al., 2011; Britton & Richards 1981) and also provide no clear benefits over the long term (18 months) (Muylwyk et al., 2011 Britton & Richards 1981). A Science Advisory Board to the USEPA concluded that more research is needed on the potential public health implications of partial pipe replacements (United States Environmental Protection Agency (USEPA) 2011).

Galvanic corrosion between old lead and copper pipes (Triantafyllidou & Edwards 2011; Giammar et al., 2011) is a potential explanation for unexplained long-term high concentrations following partial pipe replacements observed in the field (Sandvig et al., 2008; Britton & Richards, 1981). The presence of copper in water passing through the lead pipe has also been associated with higher lead release, possibly due to deposition corrosion or other mechanisms (Hu et al., accepted 2011; Cartier et al., in press 2012; Triantafyllidou & Edwards 2011) as well as crevice corrosion in the brass fitting used at the Pb/Cu junction (Clark et al., 2011). However, these results were obtained using new lead pipes and/or fittings, and/or without realistic flow conditions or statistical replication. As predicted (Triantafyllidou & Edwards, 2011), lead release associated with galvanic corrosion can be highly dependent on stagnation time (Giammar et al., 2011) and sampling flow rate (Cartier et al., in press 2012).

In terms of treatments to reduce lead release to water, the effectiveness of phosphate corrosion control is well-established especially at higher doses (Schock & Lytle, 2011; Giani, 2011; Edwards & McNeill 2002), as well as in field studies (Hayes et al., 2008). However, recent studies suggest that galvanic Pb:Cu connections might respond differently to phosphate, in that several studies demonstrated much higher lead after addition of phosphate in small-scale tests starting with new materials (Nguyen et al., 2011b; Arnold Jr. 2011).

The main objective of this study is to measure the impact of pH adjustment, phosphate addition and chloride-to-sulfate mass ratio (CMSR) increase, relative to particulate and dissolved/colloidal lead release from both full and partially replaced LSLs. A unique focus of this study was a test protocol that assessed the impact of connecting a harvested, stabilized LSL to a Cu pipe, simulating partial Pb service line replacements without confounding effects from significant scale disruption resulting from pipe cutting. Secondary objectives include evaluating the impact of the Cu-Pb connection sequence, flow rate and stagnation time.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Operational setup and lead pipe conditioning

The pilot study was conducted in a large building supplied with water distributed by the City of Montreal (QC, CAN). The supplied water could be considered as a medium risk of corrosion due to its relatively high alkalinity of 83 mg $CaCO_3$/L and pH of 7.7 (Edwards et al., 1999). However, the CSMR value of 0.9 is considered for significant risk of galvanic corrosion (Nguyen et al., 2011a). The pilot utilized aged Pb pipes from the City of Montreal, which were carefully harvested from the ground using a method described in Kim et al. (2011). Pipes were filled with Montreal water and stored for 5 months before use in the pilot rig.

The initial pilot was composed of 4 sections of Pb pipes, each of which held 3 different types of lead pipes through which water flowed in sequence as follows (Figure 6.1): 1) a 180 cm PVC pipe (19 mm diameter) upstream of a 60 cm lead section (PVC/20%-Pb); 2) a pure lead pipe of 300 cm length (100%-Pb) and 3) a 60 cm lead pipe upstream of a 180 cm PVC (19 mm diameter) (20%-Pb/PVC). A fifth section of lead pipe was 13 mm diameter and only the 100% lead pipe section was sampled. Each pilot was tested in triplicate making 39 sampling locations (39 = 4 sections x 3 types x 3 triplicate + 3 lead pipes in fifth section). For all 16 mm pipe sections, the total volume of water in each pipe rigs was 620-640 mL and for the fifth section the total volume of water exposed was 380 mL.

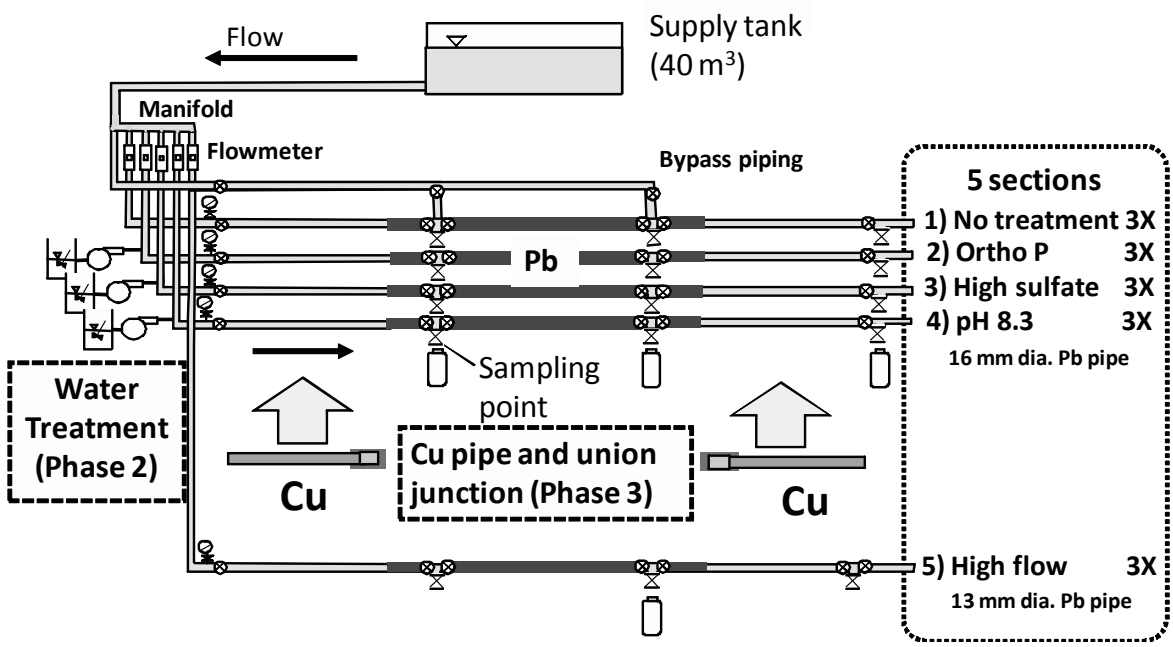


Figure 6.1 Overview of pilot lead pipes. At first only PVC (no copper) was present and the pipes received Montreal water. After applying the indicated treatments, copper pipe was eventually inserted in place of PVC as indicated. Each pilot section was tested in triplicate.

During normal operation, water flowed during 8 hrs per day at a rate of 5 Liters Per Minute (LPM) per rig, followed by a 16 h stagnation period (16HS), 5 days per week. Before sampling, the setup configuration was changed so that each section was fed directly by supplied water to avoid Pb contribution from upstream Pb rigs.

6.2.2 Experimental Sequence

The harvested lead pipes were conditioned for 8 months under normal operational procedure without any copper in the system. Baseline sampling was then conducted without copper for 4 months with samples collected from week 1 to week 11 (W1-W11; October 7 – February 1st) to confirm conditioning success, reproducibility amongst replicates, and reliability of hydraulic conditions and stable supply water (phase 1).

During phase 2 and the remain of the study, different water treatments were applied to each pipe section as follows:

Section 1) Control (CSMR 0.9, no added phosphate, pH 7.7).

Section 2) Ortho P @ 1 mg P/L, with a high initial dose of 2 mg P/L during the first month using H_3PO_4 and NaOH (pH = 7.7).

Section 3) High sulfate to reduce CSMR from 0.9 to 0.3 by adding Na_2SO_4 and pH 7.7.

Section 4) Higher pH 8.3 using NaOH (CSMR 0.9).

Section 5) Same as Section 1, but with 13 mm diameter pipe and higher 15 LPM flow rate for sampling.

Treatment conditions were maintained for 4 months and samples were taken over 11 weeks (W12-W22; February 2nd - May 25) (Figure 6.2). Afterwards, treatments were maintained and Cu pipes were added upstream or downstream of the small 60 cm section using the red brass union compression fitting (Ford, Wabash, Indiana, USA) (phase 3). In this brass fitting, Cu and Pb pipe are in electrical contact directly (end to end) and potentially via an external current path through the fitting. To replicate the slight disturbances during insertion of the copper pipe, the 300-cm long pipes were also disconnected and reconnected to the pilot PVC piping feed system. Following a three-week stabilization period (after connecting the copper) to further reduce impacts of the very minor physical disturbance, sampling was then resumed weekly to evaluate the impact of Cu-Pb connections. During three weeks, samples were collected under periodic high flow of 15 LPM (all sampling rigs) each in alternation with a medium flow event (W26, W28, W30) as well as after 30 minutes stagnation (30MS) for a week (W29).

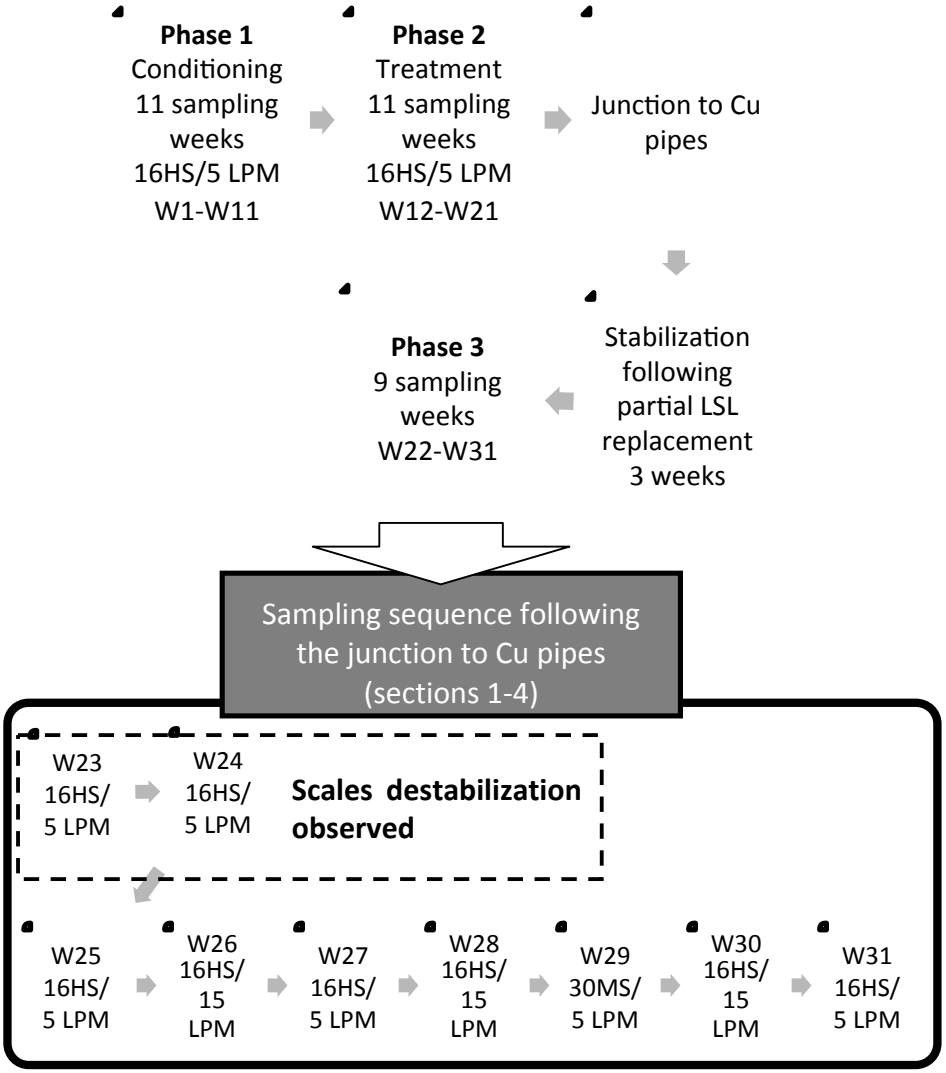


Figure 6.2 Sequence of operational phases (Phase 1, 2, 3) and sampling during the experiment from sampling weeks 1 to 31 (W1-W31). Sampling performed after 16-hour (16HS) or 30-minute stagnation (30MS). Sampling was performed at medium (5 LPM) or high flow rates (15 LPM). Normal pilot operation was maintained at a flow rate of 5 LPM.

6.2.3 Sampling

Weekly samplings were performed under medium flow (5 LPM; 0.4-0.7 m/sec) after 16HS or 30MS or under high flow (15 LPM; 1.3-2.0 m/sec) after 16HS (sampling sequence detailed in figure 6.2). A volume of two liters was collected in order to ensure full recovery of water that

stagnated in the plumbing section studied given the low mixing during sampling (van der Leer et al., 2002). A 40 mL aliquot was also taken from the first draw 2 L samples for quantification of dissolved/colloidal Pb via syringe filtration through a 0.45 µm pore size PVDF filter (Millex, Millipore).

6.2.4 Water quality monitoring

Water quality parameters were monitored weekly under flow and following stagnation. Specifically, pH was measured using SM 4500-H+ with a pH electrode (Accumet 13-620-183A, UK), alkalinity using SM 2320, total and free chlorine were performed according to SM 4500-Cl (American Public Health Association (APHA) et al., 2005) using a Biochrom (Ultrospec 3100 pro). Dissolved oxygen was measured with a Hach LDO electrode using a Hach HQ40d meter (Hach, Loveland, CO). Chloride and sulfate were analyzed by ionic chromatography using Dionex system (ICPS-3000). Phosphates were measured using a Flow injection analyzer Quikchem 8500 (Lachat, Loveland, CO) with a method based on SM 4500 P-G(APHA and AWWA, 2005). Water samples for metal analysis were acidified with 0.5% concentrated HNO_3 (EMD, Omni Trace) at room temperature for at least 24 h prior to analysis. To validate that Pb particles were adequately digested, quality control tests were performed on bottles with remaining particles following the standard digestion. Pb was measured again following a 5% HNO_3 digestion maintained for > 48hrs at 85°C. Those quality control results were presented in the supplementary material (Table SM-1.1, Annex 1). Before the analysis, 0.5% HCl concentration was added to have the appropriate matrix. Metal measurements (Pb, Cu, Zn, Fe) were performed using a Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS; Agilent Technologies, Santa Clara, CA) in a ISO 179025-certified laboratory based on SM 3125-B (American Public Health Association (APHA) et al., 2005). The electrical connection between the lead and copper pipe was confirmed by measuring resistance < 50 Ω using a portable multimeter (MTP 2325, Montreal, CAN). Statistical analysis was performed using non parametric analysis (Statistica, version 10). All confidence testing were conducted at the 95% confidence level ($p < 0.05$).

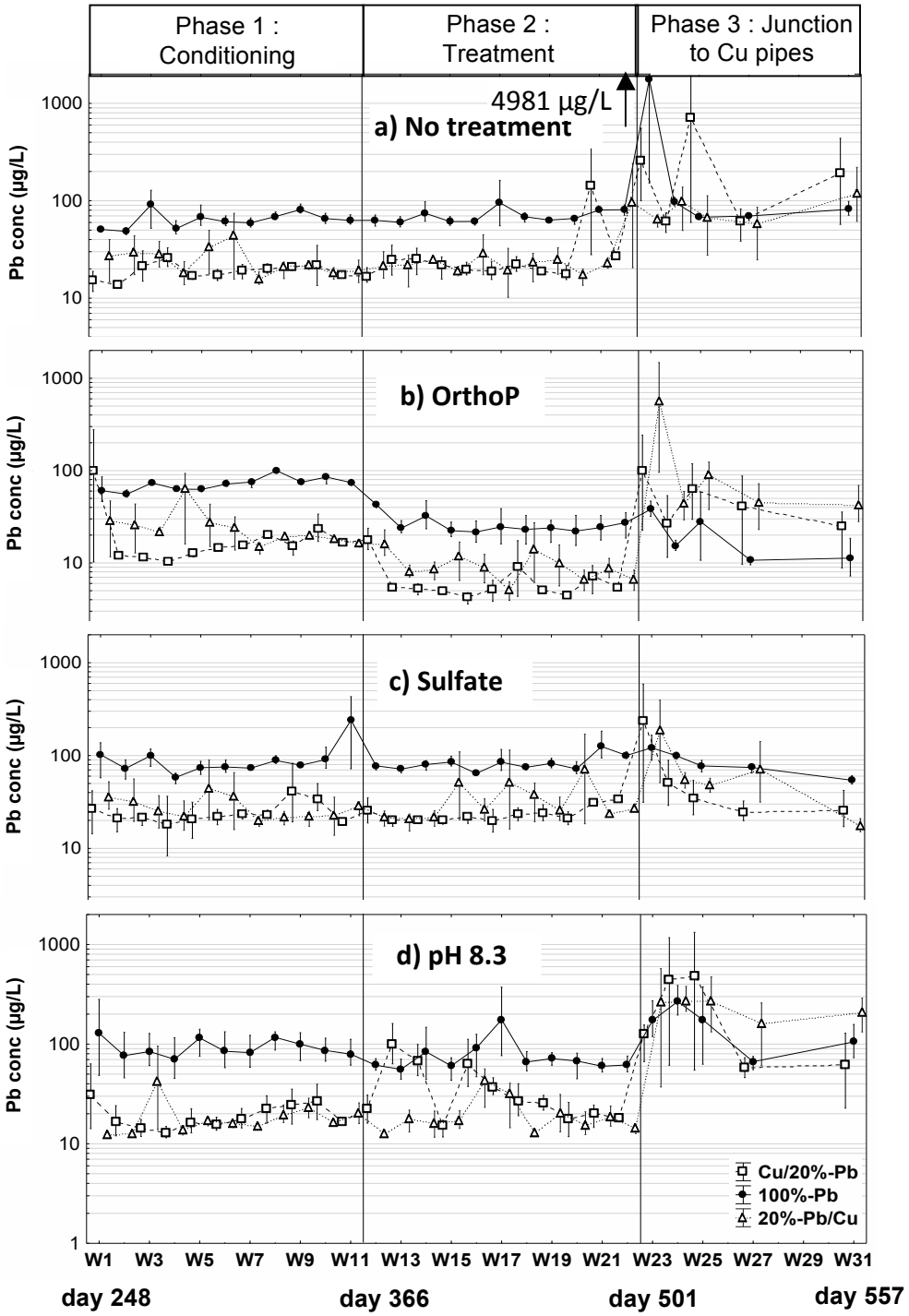


Figure 6.3 Chronological lead release results during conditioning, treatments with lead pipe, and with treatment and insertion of copper pipe. Sampling performed after 16HS using 5 LPM flow rate. Dots are means; bars are min-max. Conditioning, N=33; Treatment, N=33; After junction to Cu pipe, N=15.

6.3 Results

After conditioning the 100%-Pb pipe conditions were not significantly different during the last three weeks of operations before treatment (Kruskall-Wallis ANOVA, $p<0.05$). Likewise, there were no statistical differences between lead release for the two 20%-Pb configurations for each section or for regrouped sections (Kruskall-Wallis ANOVA, $p<0.05$). Thus, the effectiveness of 11 months previous conditioning under flow condition over the long-term established reproducible lead release before implementing treatment changes or galvanic connections.

6.3.1 Release from 100%-Pb pipes

For the no treatment control condition (Figure 6.3 a) and before connections were made to a Cu pipe, measured Pb concentrations varied between 54 and 162 µg/L for the 100%-Pb condition with a mean of 70±20 µg/L (phase 2), of which 58±9 µg/L was dissolved lead. OrthoP treatment significantly reduced (64%) lead release from the 100%-Pb section from a mean of 72±14 to 26±9 µg/L (Figure 6.3 b) within 8 days after the onset of treatment (mean: 24±4 µg/L) consistent with observations by Xie & Giammar (2011). The concentrations then remained relatively stable for 100 days (Figure 6.3 b). Concentrations for 100%-Pb continued to decrease to a mean of 21±15 µg/L during Phase 3; that is after the physical disturbance and insertion of copper to the other rigs. Before the connection was made to a Cu pipe, the addition of sulfate did not impact lead release significantly (14% less Pb) and concentrations were comparable to those obtained with the no treatment control condition (Figure 6.3 c). Increasing pH to 8.3 did not significantly lower lead release (17% less Pb).

6.3.2 Release from 20%-Pb pipe

For the 20%-Pb upstream and downstream pipes without treatment, mean dissolved Pb concentrations were respectively 17±3 and 16±3 µg/L, corresponding to 29% and 28% of the concentrations found for 100%-Pb. Those values are only slightly higher than would be expected (20%) based on the ratio of Pb pipe length exposed to water (60 cm vs 300 cm). For phase 1 and 2 combined, Pb release observed for both partial 20%-Pb configurations (upstream vs downstream) were not statistically different ($p>0.05$) and the data were combined for subsequent analysis. Following the connection to a Cu pipe, for both partial configurations combined, the mean Pb concentrations increased significantly by 5.5 times (31±51 to 169±349 µg/L). Based on

water samples taken after extended stagnation (> 24 hr) in a similar brand new brass union fitting (results not detailed), the fitting itself contributed less than 7 µg/L (14%) to water for the control condition in the 2-L samples. Thus, the brass itself was not the source of significantly higher Pb. The low Zn levels found following connection to Cu (< 10 µg/L) were similar to that observed for the 100%-Pb pipe, also supporting the hypothesis that the brass fitting was contributing relatively little overall to metals levels. Following the onset of orthophosphate treatment (orthoP) before the junction to Cu pipe, significantly lower Pb release is observed from the PVC/20%-Pb configuration than for the 20%-Pb/PVC ($p<0.05$;7±4 vs 9±5 µg/L). This could be due to the fact that the PVC/20%-Pb was exposed to higher concentrations of orthophosphates since it was positioned first in the flow sequence in the pilot system. For both partial Pb configurations combined, the junction to a Cu pipe increased mean lead release by 13 fold (mean: 103±265 µg/L) compared to levels observed without the connection to copper.

As for 100%-Pb, the sulfate treatment did not significantly modify Pb release before the connection to copper pipe. But after the connection to copper pipe, the water treated by sulfate had a much lower increase in lead (29±24 to 74±120 µg/L) than did the other treatments. Moreover, although the error bars indicate high variability, there is a distinct trend towards lower concentrations in the higher sulfate condition compared to other treatments. In both cases, the last samples suggested a return to lead values found before the connection to the Cu pipe (22±10 µg/L).

Before adding Cu, Pb release increased significantly ($p< 0.05$) following the adjustment to pH 8.3 for the PVC/20%-Pb condition (mean from 19±10 to 37±32 µg/L), potentially due to deposition of $CaCO_3$ in the first section of the setup which is suspected to increase lead release (Hill, 2011). Following the junction to a Cu pipe, Pb release increased by 8 times for partial 20%-Pb (29±26 to 234±305 µg/L), whereas the release from the 100%-Pb only increased by 2 times (78±58 to 158±111 µg/L).

For all treatments except sulfate, the replacement of 80% of the Pb pipe with Cu resulted in total lead release after 16 hours of stagnation (16HS) that were comparable or even higher than those observed for the 100%-Pb pipe (Table 6.1). Specifically, in the absence of any treatment, mean Pb concentrations for both 20%-Pb configurations were higher than for 100%-Pb before it was connected to copper (169±349 vs 70±20 µg/L). The apparent high lead mean release (417±1253

µg/L) observed from the 100%-Pb configuration following the simulated disturbance is mostly attributable to a single major spike of 4980 µg/L. Without this one sample, lead release observed was very comparable to that before connection to copper (91±34 µg/L) and not statistically ($p>0.05$) different from the one for 20%-Pb. For the orthoP treatment, both 20%-Pb configurations resulted in released Pb concentrations 5 times higher than were observed for 100%-Pb (mean 103±265 vs 21±15 µg/L). This difference is statistically significant ($p<0.05$). For the pH adjustment, the mean Pb concentrations for both 20%-Pb conditions were also in the range observed for 100%-Pb (234±305 vs 158±111 µg/L ($p>0.05$). Conversely, for sulfates treatment, concentrations were slightly but significantly ($p<0.05$) lower than of those found in 100%-Pb (74±120 vs 85±29 µg/L).

Table 6.1 Summary of average Pb concentrations during the experiment (µg/L) for the 4 water conditions tested. *N=65 instead of 66.

Phases	N	No treatment (µg/L)	OrthoP (µg/L)	Sulfate (µg/L)	pH 8.3 (µg/L)
100% Pb pipes (µg/L)					
1-Conditioning 16HS/5LPM	33	64	72	96	93
2-Treatment 16HS/5LPM	33	70	26	83	78
3-After junction to Cu 16HS/5LPM	15	417	21	85	158
3- After stabilization following junction to Cu (5-12 weeks after junction) 16HS/5LPM	9	73	17	69	116
3- After stabilization following junction to Cu (6-11 weeks after junction) 16HS/15LPM	9	339	234	200	190
3- After stabilization following junction to Cu (10 week after junction) 30MS/5LPM	3	17	3	20	16
Partial 20% Pb pipe (µg/L)					
1-Conditioning 16HS/5LPM	66	22	24	26	19*
2-Treatment 16HS/5LPM	66	31	8	29	29
3- After junction to Cu 16HS/5LPM	30	169	103	74	234
3- After stabilization following junction to Cu (5-12 weeks after junction) 16HS/5LPM	18	201	51	36	207
3- After stabilization following junction to Cu (6-11 weeks after junction) 16HS/15LPM	18	257	1001	219	690
3- After stabilization following junction to Cu (10 week after junction) 30MS/5LPM	6	17	17	9	175

6.3.3 Impact of flow rate and stagnation time on dissolved/particulate fraction

Figure 6.4 summarizes the results of dissolved and particulate lead release monitored during Phase 3 (Weeks 25-31), specifically after 16 hour stagnation (16HS) at a flow rate of 5LPM (included in Figure 6.3) and 15 LPM, and following shorter stagnation of 30 min (30MS) at a flow rate of 5LPM.

Extending stagnation from 30 min to 16 h resulted in marked increases in the release of dissolved/colloidal Pb (Pb_{diss}). For 100%-Pb pipes, Pb_{diss} releases were quite reproducible and increased following a typical stagnation curve with mean value after 30 min representing 28-32% of the concentration found after 16 hr. Despite higher variability, the concentrations of Pb_{diss} from 20%-Pb pipes after 30 min represented also about 24-41% of 16HS concentrations. For both 100%-Pb and 20%-Pb, 16HS Pb_{diss} at low flow or high flow were stable ($p>0.05$) except a slight decrease for sulfate treatment at high flow ($p= 0.046$).

In contrast, for the 100%-Pb pipes, different trends were observed for particulate lead (Pb_{part}) release depending on the treatment, stagnation and flow conditions. Pb_{part} represented only a small fraction of total Pb release after 30 min stagnation (mean of 16±14%). However, when stagnation is extended to 16H, Pb_{part} release increased drastically (by 7 to 27 times), specifically: from 2.1±0.9 to 21±17 µg/L without treatment, 1.3±1.4 to 9±16 µg/L for orthoP, 1.0±0.4 to 9±5 µg/L for the sulfate treatment and from 2.5±1.3 to 69±106 µg/L for the pH 8.3. After 16HS, Pb_{part} become an important contributor to total Pb release (36±22%) for all treatments except for sulfate treatment, for which significantly (Mann-Whitney, $p<0.05$) lower Pb_{part} release contributions (12±5%) were observed.

For partial 20%-Pb conditions, the observed release patterns varied. The Pb_{part} contribution (% of total Pb) was generally higher for the 20%-Pb configurations than for the 100%-Pb, even after a short stagnation of 30 min (mean: 48±31%). Increasing stagnation from 30 min to 16 h increased Pb_{part} from 3 times to 25 times for all water conditions (control: 6±9 to 160±436 µg/L, orthoP: 14±22 to 42±34 µg/L; sulfate: 1.9±2.5 to 14±28 µg/L), except for pH adjustment (159±200 to 168±297 µg/L). As observed for the 100%-Pb pipes, the 20%-Pb pipes treated with higher sulfate also released relatively less Pb_{part} (mean 25±18% vs 63±23%) after 16HS, suggesting that sulfate addition alters the generation and/or mobility of Pb_{part}.

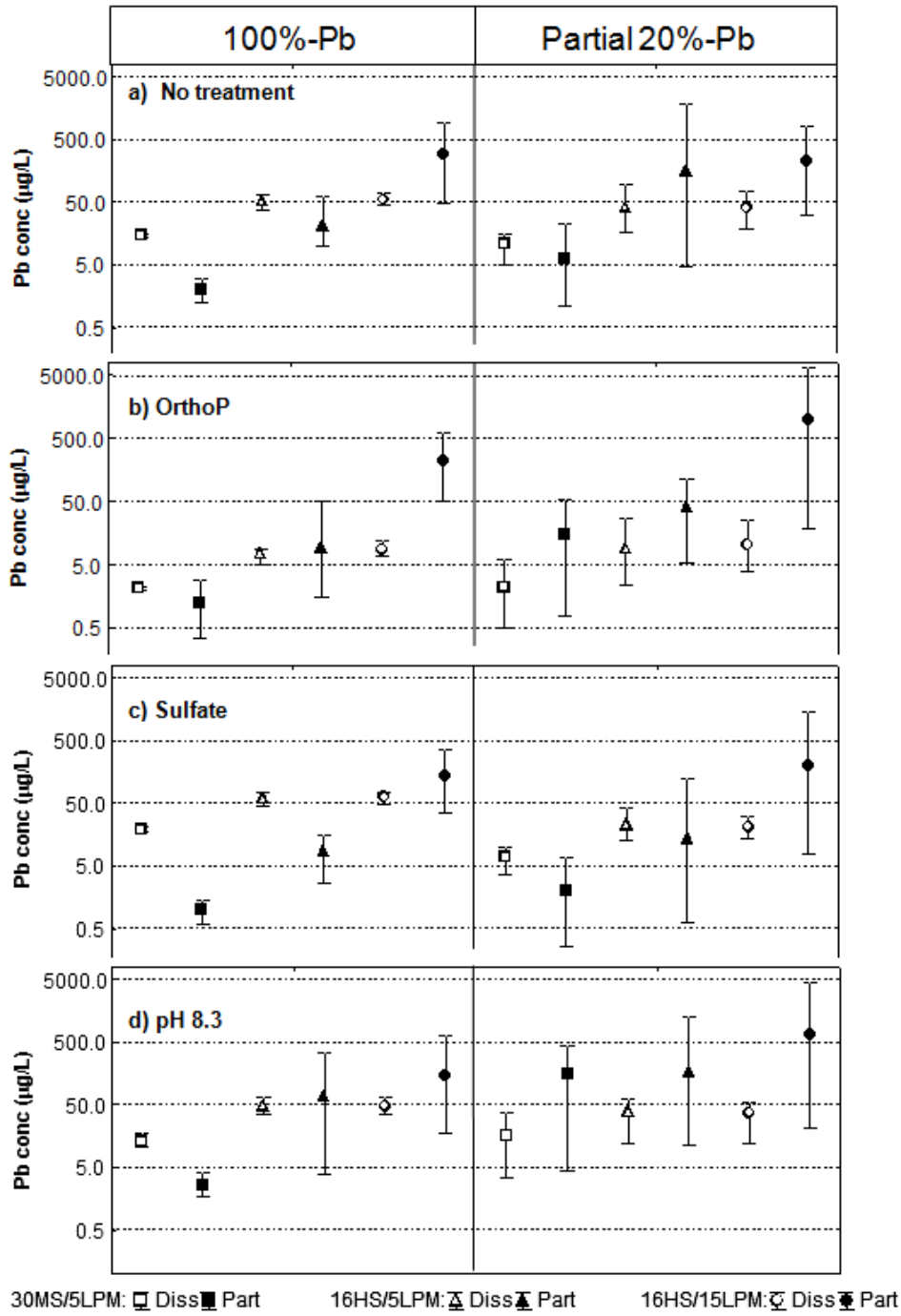


Figure 6.4 Impact of stagnation time (30MS vs 16HS; 5 LPM) and flow rate (5 LPM vs 15 LPM; 16HS) on dissolved and particulate Pb release for 20%-Pb partial and 100%-Pb for 3 treatments and control conditions. Dots are means; bars are min-max. 100%-Pb: 30MS/5 LPM, N=3; 16HS/5 LPM, N=15; 16HS/15 LPM, N=9. Partial 20%-Pb: 30MS/5 LPM, N=6; 16HS/ 5 LPM, N=30; 16HS/15 LPM, N=18.

Raising the flow rate from 5 to 15 LPM resulted in significantly ($p < 0.05$) greater Pb_{part} released for all treatments and configurations (by 12 times on average). For orthoP, the increase was the most pronounced from 9±16 to 225±190 µg/L for 100%-Pb, and from 42±37 to 991±1807 µg/L for partial 20%-Pb/Cu. For sulfate treatment, particulate Pb increased from 9±5 to 139±119 µg/L) for 100%-Pb and from 14±28 to 198±342 µg/L for partial 20%-Pb/Cu. For pH 8.3, Pb_{part} concentrations increased less for 100%-Pb (from 68±106 to 181±201 µg/L) than for 20%-Pb/Cu pipes (from 189±300 to 654±1380 µg/L). Without treatment, Pb_{part} increased at higher flow rate was also notable for 100%-Pb (21±16 µg/L @ 5 LPM to 284±314 µg/L @ 15 LPM). This large increase was not observed for 20%-Pb/Cu (160±436 µg/L at 5 LPM to 217±215 µg/L at 15 LPM) but this could be due to the fact that Pb_{part} had already been dislodged at the lower flow rate.

Additional demonstration of the impact of high flow rates on total Pb release is illustrated on Figure 6.5. In this case, the impact is verified on 100%-Pb pipes (13 mm and 16 mm dia.) in comparison to background concentrations observed in the same pipes during conditioning. Following a period of conditioning of 365 days during which Pb release was stable (44±20 µg/L), weekly sampling at high flow was carried out. The increase in dissolved and particulate Pb is expressed as a percentage over the background value during conditioning. Higher flow rates cause substantial additional release that is clearly associated with lead particles dislodgment, and is sustained even after 11 weeks of sampling. On average, lead release increased to 333±409% of the background value for those rigs, whereas the rigs sampled at a flow rate of 5 LPM remained stable with value of 109±42% over the background value.

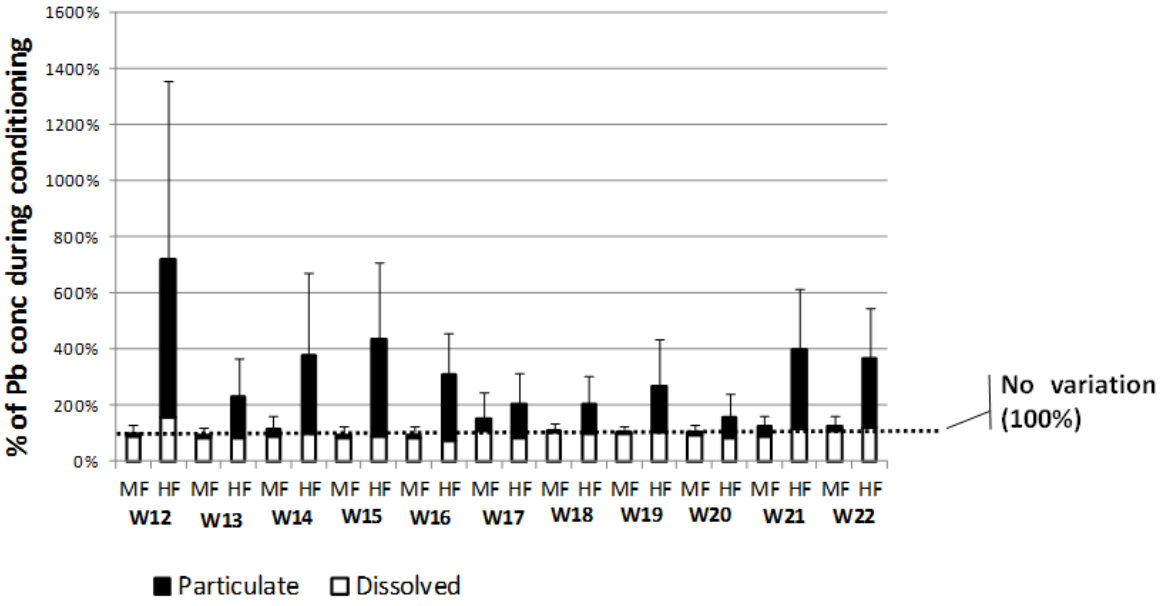


Figure 6.5 Variations in lead release from 100%-Pb pipes during treatment weeks vs conditioning – rigs with No treatment taken at medium flow rate (MF) of 5 LPM and rigs with samples taken at high flow rate (HF) of 15 LPM. % of release associated with particulate Pb (>0.45 µm) and dissolved/colloidal Pb (<0.45 µm; mean±S.D., N=3 per bar). No change between conditioning before W12 and test weeks equals 100%.

6.4 Discussion

The key features of our experimental pilot testing include the use of aged harvested lead pipes connected by brass fittings and operated in realistic flow velocities and volumes, with the objective of simulating conditions prevailing in real distribution systems. The careful installation and long term operation of excavated LSLs in a pilot facility produced stable and representative lead release after a prolonged period of conditioning under daily flow condition (248 days). Pipes were always maintained full of water and supplied by the same water in which they had been previously exposed. Thus, the work is not subject to confounding factors associated with disruption of scales during their extraction, transport and commissioning (Schock & Lytle 2011; AWWA, 2005) and potential short and long term impacts from disruptions associated with cutting of the pipes (Sandvig et al., 2008).

Besides the stability of Pb release, the representativeness of the results from our pilot is best demonstrated by a comparison with field observations of Pb release from LSLs. This aspect is important to establish whether pilot testing can actually provide valuable predictions of Pb concentrations released by full scale LSLs and to determine the potential of corrective treatment in terms of concentrations at the tap. After accounting for the dilution of the pilot samples (640 mL in 2L sample volume), the corrected mean Pb concentrations after 30 min stagnation of 53±0.8 µg/L Pb for 100%-Pb pilot pipes are in agreement with the 37±17 µg/L measured in the LSLs in 2006 and 2008 in the same distribution system (N=35) (Cartier et al., 2011). This overall agreement appears satisfactory given the varying characteristics of the field LSLs in terms of diameter, flow patterns, mixing, temperature, and other factors. As expected, lead release from the pilot is less variable, which is to be expected with controlled pipe configurations, reproducible flow patterns and operation. In real LSLs, plumbing system configuration can vary widely between sites and operational conditions reflect daily water usage patterns.

A key component of a lead mitigation plan is corrosion control, which can be achieved by adding corrosion inhibitors or adjusting water quality. As full and partially replaced LSL have been shown to release significant amounts of Pb_{part} over extended periods of time, it is essential to quantify the impact of treatment on both dissolved/colloidal and particulate, to identify adequate corrosion control treatments. However, the efficacy of treatment options for the control of particulate Pb release is lacking in light of the recent evidence showing that several aspects of the sampling protocols, such as flow rate and regime, greatly affect the occurrence of particulate Pb in tap water (Triantafyllidou & Edwards, 2012; Deshommes et al., 2010). Moreover, the sample collection flow rate value is not always specified in current sampling protocols (United States Environmental Protection Agency (USEPA) 2010). When specified, it can be vague with wording as “moderate flow rate” (Gouvernement du Québec, 2012) or even lower such as the < 2 LPM suggested by some investigators (Reiber et al., 1997). Such low values have been used during field sampling (McFadden et al., 2011; Sandvig et al., 2008) and may not detect risk of Pb spikes associated with particulate Pb release (Cartier et al., in press 2012) that can be associated with increase in blood lead (Deshommes & Prévost, in press 2012).

Results from the monitoring of the extracted LSLs indicate the relative efficacy of corrosion control options on the release of total, particulate and dissolved/colloidal forms of 100% pure Pb

aged pipes in Montreal. A higher CMSR and pH adjustment were not effective with small (13% and 16% respectively) and non-significant decrease in Pb_{diss} and Pb_{part}. Orthophosphate addition dramatically reduced lead release by 74% for dissolved/colloidal lead (Pb_{diss}), which resulted in an overall 64% reduction in total lead after accounting for a slight increase in particulate lead (27%). The efficacy of orthophosphate to reduce total and dissolved Pb in full system is well established (Cardew, 2009; Hayes et al., 2008). The reduction of Pb_{diss} release from our aged pipes in our pilot was substantial (58±9 vs 15±4 µg/L without treatment) and is coherent with values observed by Xie & Giammar (2011) and by Edwards & McNeill (2002) for new conditioned pipes. Analysis of multiple system wide reductions of total Pb (90th percentile) indicate that the application of orthophosphate (> 1 mg P/L) also decreased particulate lead over a decade in England (Cardew, 2009). In our study, Pb_{part} release increased marginally after orthophosphate addition (14±20 vs 11±8 µg/L without treatment) in agreement with prior observations in a laboratory setup (Edwards et al., 2001). Our observations in Montreal were slightly different from results of Xie and Giammar (2010) that showed larger (10 times) but potentially transient increases in Pb_{part} release (Xie & Giammar, 2011). These large releases of Pb_{part} may also reflect specific testing conditions (conditioned new pipe, recirculating loop). New lead pipes are known to react differently than harvested pipes and short term conditioning may not be an acceptable substitution (Schock and Lytle 2011). Considering these elements, we believe that the piloting of aged LSLs to assess the efficacy of treatment options was highly successful in Montreal.

Recent research on partial LSL replacement raises substantial doubt on the benefits of partial replacements on Pb release and even implies serious concern over a greater potential for sporadic acute exposure at the tap. The potential for treatment to prevent or mitigate any additional impact of galvanic corrosion is therefore a key question for utilities. Several previous studies on partial LSL replacements aimed to establish the conditions and extent of galvanic corrosion under controlled conditions (Cartier et al., in press 2012; Triantafyllidou and Edwards 2011; Clark et al., 2011), but none of these studies used a flow through design, harvested pipe or systematicaly considered the impact of pipe disturbances.

During a partial LSL replacement, the remaining section of Pb pipe is subjected to significant disturbances during the opening and connecting of the copper pipe and union fitting. These

disturbances can generate new Pb particles and destabilize existing scales and cause large transient Pb release as demonstrated by a pilot experiment (Boyd et al., 2004) as well as in numerous field sampling events and utility monitoring data (Triantafyllidou & Edwards, 2012; Muylwyk et al., 2011; Swertfeger et al., 2011; Sandvig et al., 2008). This work is the first to isolate the potential formation of new pools of Pb formed by galvanic corrosion on aged lead pipe sections. The contribution of even minor pipe disturbances to the release of lead in our system can be assessed by comparing results from the 100%-Pb rigs that were subjected to minor disturbances, to those from 20%-Pb rigs connected to Cu using a union fitting. Even after 3 weeks of stabilization, the minor pipe disturbance applied to the 100%-Pb pipes may have impacted on lead release as a large single spike was detected (4891 µg/L). However, after 5 weeks, the 100%-Pb results clearly stabilized back to the levels previously observed for the no treatment condition or were significantly lower in the case of orthoP and sulfate treatments ($p<0.05$). Thus, pipe disturbance can certainly lead to significant but transient release of Pb_{part} from the destabilized scales for several weeks.

After the 5 weeks needed to restabilize Pb release from the 100%-Pb pipes, opposite trends are observed for partial Pb pipes connected to Cu, regardless of the treatment considered. For samples taken after 16HS at 5 LPM, in all cases, lead release increased after creation of a galvanic connection between lead and copper (table 6.1). Our results show that, without treatment, with orthophosphate addition and adjustment to pH 8.3, partial 20%-Pb/Cu pipes release 6.3-7.2 times more lead than before the connection to Cu, and that nearly all this increased release (84-88%) was in the form of particulate lead. Adjusting CMSR by adding sulfate was the most efficient treatment to mitigate the adverse galvanic effects arising from partial replacement, as Pb release from W25 to W31 only increased by 26% over the value before the junction to Cu.

Contrary to our observations from full LSLs, orthophosphates were not effective in preventing Pb release from the aged LSLs after partial replacement. This can be explained by the tendency of orthophosphate to increase the galvanic current between lead solder and Cu (Nguyen et al., 2011b). Another potential explanation is that phosphate deposits at the junction were destabilized by the new anodic environment (Schock & Lytle, 2011), causing subsequent Pb release to water.

Conversely, sulfate was especially efficient to mitigate Pb release following junction to Cu and the impact of the junction completely disappeared after 11 weeks. These findings corroborate previous results obtained for solders and lead pipe, affected by galvanic corrosion, that demonstrated that sulfate (lower CSMR) inhibits the mechanism of galvanic corrosion (Nguyen et al., 2011a; Triantafyllidou & Edwards, 2011). The efficacy of sulfate strongly suggests that galvanic corrosion is the main cause of the increased Pb release observed after partial LSL replacements in this study.

Following the 5-week period of stabilization, pH adjustment was the least effective in terms of Pb concentrations with 207±301 µg/L for partial 20%-Pb and 116±102 µg/L for 100%-Pb pipes. The results from the 100%-Pb pipes suggest that a significant part of this release may be caused by the existing scales. Interestingly, the simulation of a replacement on the 100% pipe after pH adjustment resulted into the most important short term increases in Pb_{part} spiking. Furthermore, pH adjustment was the only treatment for which Pb values from 100%-Pb pipes did not completely restabilize to levels prior to the disturbances after 5 weeks, again because of greater Pb_{part} release (mean Pb release increase by 49% vs before the destabilization associated with junction to Cu). However, this variation is not significant ($p>0.05$). The value of a pH of 8.3, not set on the basis of optimal corrosion control, was chosen to test the expected pH following operational changes resulting from an upcoming switch from gas chlorine to sodium hypochlorite in the distribution system studied. The significant increases in Pb_{part} release after the disturbances could be caused by the greater abundance of hydrocerrusite in the scales at pH 8.3 vs 7.7 (Schock & Lytle, 2011); a Pb form which is associated with particulate Pb release (Edwards et al., 2001). A relative modest variation of pH can generate an important variation in relative abundance of cerrusite vs hydrocerrusite disrupting the scales and resulting in the observed Pb_{part} spikes. A further aggravating mechanism may be pH depression at the Pb-Cu junction due to galvanic effect (Nguyen et al., 2010) that can generate a switch back to cerrusite in the scale present at the junction during stagnation.

Based on the results of our study, the sequence of Pb and Cu partial configuration did not significantly impact Pb release as in Cartier et al. (in press 2012). Since the effect of sequence in Cartier et al. (in press 2012) was significant more than 2 months after the connection to Cu, it is

not possible to conclude on that aspect based on few data we have at this point. However, it is also possible that existing scales hinder the deposition of Cu or its reaction with the Pb surface.

Higher flow rate clearly increased lead release from 100%-Pb pipes significantly due to the destabilization of lead scale layers, as expected from prior observations (Britton & Richards, 1981, Xie & Giammar, 2011; Triantafyllidou & Edwards, 2012). Specifically, for the no treatment condition, total Pb concentrations raise from 73±11 to 339±319, and 99% of this increase is under the form of particulate Pb (>0.45 µm). Similar increases are also noted for the other treatment conditions, again nearly completely under the form of particulate Pb (Figure 6.4). It is noteworthy that the increased lead release from the 100%-Pb of the smaller diameter under periodic high flow rates is sustained over time, even after 10 weeks of alternating low flow operation and high flow sampling (Figure 6.5). These observations suggest that particulate release from scales represent a long term and potentially acute health issue if uncommonly high flow rates occur in household service lines.

When Pb is connected to Cu, additional Pb release will result in varying proportions from existing scale destabilization and detachment from the Pb buildup at the Cu-Pb junction caused by galvanic corrosion. Based on 100%-Pb pipes results, it is possible to estimate the relative contributions from the destabilization of scales and from the junction to the Cu pipe (supplementary material, Annex 1). At the lower flow rate of 5LPM, contributions of total Pb resulting from the junction to the copper pipe are estimated at 46 µg/L for orthoP treatment, 164 µg/L for pH 8.3, 13 µg/L for the sulfate treatment, and 169 µg/L without treatment. In this work, even for the pH treatment associated with sustained contributions from destabilized scales, galvanic corrosion is the dominant contributor to the increased Pb release after partial replacement (164 µg/L vs 14 µg/L).

Contribution of the connection to Cu in total lead release under a flow of 15LPM are substantially higher and estimated at 929 µg/L for orthoP treatment, 621 µg/L for pH 8.3, 150 µg/L for the sulfate treatment and 109 µg/L without treatment. Since multiple spikes were observed under both normal and high flow, this method has its limitation explaining the low value observed without treatment. However, it is clear that the periodic application of sampling flow rate of 15LPM causes proportionally more Pb release for partial LSLs that have been exposed to orthophosphate and pH adjustment. These observations confirm that the junction of

harvested Pb and new Cu pipes connected by a typical union in which the Pb and Cu material are in direct contact can form scale that are destabilized under sporadic higher flow rates, as was observed in prior research performed with new Pb and Cu pipes connected by a wire and fed with orthophosphate treated municipal water with low flow rate/stagnation sequence with periodic medium/high flow conditions (Cartier et al., in press 2012). Our results also clearly show that adjusting water quality to conditions of lower potential for galvanic corrosion (high sulfate) limits this contribution, but not at a flow rate of 15LPM. The results also demonstrate that the connection of a small section of an aged Pb pipe to a new Cu pipe, may result in more Pb release, that is obtained from a much longer (5X) 100%-Pb pipe that is left undisturbed. Longer term studies with this rig are in progress to determine whether assumed long-term benefits from partial replacements are ever realized.

Both flow rate and stagnation time were important for both 100%-Pb and 20%-Pb connected to Cu (Figure 6.4). Particulate lead was almost always dominant under high flow and was especially pronounced for partially replaced LSLs, regardless of treatment. At high flow, Pb_{part} release dwarfs Pb_{diss} and all gains associated with orthoP treatment are lost. Specifically, mean total Pb release observed from 20%-Pb and 100%-Pb were 1001±1808 µg/L and 234±191 µg/L respectively when samples are collected under a flow of 15 LPM after 16 hr. This corresponds to an amplification of release, almost all Pb_{part} (96-94%), by factors of 59 and 78 times in comparison to 30-min stagnation. If this behavior persisted over the long-term the results raise concerns about the usefulness of short stagnation protocol in meeting health standards (Health Canada, 2009; Ontario regulation, 2007; European commission, 1998). The high fraction of particulate lead also justifies use of stronger acid digestion protocols (Triantafyllidou et al., 2012), since supplemental work on samples with visible particles indicated that heated 5% HNO3 digestions recovered slightly more lead than samples held more than 24 hours with 0.5% HNO_3 at room temperature (Figure SM-1.1, Annex 1). Previous work demonstrated that these particles are often bioavailable and can contribute significantly to human exposure at the tap (Deshommes & Prevost, in press 2012).

6.5 Conclusions

- Flow through intermittent flow piloting of harvested LSL is an excellent experimental tool to produce representative data and assess the efficacy of treatment and the impact of partial LSL replacement.
- Partial (80%) replacement of a Pb pipe causes sustained lead release (at least up to 12 weeks), mostly in the form of particulate Pb, that is almost entirely caused by galvanic corrosion between aged LSLs to new copper. Resulting concentrations released from the remaining 20% section of the LSL approach and sometimes exceed those observed for 100%-Pb pipe (without partial replacement) at a flow of 5LPM.
- Flow conditions affect total lead release and especially impacts Pb_{part} release from both 100%-Pb and 20%-Pb/Cu configurations. Occasional high flows are associated with sustained and lead spikes of acute health concern over several months. This sustained and erractic Pb release calls into question the often assumed benefits of partial LSL replacement.
- In comparison to a full 100%-Pb pipe without treatment, orthophosphate reduced total lead release by 64% at a flow of 5LPM and did not aggravate lead release at high flow rate. However, Pb release from galvanic Pb-Cu configurations is not improved by the addition of orthophosphate, and created significant lead spikes especially at higher flow rate.
- Sulfate treatment had limited impact on Pb release from 100%-Pb rigs but effectively decreased Pb release from galvanic connections between aged lead and new copper (20%-Pb/Cu partial pipes). After 3 months, lead concentrations in the high sulfate water, were comparable to those before the connection between lead and copper was created.
- The impact of stagnation varies for dissolved and particulate Pb release. Particulate Pb fraction increases systematically following stagnation. Protocols based on a short stagnation of 30 minute stagnation may not be adequate to assess total lead release over longer stagnation.

6.6 Acknowledgment

This study was funded by The Canadian Water Network within the framework of a larger research effort carried out by the NSERC Industrial Chair on Drinking Water at École Polytechnique. The authors would like to thank all the technical team that worked on this project, especially Yves Fontaine who provided a tremendous effort of work to build the pilot, as well as the interns Alexandra Malo-Bélanger and Geneviève Senecal for their collaboration. The authors would also particularly acknowledge the City of Montreal laboratory crew, especially Magalie Joseph and Mylène Rémillard, for their considerable work of metal analysis and QA/QC.

CHAPITRE 7 PUBLICATION # 5 IMPACT OF WATER TREATMENT OF THE CONTRIBUTION OF FAUCETS TO DISSOLVED AND PARTICULATE PB AT THE TAP

Le chapitre 7 présente les résultats d'une étude effectuée dans un complexe de bâtiments alimenté par une usine de traitements de l'eau du réseau de distribution de Laval. Aucune conduite en plomb n'a été détectée sur le territoire desservi par cette usine, ainsi aucun échantillon prélevé dans des résidences n'a été étudié dans le cadre de ce projet. Cette étude comprend les différents aspects traités précédemment pour les conduites en plomb : 1) une évaluation de la problématique observée sur le terrain ; 2) une méthodologie pour détecter les sources de plomb ; 3) une évaluation des mécanismes de relargage ; 4) une étude des traitements de contrôle de la corrosion sur les éléments connectés de la même manière qu'ils le seraient dans réseau de plomberie. Pour les points 3 et 4, une source de plomb a été ciblée : les robinets en laiton. Cette étude a été réalisée en partenariat avec le SCC. Cet article est actuellement sous presse dans la revue Water Research.

Impact of water treatment on the contribution of faucets to dissolved and particulate lead release at the tap

CLÉMENT CARTIER[1], SHOKOUFEH NOUR[1], BENOIT RICHER[2], ELISE DESHOMMES[1], MICHÈLE PRÉVOST[1]

[1] NSERC Industrial Chair on Drinking Water, École Polytechnique de Montréal, Civil, Geological and Mining Engineering, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal (Québec), Canada, H3C 3A7

Contact: Tel:1 (514) 340 4711 (2235), Fax: 1 (514) 340 5918

E-mail: clement.cartier@polymtl.ca

[2] Correctional Service of Canada, 3 Place Laval, Laval (Québec) Canada H7N 1A2

ABSTRACT

A field study was performed in a building complex to investigate the extent and sources of lead (Pb) release in tap water and brass material was found to be the main contributor in the very first draw (250 mL). Based on these results, a pilot installation was built to study Pb leaching from old and new faucets in the presence and absence of a connection to Cu piping. Four water quality conditions were tested: i) no treatment; ii) addition of 0.8 mg P/L of orthophosphate; iii) pH adjustment to 8.4; and iv) adjustment to a higher chloride to sulfate mass ratio (CSMR; ratio from 0.3 to 2.9). Pb concentrations in samples taken from the faucets without treatment ranged from 1 to 52 µg/L, with a mean of 11 µg/L. The addition of orthophosphate @ 0.8 mg P/L (OrthoP) was the most effective treatment for all types of faucets tested. On average, OrthoP reduced mean Pb leaching by 41%, and was especially effective for new double faucets (70%). In the presence of orthophosphates, the relative proportion of particulate Pb (Pbpart) (>0.45 µm) increased from 31% to 54%. However, OrthoP was not efficient to reduce Zn release. The higher CSMR condition was associated with greater dezincification of yellow brass but not of red brass (low-Zn). Corrosion control treatment influenced Pb concentration equilibrium, directly impacting maximal exposure. Significantly higher Pb release (3 fold) was observed for 1 of the 8 faucets connected to Cu exposed to high CSMR water, suggesting the presence of galvanic corrosion.

Keywords: drinking water; corrosion; lead; pilot-study; brass; dezincification; galvanic corrosion; faucet.

7.1 Introduction

Plumbing containing brass devices or Pb solders may cause Pb concentrations at the tap to significantly exceed established standards (Elfland et al., 2010; Boyd et al., 2008; Lytle et al., 1994). Brass faucets represent an ongoing source of Pb, in both large buildings and houses. The situation is aggravated in large buildings because of the large numbers of such devices in their premise plumbing. The National Sanitation Foundation and American National Standards

Institute (NSF/ANSI) 61 (Section 9) is a standard introduced to certify the safety of endpoint devices. This standard determines that the maximum concentration in brass respects the regulated Pb content, set at 8% in the US Safe Drinking Water Act (P. L. 99-339). It also limits to 11 µg the mass of Pb that can be released by an endpoint device, such as a brass faucet (NSF & ANSI, 2007). The capability of certified elements to respect this standard was questioned (Triantafyllidou and Edwards, 2007), resulting in changes to these certification requirements. Specifically, NSF 372 was introduced to reduce to 0.25% the maximum admissible Pb content in devices in contact with drinking water (NSF, 2010). This new certification is in line with upcoming obligations set in the US under the Safe Drinking Water Act that come into effect in 2014 (P. L. 111-380; U.S. Federal regulation, 2011). Meanwhile, NSF 61 standard was also strengthened, effective July 2012, to reduce the total acceptable release of Pb from an endpoint device to 5 µg (NSF & ANSI, 2007).

The main elements of brass, zinc (Zn) and copper (Cu), can both be affected by corrosion, although Zn can be preferentially released. This type of corrosion, called "dezincification" (Lytle and Schock, 1996; Sarver et al., 2010), is generally less desirable than uniform corrosion, because it remains over time which can lead to device failure (Sarver et al., 2010). Dezincification is also considered a major promoter of lead release (Sarver et al., 2010; Kimbrough, 2007). Low-Zn brass (red brass) tends to reduce dezincification (Sarver et al., 2010), but could be more problematic in terms of Pb release (Zhang and Edwards, 2011a). In terms of kinetics, the release of Pb by brass plumbing devices is a relatively slow phenomenon, compared to the dissolution rate of pure Pb (Lytle and Schock, 2000). Nevertheless, a significant amount of Pb can be released from brass devices when they are new (Kimbrough, 2007; Lytle and Schock, 1996), in part due to an unequal distribution of lead in the alloy, as the lead tends to migrate to the internal surfaces of the parts during molding (Elfland et al., 2010). Friction between the moving parts or erosion of the parts in brass faucets can also generate lead release (Boyd et al., 2008; Lytle and Schock, 1996).

Elevated concentrations of chloride (>200 mg/L) (Turner, 1961; Zhang et al., 2011b) or natural organic matter (NOM; >1 mg/L) (Arnold Jr., 2011), low alkalinity and a pH near 8 (Zhang et al., 2011a), and the presence of ammonia in large amounts (>15 mg/L) (Brandl et al., 2009) are factors identified as promoting dezincification.

Galvanic corrosion occurs when a less noble metal is in contact with a nobler one (Jones, 1996). For leaded material, galvanic corrosion can be promoted by a chloride to sulfate mass ratio (CSMR) higher than 0.5 (Edwards and Triantafyllidou, 2007). Brass devices can also be affected by galvanic corrosion when they are joined to Cu components, but this type of corrosion does not occur systematically (Edwards and Triantafyllidou, 2007). In certain cases, the corrosion current sometimes protects the brass preferentially over the Cu (Edwards and Triantafyllidou, 2007). In fact, higher Pb concentrations have been found in brass material connected to plastic piping than with Cu piping (Kimbrough, 2007). However, this could also be caused by the consumption of oxidant by the Cu piping (Sarver and Edwards, 2011).

Orthophosphate (OrthoP) addition has been demonstrated to be an effective remedy for the release of Pb from Pb pipes (Edwards and McNeill, 2002; Hayes et al., 2008). In the case of brass, it is thought that OrthoP mainly act as an "aging accelerator", reducing the time required for Pb and Zn levels to stabilize (Lytle and Schock, 1996; Zhang and Edwards, 2011b). Conversely, a significant decrease in Pb release from brass materials was observed in a bench scale test (pH 7-8; alkalinity 20-150) (Tam and Elefsiniotis, 2009; Boffardi & Sherbondy, 1991), and the formation of a thick scale of Zn phosphates on brass was confirmed (Yohai et al., 2011). For brass connected to Cu, OrthoP can protect the brass from galvanic corrosion by sacrificing the Cu instead (Arnold Jr., 2011). At full scale, OrthoP treatment was found to be effective in a large building in one study (Lytle et al., 1994), although the Pb sources involved were not identified.

Adjusting pH and increasing alkalinity, either alone or together, are other commonly used methods for controlling corrosion. The optimal pH for reducing Cu and Pb corrosion varies between 7.5 and 9.5 (Health Canada, 2009). A rise in pH (pH>8) usually prevents the corrosion of red and yellow brass, but very high pH can promote meringue-type dezincification (Lytle and Schock 1996). Raising pH or alkalinity, or both, has been found to be the most appropriate method for reducing Zn leaching through the formation of carbonate deposits (Zhang and Edwards, 2011b). However, high alkalinity may also be associated with an increase in the amount of Cu and Pb released (Tam and Elefsiniotis, 2009).

There is no clear consensus on the effectiveness of corrosion control treatments to reduce Pb release from brass devices. This study aims to investigate Pb release from both old and new

faucets connected to Cu pipes using configurations that can generate galvanic effects in typical premise plumbing. These faucets were subjected to various water qualities, including corrosion control treatments and increased chloride concentrations, in order to generate galvanic corrosion and dezincification. The study was designed to bridge results from previous laboratory studies (Zhang and Edwards, 2011b; Yohai et al., 2011; Edwards and Triantafyllidou, 2007; Lytle and Schock, 2000) and field reports (Elfland et al., 2010; Lytle et al., 1994). Comparing old and new faucets provides insight into the effectiveness of treatment options in existing buildings.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Field sampling

Lead occurrence was investigated in the water distribution system of a federal penitentiary complex consisting of 15 buildings built in the 1930s and later expanded and partially renovated. This federal system provides water to 236 permanent residents (inmates) and 189 non residents. First, a tap survey was performed on 35 taps at various points of use in the buildings. Dissolved and total metal concentrations were measured (250 mL first draw after >8 to 24 h of stagnation). Sequential concentration profiling was then performed at fountains (N=3) and single inmate cell single faucets (N=3). Finally, a detailed source contribution investigation was conducted on one section of the system to determine the relative contribution of various sections of the piping upflow of a double faucet tap. A throughout analysis of the plumbing system was performed from the tap to the entry point and devices such as valves were clearly identified, no full lead device was detected.

7.2.2 Faucets pilot study

Two types of faucets were tested at pilot scale:

1) Old faucets from the building complex, used for more than 20 years (24 single and 16 double);
2) New faucets (16 single and 16 double) complying with the current NSF 61 (Section 9) certification.

Tests were performed in duplicate on nine configurations of each of the four water quality studied (detailed below), for a total of 72 taps (Figure 7.1), some of which were connected to Cu pipes (12.6 mm diameter and 200 mm length). The faucets were rinsed once daily, 5 days/week, at a flow rate of 1 L to 2 L/minute for the duration of the study, for a total of 11 L/tap, and then returned to stagnation state. Samples were taken after a stagnation of 24 h which meets the Canadian recommendations for sampling in non residential buildings, which consist of taking the first 250 mL after >8 to 24 h of stagnation (Health Canada, 2009). Faucets were tested for a total of 23 weeks (i.e. >150 days). They were operated with tap water for 10 weeks until Pb concentrations stabilized. Treatments were then applied and 8 samples/tap were taken over a 13-week period.

A profiling protocol was also used to determine Pb concentrations as a function of stagnation time, in order to estimate the rate of mass transfer in two new double faucets treated with orthophosphates and the application of a pH adjustment. Samples were taken after stagnation periods ranging from 0 to 100 h. These profiling tests were repeated for the same 4 taps before and after treatment.

The characteristics of the municipal water feeding the pilot system were the following: mean alkalinity of 25 mg of $CaCO_3$/L, pH of about 7.6 ± 0.2, total organic carbon (TOC) concentration between 2.5 and 3.0 mg/L, chlorine concentration below the detection limit (<0.03 mg/L), chloride concentration of 8±2 mg/L, sulfate concentration of 25±2 mg/L, and a CSMR of 0.3 (very low risk of galvanic corrosion). Monitored background metal concentrations were minor (mean conc: 0.3 µg Pb/L; 11.4 µg Zn/L; 2.4 µg Cu/L) and were subtracted from the measured concentrations from the pilot to obtain net metal released by the devices. The mean temperature of the water was 20°C (16.5-23°C). Treatments included: 1) addition of OrthoP in the form of phosphoric acid @ 0.8 mgP/L; 2) pH adjustment (pH) using caustic soda at a target value of 8.4 and an increase in alkalinity from 25 to 27 mg/L of $CaCO_3$; 3) higher chloride concentration using sodium chloride to increase the CSMR to a value of 1.0 for 4 weeks, and then of 2.5 for 13 weeks, to cover the expected range of change of coagulant at the drinking water treatment plant; and, finally, 4) untreated tap water feeding the pilot.

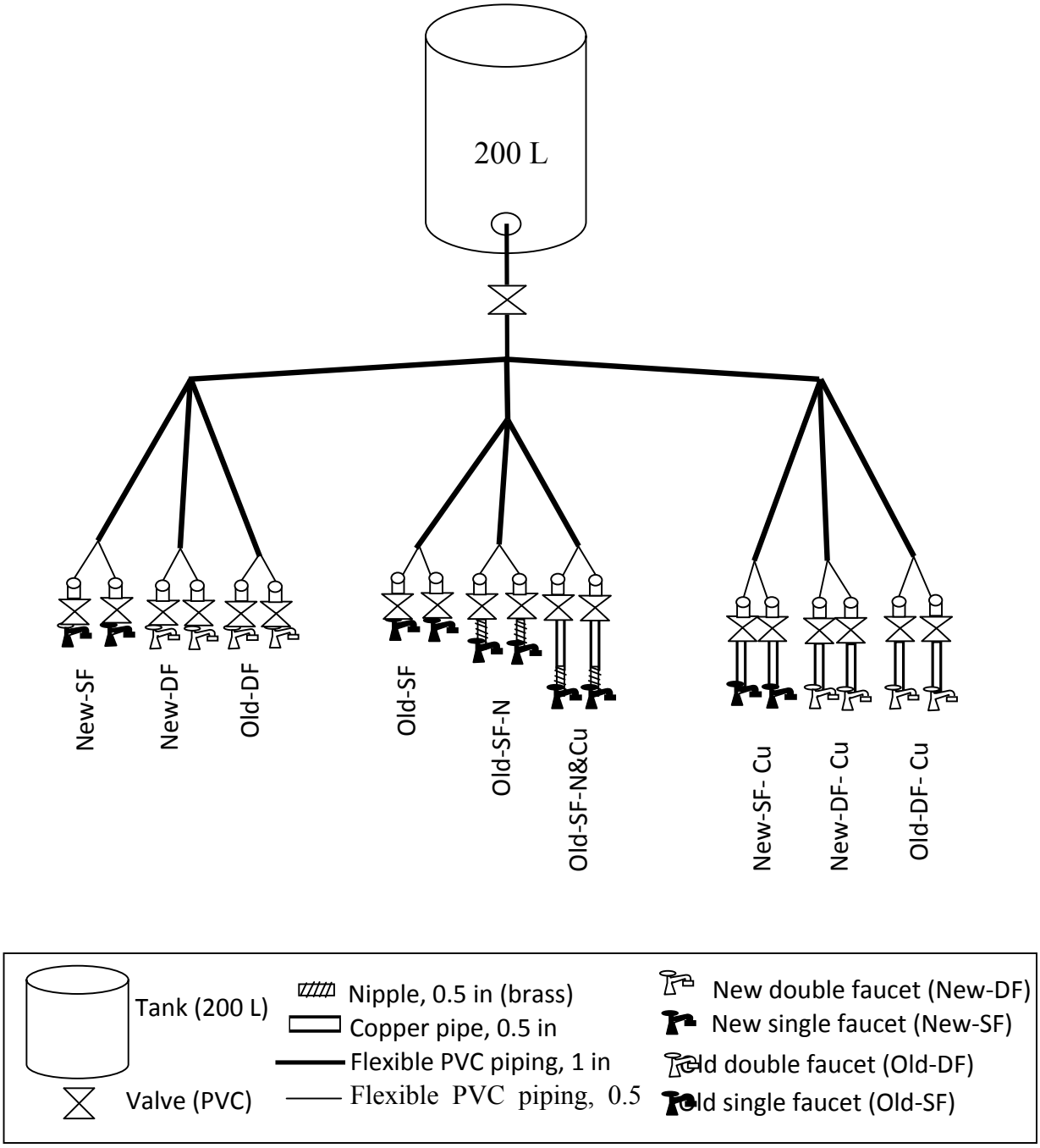


Figure 7.1 Schematic of one of four sections of the faucet pilot.

7.2.3 Analytical method

Metal analysis was performed on all the liquid samples using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Elan 6100, Perkin Elmer, QC), following digestion with 0.15% nitric acid (pH<2) for 24 hours at 4°C based on USEPA method 200.8 (1994) with detection limits of: 0.1 µg Pb/L, 5 µg Fe/L, 0.1 µg Cu/L, 2 µg Zn/L, and 1 µg Sn/L. Dissolved concentrations were measured after filtration with syringe filter cartridge (Millex, 0.45 µm, PVDF). Those cartridges were confirmed not to contribute or adsorb lead or copper (< 0.1 µg/L) when used with ultrapure water. Temperature, pH (using a Hach SensIon-1 portable pH meter carefully immersed), and alkalinity (method 2320-B; APHA & AWWA, 2005), chloride, phosphate, sulfate, and nitrate using ionic chromatography based on USEPA method 300.1 (1997) were monitored weekly. Heterotrophic plate counts (HPCs) of bacteria were measured using the membrane filtration method and incubation on R2A agar at 20°C for 7 days according to method 9215-D (APHA & AWWA, 2005).

7.2.4 Material composition analysis

The composition of each device (faucet and nipple) was determined from cut sections. The internal surface of each device component was scraped, then digested with 5% nitric acid (EMD, Omni Trace) at 105°C using a protocol adapted from method 3030E (APHA & AWWA, 2005) for 50 mL samples. A total of 33 samples were analyzed: 5 from nipples, 3 from old single faucets, 10 from new double faucets (5 necks and 5 valves), 10 from old double faucets, and 5 from new single faucets. The metal concentrations (Zn, Cu, and Pb) were then measured using ICP-MS (ICP-MS 7500a, Agilent) by an ISO 17025 certified laboratory. Hydrochloric acid (0.5%) (EMD, Omni Trace) was added prior to the analysis.

7.2.5 Surface deposit analysis

Surface analysis was performed directly on pieces cut from the devices studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). XPS Analyzer (VG, Escalab 3 MKII) was used with the Wagner factor to evaluate the composition of brass deposits at the nipple and the Cu pipe junction (5 samples). Finally, TOF-SIMS (Ion-TOF SIMS IVc) was used to evaluate the composition of deposits formed on new brass exposed to the control water and orthophosphates (3 scans on 2 samples).

7.2.6 Statistical analysis

General regression analyses were performed on log transformed data using the software Statistica, version 9.0 (StatSoft, 2009). Nonparametric Mann-Whitney U Test was performed to compare variables. Unless stated otherwise, a significance threshold of $p<0.05$ was used.

7.3 Results

7.3.1 Field study

The tap survey results showed that tap metal concentrations were amplified by up to 1000 times for Pb and 1600 times for Zn, as compared to the incoming municipal distributed water results (Table 7.1). Multiple regression models were applied in an attempt to identify the most probable sources of Pb release. Log transformed dissolved Pb (Pb_{diss}) was more strongly associated with Cu_{diss}, and to a lesser extent with Zn_{diss} and Sn_{part}, although the overall variance explained by the model was modest (R^2=0.38). Pb_{part} was well predicted by Zn_{diss}, and less well by Zn_{part} and Sn_{part} (R^2= 0.61).

Table 7.1 Metal concentrations in first draw samples from various types of faucets in the field study (250 mL after > 8 to 24 h of stagnation); median (90th percentile).

	Drinking fountains	Old double faucets	Old single faucets
N of taps	9	18	8
Pb_{diss} (μg/L)	29 (79)	50 (206)	86 (127)
Pb_{part} (μg/L)	12 (98)	48 (272)	22 (912)
Zn_{diss} (μg/L)	856 (3,670)	1,230 (9,260)	1,655 (31,000)
Zn_{part} (μg/L)	1.0 (460)	1.0 (342)	1 (1,300)
Cu_{diss} (μg/L)	1,350 (2,900)	877 (1,220)	1,015 (1,220)
Cu_{part} (μg/L)	370 (2,720)	235 (1,090)	220 (821)
Fe_{diss} (μg/L)	2.5 (18)	15 (26)	4.7 (495)
Fe_{part} (μg/L)	13 (197)	19 (64)	11 (1,375)
Sn_{diss} (μg/L)	0.1 (0.5)	0.3 (1.0)	0.2 (1.1)
Sn_{part} (μg/L)	0.5 (0.9)	0.5 (56.2)	2.0 (44.9)

Sequential sampling profiling was conducted at two types of taps to determine the impact of flushing on Pb concentrations in the premise plumbing. Figure 7.2 shows that particulate and dissolved Pb release from single faucets was almost entirely restricted to the first 250 mL after stagnation, and represents 74% of the Pb measured during stagnation in the first 1.5 liter draw. In the case of the drinking water fountains, Pb_{diss} and Pb_{part} concentrations increased up to the fourth draw, and remained high in the first 2.6 liters.

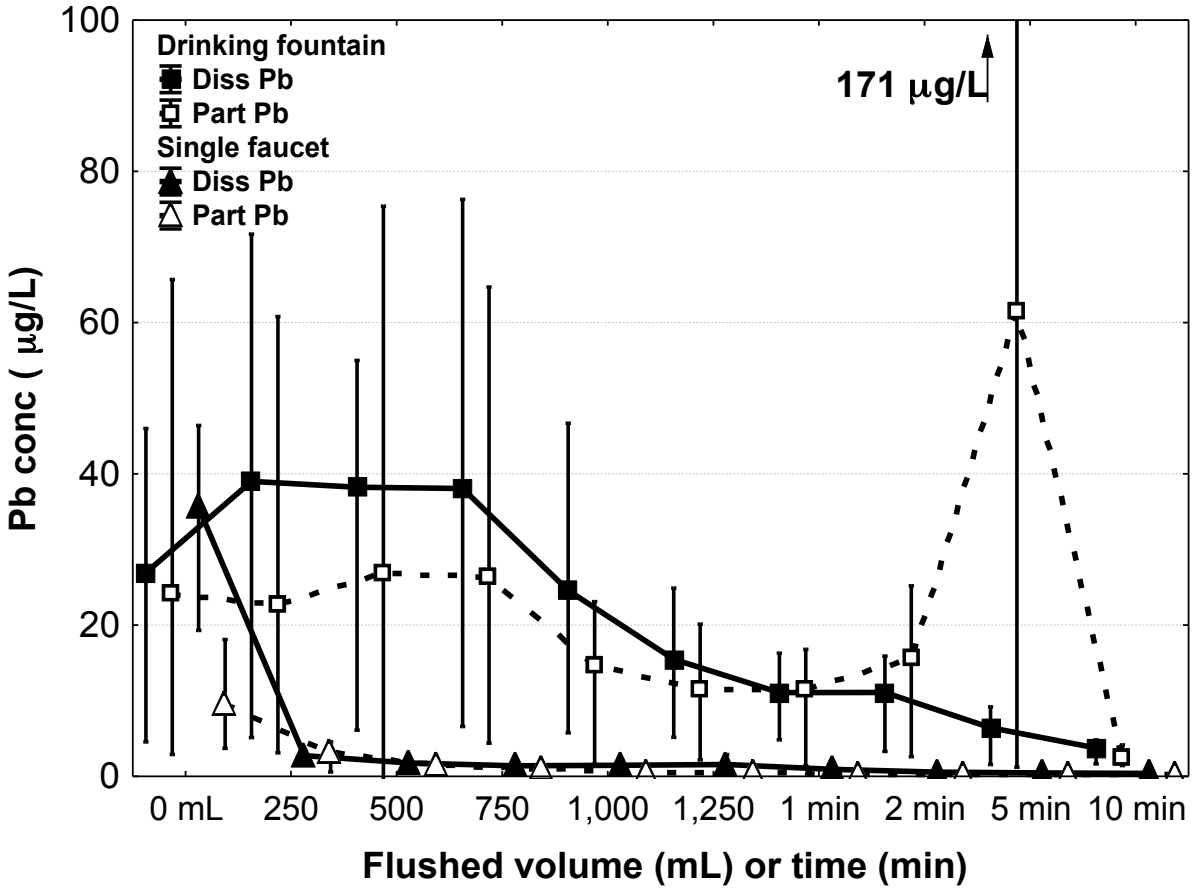


Figure 7.2 Pb concentrations in samples from single faucets (N=3) and drinking fountains (N=3) in the field study (after > 8 to 24 h stagnation). Dots are mean values, bars are min/max values. Average flow rates: faucet @ 7 LPM; fountain @ 1.3 LPM.

A source contribution sampling investigation was carried out to identify the location and relative contribution of Pb sources upstream of a double faucet. Sampling volumes were estimated from

measurements taken in successive sections of the internal distribution system upflow of this tap. Corresponding samples were then taken directly from the tap and upstream of the premise plumbing (first draw), from the Cu riser distribution pipes with Pb/Sn solder (25 mm Ø) (same tap as first draw but after flushing 1 L from the tap), from secondary grey iron (iron with 3% carbon and 1% silicon) distribution pipes (51 mm Ø) after flushing 1 L from the tap, and from the service line pipes (76 mm Ø) after flushing 1 L from the tap. Figure 7.3 shows the results for dissolved and particulate metals measured in the four sections of the premise plumbing. In the first 250 mL, the total Pb concentration is about 8.2 times greater than in the second flush sample, with a minor particulate fraction (5 µg/L for this specific point). Fe concentrations decline steadily while and Cu and Zn concentrations increase in the piping directly upstream of the tap.

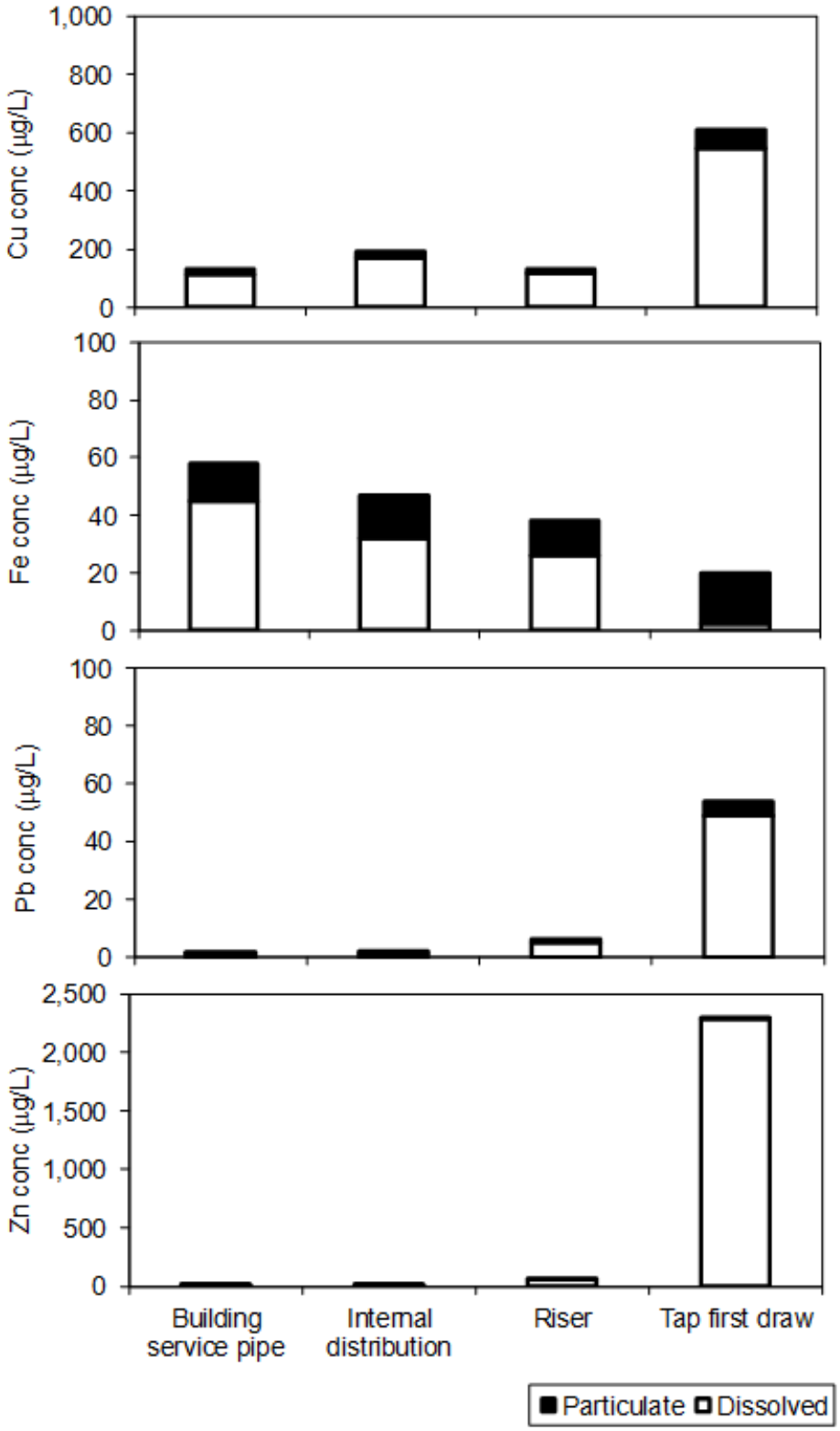


Figure 7.3 Metal concentration profiles measured in different sections of the internal distribution system during the field study (> 8 hours stagnation). Tin concentrations were BDL (<0.5 µg/L).

7.3.2 Pilot study

7.3.2.1 Faucet evaluation without treatment

Various types of brass were used to fabricate the plumbing devices studied, reflecting manufacturing constraints of malleability and resistance to corrosion (Table 7.2). The material used in new double faucets was primarily biphasic yellow brass with a neck containing negligible Pb concentrations (0.3±0.3%). New single faucets were composed of a beta phase alloy, and old single faucets were made of red brass with relatively high Pb concentrations (6±1%). The nipple content was variable and therefore potentially biphasic. Finally, the old double brass faucets brass content was highly inconsistent and difficult to characterize (from 0 to 6% Pb and from 9 to 38% Zn). No significant variation was measured in the content of the materials between the external and internal surfaces of the devices, and metal recoveries varied between 83% and 115% for all samples. From the outside, the old and new single faucets appeared similar, however cut sections showed marked differences in their internal volumes (Figure 7.4). Specifically, the internal volume (24 mL) and contact area (60 cm^2) in an old single faucet exceeded those in new single faucets by a factor of 9.7 and 4 times respectively. Sections of new double faucets also revealed reduced internal volume (31 mL in total) at the junction of the hot and cold water valves, while the volume exposed to brass in the old double faucets varied between 53 mL and 106 mL.

Table 7.2 Content of brass devices studied in the pilot experiment (Zn, Cu, Pb) in terms of % of mass abundance (w/w); mean±S.D.

	N of components tested	Zn	Cu	Pb
Nipple	**5**	**28±5%**	**65±10%**	**1±2%**
Old single	**3**	**8±1%**	**78±8%**	**6±1%**
New double / neck	**5**	**31±2%**	**70±6%**	**0.3±0.3%**
New double/ valve	**5**	**40±4%**	**61±5%**	**2.0±0.8%**
Old double	**10**	**25±12%**	**74±9%**	**2±3%**
New single	**5**	**43±3%**	**59±3%**	**2.0±0.1%**

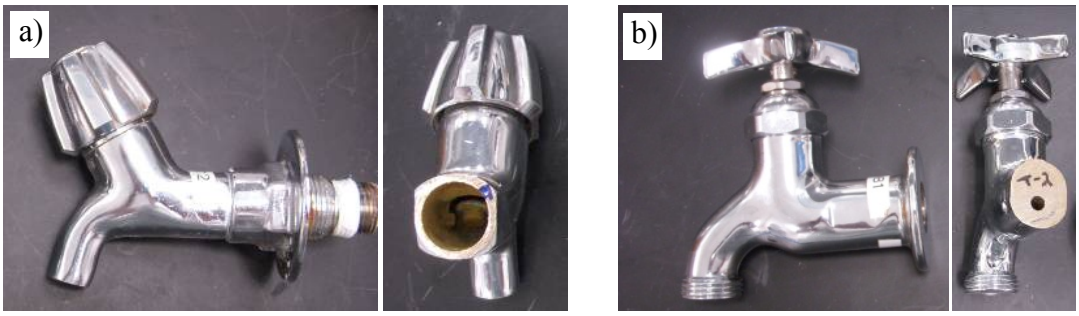


Figure 7.4 Profile and cut section views of: a) an old single faucet; and b) a new single faucet.

Results presented in Figure 7.5 can be interpreted considering the temporal variations of Pb release from different control faucet types and the variations in Pb release between similar control faucets. Variability observed in the old single faucets with a nipple junction is attributable to a systematically higher Pb release from one faucet (Old-SF-N-2) than from the other (Old-SF-N-1). When compared to results from the full scale tap sampling (Table 7.1), concentrations for the pilot control single faucets connected to a brass nipple with/without a connection to a Cu pipe (22±10 µg/L, N=48) are significantly lower than those for the 8 taps in the building complex (295±365 µg/L) ($p<0.05$). Similar differences are observed between field double faucets tap results (175±174 µg/L, N=18) and those of double faucets with and without a connection to a Cu pipe (11±8 µg/L, N=48) ($p<0.05$). Finally, concentrations from the control (Figure 7.5) and from treatment taps prior to the onset of treatment (not shown) were not significantly different ($p>0.05$).

7.3.2.2 Impact of treatment and the connection to a Pb pipe on Pb release

Table 7.3 summarizes the results of dissolved and particulate Pb release in 250 mL samples after treatment for the new double faucets (with and without Cu piping), the new single faucets (with and without Cu piping), the old double faucets (with and without Cu piping), the old single faucets with a nipple (with and without Cu piping), and the old single faucets without a nipple.

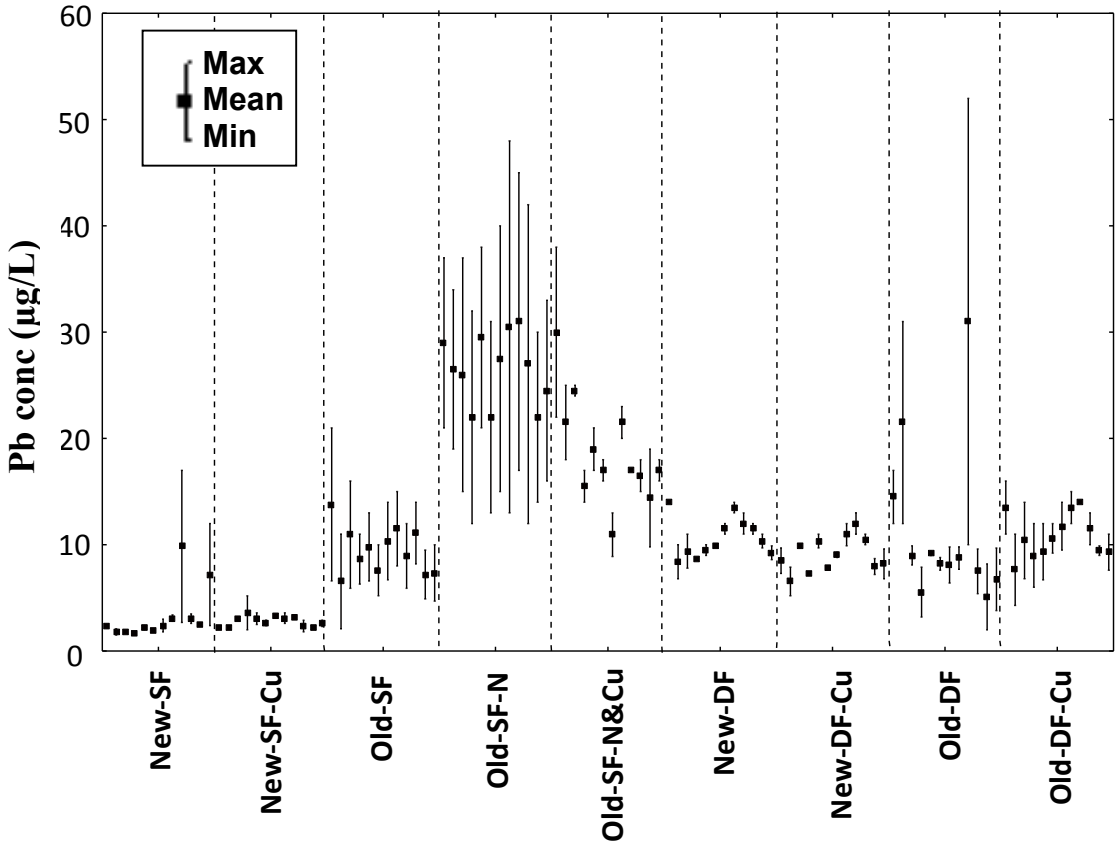


Figure 7.5 Pb concentrations in samples from the nine faucets tested without treatment in the pilot experiment (2 replicates/sampling for 12 events). Bars represent min-max. New single faucet with/without Cu pipe (New-SF/New-SF-Cu); old single faucet with/without nipple or with nipple and Cu pipe (Old-SF/Old-SF-N/Old-SF-N&Cu); new double faucet with/without Cu pipe (New-DF/New-DF-Cu); old double faucet with/without Cu pipe (Old-DF/Old-DF-Cu). Concentrations measured in 250 mL.

Table 7.3 Lead concentrations; mean±SD and mean % of particulate Pb (Pb_{part}) released by faucets after treatment in the pilot experiment (N=32 except N=16 for old single faucets and N=24 for old single faucets with nipple treated with orthophosphate). All concentrations measured in 250mL sample volume.

	Control		Orthophosphate (0.8 mg P/L)		pH adjustment to 8.4		High chloride	
	Total Pb (µg/L)	Pb_{part} (%)	Total Pb (µg/L)	Pb_{part} (%)	Total Pb (µg/L)	Pb_{part} (%)	Total Pb (µg/L)	Pb_{part} (%)
New double faucet	10±2	24%	3±2*	67%*	7±2*	27%	11±4	28%
New single faucet	3±3	37%	2±3*	68%*	4±6	46%*	4±3*	37%
Old double faucet	11±8	37%	7±2*	41%*	N/A	N/A	9±7	37%
Old single faucet	9±4	27%	7±3	44%*	9±2	36%*	9±2	26%
Old single faucet with nipple	21±11	20%	15±3*	40%*	13±3*	24%*	37±29*	28%

*Significant difference between control condition and treatment ($p<0.05$)
N/A: non-available

For the old single faucets, OrthoP seemed to decrease Pb concentrations, but not significantly, and pH adjustment was not effective. When connected to a nipple, this decrease was higher and significant ($p<0.05$), suggesting that orthophosphate was more effective on the yellow brass of the nipples than on the red brass of the old single faucets. For new double faucets, both treatments reduced the mean Pb concentrations significantly, by 30% for the pH adjustment and by 70% for the orthophosphate. Figure 7.6 shows the impact of treatment on mean Pb concentrations for all new double faucets (with and without a Cu pipe). A similar and significant decrease (36%) was also observed for the old double faucets treated with OrthoP, although concentrations were more variable. For the new single faucets, concentrations observed were

especially low and significantly ($p<0.05$) lower after the addition of OrthoP, with mean Pb concentrations reduced by 33%.

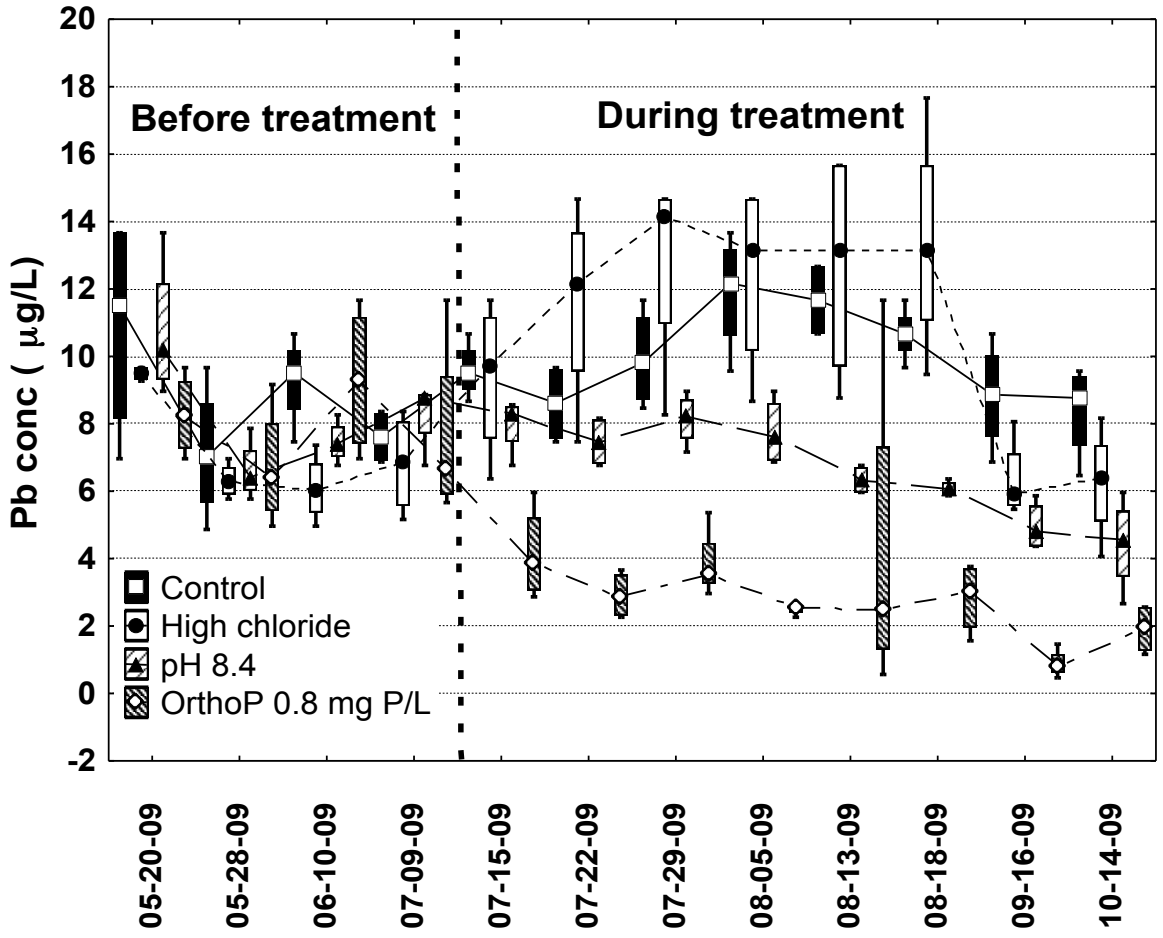


Figure 7.6 Pb concentrations in samples from the pilot experiment, new double faucets before and during treatment (control; high chloride; pH adjustment to 8.4; orthophosphate 0.8 mg P/L). Dots represent median, boxes represent the 25th-75th percentiles and bars represent min-max values (N=4).

The impact of greater chloride content on Pb release in the 250 mL tap samples is not evident when considering the combined results of faucets with and without copper pipe connections (Table 7.3). In the absence of a connection to a copper pipe, mean estimated Pb concentrations within the new double faucets rose from 59±12 (N=8) to 89±28 µg/L (N=16) ($p<0.05$), while

they remained relatively stable in the control taps (80±22 µg/L to 86±12 µg/L) (N=8 and 16). Conversely, higher chloride content resulted in less Pb released from the old single faucets made of red brass (136±69 µg/L (N=8) to 87±16 µg/L (N=16)), while controls remained stable (mean of 100±64 µg/L and 92±36 µg/L). Overall, increasing chloride also slightly augmented Zn release from all old and new faucets made of yellow brass. In the absence of a Cu connection, Zn concentrations within all yellow brass faucets rose from a mean of 2 438 µg/L (N=24) without chlorides to 4,727 µg/L (N=48) ($p>0.05$) with chloride.

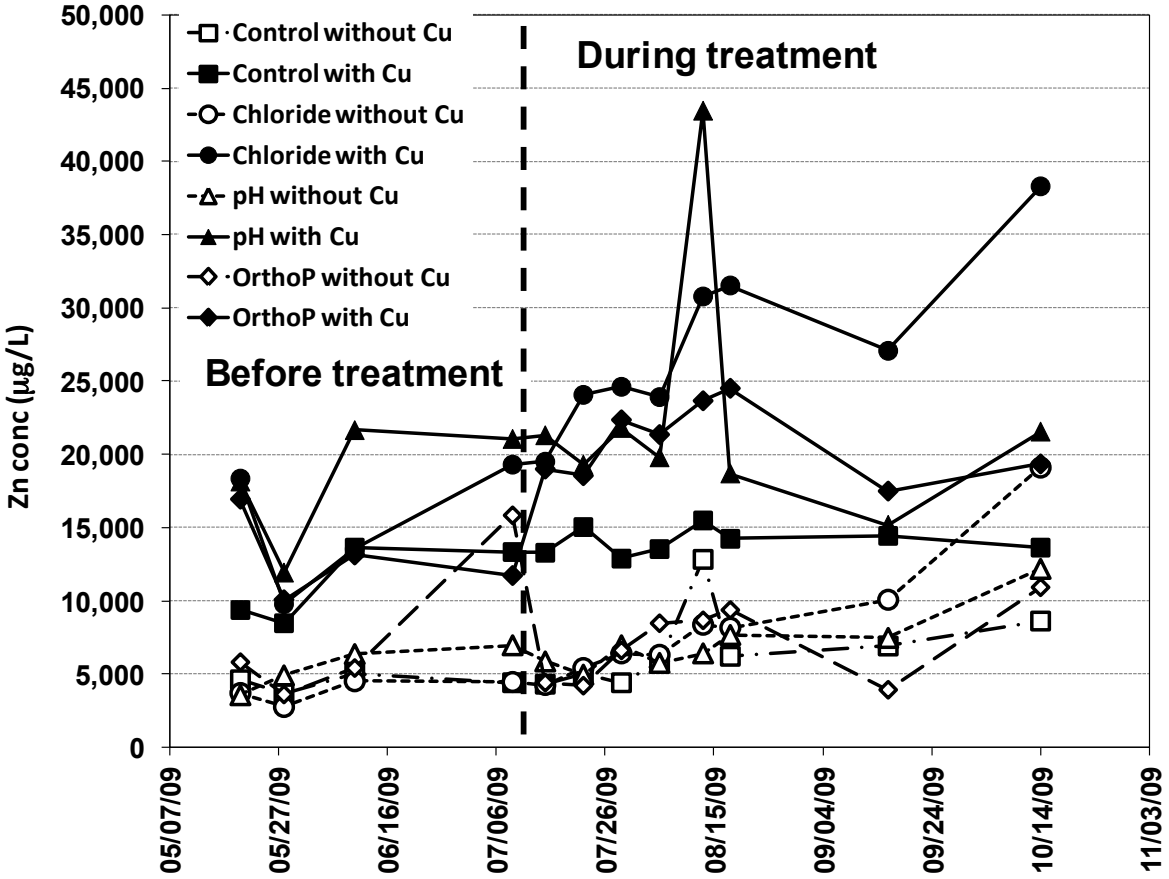


Figure 7.7 Zn concentrations in samples from the pilot experiment, new single faucets exposed to the four treatments (control; orthophosphate 0.8 mg P/L; pH adjustment to 8.4; higher chloride) with/without Cu piping during treatment. Dots represent mean value of two replicate for 12 events.

Finally, considering yellow brass faucets and all conditions, adding a connection to a Cu pipe resulted in a non-significant decrease in Pb concentrations within faucets from a mean of 141 µg/L to 134 µg/L (N=192). Combining all treatment conditions, a significant increase was observed for Zn concentrations from a mean concentration of 3,601 µg/L Zn without a Cu connection, to 8,187 µg/L Zn with a copper connection (N=192) ($p<0.05$). In fact, the impact of a copper connection is clearly seen for some of the faucets especially in the presence of high chlorides. In the case of single new faucets exposed to chloride, the connection to a copper pipe resulted in a large and significant mean increase (420%) of Zn concentrations that can be clearly observed (Figure 7.7). Moreover, Zn concentrations appear to increase progressively throughout the experiment, suggesting that no passivation is being established. It can also be seen that the impact of a Cu connection is less pronounced and variable for the control faucets (14,073±1,753 µg/L Zn) than for the faucets subjected to treatment (up to 43,457 µg/L Zn). The impact of the combination of higher chloride and a Cu connection was not significant on Pb release from those single faucets. On the contrary, the combination of high chloride and a connection to a Cu pipe was associated with a large and significant increase in Pb release in one old single faucet with nipple and Cu piping (Figure 7.8). Lead, mostly dissolved and colloidal (85%), increased by a factor of 300% relative to the control faucets (Old-SF-N-1 and Old-SF-N-2) and the replicate faucet (Old-SF-N&Cu-1). For this particular faucet, zinc release was relatively low, especially in comparison with its replicate (Old-SF-N&Cu-2).

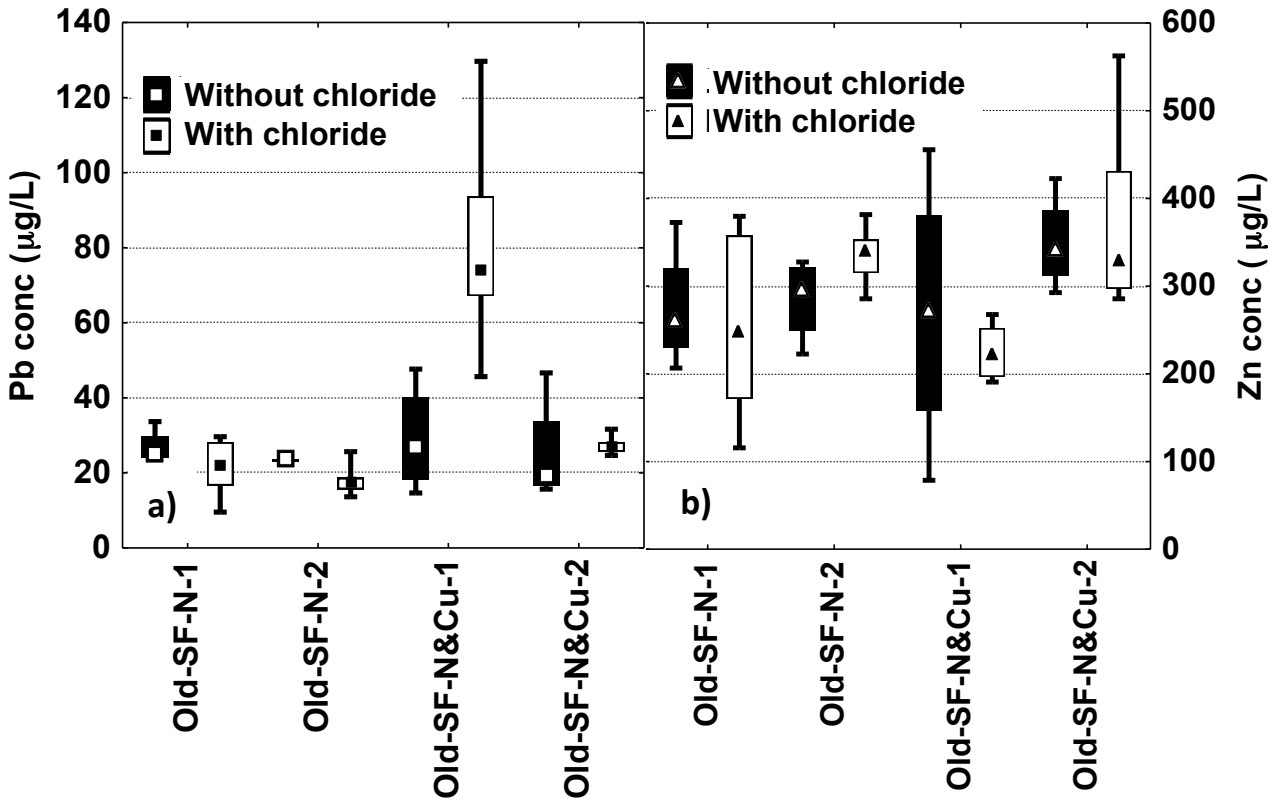


Figure 7.8 a) Pb concentrations and b) Zn concentrations in the pilot experiment, old single faucet with a nipple with/without a copper pipe connection (Old-SF-N/Old-SF-N&Cu) before and after chloride addition. Dots represent the median, boxes represent the 25th-75th percentiles, and bars represent min-max values. (Without chloride: N=4; With chloride N=8).

The fractions of particulate Pb before and after treatment are summarized in Table 7.3. For all faucets combined, this fraction increased from 31% to 54% when OrthoP is applied. This impact was most pronounced for the new double faucets (from 24% to 67%) and negligible for the old double faucets with stable fractions stable of about 40%. The fraction of particulate Pb in the field tap samples was comparable, at 41% for both single and double faucets and 32% for fountains.

The impact of all treatments investigated for regulatory compliance can be assessed by comparing the frequency of exceedances of the 10 µg/L guideline in tap water after extended

stagnation (Health Canada 2009; WHO, 2004) (Table 7.4). In this case study, OrthoP treatment decreased exceedances by 20% and pH adjustment by 13%, while increased chloride concentrations increased Pb release in all faucets by 6%.

Table 7.4 Percent of water samples exceeding the 10 μg/L total Pb guideline for each faucet configurations tested in the pilot study.

	No treatment (4 weeks; N=72)	After treatment (8 weeks; N=144)
Control	**44%**	**42%**
OrthoP	**46%**	**26%**
pH 8.4	**32%**	**19%**
High chloride	**38%**	**44%**

7.3.2.3 Stagnation profiles

Stagnation models were built for the new double faucets without Cu piping. The Pb release rate was estimated considering the concentration of Pb in the tap water, the surface area of the faucet in contact with water, the volume of water and neglecting diffusion (van der Leer et al. 2002). Figure 7.9 a presents the concentration profiles of Pb release after stagnation time before and after OrthoP addition (0.8 mg P/L). Before treatment, the estimated equilibrium concentration reached 72 μg/L inside the faucet (9 μg/L in 250 mL) for both conditions, corresponding to a mass transfer rate of 0.006-0.008 $\mu g/m^2/s$. After treatment, the mass transfer rate decreased to 0.003 $\mu g/m^2/s$, and the equilibrium concentration dropped to 19 μg/L, a decrease of 74%. Nevertheless, the addition of OrthoP decreased both the equilibrium concentration and the mass transfer rate. In contrast, adjusting the pH had less effect (Figure 7.9 b) on both the equilibrium concentration, which decreased from 72 μg/L to 54 μg/L after treatment, and the mass transfer rate, which increased slightly (0.006 to 0.006-0.012 $\mu g/m^2/s$). The general trend for dissolved and particulate Pb release (data not shown) was the same as for total Pb release, confirming that Pb release mechanisms for brass stabilize over time.

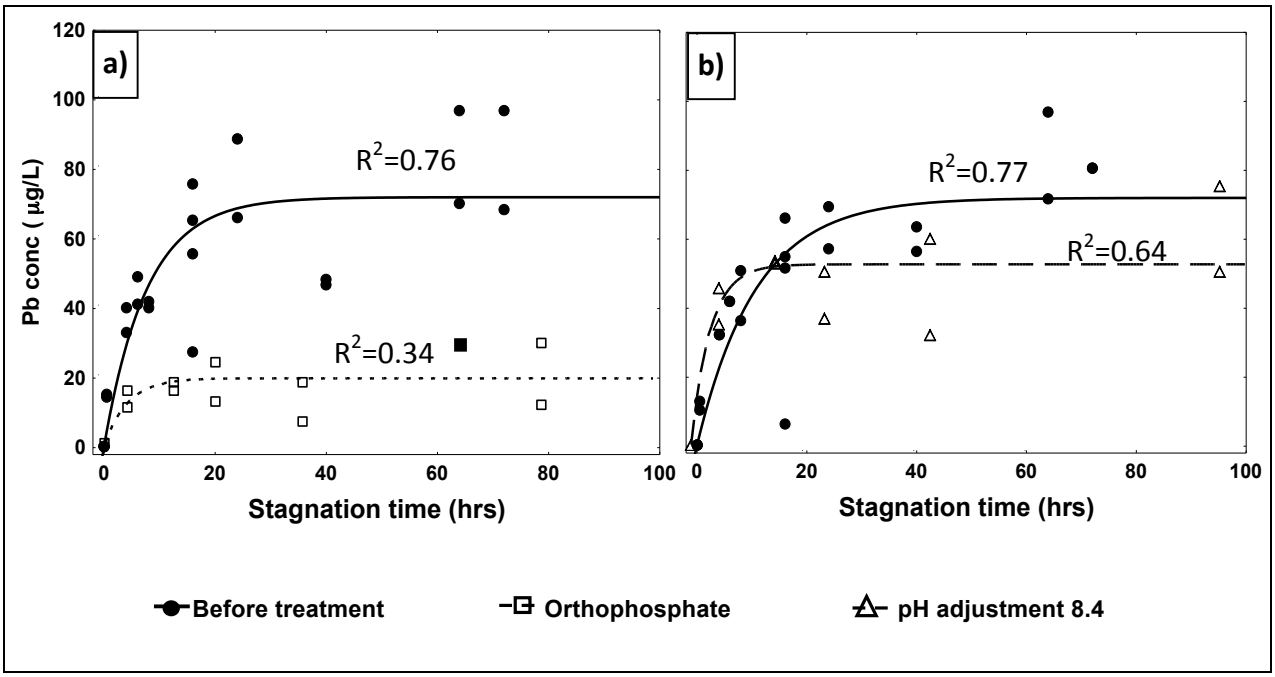


Figure 7.9 Stagnation profiles performed during the pilot study and best-fit curve obtained for a dissolution model (van der Leer et al., 2002). Estimated Pb concentration in the new double faucets: a) before treatment (N=22) and with orthophosphate - 0.8 mg P/L (N=12); b) before treatment (N=22) and with pH adjustment to 8.4 (N=12).

7.3.2.4 Surface deposit analysis

Most devices made of yellow brass showed visible evidence of dezincification in the form of "orange deposits" over their internal surfaces (Figure 7.10 a). Localized grey deposits were also observed over a distance of about 4 mm from the junction between the Cu pipe and the nipple. This area corresponds to the overlapping sections of Cu and brass. XPS analysis confirms that the grey deposits contained a larger proportion of copper oxides (34% vs. 29%), and less carbon (54% vs. 60%) than the orange deposits. Grey deposits were more abundant at the junction of the old single faucet with nipple & Cu-2 (Old-SF-N&Cu-2) (Figure 7.10 c) than at the one of the old single faucet with nipple & Cu-1 (Old-SF-N&Cu-1) (Figure 7.10 b). TOF-SIMS analysis of the deposits on the new double faucets treated with phosphate (Figure 7.10-e) confirmed that the deposits contained more phosphates, including Zn phosphate than what was found in the deposits from the control faucets.

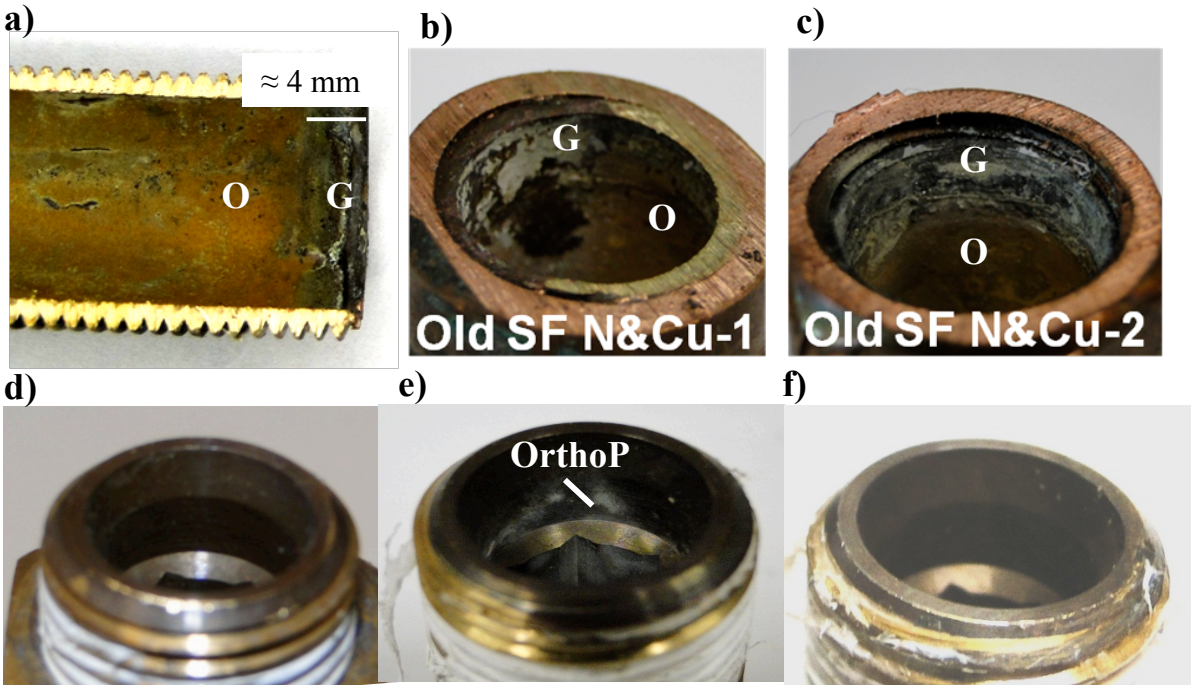


Figure 7.10 Evaluation of brass deposits after the pilot experiment: a) Nipple surfaces longitudinal section; b) Old single faucet with Nipple & Cu-1 junction; c) Old single faucet with nipple & Cu-2 junction. New double faucets: d) control; e) orthophosphate 0.8 mg P/L; f) pH adjustment to 8.4; "O": orange deposits; "G": grey deposits.

7.4 Discussion

7.4.1 Field sampling

Results from sequential profiling and the source contribution investigation indicate that faucets and fountains and their immediate upstream plumbing, were the dominant sources of Pb release in the buildings studied. Considering the low flow rate (1.3 L/min) and the estimated fountain plumbing volume of 1 L, it is not surprising that the Pb concentrations were higher for fountains, ranging from 3.1 to 9.1 µg/L, even after 10 minutes of flushing.

The high variability in metal concentrations observed during the field survey points to multiple sources contributing to particulate and dissolved Pb at the tap. The association between Pb release and that of other metals in both particulate and dissolved forms has been used successfully to identify Pb sources in residential buildings (Deshommes et al., 2010). Regression models suggest that brass is a major source of Pb_{part} in the building complex studied, since elevated Cu and Zn concentrations were both associated with high Pb_{part}. However, elevated concentrations of Cu could also be attributed to leaching from the abundant copper piping. Moreover, the contribution from solders cannot be ruled out in the absence of a measurable increase of dissolved Sn (Subramanian et al., 1995), since solders can be biphasic and preferentially release Pb based on galvanic series (Jones, 1996). A closer examination of the Pb/Zn ratio as the water progressed through the various piping sections shows a shift from a ratio of 2.1 in the distribution pipe to 0.14 in the riser and 0.03 in the first draw. Similarly, the average Pb/Zn ratio in all the first draw samples was 0.07 (Table 1). In comparison, a Pb/Zn ratio of 0.04 have been found in all yellow brass faucets from the pilot without treatment (N=144) and a ratio of 0.31 for red brass device (N=48). Additionally, the average Pb/Zn ratio found in the brass composition of the devices studied was again 0.07. Typical leaded solder, as well as other solder alloys used in plumbing contain no Zn at all (Pb/Zn ratio= ∞). In consequence, the decrease of Zn release, but also the apparent relationship between Pb and Zn release suggest that brass is an important contributor in the first draw samples. Conversely, solders should be the dominant contributor in the copper riser piping section. Although the maximum concentrations were observed in the first draw, the relative mass contribution from the immediate upflow premise plumbing was small (12.5 µg in 250 mL), as compared to that from the riser section (36 µg in 6 L).

Interestingly, Fe concentrations decreased as water progressed through premise plumbing (Figure 7.3), suggesting Fe deposition on pipe walls or on suspended particles in the premise piping. Iron particles have been shown to affect Pb concentrations at the tap as they adsorb Pb (Deshommes et al., 2010).

Regulatory compliance at the tap is based on Pb concentrations found in a fixed volume at the tap after stagnation, rather than on the mass contributions. When considering concentrations, results from the tap sampling survey, sequential profiling, and the source contribution investigation all suggest focusing on the faucets and the premise plumbing immediately upstream as the main

sources of Pb at the tap. Although this section of the plumbing is important to consider, mass contributions from other sections in which greater dilution is available, mostly due to larger pipe diameter downflow in the system, appear more relevant in terms of cumulative exposure and of higher priority for intervention.

However, in terms of concentrations at the consumption taps (as observed in figure 7.2), lead concentrations were clearly decreased following the first draw confirming the efficiency of flushing to decrease lead at the tap. That was not the case for the tested drinking fountain where average lead concentrations did not decrease below 10 µg/L even after 2 min flushing.

7.4.2 Pilot study

7.4.2.1 Faucet evaluation without treatment

Old and new double faucets differed considerably in design, inner volume and somewhat in materials (Table 7.2). Nevertheless, mean concentrations found at the tap after stagnation in faucets not connected to copper piping or a nipple were comparable (10±2 µg/L Pb for new double faucets, 9±4 µg/L for old single and 11±10 µg/L for old double faucets). However, after adjusting for dilution of the inner faucet volume, concentrations in the new double faucets are higher (84 µg/L) than in the old ones (51 µg/L). These findings clearly show that lead release from brass faucets can remain significant, even after more than 20 years of usage. They also point to the lack of improvement in materials that is compensated by the smaller volumes found in new faucets.

Regardless of their potential for lead release, faucets may simply comply with standards because of: (1) their reduced volume of water in contact with the brass during stagnation; and/or (2) the application of a mass based standard. Figure 5 shows that Pb concentrations in 250 mL samples from the old single faucets (Old-SF) with an inner volume of 24.1 mL are significantly higher than those from the new single faucets with an inner volume of 2.5 mL (9 µg/L vs. 3 µg/L) ($p<0.05$). However, the actual volume corrected concentrations in the faucets are estimated at 95 µg/L in the old red brass single faucets and 299 µg/L in the new yellow brass single faucets. As a result, faucets presenting high Pb concentrations in a smaller volume could meet the new NSF 61 certification as it is based on the mass of Pb released in a 1L sample volume (NSF & ANSI, 2007). Indeed, the new faucets tested without treatment (N=64) would likely meet this standard

as the Pb mass released never exceeded 5 µg (<20 µg/L in 250 mL). Furthermore, almost all faucets would almost always meet the 10 µg/L threshold in water if a sampling volume of 1 L was used.

Compared to the Pb concentrations obtained in the pilot faucets, the concentrations at the building taps are orders of magnitudes higher (Table 7.1). These large differences suggest that other significant sources of Pb, such as brass fixtures, valves, and solders, were present in the section of piping upstream of the field taps. Confirming this at pilot scale, we found that a connection to a brass nipple with or without Cu piping increases Pb release by a factor of 2.4 ($p<0.05$).

7.4.2.2 Impact of corrosion control treatment on Pb release

The effectiveness of the various treatments tested to reduce Pb after a 24-h stagnation was significant for most faucets, especially in the case of OrthoP. However, an apparent higher particulate Pb fraction was observed following OrthoP treatment. This is the result of OrthoP decreasing dissolved Pb release without affecting particulate Pb release, which is consistent with previous observations for Pb pipes (Edwards and McNeil, 2002). A noteworthy aspect is how quickly OrthoP reduced the amount of Pb released (Figure 7.6). In the study by Lytle and Schock (1996), it was not possible to confirm the effectiveness of OrthoP in reducing the Pb release from brass coupons, because this release was not stabilized at the onset of testing. In the present study, the brass devices had been in contact with the water for almost 3 months prior to treatment and the old brass faucets tested had been in used for over 20 years in the same building complex. Moreover, the results obtained for the control faucets (Figure 7.5) suggest that Pb release was effectively stabilized after the first 3 months of contact. Results after longer periods of stagnation confirm those obtained after 24 hours as pH adjustment was less effective than OrthoP addition in reducing Pb release. The surface deposit analyses also support these findings with the presence of phosphate, specifically Zn phosphate, in the corrosion scale layer, confirming the corrosion control mechanism suggested by Yohai et al. (2011).

The dezincification index proposed by Zhang & Edwards (2011b) reveals that all yellow brass faucets were subject to dezincification before treatment (index higher than 1), unlike the old red brass faucets brass (average index of 0.2). As expected, the dezincification index of yellow brass was greatly increased (203% on average) by higher chloride (Sarver et al., 2010; Zhang et al.,

2011b). However, it did not result directly in Pb release (Table 7.3), showing that more intense dezincification does not necessarily result in higher lead release. For red brass, chloride addition decreased the dezincification index slightly (0.10 to 0.08) as expected since this alloy is known to resist to dezincification (Sarver et al., 2010). This decrease was also associated with slightly lower lead release, confirming the resistance of red brass to chloride.

Overall, OrthoP and pH adjustment did not influence Zn release as shown on Figure 7.7 for new single faucets. Considering all samples taken from the faucets (N=56 before treatment and N=112 during treatment) and correcting for concentrations in control taps, the impact of orthophosphate on Zn release was minimal (-2%) and modest for pH adjustment (-14%). In some cases, pH adjustment was more effective in accordance with previous observations by Zhang and Edwards (2011b). For example, Zn release in new double faucets increased slightly from 1,336±361 µg/L before treatment (N=16) to 1,418±600 µg/L after OrthoP addition (N=32). For the same faucets, Zn release dropped from 1,734±387 µg/L before treatment to 1,088±298 µg/L following pH adjustment ($p<0.05$). Under our conditions, more dezincification was not associated with greater Pb release which may be caused by the sacrificial release of Zn as suggested elsewhere (Zhang et al., 2011a). Based on solubility products (Benjamin, 2002), lead phosphate would form more easily than zinc phosphate for the same cation concentration, although it is possible that orthophosphate generate Pb phosphate at the brass surface and relatively less Zn phosphate. However, in our experiment, we were not able to detect Pb phosphate.

The impacts of a connection to a Cu pipe in terms of lead and zinc release vary from one type of faucet to another. The contact between a brass faucet and a Cu pipe can generate localized galvanic corrosion and increase Pb release, as we observed for old single faucets connected to a brass nipple and a Cu pipe and exposed to high CSMR (Figure 7.8-a). This increase was not systematically observed for all faucets and conditions, as reported by Edwards and Triantafyllidou (2007) and DeSantis et al. (2009). Three hypothesis could explain this variability: 1) particular combinations of metals in the alloy can cause brass to be either anodic or cathodic to Cu (Edwards and Triantafyllidou, 2007; DeSantis et al., 2009; Arnold, Jr. 2011); 2) the sacrifical release of Zn can delay the Pb release; and 3) the presence of scale deposits at the junction to Cu can promote or hinder the galvanic action due to the galvanic potential of the scale itself. The first mechanism could explain the higher Zn release from new single faucets connected to Cu in contrast to the protective effect of the other faucets. Finally, the two last mechanisms are

consistent with the elevated Pb released from the old faucet Old-SF-N&Cu-1 exposed to chloride (Figure 7.8). Specifically, it was associated with a relatively lower Zn release which suggests preferential Zn release from the Old-SF-N&Cu-2. In addition, a difference in scale composition was observed at the junction to Cu of the Old-SF-N&Cu-1 in comparison to the Old-SF-N&Cu-2 (Figure 7.10-b and -c) suggesting that the "orange scale" may be anodic to copper in opposition to the "grey scale".

7.5 Conclusions

A number of conclusions can be drawn from the results of this project:

- Brass elements are a significant source of Pb in the building complex studied. The specific contribution of the faucets to the lead concentrations in 250 mL samples after extended stagnation in the building complex studied was modest in light of the overall release from other sources (eg connecting nipples). However, concentrations of lead released solely from faucets are large enough to exceed the WHO 10 µg/L standard in the first draw sample after 24 h of stagnation for 43% of the control faucets tested. In the field study, the first 250 mL was associated with the higher concentrations at the tap. Using a larger volume of 1L (as in some regulations) would dilute the high lead concentration in the first 250 mL (including the faucet) and may change the outcome regarding the compliance for those taps depending of the regulatory threshold concentration.
- Lead leaching results were generally stable, with no unexpected trend in lead release demonstrating the relevance of such experiments. Although testing those faucets connected to a copper pipe with a dump-and-fill may have provided similar results, those experiments have other limitations. In dump-and-fill protocols, devices are in contact with air during the process, are exposed to less water flushing, and diffusion mechanism is constrained by stoppers as well as other factors that do not occur in real plumbing system.
- pH adjustment and orthophosphate addition both reduce the amount of Pb released from faucets, even from old faucets with corrosion deposits and those connected to Cu piping. Orthophosphate addition was overall the most effective treatment for the entire set of faucets tested, as it reduced the mean amount of Pb released by 41%.

- Orthophosphate treatment will decrease exposure because of a quick decrease of lead release after 24 h of stagnation and lower equilibrium concentrations even after very long stagnation periods (100 h).
- Although brass corrosion affects both Zn and Pb release, water quality changes affecting Zn release do not necessarily translate directly to changes in Pb release. Based on our observations, the reduction in Pb release associated with OrthoP treatment occurs while Zn release remains constant and a protective scale containing Zn phosphate is formed. Additional research is needed to better understand the action of OrthoP treatment to reduce Pb release from brass, especially in the long term.
- Significant Pb release was observed from an old faucet connected to a brass nipple and Cu piping when exposed to high chloride. High Zn release was observed for all new single faucets connected to Cu. This result suggests the impact of galvanic corrosion.
- Regulatory compliance is based on concentration at the tap after stagnation, rather than on the overall mass contribution. In this study, regulatory monitoring would identify faucets as contributing to Pb exceedances, when in fact overall and sustained release from solder in the riser section may constitute a more significant exposure to address.

7.6 Acknowledgments

The study was funded by the Canadian Water Network within the framework of a larger research carried out by the NSERC Industrial Chair on Drinking Water funded by the City of Montreal, Ville de Laval and JMI-Veolia. The authors are grateful for the technical and field support provided by the Correctional Service of Canada, especially Réal Tessier.

CHAPITRE 8 DISCUSSION

8.1 Mise en commun des résultats

Les modèles de relargage de plomb ne tiennent pas compte de la contribution de divers éléments de plomberie susceptibles de constituer des sources significatives de plomb dans le système de plomberie (robinets, soudures, éléments de jonctions, vannes, compteur d'eau). En outre, ces modèles ne considèrent pas certains mécanismes indirects de relargage de plomb, tels que les dépôts pouvant se former à l'intérieur de la plomberie (McFadden et al., 2011), le relargage de plomb localisé causé par la corrosion galvanique à la jonction d'éléments de matériaux différents (Triantafyllidou & Edwards, 2011; Nguyen et al., 2010) ainsi que le relargage associé à des perturbations hydrauliques (Deshommes et al., 2010; Triantafyllidou et al., 2012). Malgré leurs limitations, les modèles demeurent des outils d'analyse précieux. Les études effectuées à échelle du laboratoire, à l'échelle-pilote et celles réalisées sur le terrain permettent de compenser les limitations des modèles en fournissant des indications sur les mécanismes de relargage de plomb impliqués; ces résultats peuvent également fournir une indication de l'exposition des consommateurs d'eau. Sur le terrain comme lors d'expériences pilotes, il s'avère essentiel d'utiliser des méthodes d'échantillonnage appropriées pour s'assurer de mesurer adéquatement la source de plomb étudiée.

8.1.1 Protocoles d'échantillonnage terrain

Différents protocoles d'échantillonnage ont été comparés au chapitre 3, en lien avec une étude terrain conduite à la Ville de Montréal dans des résidences alimentées en eau potable par la municipalité. L'ensemble des sites présentés dans cette étude possédaient au moins une section de raccordement de service en plomb. Les résultats ont révélé que la longueur de la conduite en plomb était le paramètre qui occasionnait le plus d'impact sur les concentrations de plomb au robinet. La hausse de plomb dissous au robinet était également associée à la présence de particules retrouvées dans l'aérateur. Les autres facteurs étudiés, incluant certains paramètres physico-chimiques, n'ont pu être corrélés à des variations de concentrations en plomb dans l'eau. Cette situation est surtout attribuable au fait que les variations observées n'étaient pas assez importantes pour déterminer un impact statistiquement significatif. La faiblesse relative des modèles de

régression développés pour expliquer les variations de concentrations en plomb au robinet suggère que certains paramètres qui n'avaient pas fait l'objet de mesures ou qui n'avaient pas été contrôlés jouent un rôle majeur à ce niveau. Parmi ces paramètres impliqués figurent : (1) l'augmentation de la vitesse locale d'écoulement dans la conduite en plomb, associée aux restrictions (variation de l'aire d'écoulement) et à la présence de déviations (coudes) dans certaines portions de conduites; (2) la présence de jonctions, promouvant la corrosion galvanique comparativement à d'autres situations où le cuivre et le plomb se trouvent isolés. La seule façon de quantifier l'impact de ces deux paramètres consiste à effectuer des essais en milieu contrôlé. Ce constat nous a poussés à réaliser l'étude présentée au chapitre 7.

Pour des résidences comparables (non-wartime), les concentrations mesurées dans les deux premiers litres après 30 minutes de stagnation (30MS) étaient comparables à celles mesurées lors d'un échantillonnage aléatoire. Dans l'étude de van den Hoven & Slaats (2006), l'échantillonnage après 30MS était jugé le plus représentatif d'un échantillonnage composite associé à l'exposition. Toutefois, le 30MS était aussi associé à une certaine sous-estimation de l'exposition (pente de 0.8). Un échantillonnage aléatoire de jour (RDT) surestimait les concentrations au robinet mais permettait surtout de mieux représenter les patrons d'utilisation des utilisateurs (van den Hoven & Slaats, 2006). Les résultats obtenus permettent d'affirmer qu'un échantillonnage après 30MS permet d'obtenir une estimation acceptable de l'exposition moyenne au plomb dissous puisque les valeurs obtenus ne sont pas significativement différentes de celles obtenues avec l'échantillonnage RDT.

Le volume échantillonné de 2 L a été établi de façon arbitraire et dans certains cas, il ne permet pas d'identifier la concentration maximale en plomb dissous lorsque l'eau a stagné dans l'entrée de service en plomb. Il a toutefois été possible d'obtenir une évaluation de la concentration en plomb pour l'eau ayant stagné dans un raccordement de service en plomb, en partie grâce à certains échantillons prélevés après 1 minute d'écoulement, (en assumant un mélange « plug flow » (Sandvig et al., 2008 ; Douglas et al., 2007 ; Giani et al., 2004). Cette situation ne représente pas nécessairement la réalité et un modèle «d'écoulement turbulent » est associé à une concentration moyenne de plomb 12% plus faible qu'un modèle plug flow basé sur le volume complet d'une conduite de plomb de 5 m à partir des données disponible dans van der Leer et al. (2002). Ces concentrations ont permis d'évaluer le taux de transfert massique du plomb dans le RSP. En ce qui touche les résidences testées (incluant certaines échantillonnées en eau froide), la

concentration de plomb dans l'eau du raccordement de service en plomb augmente en moyenne de 13 µg/L après 30 minutes de stagnation.

Au chapitre du taux de transfert massique de plomb dissous, le niveau observé en écoulement est beaucoup plus élevé que celui observé en stagnation (1.0 $\mu g/m^2/s$ vs 0,03 $\mu g/m^2/s$). Cette situation s'explique par un gradient de concentrations plus élevé entre la couche limite et l'eau n'ayant pas stagné (donc pratiquement exempte de plomb à l'entrée dans la conduite en plomb) (Cardew, 2006). Comparativement à un écoulement laminaire, un écoulement turbulent (à vitesse plus élevée) devrait compenser le temps de contact plus court par l'écrasement de la couche limite diminuant la distance requise pour le transfert du plomb de la couche limite à la phase liquide (Cardew, 2006). Les travaux de Kim et al. (2011) ont également permis d'observer des concentrations en plomb élevées en écoulement, mais principalement sous forme de plomb particulaire.

En considérant les variations de concentrations en plomb pour deux séries d'échantillons prélevés au même site d'une année à l'autre, les résultats suggèrent une bonne reproductibilité des tests après cinq minutes d'écoulement et une certaine stabilité des couches de dépôt pour les résidences alimentées par l'eau de Montréal. De plus, les résultats du pilote montrent une excellente réponse aux différents traitements de contrôle de la corrosion d'une conduite à l'autre. Il est donc envisageable de penser que des variations de relargage de plomb observées pour une résidence suite à un changement de traitement représenterait bien les variations observées pour un groupe de résidence alimenté par le même type d'eau. Cette situation suggère que des sites résidentiels pourraient être utilisés comme « sentinelle » pour le suivi de la qualité de l'eau, par exemple suite à un changement de traitement à la Ville de Montréal. Plusieurs sites bien répartis sur l'ensemble du réseau seraient requis afin de bien représenter les différents temps de séjours/types de système de plomberie.

De manière générale, les concentrations en plomb particulaires demeurent relativement faibles pour le réseau de distribution de la Ville de Montréal et représentent des fractions de 9% dans le 1er L en utilisant un échantillonnage RDT (N=77), 8% dans le 1er L en utilisant un échantillonnage après 30MS (N=141), 4% après 30MS pour des échantillons d'eau ayant stagné dans le RSP (>80%) (N=50) et 3% pour des échantillons après cinq minutes d'écoulement (N=218).

Les travaux de Deshommes et al. (2010) ont permis de préciser la provenance du plomb particulaire présent au robinet des résidences de la Ville de Montréal en utilisant un échantillonnage RDT (van den Hoven & Stlaats, 2006). Une forte corrélation a été observée entre la présence de particules de contenant du cuivre et de zinc et le plomb particulaire dans l'échantillon au premier jet après stagnation. Enfin, les concentrations de fer et de chlore libre semblaient également associées à une présence de plomb dans les échantillons prélevés soit au 2e litre ou après un écoulement de cinq minutes. Ces résultats indiquent une certaine interaction entre le plomb et le fer, ce qui est compatible avec les données de littérature (Hulsman, 1990). Lors de l'échantillonnage RDT, 13 échantillons effectués provenaient du raccordement de service en plomb. Toutefois, des cinq échantillons pour lesquels l'information était disponible, aucun n'a été effectué après une stagnation préalable de plus de 30 minutes. Des tests additionnels étaient donc requis afin d'évaluer la possibilité de relargage de plomb particulaire directement des RSP après stagnation prolongée.

Les résidences sans RSP présentaient des concentrations beaucoup plus faibles (90e percentile=1,7 µg/L au premier litre après 30MS, N=48) en utilisant un protocole impliquant la prise d'un échantillon après 30 minutes de stagnation (Chapitre 4). Le premier jet de 1L correspond généralement à une portion d'eau ayant stagné dans la tuyauterie interne de la résidence. En l'absence de conduite de plomb, c'est cette portion qui devrait être critique en termes d'exposition au plomb par le biais de la plomberie (présence de robinets en laiton, au faible ratio volume/surface et au nombre élevé de raccordements ; possibilité de soudure au plomb ou de joint en laiton pour la tuyauterie en plastique). C'est donc en se fondant sur cette hypothèse que la méthode de détection des conduites en plomb a été mise en place.

8.1.2 Détection des sources de plomb

Suite aux résultats de l'étude terrain présentée au chapitre 3, une méthode de détection des RSP a été développée à partir de la mesure de la concentration en plomb sur site à l'aide d'un analyseur par voltampérométrie anodique (anodic striping voltammetry : ASV) (chapitre 4). Préalablement, l'analyseur ASV été validé pour l'eau de Montréal en comparant les concentrations en plomb mesurées avec les résultats obtenus à l'ICP-MS après digestion à l'acide nitrique (R^2=0.991). L'analyseur ASV n'est pas apte à mesurer la fraction particulaire. La corrélation élevée ayant été obtenue s'explique par le fait que la fraction dissoute après une stagnation de 30 minutes ou

moins ainsi qu'en écoulement est dominante pour l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal. Différents protocoles ont été testés avec pour objectif de limiter le risque de faux positifs et de faux négatifs tout en demeurant rentable et acceptable pour le citoyen. En fonction des essais effectués sur le terrain et des validations effectuées avec les modèles de dissolution, il a été possible d'obtenir après 15 minutes de stagnation des concentrations en plomb de l'ordre de 15-20% de la concentration d'équilibre après une stagnation prolongée (validé par les valeurs obtenus au pilote). Un protocole a donc été développé à partir d'une stagnation de 15 minutes et la prise du 2e litre pour analyse.

Le protocole a ensuite été validé pour l'ensemble des arrondissements de Ville de Montréal avec un taux de concordance de 96% entre les prédictions du test et les observations terrain lors d'excavation. Pour la Ville de Montréal, n'utilisant aucun traitement de contrôle de la corrosion, cette méthode semble définitivement adéquate.

Tel que mentionné au chapitre 4, cette méthode de détection des conduites en plomb présente plusieurs limites et pourrait s'avérer inadéquate pour des réseaux de distribution alimentés par une eau traitée avec contrôle de la corrosion optimal. Cette situation serait principalement due à la limite de détection de l'appareil (2 µg/L). Selon le protocole proposé, une concentration supérieure à cette valeur doit donc être obtenue après une courte période de stagnation pour détecter une conduite en plomb. Une variante utilisant une stagnation aléatoire pourrait aussi être utilisée pour les réseaux de distribution avec contrôle de la corrosion, mais cette dernière méthode risque d'entraîner plus de faux positifs et de faux négatifs.

Le chapitre 7 inclut les résultats d'une étude pilote dans un complexe comprenant plusieurs grands bâtiments alimentés par le réseau de distribution de Ville de Laval. Une évaluation exhaustive de la fraction de plomb dissous et particulaire ainsi que des sources de plomb a été effectuée dans ce complexe de bâtiments dont le système de plomberie interne était particulièrement étendu. À partir des travaux de Deshommes et al. (2010), une régression a été effectuée afin de corréler la présence d'autres métaux (Cu, Zn, Sn, Fe) associé à des sources de plomb spécifique. Cette démarche présente certaines limitations, particulièrement en ce qui à trait au plomb provenant des soudures. En effet, le plomb est préférentiellement relargué par rapport à l'étain dans une soudure (Subramanian et al., 1995). Les fortes concentrations de zinc observées au premier jet de 250 mL (> 1000 µg/L) suggèrent une forte contribution d'éléments en laiton

comme les robinets. L'association du ratio de relargage de plomb et de zinc observé sur le terrain au ratio de relargage du montage pilote et à la composition des éléments de laiton ont permis de valider cette hypothèse.

8.1.3 Mécanismes du relargage de plomb suite à la jonction à une conduite de cuivre

Une première expérience pilote sur les remplacements partiels de RSP a été réalisée à partir de conduites neuves exposées à l'eau du réseau de distribution d'eau potable de Blacksburg (VA), suite à un prétraitement (filtration sur polypropylène 5 µm et 1 µm). Quatre configurations typiques de raccordement de service en plomb ont été testées: 1) 100 % plomb (Pb), 2) 100% cuivre (Cu), 3) 50 % Pb en amont de 50 % Cu (Pb-U) et 4) 50 % Pb en aval de 50% Cu (Pb-D). Ces quatre configurations ont été soumises à un débit normal fixe de 1,3 LPM pendant près de 7 mois.

Le débit a été augmenté de manière périodique à 8 LPM (2 fois/mois) et 32 LPM (1 fois/mois). Cette hausse du débit a été associée à une déstabilisation des dépôts présents dans les conduites et à une augmentation marquée de la concentration en plomb et de la fraction particulaire, plus particulièrement pour les deux configurations Pb-Cu. Ces deux configurations avaient une probabilité beaucoup plus importante de produire de l'eau avec "des pics" de relargage de plomb sous forme particulaire, lorsque le débit d'écoulement dans les conduites était augmenté. Ces mêmes configurations avaient aussi tendance à produire des niveaux de plomb inférieurs lorsque l'échantillonnage était effectué à bas débit (1,3 LPM).

Basé sur la masse cumulative de plomb relargué, les résultats suggèrent qu'une configuration correspondant à un remplacement partiel typique (50 % plomb en aval du cuivre) n'a pas occasionné de réduction nette de plomb dans l'eau par comparaison à la masse de plomb relarguée d'une conduite de plomb à 100 % (85 mg pour 50 % Pb en aval contre 83 mg pour 100 %-Pb), en raison de galvanique et potentiellement de corrosion par déposition.

- Après 214 jours, le courant galvanique entre le cuivre et le plomb n'a été réduit que de 34 %, ce qui suggère que les jonctions galvaniques peuvent être fortement persistantes même dans l'eau avec le contrôle de corrosion optimisé à base d'orthophosphate de zinc.

- Le risque de corrosion galvanique entre une conduite en plomb et une conduite de cuivre ou des éléments en laiton avait été mis en doute par certains chercheurs (Boyd et al., 2012; Boyd et al., 2010; Reiber & Dufresne, 2005). Toutefois, lors de ces essais, les conduites n'avaient jamais été mises en stagnation, une situation primordiale pour créer les pires conditions de corrosion galvanique (Triantafyllidou & Edwards, 2011; Nguyen et al., 2010).

Dans l'étude présentée au chapitre 5, les dépôts qui se seraient formés à la jonction Pb/Cu proviendraient d'une dissolution trop importante du Pb se redéposant sous forme de dépôts dû au dépassement de l'équilibre de solubilité (au faible pH prévu à la jonction, probablement de la cérusite ou des phosphates de plomb). Ces dépôts se détacheraient par la suite à débit élevé. L'étude présentée au chapitre 5 révèle trois faiblesses importantes :

- L'utilisation de conduites neuves n'est pas représentative des conditions qui existent dans les réseaux de distribution d'eau potable.
- Le fait que les conduites en plomb n'avaient pas été préalablement stabilisées à l'impact des phosphates. Trois mécanismes se sont produits simultanément : la stabilisation du pilote, la mise en place de dépôts de phosphates et la corrosion galvanique.
- L'utilisation d'un diélectrique et d'une connexion externe à l'aide d'un fil électrique pour joindre le cuivre et le plomb. Dans ce cas particulier, la faiblesse expérimentale était compensée par certains avantages : i- la possibilité d'évaluer le courant de corrosion; ii- la possibilité d'isoler un mécanisme de corrosion en particulier et de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux d'autres études évaluant l'impact du type de jonction utilisé.

Les eaux de la Ville de Blacksburg et de Montréal ont également été testées pour une étude sur l'impact des jonctions utilisées pour joindre les conduites en plomb et en cuivre. En effet, tel que mentionné au chapitre 7, l'eau de Montréal présente un CSMR de 0,9 jugé à haut risque de corrosion galvanique (Nguyen et al., 2011; Dodrill & Edwards, 1995; Oliphant, 1983). Il a été démontré, pour les 2 types d'eau, que la corrosion par crevasse à l'intérieur du raccordement du raccord utilisé à la jonction Pb/Cu avait un impact plus important en terme de relargage de Pb que la corrosion galvanique entraîné par la jonction à la conduite de cuivre elle-même, pour des conduites neuves (Clark et al., 2011).

- Cette expérience, conduite en partenariat avec Virginia Tech, a révélé que, pour l'eau de Montréal, une jonction avec un couplage-union entraînait des concentrations 43% plus élevée

qu'une simple jonction galvanique et que l'utilisation d'une vanne entraînait des concentrations 300% plus importantes. Le plomb relargué directement du couplage-union et de la vanne contribuerait respectivement à 5% et 0.3% de cette hausse respectivement. La hausse de relargage proviendrait de la corrosion par crevasse se produisant à la surface du tuyau de plomb (Figure 8.1). L'importance relative de ces mécanismes dans le temps reste à quantifier dans des conditions opérationnelles réalistes. Suite à cette expérience, il a été décidé d'utiliser le même type d'union dans le montage pilote de conduites en plomb excavées (Chapitre 6).

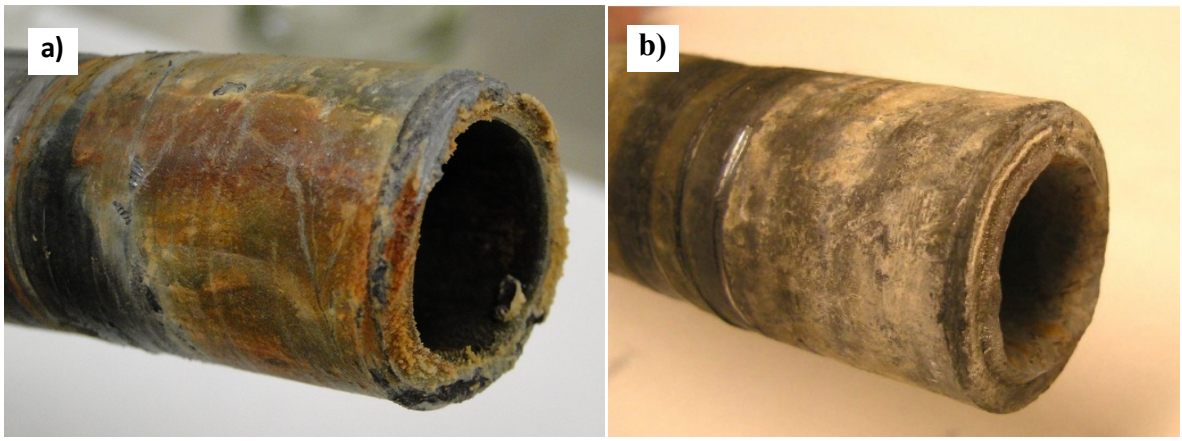


Figure 8.1 a) Photo d'une portion de conduite en plomb après 3 mois à l'intérieur d'une vanne de raccordement en laiton mise en contact avec l'eau de Montréal (Qc) en laboratoire; b) photo d'une portion de conduite en plomb mise en contact dans une vanne de raccordement en laiton (âge inconnue) prélevé dans réseau de distribution de Montréal. (Clark et al., 2011).

8.1.4 Évaluation des traitements de contrôle de la corrosion sur le relargage de plomb des RSP avant et après remplacement partiel

Suite aux résultats de la Phase 3 (Chapitre 5 et étude de Clark et al., 2011), il a été décidé d'utiliser le même type d'union que dans Clark et al. (2011) comme jonction entre les conduites de cuivre et de plomb du pilote monté à Polytechnique (Phase 4; Chapitre 6). Ainsi, le chapitre 6 porte sur l'évaluation du relargage de plomb pour des RSP excavées complètes (100%-Pb) et connectées en amont (Cu/20%-Pb) et aval (20%-Pb/Cu) de conduites de cuivre alimentées par l'eau de Montréal avant et après traitements de contrôle de la corrosion.

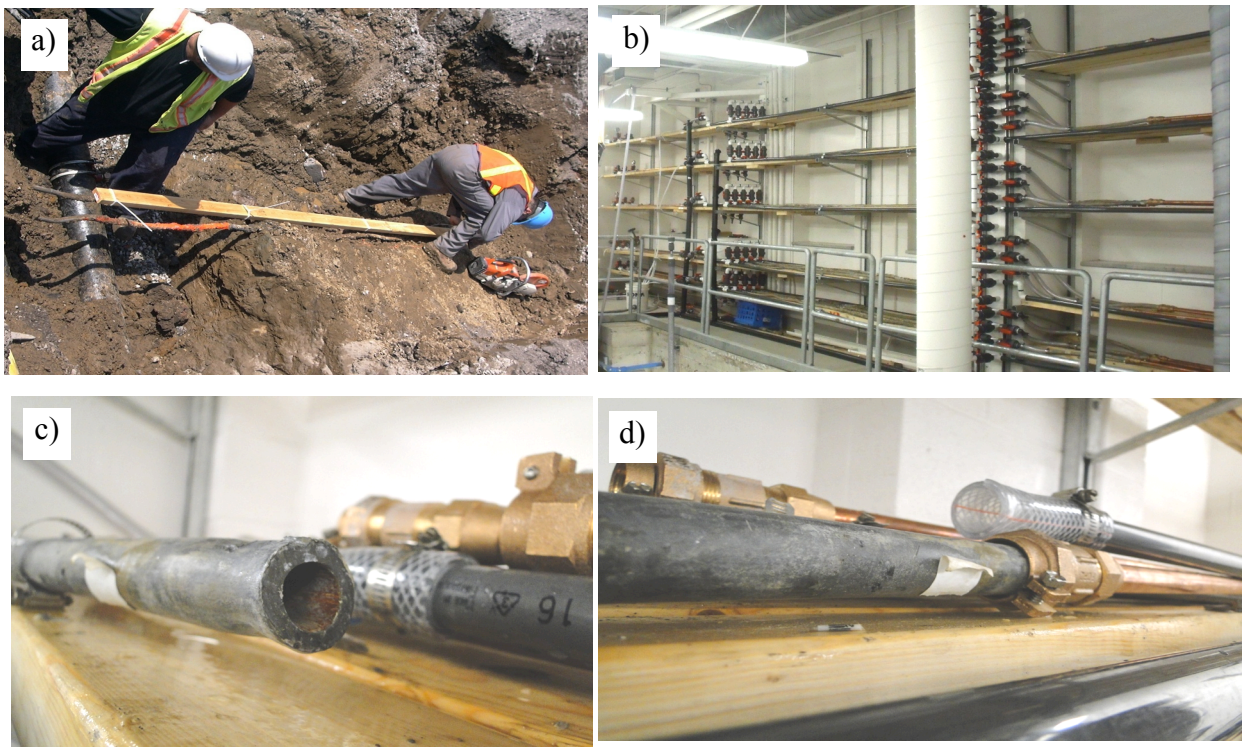


Figure 8.2 Étapes de la construction du pilote de RSP (Phase 4). a) Excavation des conduites; b) Montage pilote; c) Conduite en plomb lors du remplacement partiel; d) Conduite en plomb après le remplacement partiel.

Le caractère novateur de cette étude pilote réside dans:

- l'utilisation de conduites de plomb excavées méticuleusement (Figure 8.2-a), ce qui réduit l'altération des dépôts sur la surface interne des conduites lors de leur extraction;

- un conditionnement en écoulement sans recirculation sur place pendant un an avant la mise en place des traitements en écoulement sans recirculation.

Ce design expérimental a permis d'obtenir des concentrations après stagnation comparables à celles retrouvées dans le réseau de distribution d'eau potable après 30 minutes de stagnation. Tel que rapporté au Chapitre 3, les mécanismes régissant la présence de plomb dissous dans les résidences de la Ville de Montréal sont particulièrement complexes même après 30 minutes de stagnation. L'utilisation d'un pilote de conduites en plomb excavées présente des avantages importants:

- **Le contrôle des conditions initiales.** Avant la mise en place des traitements, il a été possible de valider la stabilité du relargage de plomb pour chaque conduite et l'uniformité du relargage de plomb d'une conduite à l'autre.
- **La possibilité de modifier les caractéristiques de l'eau**. De tels ajustements ont pu être faits de manière stable et précise et de faire un suivi d'un de ces paramètres sans avoir à corriger pour des paramètres environnementaux externes.
- **Le contrôle des conditions d'échantillonnage**. Le débit d'échantillonnage et le temps de stagnation ont tous deux été contrôlés de manière très rigoureuse, une situation impossible sur le terrain.
- **La capacité d'examiner les couches de dépôts formés à l'intérieur des conduites** (étape actuellement en cours). Le retrait des éléments de plomberie à l'intérieur d'une résidence est une procédure difficile et coûteuse en comparaison de travaux similaires sur un pilote.
- **La sécurité des consommateurs d'eau du réseau de distribution.** Ces tests ont été effectués sur des composantes du réseau de distribution sans porter atteinte à la santé des consommateurs d'eau ;

Après plus d'une année de stabilisation, le niveau de relargage de plomb observé à partir d'une conduite 100% Pb s'est avéré comparable à celui mesuré sur le terrain. Différents traitements ont été testés, à savoir : une hausse de pH à 8,3; une diminution du CSMR de 0,9 à 0,3 et un dosage d'orthophosphates à 1 mg P/L. Bien que des différences aient été observées pour les deux autres traitements, seule l'utilisation d'orthophosphates a permis une diminution significative du relargage de plomb des conduites 100%-Pb, soit une diminution de 64% après 16 heures de

stagnation (82% après 30 minutes de stagnation). Considérant les concentrations observées après 30 minutes de stagnation (3 µg/L), ce niveau devrait permettre de respecter une exigence réglementaire plus stricte établie à partir de la directive de Santé Canada (2009).

À court terme (3 mois), la connexion d'un tuyau de cuivre à un tuyau de plomb a généré de fortes concentrations de plomb qui ne sont pas associées : i) à la contribution directe de l'union en laiton utilisée pour connecté le Pb et le Cu, ii) à la perturbation des dépôts de plomb, iii) à la coupe de la conduite en tant que tel. Ces résultats suggèrent la contribution de mécanismes tels que la corrosion galvanique ou la corrosion par crevasse. Après un remplacement de 80% de la conduite de cuivre, les concentrations en Pb observées correspondent à des niveaux plus élevés que sans un remplacement partiel, que ce soit sans traitement (275%), avec orthophosphates (300%) ou ajustement de pH à 8.3 (178%). De tels résultats permettent de questionner très sérieusement l'efficacité des remplacements partiels pour ce type d'eau.

Comme dans le cas des soudures (Nguyen et al., 2010), le relargage de plomb des conduites en plomb combinées à du cuivre semble être augmenté en présence d'orthophosphates. Pour les conduites 20%-Pb exposés aux orthophosphates, les concentrations de Pb étaient comparables à celles observées en l'absence de traitement à la suite de la jonction de Cu (103 ± 265 vs 169 ± 349 µg / L) et étaient encore plus élevées à débit plus élevés (1001 ± 1808 vs 257 ± 224 µg / l).

Nos résultats révèlent qu'une hausse périodique du débit à 15 LPM entraîne un impact direct sur le relargage de plomb dans l'eau. Ces augmentations seraient causées par la perturbation des dépôts de corrosion et par la corrosion engendrée par la jonction du plomb au cuivre. Les hausses importantes observées sont principalement sous la forme de particules de Pb (> 90%).

Le traitement aux sulfates a eu peu d'impact sur le relargage de plomb de la configuration 100% Pb. Par contre, ce traitement est associé à des concentrations beaucoup plus faibles pour les configurations partielles 20%-Pb/Cu. En fait, c'est le seul traitement associé à des concentrations plus faible pour les configurations partielles 20%-Pb connecté au Cu par rapport au configuration 100%-Pb. Précisément, cinq semaines après le remplacement, le traitement aux sulfates est associé à un relargage de plomb des deux configuration 20%-Pb connecté au Cu de 52% de la valeur d'une conduite complète (100%-Pb) comparativement à supérieures à 100% pour les autres conditions testées (sans traitement : 275%),orthophosphates : 300% et ajustement de pH : 178%). Onze semaines après le remplacement, les valeurs sont mêmes aussi basses qu'avant la

jonction au cuivre, ce qui confirme la capacité des sulfates à inhiber la corrosion galvanique (Nguyen et al., 2011a).

Enfin, les résultats de cette étude montrent que la hausse de pH prévue à Montréal suite au changement du système de chloration ne diminuera pas le relargage de plomb. En effet, les résultats suggèrent la formation partielle d'hydrocérusite à la surface des conduites à un pH élevé. Rappelons que la littérature associe l'hydrocérusite à un relargage plus important de plomb (Kim et al., 2011; Edwards et al., 2001). En fait, en se fondant sur les diagrammes d'équilibres, une variation minime de pH dans cette gamme est associée à une instabilité des couches de dépôts, l'espèce majoritaire variant entre la cérusite et l'hydrocérusite. Ce pH est également associé à une plus faible capacité tampon, et s'avère ainsi beaucoup plus susceptible à ce genre de variations (Shock et Lytle, 2011). Après cinq semaines, pour les conduites en plomb jointe à du cuivre, le relargage de plomb est similaire entre les conduites sans traitements et celles exposées à un pH 8.3. Le relargage est cependant trois fois plus élevé lorsque l'échantillonnage est réalisé à 15 LPM, ce qui suggère la formation de dépôts instables. Un relargage plus important de la conduite 100%-Pb à 5 LPM et de nombreux événements de pointes de plomb particulaire ont également été observés pour cette condition, ce qui suggère la présence de dépôts de $CaCO_3$, peu stables (Breese, 2011).

L'étude de Deshommes et al. (2010) avait associé une partie du plomb particulaire « en niveau de fond » à du plomb dissous adsorbé sur des particules de fer (donc une contribution indirect des RSP).Un second mécanisme pourrait expliquer la relation observée entre le fer et le plomb. En effet, après 5 min d'écoulement dans le réseau de distribution de la Ville de Montréal, le fer est surtout présent sous forme dissoute (92% dissous). De plus, une proportion de 2% (w/w) de fer a été détecté dans les dépôts trouvé sur une conduites de plomb excavée du réseau de distribution (données non présentées), démontrant la forte propension du fer à s'adsorber sur des matériaux de tuyauterie tel qu'observé dans d'autres études (HDR, 2009; Schock et al., 2008). Ces deux informations suggèrent que le fer dissous se dépose sur les conduites en plomb pour ensuite se détacher sous forme de particules contenant du plomb provenant des dépôts. Cette hypothèse est confortée par la très faible concentration en fer dissous retrouvée après stagnation dans le pilote (< 5 µg/L) en comparaison à celle trouvée dans l'alimentation (23 µg/L) suggérant l'adsorption dans les dépôts. Aussi, pour les conduites 100%-Pb du pilote (avant la déstabilisation associée à la jonction des conduites de cuivre dans le pilote), la corrélation entre le fer particulaire et le

plomb est significative (R^2=0,65; N=165; Annexe 3). Ce même mécanisme pourrait donc se produire dans les résidences après stagnation prolongée. Pour les conduites 20%-Pb, après l'ajout des conduites de cuivre, la corrélation est beaucoup moins significative avec le fer (une valeur extrême tire la régression) suggérant une autre source de plomb particulaire. Ces résultats sont tout à fait en accord avec la présence de dépôts générés par la corrosion galvanique.

La mise en place du pilote a déjà permis d'obtenir des résultats clefs et devrait permettre des retombées significatives aussi bien dans la communauté scientifique qu'auprès des gestionnaires de réseaux de distribution et des autorités. Déjà, après à peine plus d'un an d'opération, les apports de ce projet sont multiples :

- L'appréciation de l'efficacité des traitements de contrôle de la corrosion comme démarche de mitigation du plomb. Les résultats ont démontré l'efficacité des orthophosphates (baisse de 64% du plomb) et l'innefficacité relative de l'ajustement de pH à 8.3 (pointes de plomb particulaire).
- La pertinence d'utiliser le CSMR comme indicateur du risque de corrosion galvanique. En effet, les sulfates résorbent complètement la problématique des remplacements partiels de plomb
- L'inefficacité des traitements de contrôle de corrosion conventionnels (ajustement de pH et ajout d'orthophosphates) comme méthode de contrôle de la corrosion galvanique.
- L'impact du débit sur le relargage de plomb dans l'eau après stagnation. Des hausses de débits périodiques ont été associées à des relargages de plomb plus importants, particulièrement lorsque des traitements de contrôle de la corrosion sont utilisés (ajustement de pH et ajout d'orthophosphates), ce qui questionne la stabilité des dépôts formés.
- L'effet du temps de stagnation sur la génération de plomb particulaire. Nos résultats remettent en question la pertinence des protocoles basés sur de courtes périodes de stagnation pour prédire l'exposition au plomb dû à la génération de plomb particulaire après de plus longues stagnations. Cette observation semble aller à l'encontre d'une des conclusions du chapitre 3. Toutefois, cette dernière portait uniquement sur la prédiction de l'exposition au plomb dissous.

8.1.5 Investigation des traitements et des jonctions aux conduites de cuivre pour les robinets des grands bâtiments

Une installation pilote a été construite pour étudier le relargage de Pb de robinets vieux et neufs avec ou sans jonction à une conduite de cuivre sur la base des résultats obtenus sur le terrain, qui suggéraient la présence de relargage de plomb du laiton.

Quatre conditions de qualité d'eau ont été testées: i) aucun traitement, ii) ajout 0,8 mg de P/L d'orthophosphates; iii) ajustement du pH à 8,4, et iv) ajout de chlorure afin d'augmenter le CSMR de 0,3 à 2.9. Les concentrations en Pb dans les échantillons prélevés aux robinets sans traitement variaient de 1 à 52 ug / L, avec une moyenne de 11 µg/L. Il s'agit là d'un niveau supérieur au critère du WHO (10 µg/L) ce qui confirme la nécessité d'investiguer cette source de plomb. L'ajout d'orthophosphates à 0.8 mg P / L a été le traitement le plus efficace pour tous les types de robinets testés. En moyenne, le traitement aux orthophosphates réduisait significativement le relargage de Pb de 41%, et était particulièrement efficace pour les nouveaux robinets doubles (70%). Le traitement aux orthophosphates a particulièrement été utile pour diminuer la fréquence des dépassements de 10 µg/L de 46% à 26% en cinq mois de contact.

Le traitement aux orthophosphates s'est toutefois révélé inefficace pour réduire le relargage de zinc. Selon Oliphant & Schock (1996), l'orthophosphate de zinc serait un meilleur traitement pour éviter la dézincification. Étant donné que le zinc est l'élément préférentiellement relargué des éléments de laiton, l'apparente baisse du relargage de plomb ne semble pas combinée à une stabilisation de la surface du matériau. Cette situation questionne la capacité des orthophosphates de contrôler à long terme la corrosion du zinc et le relargage de plomb tel que suggéré par Zhang & Edwards (2011) et Lytle & Schock (1996). Davantage de tests sont requis pour mieux comprendre l'efficacité des orthophosphates à inhiber le relargage de plomb.

Les traitements de contrôle de la corrosion testés ont influencé la concentration d'équilibre avec un impact direct sur l'exposition maximale au plomb. Cette situation est extrêmement importante et pourrait devenir un facteur déterminant dans les grands bâtiments avec faible utilisation.

La hausse de la concentration en chlorure a été associée à une plus grande dézincification du laiton jaune, ce qui corrobore les résultats rapportés par Zhang et Edwards (2011), sans avoir

d’impact sur le laiton rouge. Une augmentation significative de la concentration de 300% a été observée pour 1 sur les 8 robinets reliés à Cu exposés à l'eau avec un CSMR plus élevé (chlorures élevés), ce qui suggère la présence de corrosion galvanique. Contrairement aux résultats des chapitres 5 et 6, la corrosion galvanique observée pour une mamellon aurait entraîné un relargage de plomb des dépôts déjà présents à la jonction Pb/Cu plutôt que la formation d’une nouvelle couche de dépôts de corrosion.

Les résultats du montage à échelle-pilote de robinets en laiton révèlent également qu'un faible taux de transfert massique ne permet pas la dissolution du plomb en quantité importante en écoulement. Cette observation est confirmée par les résultats des études pilotes ainsi que ceux mesurés à échelle réelle dans le complexe de bâtiments étudié.

8.2 Contextualisation des résultats obtenus

8.2.1 Impact de la qualité de l’eau sur le relargage de plomb pour les 2 réseaux de distribution d’eau potable principalement étudiés

La table 8.1 présente les principales caractéristiques des deux types d’eau étudiés ainsi qu'une brève évaluation du potentiel de corrosion pour les trois mécanismes évalués ici, à savoir : 1) la corrosion du uniforme du plomb; 2) la corrosion du laiton (dézincification) et 3) la corrosion galvanique du plomb.

Table 8.1 Analyses des caractéristiques des eaux étudiées et évaluation du potentiel de corrosion.

		Ville de Montréal Usines Atwater et Des Baillets	**Ville de Laval** Usine Pont Viau
pH		**7,7**	**7,5**
Alcalinité (mg $CaCO_3$/L)		**82**	**26**
Dureté totale (mg $CaCO_3$/L)		116	45
Chlore libre (mg Cl_2/L)		0,3-0,7	1,1
Chlorures (mg Cl^-/L)		**22**	**5**
Sulfates (mg SO_4^{2-}/L)		25	23
Conductivité (µS/cm)		291	127
Concentration en calcium (mg/L)		32	20
COT (mg/L)		2,17	3,5
CSMR		**0,9**	**0,2**
Carbone inorganique dissous (DIC mg C/L)		**20**	**7**
Niveau de corrosivité pour le plomb et concentration d'équilibre en plomb dissous associée. Diagramme d'équilibre obtenu de Schock et al. (1996) et barême basé sur van der Leer et al. (2002)		**Modéré (200 µg/L en Pb_{diss})**	**Élevé (650 µg/L en Pb_{diss})**
Niveau de corrosivité du laiton théorique (estimation) fixé sur le relargage de Zn_{diss} Critères basés sur les résultats de Zhang & Edwards (2011)		**Modéré (alcalinité élevée et chlorure élevé)**	**Élevé (faible alcalinité)**
Risque de corrosion galvanique Critère basé sur le CSMR dans Nguyen et al. (2011a)		**Élevé (serious)**	**Faible (no concern)**
Résidences avec RSP	Résultats terrain (30MS)	Pb_{diss} : 36 µg/L, Pb_{part} : 1µg/L, N=35	N/A
	Résultats du pilote (estimation/30MS)	Pb_{diss} : 46 µg/L Pb_{part} : 6 µg/L, N=3	N/A
	Résultats du pilote (estimation/16HS)	Pb_{diss} : 182 µg/L Pb_{part} : 39 µg/L, N=33	N/A
Grands bâtiments	Premier jet (250 mL après > 8h < 24h de stagnation). Résultats non-détaillés dans cette thèse	**Pb_{tot} : 10±28 µg/L**, N=38	Analyse de base : **Pb_{tot} : 62±134 µg/L** N=622

Cette évaluation conforte une de nos hypothèses initiales : sans provenir nécessairement des robinets, les concentrations élevées au premier jet (250 mL) dans les grands bâtiments à Laval seraient en grande partie attribuables aux éléments en laiton, la problématique reliée aux soudures causée en partie par la corrosion galvanique n'étant pas mise en cause à ce niveau de CSMR (Nguyen et al., 2011a).

Deux autres constats importants découlent de ces résultats:

- La Ville de Laval n'a pas détecté de conduites en plomb sur son territoire. Toutefois, si des conduites en plomb étaient exposées à une eau du même type, des concentrations beaucoup plus élevés que celles observées à Montréal seraient à prévoir.
- En ce qui concerne le réseau de Montréal, des concentrations relativement faibles de plomb au robinet ont été observées après moins de 8 heures de stagnation dans le cas de grands bâtiments construits dans les années 1960-1970 (donc ayant potentiellement des soudures au plomb). En regard du CSMR et des résultats présentés au chapitre 6, il ne fait aucun doute que la corrosion galvanique peut, à court terme, entraîner une hausse significative du plomb dans l'eau. Les résultats préliminaires obtenus pour des grands bâtiments et des résidences sans RSP alimentés par l'eau de Montréal suggèrent toutefois que le relargage de plomb des soudures est moins important ou s'estompe avec le temps, ce qui est confirmé par les données de la littérature (Reiber, 1991; Birden et al., 1985).

Enfin, les traitements utilisés ont entraîné des impacts comparables pour les deux types d'eau étudiés, à savoir :

- L'utilisation d'orthophosphates (0.8-1.0 mg P/L) a amené une réduction moyenne du plomb de 64% pour les conduites en plomb et de 40% pour les robinets en laiton. Dans les deux cas, la diminution concernait principalement le plomb dissous, le plomb particulaire n'étant pas significativement modifié. Suite à l'étude présentée au chapitre 7, le Service Correctionnel du Canada a conduit des tests à échelle réelle afin d'évaluer le contrôle de la corrosion avec des orthophosphates dans un complexe de bâtiments alimentés par une eau qui présentait des caractéristiques similaires (faible pH, faible alcalinité, faible CSMR). Une baisse des concentrations moyenne en plomb de 85% a été

observée dans ce grand bâtiment, après 1 an de traitement aux orthophosphates à 1 mg P/L.

- L'ajustement du pH à des valeurs de 8.3-8.4 a entraîné une certaine diminution du relargage de plomb des robinets en laiton. Dans le cas des conduites en plomb, bien qu'une légère baisse du relargage de plomb ait été observée pendant les 3 premiers mois pour la configuration 100%-Pb, cette valeur de pH apparaît surtout associée à une hausse du relargage sporadique de plomb particulaire.
- L'augmentation du CSMR a occasionné une hausse du relargage de zinc pour certains robinets connectés à du cuivre, ainsi qu'une hausse de plomb pour un vieux mamellon de laiton également connecté à du cuivre. Une baisse du CSMR entraîne à court terme l'élimination des impacts négatifs des remplacements partiels de conduites en plomb lorsqu'aucune perturbation hydraulique ne survient.

8.2.2 Impact de l'hydraulique sur le relargage de plomb avec ou sans jonction au cuivre

Selon Darcy-Weisbach, la force de frottement est fonction du carré de la vitesse et du coefficient de frottement, qui augmente également avec la vitesse en fonction du nombre de Reynolds. Une augmentation de la vitesse dans les conduites est conséquemment associée à une augmentation quadratique du cisaillement au niveau de la paroi des conduites (Zidouh, 2009). Dans les cas où cette vitesse entraînerait un détachement des dépôts formés sur la paroi des conduites ou dans ceux où des différences de pression à la surface des conduites créeraient de la cavitation, on parle de corrosion mécanique (Singley, 1994). Il est généralement convenu qu'une vitesse de 1,2 m/s est requise pour générer de la corrosion mécanique. Une telle vitesse est atteinte à 15 L/min pour les conduites de 16 mm (1,3 m/s) et de 13 mm (2 m/s) et à 32 LPM pour les conduites de 19 mm (1,9 m/s).

Ainsi, au chapitre 5, des hausses de la vitesse d'écoulement ont été associées à des augmentations de relargage de plomb particulaire et cela principalement pour les conduites en plomb jointes à une conduite de cuivre. En fonction de l'analyse présentée au Chapitre 5 (incluant la figure 5.7), il semble indéniable qu'une portion de ces dépôts proviennent de la jonction cuivre/plomb lors d'une augmentation du débit. La vitesse de corrosion mécanique n'est pas atteinte à 8 LPM (0.5

m/s). Les échantillonnages répétitifs (prélevés à une vitesse de 1,9 m/s) ont démontré qu'une série d'échantillonnages à haut débit pouvait entraîner des concentrations systématiquement plus élevées qu'à faible débit pour une période de temps d'une dizaine de jours. Toutefois, les périodes pendant lesquelles les hauts débits consécutifs étaient appliquées étaient courtes (moins d'une minute), ce qui ne permettait pas nécessairement aux couches de dépôts de s'acclimater aux nouvelles conditions hydrauliques. De plus, il faut tenir compte d'une autre source de cisaillement, en l'occurrence la variation de pression transitoire causée par l'ouverture de la vanne dans un temps réduit (< 1 sec) (Zidouh, 2009). Selon ces différentes informations, il est raisonnable de penser que l'application d'un débit aussi élévé en permanence aurait pu occasionner le lessivage complet des dépôts présents dans les conduites.

Au chapitre 6, des conduites de 12 mm et 16 mm ont été maintenues au même débit d'écoulement pendant la période de stabilisation (5 LPM). En ajustant le relargage de plomb en fonction de la surface de plomb exposée, la hausse observée entre les deux types de conduites n'est seulement que de 6% pour une augmentation des vitesses de 46% (0,4-0,7 m/s). Ces résultats suggèrent qu'une hausse de la vitesse n'est pas nécessairement associée à un relargage de plomb plus important lorsque la vitesse d'écoulement est inférieure à celle entraînant la corrosion mécanique.

Enfin, la mise en route du pilote de Montréal est beaucoup plus graduelle, les vannes étant opérées manuellement en environ 2-3 secondes. Néanmoins, des pré-tests ont démontré la présence d'une onde de pression transitoire dans ce pilote (pic de l'onde à 4 psi à 5 et 15 LPM). Bien que cette hausse de pression ne soit pas directement associé à du cisaillement (tel que décrit par Darcy-Weisbach), cette dernière pourrait avoir un impact important en créant une onde de cisaillement transitoire tel que modélisé dans la littérature (Zidouh, 2009). Cette situation pourrait entraîner un détachement des dépôts présents sur les parois des conduites sous forme de plomb particulaire. Des données supplémentaires sont toutefois requises pour mieux comprendre l'impact de ce cisaillement sur le relargage de plomb des dépôts.

Sur le terrain, les phénomènes de pressions transitoires qui se produisent lors de l'ouverture du robinet pourraient également avoir un impact important sur le mélange qui se produit dans les conduites en modifiant complètement le profil d'écoulement (Zidouh, 2009). Aussi, il semble très possible que la hausse de concentrations de plomb dissous/colloïdal observée lors

d'ouvertures/fermetures répétées d'un robinet (Deshommes et al., 2010) puisse être causée par une déstabilisation de la couche limite en plus du relargage de plomb colloïdal généré par le cisaillement (entraînant un détachement des particules/colloïdes comme pour le pilote).

En ce sens, une simlation a été effectuée en utilisant les équations de Cardew (2006) avec (i) une conduite de 16 mm de diamètre et de 10 m de longueur; (ii) dans laquelle l'eau circule à un débit de 5 LPM; (iii) et pour laquelle il y a saturation de plomb dans la couche limite (la concentration de plomb dissous à saturation est posée à 200 µg/L). Les calculs effectués montrent qu'une déstabilisation du profil d'écoulement (Zidouh, 2009) entraîne un mélange radial complet et une concentration résultante de plomb dans le volume total de la conduite entre 16 et 27 µg/L (Annexe 3). Encore une fois, ces données sont préliminaires.

8.2.3 Impact du temps de stagnation et des protocoles d'échantillonnage sur le relargage de plomb

Selon les résultats des études pilotes (chapitre 6 et 7), le temps de stagnation joue un rôle prépondérant dans le relargage du plomb aussi bien sous la forme dissoute que sous la forme particulaire. La cinétique de relargage du plomb dissous est rapportée dans la littérature pour une plus longue période de stagnation (Cardew, 2006; van der Leer et al., 2002; Kuch et Wagner, 1981). Certaines études (Triantafyllidou & Edwards, 2011; Nguyen et al., 2010) suggèrent également une hausse importante de la concentration en plomb après stagnation prolongée lors de situations promouvant la corrosion galvanique. Dans le montage pilote présenté au chapitre 6, on observe clairement une cinétique différente entre le relargage de plomb dissous et particulaire pour la configuration 100%-Pb, mais surtout pour les conduites de plomb combinées à des conduites de cuivre sujettes à la corrosion galvanique.

La proposition de Santé Canada pour l'échantillonnage des bâtiments résidentiels et non-résidentiels a été développée afin d'évaluer adéquatement l'exposition de la population au plomb dans l'eau potable (Health Canada, 2009). Néanmoins, l'évaluation de l'exposition au relargage de plomb à partir d'un tel protocole peut amener un certain biais. Au niveau du plomb dissous, il est possible d'estimer les concentrations de plomb dans l'eau après plus de huit heures de stagnation en se fondant sur des résultats obtenus après 30 minutes de stagnation dans des conduites en plomb. Un échantillonnage après 30 minutes de stagnation permet généralement

d'obtenir une concentration d'environ 30% de la concentration en plomb dissous à l'équilibre (van der Leer, 2002). Toutefois, le relargage de plomb particulaire ne suit pas la même cinétique. Ainsi, un protocole d'échantillonnage après 30 minutes de stagnation ne permet pas de déceler une problématique de plomb particulaire. La tendance au relargage de plomb particulaire après stagnation prolongée peut varier significativement d'un type d'eau à l'autre et, dans certains cas, être associée à des relargages importants comme ceux observés au chapitre 6.

En 2007-2008, pour les 13 échantillons prélevés pour le réseau de distribution d'eau potable de Montréal avec une méthode RDT dont le 2e litre avait stagné dans le RSP, la moyenne des concentrations était de 51±27 µg/L, avec une très faible fraction de plomb particulaire (environ 2%). Toutefois, selon les données disponibles, le temps de stagnation n'avait jamais dépassé 30 minutes pour ces résidences. Certains échantillons prélevés sur le terrain suite à des remplacements partiels de conduites en plomb à Montréal (résultats préliminaires non présentés) suggèrent une diminution des concentrations en plomb dans la majorité des cas et dans les pires cas, des pics de concentrations sporadiques comparables à celles observées par Muylwyk et al. (2011). Cette situation est très semblables aux résultats obtenus à l'échelle pilote après 30 minutes de stagnation. À défaut de disposer des données pour le valider, il apparaît possible que les observations faites à l'échelle pilote après 16 heures de stagnation soient également applicables sur le terrain. En somme, il est possible que les échantillons prélevés à Montréal n'aient pas permis de déceler une problématique de relargage de plomb particulaire élevé après stagnation dans les raccordements de service en plomb tel qu'observé au chapitre 6. Cette situation est dû au fait qu'aucun échantillon n'a été prélevé après une stagnation prolongée dans un raccordement de service en plomb.

En terme de patron de consommation, la probabilité de consommer de l'eau ayant stagnée pendant une longue période de temps (> 6 h) dans une conduite en plomb est faible. Sans avoir de profils de consommation à notre disposition, il est possible de poser que cette fraction soit inférieure à 1% voire 0,1% de l'eau consommée. Toutefois, sur la base de nos connaissances, une étude d'exposition devrait utiliser une modélisation Monte-Carlo considérant les valeurs extrêmes malgré leur rareté. Étant donné le risque d'intoxication sévère au plomb lors de l'ingestion d'une masse de 175 µg de plomb pour les enfants (CPSC, 2005), il semblerait préférable de considérer

les probabilités associées à ce genre d'évènements rares afin de détecter adéquatement le risque d'intoxication.

Au chapitre 7, la cinétique de relargage pour le plomb particulaire des éléments en laiton neufs est similaire à celle observée pour le plomb dissous. Des études complémentaires seraient toutefois requises pour mieux comprendre la cinétique de relargage des vieux éléments de laiton ainsi que des éléments de laiton joints à des conduites de cuivre.

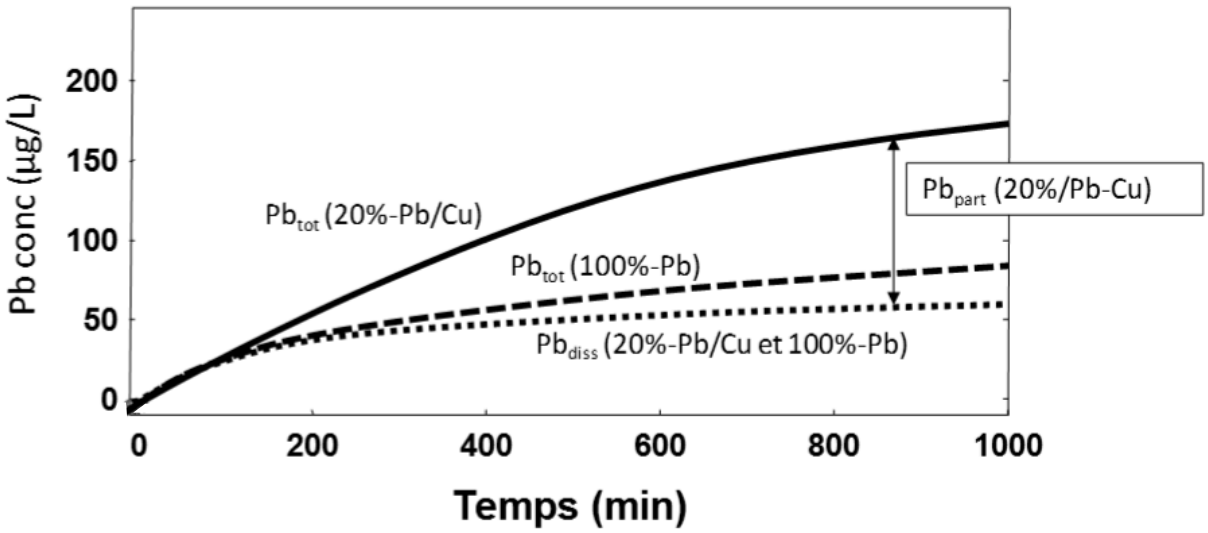


Figure 8.3 Profil de relargage de plomb estimé basé sur les résultats de l'étude pilote (Chapitre 6).

Basé sur les résultats de la Figure 6.4, la Figure 8.3 montre de manière schématisée l'évolution prévue des concentrations en plomb dans le pilote en fonction du temps de stagnation sans traitement. Basé sur les trois points disponibles (0, 30 min et 24h de stagnation) il est possible de déterminer une courbe d'équilibre de relargage de plomb tel que suggéré par van der Leer et al. (2002). Par contre, cette technique ne permet pas de certifier que la concentraiton d'équilibre de plomb dissous ait été atteinte après 24 h comme l'a fait remarqué Xie & Giammar (2011). Sur cette figure, on observe clairement la hausse de relargage de plomb particulaire suite à une stagnation prolongée pour une conduite en plomb connecté à une conduite de cuivre, comme lors d'un remplacement partiel. Cette situation n'est pas détectée pour une courte stagnation de 30 minutes.

Les concentrations élevées en plomb particulaire pour des conduites en plomb jointes à une conduite de cuivre seraient causées principalement par la corrosion galvanique. Il a été démontré que la corrosion galvanique était localisée à la jonction et ne semblait pas être anodiquement limitée pour les longueurs testés (> 30 cm) (Triantafyllidou & Edwards, 2011). Des concentrations en plomb encore plus importantes seraient donc mesurées si l'échantillonnage était effectué permettait d'isoler l'eau de la jonction Pb-Cu. Dans le pilote testé, l'utilisation de portions de plomb de 60 cm amplifie donc l'impact de la corrosion galvanique en termes de pourcentage d'augmentation par rapport à une conduite plus longue. Pour cette raison, il est préférable d'utiliser la masse de plomb relarguée plutôt que la concentration, même si cette dernière est plus facile à conceptualiser.

Table 8.2 Concentration en Pb après écoulement (1 min) dans sections du pilote avant et après les remplacements partiels (Phase 4; Chapitre 6).

Condition	Traitement	N	Conc Pb (µg/L) (moy±S.D.)
Complète (100%-Pb)	Sans traitement	22	4.7±1,5
20%-Pb Partiel (traitements)	Sans traitement	11	0,6±0,2
	OrthoP	22	0,2±0,2
	Sulfate	11	0,9±0,5
20%-Pb Partiel (traitement+Cu)l	Sans traitement	7	3,5±2,0
	OrthoP	13	1,3±1,6
	Sulfate	6	3,6±1,6

Les concentrations observées en écoulement pour le pilote (Phase 4) sont généralement bien en deça des valeurs réglementaires au Québec (Gouvernement du Québec, 2012). En écoulement, on observe une hausse significative (5X, 2 µg/L) suite au remplacement partiel. Toutefois, en comparaison des valeurs observées sur le terrain (souvent proche de 10 µg/L en écoulement 5 min), cette hausse est très faible. Ainsi, suite à un remplacement partiel de 50% d'une conduite en Pb, en considérant l'impact de la jonction galvanique, on pourrait s'attendre à une valeur de (10/2+2= 7 µg/L), ce qui, pour un gestionnaire, est une amélioration. Un protocole basé sur un

échantillonnage en écoulement, ne permet aucunement de détecter une problématique de corrosion galvanique.

8.3 Validation des hypothèses de recherche

Initialement neuf hypothèses de recherche avaient été énoncées. Pour plusieurs raisons, incluant une question de faisabilité, certaines ont dû être rejetées. Les hypothèses de recherche initiales retenues sont les suivantes :

- **Le relargage de plomb observé à la Ville de Montréal provient principalement des raccordements de service en plomb (RSP) et est fortement influencé par la longueur du RSP.**

Les résultats du chapitre 3 montrent clairement que les RSP sont la source principale de plomb à Montréal. Tel que montré dans la théorie, les plus longues RSP ont été associés à un relargage plus important en écoulement.

- **Étant donné le faible relargage de plomb des autres sources, il est possible de détecter la présence de RSP à partir des concentrations mesurées au robinet après une courte stagnation.**

Les résultats du chapitre 4 montrent qu'après une courte stagnation de 15 min, la concentration de plomb trouvée au robinet permet de détecter les conduites en plomb dans la plupart des cas en posant un seuil à 3µg/L de plomb dans l'eau (RSP dans 96% des cas). Toutefois, il peut arriver que des RSP soient présentes pour des concentrations inférieures à 3µg/L. Des faibles concentrations en plomb ont été trouvées pour des conduites de près de 8 m de long. Cette situation suggère une certaine limitation du protocole mais aussi la présence de mécanismes inhibant le relargage de plomb. Des limitations sont également à prévoir en exportant ce protocole à d'autres réseaux de distribution d'eau potable, particulièrement si l'eau est moins corrosive, ou si la présence de plomb particulaire est importante.

- **La présence d'une section de conduite de cuivre en amont de sections en plomb entraîne une déposition du cuivre sur le plomb et accroît ainsi l'effet galvanique lorsque les conditions de qualité d'eau sont favorables à la corrosion galvanique.**

Les résultats du chapitre 5 révèlent une hausse importante des concentrations en plomb lorsque la conduite en plomb est située en aval de celle en cuivre. Cette situation n'a pas été rapportée dans le cas des conduites en plomb excavées (chapitre 6). Cette situation est explicable de différentes manières : 1) des types d'eau différents ont été utilisés pour les deux expériences; 2) la présence de dépôts sur les conduites en plomb empêche la corrosion par déposition; 3) la durée de l'expérience réalisée au chapitre 6 est trop courte pour permettre d'observer la présence de corrosion par déposition.

- **Étant donné les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Montréal, une connexion galvanique a un impact significatif sur le relargage de plomb des conduites en plomb à Montréal.**

Les résultats du chapitre 6 montrent, pour des conduites exposées à l'eau de Montréal, une hausse des concentrations en plomb suite au remplacement de 80% d'une conduite en plomb par du cuivre par rapport au concentration observée pour une conduite complètement en plomb. La valeur observée après remplacement partiel correspond à 275% des concentrations mesurées pour une conduite entièrement en plomb (sans remplacement). Pou expliquer cette hausse, 169 µg/L des 201 µg/L mesurés cinq semaines après le remplacement partiel seraient attribuables à la jonction galvanique.

- **Des perturbations hydrauliques ou des vitesses locales élevées causées par des variations de la géométrie des conduites en plomb ou des variations de débit au robinet diminuent l'efficacité des traitements anticorrosion de manière temporaire ou permanente.**

L'augmentation périodique du débit d'écoulement a un impact majeur sur le relargage de plomb des conduites excavées exposées aux différents traitements (chapitre 6). Les hausses sont plus importantes pour les conduites en plomb combinées à des conduites en cuivre. La hausse la plus significative a été observée pour les conduites en plomb jointes à du cuivre et soumises à un traitement aux orthophosphates. Cette situation entraîne de sérieux doutes quant à la pertinence de l'utilisation d'orthophosphates comme traitement de contrôle de la corrosion, pour des systèmes de distribution présentant de nombreux remplacements partiels de RSP.

- **Le relargage du plomb dans les grands bâtiments publics à Laval se situe principalement au niveau de la robinetterie en laiton. Les relargages de plomb**

importants observés pour les éléments de robinetterie à Laval ne sont pas causés par la corrosion galvanique. Pour l'eau de Laval, une connexion galvanique protège les robinets en laiton.

Comme le démontrent les résultats du chapitre 7, les robinets en laiton contribuent aux concentrations observées au premier jet. Cette source n'est toutefois pas la source principale de plomb dans l'eau. Considérant nos résultats (importance du relargage de zinc) ainsi que les caractéristiques de l'eau (faible CSMR), il semble que les soudures ne soient pas non plus la source la plus importante au premier jet (250 mL). Les fortes concentrations en plomb observées dans le premier 250 mL (> 8 h de stagnation) pourraient donc être attribuables à d'autres éléments de laiton (joint, vannes, mamelon). Considérant le profil de relargage du zinc diminuant de manière importante dans les sections de plomberie subséquentes, ces soudures pourraient contribuer de manière importante dans les échantillons subséquents. Tel que démontré au chapitre 7, après 24 heures de stagnation, les robinets (ou combinaison robinets et mamelons) connectés à une conduite de cuivre présentent des concentrations en plomb égales ou même inférieures à ceux sans conduite de cuivre lorsqu'exposés à l'eau de la Ville de Laval lorsqu'aucun ajout de chlorures n'est effectué.

- **Même s'ils contiennent un pourcentage de plomb négligeable, certains robinets en laiton anciennement certifiés « sans plomb » entraînent des dépassements de la norme actuelle.**

La norme sur le plomb a été modifiée depuis 2009. Les robinets qui étaient alors certifiés « sans plomb » ne le sont plus. Les résultats présentés au chapitre 7 montrent définitivement que les robinets qui étaient auparavant certifiés sans plomb constituent en réalité une source significative de plomb.

RECOMMANDATIONS ET CONCLUSIONS

Ce projet de recherche doctoral aura plusieurs impacts aussi bien d'un point de vue scientifique que pratique, pour les gestionnaires de réseaux de distribution d'eau potable et plus spécifiquement pour les 2 réseaux de distribution concernés. Certains résultats devront cependant faire l'objet de validation dans des conditions s'approchant mieux de la réalité ainsi qu'être testés pour d'autres types d'eau avant de pouvoir les généraliser. Les travaux ont également permis de développer certaines autres hypothèses innovatrices. La suite des travaux pourrait, le cas échéant, inclure les aspects suivant :

1. Poursuite de l'échantillonnage dans les bâtiments résidentiels et non-résidentiels.

Les résultats présentés dans cette étude, de même que ceux rapportés dans Deshommes et al. (2010), ainsi que dans de nombreuses études effectuées pour d'autres réseaux de distribution d'eau potable, (telle que Sandvig et al., 2008) démontrent qu'il est possible d'interpréter avec succès des résultats provenant d'études terrain pour expliquer des mécanismes de relargage de plomb générés en laboratoire.

- **Résidence avec RSP.** En fonction des données disponibles à Montréal, aucun échantillonnage n'a permis de mesurer le plomb dans l'eau après > 6 h de stagnation dans le RSP. En fonction des résultats du chapitre 6, il est possible que cette situation entraîne une mauvaise interprétation de la problématique du plomb particulaire à Montréal. Afin de bien comprendre la problématique spécifique des résidences de Montréal, il est essentiel de poursuivre les profils d'échantillonnage après des périodes de stagnation prolongées idéalement en combinaison avec des tests modifiant l'hydraulique d'écoulement et de mélange.
- **Résidences sans RSP.** Les résultats du chapitre 3 suggèrent que les soudures et la robinetterie ne sont pas une source de plomb dissous importante après 30 minutes de stagnation. Toutefois ces sources ont été associés à la présence de plomb particulaire après une stagnation variable (Deshommes et al., 2010). Les résidences sans raccordement de service en plomb alimentées par le réseau de la Ville de Montréal sont associées à de très faibles concentrations en plomb qui ne devraient pas contribuer à l'exposition principalement dû aux très faibles concentrations de plomb dans l'eau observée en écoulement (< 1 µg/L). Néanmoins, pour les résidences sans RSP peu

d'échantillons ont été prélevés après stagnation prolongée et aucun n'a été prélevé à fort débit. En effet, comme l'augmentation du débit d'écoulement a été associé à une augmentation du relargage de plomb des soudures (Twedt, 1996) et des robinets en laiton (Sandvig et al., 2008), un relargage de plomb particulaire important pourrait survenir en augmentant le débit ou en générant des perturbations hydrauliques. Cela est d'autant plus plausible que le plomb particulaire observé dans le réseau de Montréal a été associé principalement aux soudures et aux éléments de laiton (Deshommes et al., 2010). À ce jour, aucun test n'a été effectué dans les bâtiments résidentiels de Laval de moins de 6 logements. Basé sur les résultats du chapitre 7, il pourrait être utile d'un point de vue de santé publique d'évaluer cette situation.

- **Suivi de la qualité de l'eau.** Les résultats du chapitre 3 montrent à la Ville de Montréal une très bonne reproductibilité des concentrations pour un même site d'une année à l'autre. De tels résultats confirment la possibilité d'utiliser l'approche de « sites sentinelles ». Cette méthode pourrait être particulièrement utile pour évaluer l'impact du changement de pH à échelle réelle.
- **Sites non-résidentiels et grands bâtiments.** Les grands bâtiments (particulièrement les écoles et les garderies) devraient nécessairement être considérés pour ce genre d'étude, les temps de stagnation étant souvent beaucoup plus longs que pour les bâtiments résidentiels et la population cible particulièrement sensible (enfants, parfois en bas âge) étant directement exposée (Triantafyllidou & Edwards, 2012). Aussi, à la lumière des résultats de l'échantillonnage effectué à Laval (Chapitre 7), il apparaît évident que les grands bâtiments sans RSP alimentés par une eau de faible alcalinité présentent des risquent encore plus élevés d'être associés à une problématique de plomb dans l'eau. Une campagne d'échantillonnage portant sur cet aspect est actuellement en cours.
- **Bâtiments verts.** Les bâtiments verts présentent également des risques importants d'être associés à des problématiques de relargage de plomb dans l'eau potable, principalement dû aux système de plomberie ayant des temps de rétention hydraulique plus élevés, augmentant le risque de nitrification (Nguyen et al., 2008; Zhang et al., 2009), une situation entraînant une baisse de pH. Cette situation pourrait même être aggravée dans les cas où les bâtiments présentent des portions de tuyauterie en plastique augmentant

dans certains cas le relargage de carbone organique promouvant la croissance bactérienne et le risque de dénitrification.

2. **Mécanisme de relargage du plomb des éléments en laiton**

- **Mécanisme d'inhibition du plomb avec des orthophosphates.** L'apparente efficacité des orthophosphates pour diminuer le relargage de plomb devrait être évaluée à plus long terme afin de bien comprendre si le mécanisme de relargage permet de stabiliser complètement le relargage de métal ou s'il amène le zinc à se sacrifier pour protéger le plomb. Des mesures de zinc à l'établissement pilote du SCC pourrait être une manière simple d'évaluer cette situation, particulièrement si des valeurs de zinc sont disponibles avant la mise en place du traitement.

- **Évaluation de la corrosion galvanique.** Dans le cas observé au chapitre 7, la corrosion galvanique pourrait avoir créé une déstabilisation de la couche de dépôts présents à la jonction. Des tests supplémentaires doivent être effectués afin d'examiner le risque de corrosion galvanique des éléments de laiton et les conditions exactes qui peuvent la générer.

- **Évaluation et optimisation des traitements pour diminuer le relargage de plomb des éléments en laiton**. Les essais de Zhang (2011a) suggèrent une excellente efficacité d'une hausse d'alcalinité pour diminuer la dézincification des éléments en laiton. Il serait intéressant de tester ce traitement en parallèle aux orthophosphates et à un ajustement de pH (> 8,4) afin d'examiner lequel est le plus efficace pour diminuer le relargage de plomb des éléments en laiton et comprendre les mécanismes impliqués.

3. **Utilisation d'un pilote pour prédire les concentrations à échelle réelle.**

- **Validation de l'efficacité du pilote à représenter une entrée de service en plomb à partir d'un bilan de masse.** Pour le pilote de conduite en plomb, il a été démontré que le prélèvement des deux premiers litres après stagnation permettait de collecter plus de 80% du plomb relargué pendant la stagnation dans les conduites en plomb du pilote suggérant un écoulement plus près de l'écoulement piston que du complètement mélangé. Aucune validation de ce genre n'a été effectuée sur le terrain. Malgré la similitude entre l'écoulement piston et le modèle turbulent développé (van der Leer et al., 2002), ce dernier est associé à une diminution non-négligeable de la concentration moyenne dans

l'eau provenant du RSP basé sur l'advection. Ce mélange pourrait être fortement augmenté en fonction de la longueur de la plomberie interne. Une manière de contourner cette problématique, et qui permettrait également de mieux quantifier les sources de plomb dans les résidences avec RSP à Montréal, serait de procéder à des échantillonnages successifs dans des résidences avec et sans RSP afin de quantifier la masse de plomb relarguée pour les différentes sources plutôt que la concentration en plomb. De cette manière, il serait possible de mieux évaluer à quel point le pilote de RSP peut être représentatif des résidences avec RSP.

- **Évaluation de la stabilité des dépôts formés en écoulement réaliste et en écoulement continu élevé.** Les résultats des 2 pilotes de conduites en plomb (chapitres 5 et 6) démontrent qu'une hausse périodique du débit d'échantillonnage après stagnation entraîne un impact majeur en terme de relargage de plomb lorsque ces hausses sont périodiques sur une longue durée (chapitre 6) ou soutenues sur une courte période (chapitre 5). Toutefois, dans aucun cas les conduites n'ont été exposées à des conditions « normales » c.à.d., à une gamme de débits en écoulement journalier pendant une longue période (entre 2 et 15 LPM par exemple). L'impact de telles modifications pourrait être évalué en effectuant des échantillonnages pour ces différents débits après stagnation. De cette manière, il sera possible d'évaluer à quel point le protocole expérimental utilisé lors de ces deux études (débit stable en période d'écoulement normal et hausse périodique) biaise l'impact du débit. L'impact des chocs hydrauliques sur le relargage de plomb particulaire ou colloidal doit également être investigué. Il est important de s'assurer que le pilote est représentatif de la réalité.
- **Investigation sur la problématique du fer dans le réseau de distribution d'eau potable.** Le lien entre le relargage de plomb et la présence de fer devrait être évalué (idéalement à l'échelle-pilote) afin d'examiner si une diminution de la corrosion du fer ne pourrait pas entraîner une baisse du relargage de plomb à Montréal (tel que suggéré par le Hulsman, 1990). Ce mécanisme de relargage de plomb pourrait être associé aux variations de relargage d'une résidence à l'autre et pourrait entre autre expliquer les faibles concentrations en plomb observes pour certaines résidences ayant une conduite en plomb (Chapitre 4).

4. Étude des remplacements partiels

- **Validation des mécanismes de corrosion impliqués.** Les résultats du chapitre 5 suggèrent que la corrosion par déposition est un mécanisme susceptible d'expliquer relargage de plomb de conduites neuves connectées en aval d'une conduite de cuivre. Les résultats du chapitre 6 ont montré que cet impact était moins apparent pour des conduites excavées. Les résultats de Clark et al. (2011) ont révélé que la corrosion par crevasse était un mécanisme important associé à la jonction de conduites en plomb à des conduites en cuivre. Ces résultats suggèrent même que la corrosion par crevasse ait encore plus d'impact sur le relargage de plomb que la corrosion galvanique, pointant sur les types de jonctions entre les conduites de plomb comme étant potentiellement une source encore plus importantes de relargage de plomb. Des tests doivent être réalisés afin de valider l'importance relative de chacun de ces mécanismes. Ces essais pourraient permettre de développer des méthodes éliminant l'impact des remplacements partiels de conduites en plomb. Certains de ces tests sont actuellement en cours à Virginia Tech.
- **Étude des dépôts formés à la jonction cuivre/plomb.** L'examen des dépôts présents à la jonction des conduites en plomb pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes de relargage impliqués et le risque de relargage subséquent n'ayant pas encore été observé. En effet, il est possible qu'un réservoir important de dépôts se forme à la jonction cuivre/plomb sans être associé à un relargage de plomb mesuré. À l'opposé, un traitement pourrait être associé à la formation d'un dépôt générant un relargage sporadique de plomb à court terme et une inhibition de la corrosion galvanique à plus long terme. Grâce à ce genre d'évaluation, il pourrait être possible d'identifier les constituants d'une eau à considérer afin d'inhiber la corrosion galvanique en formant des dépôts stables à la jonction cuivre: plomb.
- **Impact des traitements.** Les résultats du chapitre 6 démontrent l'efficacité des sulfates et la relative inefficacité des orthophosphates à réduire le relargage de plomb causé par les remplacements partiels de RSP. Il apparaît essentiel de poursuivre l'évaluation d'autres paramètres tels que: pH, silicates, désinfectant et NOM. Certains tests très prometteurs ont été réalisés (Arnold, 2011), toutefois la reprise de ces tests pour d'autres types d'eau ou en utilisant un pilote de conduite excavée pourrait valider les résultats observés.

- **Impact du désinfectant.** Il serait particulièrement important d'évaluer l'impact du désinfectant secondaire (particulièrement l'effet du chlore) sur le relargage de plomb du montage pilote présenté au chapitre 6 sur le relargage de plomb après remplacement partiel. En efet, les résultats de Arnold (2011) suggérent un renversement de l'effet galvanique dans certaines conditions de chloration (4 mg Cl_2/L).
- **Évaluation de l'utilisation d'un joint diélectrique.** L'utilisation d'un joint isolant entre la conduite de plomb et celle en cuivre devrait également être évaluée afin de garantir la sécurité des remplacements partiels de conduites en plomb dans le futur si les résultats pilotes obtenus à ce jour sont confirmés à plus longs termes.
- **Étude terrain incluant l'impact de la déstabilisation.** Une autre manière d'évaluer l'impact du profil de débits sur le relargage de plomb après remplacement partiel pourrait être réalisée lors d'échantillonnage dans des sites résidentiels. Afin de pouvoir contrôler une majorité des paramètres à l'étude (profil de débits exacts utilisés; temps de stagnation; matériaux de la plomberie, etc), les sites résidentiels devraient faire l'objet d'une investigation poussée de la plomberie interne, des matériaux de raccordement de service (avec validation de la jonction électrique entre le cuivre et le plomb). Idéalement, ils devraient être équipés de débitmètres et de minuterie afin d'évaluer l'utilisation et les conditions d'écoulement normal ayant cours. Une autre modification au système de plomberie pourrait être envisagée, pouvant mener à des résultats clefs. En effet, l'ajout de cartouches filtrantes et de matériau adsorbant en aval du raccordement de service pourrait permettre d'évaluer la masse de plomb relarguée par la conduite pendant une période de temps pouvant atteindre des semaines. Cette investigation pourrait être combinée à une étude de résidences témoins avec RSP complet et sans RSP. Ces différentes options sont actuellement évaluées et les expériences retenues seront effectuées dans le cadre d'un nouveau projet subventionné par le Réseau Canadien de l'eau.

Nous considérons que ce projet de recherche a permis d'atteindre les objectifs fixés, soit :

1) d'évaluer la problématique de relargage de plomb pour les 2 sources d'eau étudiées;

2) d'identifier des méthodes de détection des éléments de plomberie pour ces 2 sources;

3) d'étudier les mécanismes de relargage de plomb et;

4) **d'examiner l'effet des différents traitements sur les éléments étudiés en situation représentative d'un système de plomberie.**

Ce projet de recherche a également permis de :

- **Démontrer le risque associé à de la corrosion galvanique suite aux remplacements partiels de conduites en plomb;**
- **Démontrer l'inefficacité des orthophosphates pour diminuer le relargage de plomb de conduites en plomb excavées suite à un remplacement partiel.**
- **Démontrer l'efficacité des sulfates pour diminuer le relargage de plomb de conduites en plomb excavées suite à un remplacement partiel.**
- **Démontrer l'impact de stagnations prolongées et de hausses de débits sur le relargage de plomb particulaire de conduites en plomb excavées.**

Les partenariats directs avec la Ville de Montréal et le Service Correctionnel du Canada nous ont fournis des opportunités uniques de collaboration en nous donnant accès à des points d'échantillonnages ainsi qu'en nous fournisant des éléments de plomberie et plusieurs ressources essentielles au succès de notre projet de recherche.

Plusieurs phases de ce projet de recherche ayant été réalisées en partenariat direct avec la Ville de Montréal, cette dernière a déjà pu apprécier certaines retombées directes, comme la validation du protocole de détection des conduites en plomb. Le Service Correctionnel du Canada a également bénéficié de notre étude. En effet, une phase de tests à échelle réelle des orthophosphates comme moyen de contrôle de la corrosion du plomb est en court dans un complexe de bâtiments alimenté par une eau ayant des caractéristiques similaires à celle testée au chapitre 7.

Ayant été financé par le Réseau Canadien de l'Eau, ce projet aura évidemment des implications nationales, le projet ayant été suivi dès le début par d'autres groupes de recherche canadien ainsi que les autorités règlementaires nationales canadiennes. Toutefois, il est à croire que ce projet de recherche aura également des répercussions aux États-Unis. En effet, les travaux effectués en collaboration avec Marc Edwards sur les remplacements partiels de conduites en plomb permettent déjà de répondre à certaines inquiétudes émises par le USEPA Science Advisory Board (2011).

Enfin, d'autres retombées importantes provenant indirectement de ce projet sont à prévoir. En effet, les deux pilotes principaux utilisés dans cette étude (chapitres 5 et 6) sont actuellement maintenus en opération afin d'étudier l'impact des remplacements partiels de conduites en plomb à plus long terme. Tout particulièrement, le pilote bâti à la Ville de Montréal (chapitre 6) sera utilisé dans le cadre d'un nouveau projet du Réseau Canadien de l'eau portant directement sur la problématique des remplacements partiels de conduites en plomb. Basé sur la cohérence des résultats obtenus à ce jour, il est très envisageable de croire que ce pilote de conduites en plomb puisse devenir un élément clef du nouveau projet du Réseau Canadien de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF). (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (21th Edition), Washington, DC, USA.

American Water Works Association (AWWA). (1996). *Comments on the EPA's Proposed Minor Revisions to the Lead and Copper Rule* (61 FR 16348). Denver, CO, USA.

American Water Works Association (AWWA). (2005). *Managing change unintended consequences: lead and copper rule corrosion control treatment*. Denver, CO, USA.

American Water Works Association (AWWA). (2008). *Comments to U.S. Environmental Protection Agency on issues related to Long-term revision of the Lead and Copper Rule*. Denver, CO, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) International. (2009). *Standard guide for conducting and evaluating galvanic corrosion tests in electrolytes*. West Conshohocken, PA, USA.

Arnold Jr., R.B. (2011). *New insights into lead and copper corrosion: impacts of galvanic corrosion, flow pattern, potential reversal, and natural organic matter*. Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA.

Batté, M., Koudjonou, B., Laurent, P., Mathieu, L., Coallier, J. and Prévost, M. (2003). Biofilm responses to ageing and to a high phosphate load in a bench-scale drinking water system. *Water Research* 37(6), 1351-1361.

Benjamin, M.M. (2002). *Water chemistry* (First Edition), New York, N-Y, USA: McGraw-Hill Higher Education.

Birden Jr., H.H., Calabrese, E.J. & Stoddard, A. (1985). Lead dissolution from soldered joints. *Journal of the American Water Works Association* 77(11), 66-70.

Boffardi, B.P. (1995). Lead corrosion. *Journal New England Water Works Association* 109(2), 121-131.

Boffardi, B.P., Sherbondy, A.M. (1991). Control of lead corrosion by chemical treatment. *Corrosion*, 47 (12), 966-975.

Boyd, G.R., Reiber, S.H., McFadden, M.S., Korshin, G.V. (2012). Effects of changing water quality on galvanic coupling. *Journal of the American Water Works Association* 104(3), 136-149.

Boyd, G.R., McFadden, M.S., Reiber, S.H., Sandving, A.M., Korshin,G.V., Dewis, K.M., Giani, R., Frenkel, A.I. (2010*). Effect of changing disinfectants on distribution system lead and copper release. Part 2 - Research results*, (3107). Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Boyd, G.R., Pierson, G.L., Kirmeyer, G.J., Britton, M.D. & English, R.J. (2008). Lead release from new end-use plumbing components in Seattle public schools. *Journal of the American Water Works Association* 100(3), 105-114.

Boyd, G.R., Shetty, P., Sandvig, A.M. & Pierson, G.L. (2004). Pb in tap water following simulated partial lead pipe replacements. *Journal of Environmental Engineering* 130(10), 1188-1197.

Bradford, S.A. (1993). *Corrosion Control* (2nd Edition). New York, NY, USA: Van Nostrand Reinhold.

Brandl, E., Malke, R., Beck, T., Wanner, A., & Hack, T. (2009). Stress corrosion cracking and selective corrosion of copper-zinc alloys for the drinking water installation. *Materials and Corrosion* 60(4), 251-258.

Breach, R.A., Crymble, S., Porter, M.J. (1991). A systematic approach to minimizing lead levels at consumers taps. *American Water Works Association Annual Conference and Exposition.* Philadelphia, PA, USA.

Breese, S. (2008). Factors influencing the rate of lead release in domestic plumbing systems, *American Water Works Association Annual Conference and Exposition.* Atlanta, GA, USA.

Britton, A. & Richards, W.N. (1981) Factors influencing plumbosolvency in Scotland. *Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists* 35(5), 349-364.

Bureau de normalisation du Québec (BNQ). (2003). *Innocuité des produits et des matériaux en contact avec l'eau potable.* Québec, QC, Canada.

California Environmental Protection Agency. (1997). *Public health goal for lead in drinking water*. Pesticide and Environmental Toxicology Section, Office of Environmental Health Hazard Assessment. CA, USA.

Canfield, R.L., Henderson Jr., C.R., Cory-Slechta, D.A., Cox, C., Jusko, T.A. & Lanphear, B.P. (2003). Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 microg per deciliter. *The New England Journal of Medicine* 348(16), 1517-1526.

Cantor, A. F. (2011). Overview of internal corrosion and metal release. *American Water Works Association Annual Conference and Exposition*. Washington DC, USA.

Cantor, A.F., Denig-Chakroff, D., Vela, R.R., Oleinik, M.G. & Lynch, D.L. (2000). Use of polyphosphate in corrosion control. *Journal of the American Water Works Association* 92(2), 95-102.

Cantor, A.F., Park, J.K. & Vaiyavatjamai, P. (2003). Effect of chlorine on corrosion in drinking water systems. *Journal of the American Water Works Association* 95(5), 112-122.

Cardew, P.T. (2009). Measuring the benefit of orthophosphate treatment on lead in drinking water. *Journal of Water and Health* 7(1),123-131.

Cardew, P.T. (2006). Development of a convective diffusion model for lead pipe rigs operating in laminar flow. *Water Research* 40(11), 2190-2200.

Cartier, C., Arnold, R.B., Triantafyllidou, S., Prévost, M. & Edwards, M., (2012). Effect of flow rate and lead/copper pipe sequence on lead release from service lines (sous presse). *Water Research.*

Cartier, C., Richer, B., Nour, S., Deshommes, E., & Prévost, M. (2012). Impact of water treatment on the contribution of faucets to dissolved and particulate lead release at the tap (sous presse). *Water Research.*

Cartier, C., Laroche, L., Deshommes, E., Nour, S., Richard, G., Edwards, M. & Prévost, M. (2011). Investigating dissolved lead at the tap using various sampling protocols. *Journal of the American Water Works Association* 103(3), 55-67.

Centers for Disease Control and Prevention (CDC). (2012). CDC Response to the Advisory Committee on Childhood Lead Poisoning Prevention (ACLPP) www.nchh.org/Portals/0/Contents/NCHH%20CDC%20ACCLPP%20Response%20Summary%20Chart.pdf.

Churchill, D.M., Mavinic, D.S., Neden, D.G. & MacQuarrie, D.M. (2000). The effect of zinc orthophosphate and pH-alkalinity adjustment on metal levels leached into drinking water. *Canadian Journal of Civil Engineering* 27(1), 33-43.

City of Blacksburg. (2012): www.blacksburg.va.us/Modules/ShowDocument.aspx?documentid=2364

Clark, B., Cartier, C., St. Clair, J., Triantafyllidou, S., Prévost, M. & Edwards, M. (2011). Lead contamination of drinking water after partial lead service line replacements with copper pipe: bench testing of galvanic impacts,. *American Water Works Annual Conference and Exposition.* Washington, DC, USA.

Clement, M., Seux, R. & Rabarot, S. (2000).A practical model for estimating total lead intake from drinking water. *Water Research* 34(5), 1533-1542.

Cohn, D. (2005). Investigating Washington, D.C.'s water quality with lead levels endangering health, public agencies kept test results from consumers. *Nieman Reports*, 22-23.

Colling, J.H., Croll, B.T., Whincup, P.A.E. & Harward, C. (1992). Plumbosolvency effects and control in hard waters. *Journal of the Institution of Water and Environment Management* 6(3), 259-268.

Conseil National de Recherches Canada (CNRC). (2005). *Code national de la plomberie.* Ottawa, ON, Canada.

Consumer Product Safety Commission (CPSC). (2005). *Interim Enforcement Policy Lead Levels*. 2/14/2005, Washington, DC, USA.

Cruse, H. (1971). Dissolved - Copper effect on iron pipe. *Journal of the American Water Works Association* 63(2), 79-81.

Daily, J.W., Hankey, W.L., Olive, R.W., Jordaan, J.M. (1956). Resistance coefficients for accelerated and decelerated flows through smooth tubes and orifices. *The American Society of Mechanical Engineers* 78, 1071–1077.

de Mora, S.J., Harrison, R.M. & Wilson, S.J. (1987). The effect of water treatment on the speciation and concentration of lead in domestic tap water derived from a soft upland source. *Water Research* 21(1), 83-94.

DeSantis, M.K., Welch, M.M., Schock, M.R. (2009). Mineralogical evidence of galvanic corrosion in domestic drinking water pipesdrinking pipes. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Seattle, WA, USA.

Deshommes, E. (2012). *Le plomp particulaire dans l'eau du robinet: source, occurrence, enlèvement, et bioacessibilité*. Thèse doctorale, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada.

Deshommes, E. & Prévost, M. (2012). Pb particles from tap water: bioaccessibility and contribution to child exposure (sous presse). *Environmental Science and Technology*.

Deshommes, E., Laroche, L., Nour, S., Cartier, C., Prévost, M. (2010). Source and occurrence of particulate lead in tap water. Water Research 44(12), 3734-3744.

Desmond, D., Lane, B., Alderman, J., Hall, G., Alvarez-Icaza, M., Garde, A., Ryan, J., Barry, L., Svehla, G., Arrigan, D.W.M. & Schniffner, L. (1996). An ASIC-based system for stripping voltammetric determination of trace metals. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 34:1-3:466.

Dodrill, D.M. & Edwards, M. (1995). Corrosion control on the basis of utility experience. *Journal of the American Water Works Association* 87(7), 74-85.

Douglas, I., Campbell, A. & Muylwky, Q. (2007). Lead control in soft water: experience from a Canadian utility. *American Water Works Annual Conference and Exposition*. Toronto, ON, Canada.

Dudi, A. (2004). *Reconsidering lead corrosion in drinking water: product testing, direct chloramine attack and galvanic corrosion*. Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA.

Edwards, M., Triantafyllidou, S. and Best, D. (2009). Elevated blood lead levels in young children due to lead-contaminated drinking water: Washington: DC, 2001-2004. *Environmental Science and Technology* 43(5), 1618-1623.

Edwards, M. & Triantafyllidou, S. (2007). Chloride-to-sulfate mass ratio and lead leaching to water. *Journal of the American Water Works Association* 99(7), 96-109.

Edwards, M. & Dudi, A. (2004). Role of chlorine and chloramine in corrosion of lead-bearing plumbing materials. Journal of the American Water Works Association 96(10), 69-81.

Edwards, M. & McNeill, L.S. (2002). Effect of phosphate inhibitors on lead release from pipes. *Journal of the American Water Works Association* 94(1), 79-90.

Edwards, M., McNeill, L.S., Holm, T.R. & Lawrence, M.C. (2001). *Role of phosphate inhibitors in mitigating lead and copper corrosion.* Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Edwards, M., Jacobs, S. & Dodrill, D. (1999). Desktop guidance for mitigating Pb and Cu corrosion by-products. *Journal of the American Water Works Association* 91(5), 66-77.

Elfland, C., Scardina, P. & Edwards, M. (2010). Lead-contaminated water from brass plumbing devices in new buildings. *Journal of the American Water Works Association* 102(11), 66-76.

Equilibrium Environmental Inc. (2008). *Lead (Pb) toxicokinetic modeling Phase 1: problem formulation, existing model review and evaluation, and feasibility assessment*. Health Canada, Sidney, BC, Canada.

Estes-Smargiassi, S. & Cantor, A. Lead service line contributions to lead levels at de tap. 2006. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Denver, CO, USA.

European Food Safety Authority (EFSA). (2010). EFSA panel on contaminants in the food chain (CONTAM), Scientific opition on lead in food. *EFSA Journal* 8(4):1-147.

Friedman, M. (2008). Accumulation of inorganics and radionuclides - significance to the industry, *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Cincinnati, OH, USA.

Giammar, D.E., Wang, Y., Jing, H., Cantor, A. & Welter, G.J. (2011). Experimental investigation of lead release during connection of lead and copper pipes. *American Water Works Water Quality Technology Conference*. Phoenix, AZ, USA.

Giammar, D., Noel, J., Xie, Y., Nelson, K., Wang, Y. and Singhal, V. (2009). Influence of water chemistry on dissolution rates of lead corrosion product. *American Water Works Water Quality Technology Conference*. Seattle, WA, USA.

Giani, R. (2011). Developing a corrosion control monitoring program. *American Water Works Annual Conference and Exposition*. Washington, DC, USA.

Giani, R., Edwards, M., Chung, C., Wujek, J. (2004). Use of lead profiles to determine source of action level exeedances from residential homes in Washington, DC. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. San Antonio, TX, USA.

Gouvernement du Québec (2012). *Règlement sur la qualité de l'eau potable*, QC, Canada.

Government of Canada (2006). *Children's health and the environment in North America. A first report on available indicators and measures*. Country report. Ottawa, ON, Canada.

Government of Ontario (2007). Ontario regulation 399/07. *Safe drinking water Act*, 2002 - Amended to O. Reg. 170/03. Drinking Water System. Toronto, ON, Canada.

Graedel, T.E. (1994). Chemical Mechanisms for the Atmospheric Corrosion of Lead. *Journal of Electrochemistry Society* 141, 922-927.

Gregory, R. (1990). Galvanic corrosion of lead solder in copper pipework. *Journal of the Institution of Water and Environment Management* 4(2), 112-118.

Gregory, R. (1984). Central water treatment to reduce lead solubility. *American Water Works Association Annual Conference*. Dallas, TX, USA.

Hayes, C.R. (2009). Computational modelling to investigate the sampling of lead in drinking water. *Water Research*, 43:10:2647.

Hayes, C.R., Incledion, S. & Balch, M. (2008). Experience in Wales (UK) of the optimisation of ortho-phosphate dosing for controlling lead in drinking water. *Journal of Water and Health* 6(2), 177-185.

HDR Engineering Inc. (2009). *An analysis of the correlation between lead released from galvanized iron piping and the contents of lead in drinking water*. Bellevue, WA, USA.

Health Canada (2012). *Hazard-Specific Issues - Substances Assessed For Carcinogenicity*. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/occup-travail/whmis-simdut/carcinogenesis-carcinogenese-eng.php.

Health Canada (2009). *Guidance on controlling corrosion in drinking water distribution systems*. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water and Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment. Ottawa, ON, Canada.

Health Canada (2007). *Water Talk. Minimizing exposure to lead from drinking water distribution systems.* Ottawa, ON, Canada.

Hill, C. (2011). Optimized corrosion control: when getting the lead out is not possible or not enough. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference.* Phoenix, AZ, USA.

Holm, T.R. & Edwards, M. (2003). Metaphosphate reversion in laboratory and pipe-rig experiments. *Journal of the American Water Works Association* 95(4), 172-178.

Hozalski, R.M., Elizabeth, E.-A. & Chen, C.F. (2005). Comparison of stannous chloride and phosphate for lead corrosion control. *Journal of the American Water Works Association* 97(3), 89-103.

Hu, J., Gan, F., Triantafyllidou, S., Nguyen, K. & Edwards, M. (accepté). Copper-Induced Metal Release from Lead Pipe into Drinking Water. Accepté dans *Corrosion* en 2011.

Huggins, D. (2008). Remediation of lead levels in drinking water: the City of London's experience. *Proceedings of the OWWA/OMWA*. London, ON, Canada.

Hulsmann, A.D. (1990). Particulate lead in water supplies. *Journal of the Institution of Water and Environment Management* 4(1), 19-25.

Ingleson, H. (1934). *The Action of Water on Lead with Special Reference to the Supply of Drinking Water*. Water Pollution Research Board. Department of Scientific and Industrial Research. Technical Paper No 4. London, UK: His Majesty's Stationary Office.

Institut National de Santé Publique du Québec (INSPQ). (2003a). Étude sur l'établissement de valeurs de référence d'éléments traces et de métaux dans le sang, le sérum et l'urine de la population de la grande région de Québec. Direction toxicologie humaine, direction risques biologiques, environnementaux et occupationnels. QC, Canada,

Institut National de Santé Publique du Québec (INSPQ). (2003b). *Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine. Fiche Plomb*. Groupe scientifique sur l'eau. QC, Canada.

Izitec (2007). *Scanning analyzer (Lead and copper) User Guide (SA-1000)* Palintest. Canada

Jones, D.A. (1996). *Principles and prevention of corrosion* (Second Edition). Upper Saddle Rivier, New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc.

Jusko, T.A., Henderson Jr., C.R., Lanphear, B.P., Cory-Slechta, D.A., Parsons, P.J. & Canfield, R.L. (2008). Blood lead concentrations < 10 microg/dL and child intelligence at 6 years of age. *Environmental Health Perspectives* 116(2), 243-248.

Kim, E.J., Herrera, J.E., Huggins, D., Braam, J. & Koshowski, S. (2011). Effect of pH on the concentrations of lead and trace contaminants in drinking water: a combined batch, pipe loop and sentinel home study. *Water Research* 45, 2763-2774.

Kimbrough, D. E (2007). Brass corrosion as a source of lead and copper in traditional and all-plastic distribution systems. *Journal of the American Water Works Association* 99(8), 70-76.

Kirmeyer, G., Murphy, B., Sandvig, A., Korshin, G., Shaha, B., Fabbricino, M. & Burlingame, G. (2004). *Post-optimization lead and copper control monitoring strategies*. Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Kirmeyer, G.J., Pierson, G., Clement, J., Sandvig, A., Snoeyink, V., Kriven, W. & Camper, A. (2000a). *Distribution system water quality changes following corrosion control strategies*. Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Kirmeyer, G.J., Boyd, G.R., Tarbet, N.K. & Serpente, R.F. (2000b). *Lead pipe rehabilitation and replacement techniques.* Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Korshin, G.V., Peng, C.-Y. & Kim, J. (2008). Occurrence of inorganic contaminants in scales formed in drinking water distribution systems. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*,. Cincinnati, OH, USA.

Korshin, G.V., Ferguson, J.F. & Lancaster, A.N. (2005). Influence of natural organic matter on the morphology of corroding lead surfaces and behavior of lead-containing particles. Water *Research* 39(5), 811-818.

Korshin, G.V., Ferguson, J.F., Lancaster, A.N. & Wu, H. (1999). *Corrosion and metal release for lead-containing materials: influence of NOM.* Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Kozasa, H., Niitsuma, K., Kinoshita, M. & Toda, M. (1998). Approaches to solve lead service pipe problems. Water Supply 16(1), 607-607.

Kuch, A. & Wagner, I. (1983). A mass transfer model to describe lead concentrations in drinking water. Water Research 17(10), 1303-1307.

Lanphear, B.P., Hornung, R., Ho, M., Howard, C.R., Eberle, S. and Knauf, K. (2002). Environmental lead exposure during early childhood. The Journal of Pediatrics 140(1), 40-47.

Le Gouellec, Y.A., Cornell, D.A. (2007). *Installation, Condition Assessment, and Reliability of Service Lines* (91167). Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Liu, H., Korshin, G.V. & Ferguson, J.F. (2008). Colloidal mobilization of lead by chlorine in drinking water distribution system. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference.* Cincinnati, OH, USA.

Lytle, D.A. & Schock, M.R. (2005). Formation of Pb(IV) oxides in chlorinated water. *Journal of the American Water Works Association* 97(11), 102-114.

Lytle, D. A. & Schock, M. R. (2000). Impact of stagnation time on metal dissolution from plumbing materials in drinking water. *Water Supply: Research and Technology-Aqua* 49(5), 243-257.

Lytle, D.A. & Schock, M.R. (1996). *Stagnation time, composition, pH, and orthophosphate effects on metal leaching from bras*s, United States Environmental Protection Agency (USEPA), National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, Washington, D.C., USA.

Lytle, D. A., Schock, M. R., & Sorg, T. J. (1994). A systematic study on the control of lead in a new building, *American Water Works Association Annual Conference.* New York, NY, USA.

Maas, R.P., Patch, S.C., Christian, A.-M. & Coplan, M.J. (2007). Effects of fluoridation and disinfection agent combinations on lead leaching from leaded-brass parts: Twenty-Third International Neurotoxicology Conference: "Neurotoxicity in Development and Aging". *NeuroToxicology* 28(5), 1023-1031.

MacQuarrie, D.M., Mavinic, D.S. & Neden, D.G. (1997). Greater Vancouver water district drinking water corrosion inhibitor testing. *Canadian Journal of Civil Engineering* 24(1), 34-52.

Marchand, P., Rabideau, S. (2011). Corrosion control and partial lead service replacement. *American Water Works Association Annual Conference and Exposition*. Washington, DC, USA.

Mayer, P.W., DeOreo, W.B., Opitz, E.M., Kiefer, J.C., Davis, W.Y., Dziegielewski, B. & Nelson, J.O. (1999). *Residential end uses of water* (Executive summary). Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation (AWWARF) & Aquacraft, Inc.

Maynard, J. B., Mast, D., and Kwan, P. (2008). Kinetics of lead release form brass water meters and faucets. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Cincinnati, OH, USA.

McFadden, M., Giani, R., Kwan, P. & Reiber, S.H. (2011). Contributions to drinking water lead from galvanized iron corrosion scales. *Journal of the American Water Works Association* 103(4), 76-89.

McNeill, L.S. (2000). *Water quality factors influencing iron and lead corrosion in drinking water.* Doctor of Philosophy Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA.

McNeill, L.S. & Edwards, M. (2004). Importance of Pb and Cu particulate species for corrosion control. *Journal of Environmental Engineering* 130(2), 136-144.

McNeill, L.S. & Edwards, M. (2002). Phosphate inhibitor use at US utilities. *Journal of the American Water Works Association* 94(7), 57-63.

Montgomery Watson Harza (MWH). *Water treatment: principles and design* (Second Edition). (2005). Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons, Inc.

Moore, M.R. (1973). Plumbosolvency of waters. *Nature* 243(5404), 222-223.

Morel, F.M.M. & Hering, J.G. (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. New York, USA: John Wiley and Sons, Inc.

Muylwyk, Q., Waller, M., Spielmacher, A., Olesiuk, J. & Suffoletta, V. (2011). Full versus partial lead service line replacement and lead release in a well buffered groundwater. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference.* Phoenix, AZ, USA.

Nelson, K., Noel, J., Xie, Y. & Giammar, D. (2008). Role of phosphate in mitigating lead release from corrosion products. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference.* Cincinnati, OH, USA.

Nguyen, C.K., Stone, K.R. & Edwards, M.A. (2011a). Chloride-to-sulfate mass ratio: practical studies in galvanic corrosion of lead solder. *Journal of the American Water Works Association* 103(1), 81-92.

Nguyen, C.K., Clark, B.N., Stone, K.R. & Edwards, M.A. (2011b). Acceleration of galvanic lead solder corrosion due to phosphate. *Corrosion Science* 53(4), 1515-1521.

Nguyen, C.K., Stone, K.R., Dudi, A. & Edwards, M.A. (2010). Corrosive microenvironments at lead solder surfaces arising from galvanic corrosion with copper pipe. *Environmental Science and Technology* 44(18), 7076-7081.

NSF International Standard (2010). *NSF Announces New Standard for Lead Reduction* http://www.nsf.org/business/newsroom/articles/flow_1007_newleadstd.asp.

Nguyen, C., Edwards, M., DiGiano, R. & Elfland, C. (2008). Case study of microbial growth in new building with water conservation features. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Cincinnati, OH, USA.

Nour, S., Prévost, M., Cartier, C., Laroche, L. & Edwards, M. (2007). Impact of sampling flow rate, flushing, and faucet aerator on dissolved and particulate lead concentrations at consumer tap. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Charlotte, NC, USA.

NSF International Standard & American National Standard (ANSI). (2007). *Drinking water system components - health effects* (NSF/ANSI 61-2007a).

Official Journal of the European Communities (1998). *Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (the drinking water directive)*. The Council of the European Union.

O'Flaherty, E.J. (1998). A physiologically based kinetic model for lead in children and adults. *Environmental Health Perspectives* 106(S6), 1495-1503.

Oliphant, R. J. & Schock, M. R. (1996). Copper Alloys and Solder. In *Internal corrosion of water distribution systems.* (Second Edition, Chapter 6). Denver, CO, USA: American Water Works Association.

Oliphant, R.J. (1983). *Summary report on the contamination of potable water by lead from soldered joints*, Water Research Center (WRc) Engineering. Swindon, Wiltshire, UK.

Piron, D.L. (1991). The electrochemistry of corrosion, *National Association of Corrosion Engineers*. Houston, TX, USA.

Pontius, F. (2007). "First draw" on lead and copper rule revisions. *Journal of the American Water Works Association* 99(12), 14-24.

Prévost, M., Rompré, A., Baribeau, H., Coallier, J. and Lafrance, P. (1997). Service lines: their effect on microbiological quality. *Journal of the American Water Works Association* 89(7), 78-91.

Rabinowitz, M.B., Kopple, J.D. & Wetherill, G.W. (1980). Effect of food intake and fasting on gastrointestinal lead absorption in humans. *American Journal of Clinical Nutrition* 33(8), 1784-1788.

Reiber, S.H. (2011). Advances in corrosion research. *American Water Works Association Annual Conference and Exposition.* Washington, DC, USA.

Reiber, S.H., Dufresne, L. (2006). *Effects of external currents and dissimilar metal contact on corrosion from lead service lines* (Final report). Philadelphia, Pennsylvania, USA: United States Environmental Protection Agency Region III.

Reiber, S., Poulsom, S., Perry, S.A.L., Edwards, M., Patel, S. & Dodrill, D.M. (1997). *A general framework for corrosion control based on utility experience*. Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Reiber, S. (1991). Galvanic stimulation of corrosion on lead-tin solder-sweated joints. *Journal of the American Water Works Association* 83(7), 83-91.

Renner, R. (2006). Mis-lead. Environmental Science and Technology 40(14), 4333-4334.

République Française (2004). *Circulaire DGS/SD 7 A n° 2004-45 du 5 février 2004 relative au contrôle des paramètres plomb, cuivre et nickel dans les eaux destinées à la consommation humaine*. Ministère de la Santé, de la famille et des personnes handicapées, France.

Richards, W.N. & Moore, M.R. (1984). Lead hazard controlled in Scottish water systems. *Journal of the American Water Works Association* 76(8), 60-67.

Rosenfeldt, B., Bishop, M.M., Iversen, G., Drew, S., Scher, J. & Broome, T. (2007). Practical evaluation of corrosion before water quality changes. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Charlotte, NC, USA.

Sandvig, A., Kwan, P., Kirmeyer, G., Maynard, B., Mast, D., Rhodes Trussell, R., Trussell, S., Cantor, A. & Prescott, A. (2008). *Contribution of service line and plumbing fixtures to lead and copper rule compliance issues.* Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Sarver, E. & Edwards, M. (2011). Effects of flow, brass location, tube materials and temperature on corrosion of brass plumbing devices. *Corrosion Science* 53(5), 1813-1824.

Sarver, E., Zhang, Y., & Edwards, M. (2010). Review of brass dezincification corrosion in potable water systems. *Corrosion Reviews* 28(3-4), 155-196.

Schmidt, L.D. (2005). *The engineering of chemical reactions* (Second Edition), New York, N-Y, USA: Oxford University Press, Inc.

Schneider, O.D., Lechevallier, M.W., Reed, H.F. & Corson, M.J. (2007). A comparison of zinc and nonzinc orthophosphate-based corrosion control. *Journal of the American Water Works Association* 99(11), 103-113.

Schock, M.R. (1990). Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems. *Environmental Monitoring and Assessment* 15(1), 59-82.

Schock, M.R. & Lytle, D.A. (2011). Internal Corrosion and Deposition Control. In Edzwald, J.K. (ed), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water.* (Chapter 20), USA: American Water Works Association & McGraw Hill.

Schock, M. R. , & Lemieux, F. G. (2010). Challenges in addressing variability of lead in domestic plumbing. *Water Science and Technology*, 10:793.

Schock, M.R., Hyland, R.N. & Welch, M.M. (2008). Occurrence of contaminant accumulation in lead pipe scales from domestic drinking-water distribution systems. *Environmental Science and Technology* 42(12), 4285-4291.

Schock, M. R., Wagner, I., & Oliphant, R. J. (1996). Corrosion and solubility of lead in drinking water. In *Internal corrosion of water distribution systems* (Second Edition, Chapter 4). Denver, CO, USA: American Water Works Association.

Sheiham, I. & Jackson, P.J. (1981). The scientific basis for control of lead in drinking water by water treatment. *Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists* 35(6), 491-515.

Singley, J.E. (1994). Electrochemical nature of lead contamination. *Journal of the American Water Works Association* 86(7), 91-96.

Snoeyink, V. L. and Wagner, I. (1996). Principles of corrosion systems. In *Internal corrosion of water distribution systems.* (Second Edition, Chapter 1). Denver, CO, USA: American Water Works Association.

Subramanian, K. S., Sastri, V. S., Elboujdaini, M., Connor, J. W., & Davey, A. B. C. (1995). Water contamination: impact of tin-lead solder. *Water Research* 29(8), 1827-1836.

Sundberg, R., Holm, R., Hertzman, S., Hutchinson, B. & Lindh-Ulmgren, E. (2003). Dezincification (DA) and intergranular corrosion (IGA) of brass - influence of composition and heat treatment. *Metal* 57(11), 721-731.

Swertfeger, J., Metz, D.H. & Webb, D. (2011). Benefits of a utility lead research program, *American Water Works Annual Conference and Exposition*. Washington, DC, USA.

Swertfeger, J., Harman, D.J., Shrive, C., Metz, D.H., DeMarco, J. (2006). Water quality effects of partial lead line replacement. *American Water Works Association Annual Conference and Exposition*. San Antonio, TX, USA.

Switzer, J.A., Rajasekharan, V.V., Boonsalee, S., Kulp, E.A. & Bohannan, E.W. (2006). Evidence that monochloramine disinfectant could lead to elevated Pb levels in drinking water. *Environmental Science and Technology* 40(10), 3384-3387.

Tam, Y. S. & Elefsiniotis, P. (2009). Corrosion control in water supply systems: effect of pH, alkalinity, and orthophosphate on lead and copper leaching from brass plumbing. Journal of *Environmental Science and Health, Part A* 44(12), 1251-1260.

Triantafyllidou, S. & Edwards, M. (2012). Lead (Pb) in Tap Water and in Blood: Implications for Lead Exposure in the United States. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1297-1352.

Triantafyllidou, S., Nguyen, C., Zhang, Y., & Edwards, M. Lead (Pb). (2012). Quantification in Potable Water Samples: Implications for Regulatory Compliance and Assessment of Human Exposure. *Environmental Monitoring and Assessment,* doi: 10.1007/s10661-012-2637-6

Triantafyllidou, S., Edwards, M. (2011). Galvanic corrosion After Simulated Small-scale Partial Lead Service Line Replacements. *Journal of the American Water Works Association* 103(9), 85-99.

Triantafyllidou, S., & Edwards, M. (2010). *Contribution of Galvanic Corrosion to Lead in Water After Partial Lead Service Line Replacements* (4088). Denver, CO, USA: American Water Works Association Research Foundation.

Triantafyllidou, S., Edwards, M. (2009). Lead (Pb) in U.S. drinking water: school case studies, detection challenges and public health considerations. *Yale University Drinking Symposium on Your Solution for the 21st Century*. New Haven, CT, USA.

Triantafyllidou, S. & Edwards, M. (2007). Critical evaluation of the NSF 61 Section 9 test water for lead. *Journal of the American Water Works Association* 99(9), 133-143

Triantafyllidou, S., Parks, J. & Edwards, M. (2007). Lead particles in potable water. Journal of the American Water Works Association 99(6), 107-117.

.

Triantafyllidou, S., Parks, J. & Edwards, M. (2006). Particulate lead in drinking water. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. San Antonio, Texas, USA.

Turner, M. E. D. (1961). The influence of water composition on the dezincification of duplex brass fittings. Society of Water Treatment and Examination 10(2), 162-179.

United States Department of Health and Human Services (U.S. DHHS). (2007). *Toxicological profile for lead*. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Twedt, A. M. (1996). *The effects of pipe flowrate, pH and calcium concentration on total and colloidal lead in drinking water distribution systems*. Master. Faculty of the Graduate School of Cornell University, Ithaca, NY, USA.

U.S. Federal regulation (2011). *Reduction of Lead in Drinking Water Act*. Public Law No. 111–380, 124 Stat. 3874, 111th Cong., 2nd Sess.

U.S. Federal regulation (1988). *Lead Contamination Control Act*. Public Law No. 100-572, 102 Stat. 2884, 100th Cong., 2nd Sess.

U.S. Federal regulation (1986). *Safe Drinking Water Act*. Public Law No. 99–339, 100 Stat. 643, 646; 99th Cong.

U.S. Government (2012). Inorganic chemical sampling and analytical requirements. Electronic code of Federal Regulations, Protection of Environment. http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=fcd5a7f8be950d2223e098882f01bbd2&rgn=div8&view=text&node=40:23.0.1.1.3.3.16.3&idno=40.

United Kingdom (UK) Government (2010). *The Water Supply (Water Quality) Regulations 2010*. No. 994 W.99. Water, England and Wales. London, United Kingdom.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2011). *Evaluation of the effectiveness of partial lead service line replacements.* Science Advisory Board (SAB). September 28. 2011, Washington, DC, USA.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2010). *Lead and copper sampling protocol*. Department of Environment and Natural Resources, Washington, DC, USA.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2007a) Federal Register. *National Primary Drinking Water Regulations for Lead and Copper, Final Rule*. 40 CFR Part 141, Fed. Reg.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2007b). *Review of the Interim Optimal Corrosion Control Treatment for Washington D.C.* (March 2007). Chapitre 4 & 5. http://www.epa.gov/dclead/IOCCT_Chapters_4_and_5.pdf.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2006). *Edition of the drinking water standards and health advisories*. Washington, DC, USA.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2003). *Revised guidance manual for selecting lead and copper control strategies*. Office of Water (4606M), Washington, DC, USA.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2002a). *Reference manual: documentation of update for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children (IEUBK) Windows version - 32-bit version*. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, DC, USA

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2002b). *Lead and copper monitoring and reporting guidance for public water systems.* Office of Water (4606M). Washington, DC

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1997). *Method 300.1 - Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography* (Revision 1.0). National Exposure Research Laboratory and Office of Research and Development, Cincinnati, OH, USA.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1994). *Method 200.8 - Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma - mass spectrometry* (Revision 5.4 - EMMC Version). Office of Research and Development, Cincinnati, OH, USA.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1991). *Lead and Copper Rule*, Washington, DC, USA.

van den Hoven, T. & Slaats, N. (2006). Lead monitoring. In P. Quevaullier & K.C. Thompson (ed) *Analytical methods for drinking water, advances in sampling and analysis.* (Chapter 3, pp. 63-113). New York, N-Y, USA: John Wiley & Sons, Inc.

van der Leer, D., Weatherill, N.P., Sharp, R.J. & Hayes, C.R. (2002). Modelling the diffusion of lead into drinking water. Applied Mathematical Modelling 26(6), 681-699.

Vasquez, F.A., Heaviside, R., Tang, Z. & Taylor, J.S. (2006). Effect of free chlorine and chloramines on lead release in a distribution system. Journal of the American Water Works Association 98(2), 144-154.

Ville de Montréal (2007*). Problématique du plomb: plan d'action*. Montréal, QC, Canada.

Watt, G.C.M. , Britton, A., Gilmour, H.G., Moore, M.R., Murray, G.D., & Robertson, S.J. (2000). Public Health Implications of New Guidelines for Lead in Drinking Water: A Case Study in an Area With Histori- cally High Water Lead Levels. Food & Chemical Toxicol., 38:73.

Weston, R.F. & EES (Economic & Engineering Services). (1990). *Lead Service Line Replacement, a Benefit-to-cost Ratio Analysis*. Denver, CO, USA: AWWA & WITAF.

White, C. and Lytle, D. (2008). Morphological analysis and solubility of lead particles: effect of phosphates and implications to drinking water distribution. *American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Cincinnati, OH, USA.

WHO (World Health Organization). (2004). *Guidelines for drinking water-quality: Volume 1* (Third Edition) Geneva, Switzerland.

WHO (World Health Organization). (2011). Guidelines for drinking-water quality (*Fourth Edition*), Geneva, Switzerland.

Wright, J.P., Dietrich, K.N., Ris, M.D., Hornung, R.W., Wessel, S.D., Lanphear, B.P., Ho, M. & Rae, M.N. (2008). Association of prenatal and childhood blood lead concentrations with criminal arrests in early adulthood. PLoS Medicine 5(5), 732-740.

Xie, Y. & Giammar, D.E. (2011). Effects of flow and water chemistry on lead release rates from pipe scales. Water Research 45(19), 6525-6534.

Yohai, L., Schreiner, W. H., Vázquez, M., & Valcarce, M. B. (2011). Surface characterization of copper, zinc and brass in contact with tap water inhibited with phosphate ions Applied Surface Science 257 (23), 10089-10095 .

Zhang, Y., Love, N. and Edwards, M. (2009). Nitrification in drinking water systems. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 39(3), 153-208.

Zhang, Y. & Edwards, M. (2011a). Effects of pH, chloride, bicarbonate, and phosphate on brass dezincification. Journal of the American Water Works Association 103(4), 90-102.

Zhang, Y. & Edwards, M. (2011b). Zinc content in brass and its influence on lead leaching. Journal of the American Water Works Association 103(7), 76-83.

Zidouh, H. (2009). Velocity Profiles and Wall Shear Stress in Turbulent Transient Pipe Flow. International Journal of Dynamics of Fluids 5(1), 61-83.

Ziegler, E.E., Edwards, B.B., Jensen, R.L., Mahaffey, K.R. & Fomon, S.J. (1978). Absorption and retention of lead by infants. Pediatric Research 12(1), 29-34.

ANNEXE 1 – SUPPLEMENTARY MATERIAL FOR PUBLICATION # 4

Water quality parameters

Water quality was monitored throughout the study period with modest variations of pH and alkalinity. Chlorine residuals were quenched by aeration (> 12 hrs). Under these conditions, the formation of PbO_2, a Pb species associated with particulate Pb detachment, is not likely (Triantafyllidou et al., 2007). PbO_2 is rare or absent in the distribution system studied, expected species in the pipes from the distribution system studied includes mostly $PbCO_3$, $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ and PbO (Deshommes et al., 2010).

Table SM-1.1 Supplied water parameters.

	Nb	Avg±S.D.
pH	130	7.7±0.3
Alkalinity (mg $CaCO_3$/L)	137	83±4
TOC (mg/L)	147	2.7±0.8
Conductivity	130	307±53
Free chlorine (Cl_2 mg/L)	128	0.05±0.04
Cl^- (mg/L)	75	23.2±1.0
SO_4^{2-} (mg/L)	75	24.5±3.3
CSMR		0.9±0.2
Dissolved oxygen	178	8.0±2.0
Temp (^oC)	177	20±2
Pb (µg/L)	37	0.5±0.9

Specifically, the supplied water could be considered as a medium risk of corrosion due to its relatively high alkalinity and pH (Edwards et al., 1999) as confirmed by concentration measured

in LSL residences (Cartier et al., 2012). However, the CSMR values exceeding 0.5 can be considered at significant risk for galvanic corrosion (Nguyen et al., 2011a).

Mass balance to evaluate Pb release associated with the junction to Cu pipe

Due to the system disturbance following the junction to Cu pipe, additional lead release was observed. Similar additional lead release was observed under high flow rates. Two main sources were possible: 1) lead release associated with scale destabilization; 2) for Pb pipe connected to Cu - additional Pb release caused by corrosion mechanisms such as galvanic corrosion. In order to differentiate those two types of release, a mass balance was performed for samples performed at 5 LPM. Similar procedure was also used to evaluate the lead release cause by scale destabilization and galvanic corrosion under high flow sampling of 15 LPM.

Abbreviation used:

$\mathrm{Pb_{Tot}}$ = Total Pb release

$\mathrm{Pb_{init}}$ = Initial Pb release before the system disturbance

$\mathrm{Pb_{Destab}}$ = Pb release associated with destabilization of scale

$\mathrm{Pb_{Junct}}$ = Pb release associated with the junction to Cu pipe

Based on terms definition:

For 100%-Pb pipe:

$Pb_{100\%\,Tot} = Pb_{\,100\%\,init} + Pb_{\,100\%\,Destab}$ (1)

For 20%-Pb/Cu pipe:

$Pb_{20\%\,Tot} = Pb_{\,20\%\,init} + Pb_{\,20\%\,Destab} + Pb_{20\%\,Junct}$ (2)

Although, for 100% Pb, it is possible to estimate the % of increase (or decrease) of Pb release caused by the destabilization of scale.

$\%Pb_{\,100\%\,Destab} = \frac{Pb_{\,100\%\,Tot} - Pb_{100\%\,init}}{Pb_{100\%\,init}}$ (3)

Based on an estimation that this variation in Pb release due to destabilization of scale is the same for 20% Pb and 100% Pb, it is possible to estimate the release observed for 20%-Pb due to the connection to Cu pipes.

$\%Pb_{\,100\%\,Destab} = \%Pb_{\,20\%\,Destab}$ (4)

Consequently

$Pb_{20\%\,Destab} = \%Pb_{\,100\%\,Destab} \times Pb_{20\%\,Init}$ (5)

Then, it is possible to estimate the concentration associated with the junction as following:

(5) in (2) and reorganized:

$Pb_{20\%\,Junct} = Pb_{20\%\,Tot} - Pb_{\,20\%\,init} - \%Pb_{\,100\%\,Destab} \times Pb_{20\%\,init}$

and

$Pb_{20\%\,Junct} = Pb_{20\%\,Tot} - Pb_{\,20\%\,init}[1 + \%Pb_{100\%\,Destab}]$ (6)

This procedure was used for both sampling performed after 16HS under 5 LPM and 15 LPM in alternation (weeks 25-31).

Confirmation of Pb recovery based on complete digestion

To assess adequately particulate Pb release, it is essential to validate that the Pb particles are appropriately digested. Figure 1 presented the total Pb recovery by comparing the digestion protocol used in that experiment (0.5% HNO_3, > 24 hours, room temp) and a more aggressive complete digestion (5% HNO_3, > 24 hours, 85°C), tested during the entire experiment for samples presenting visible particles. Despite some important variations were observed, those results confirm that the method used to digest Pb particles was usually adequate to measure total Pb.

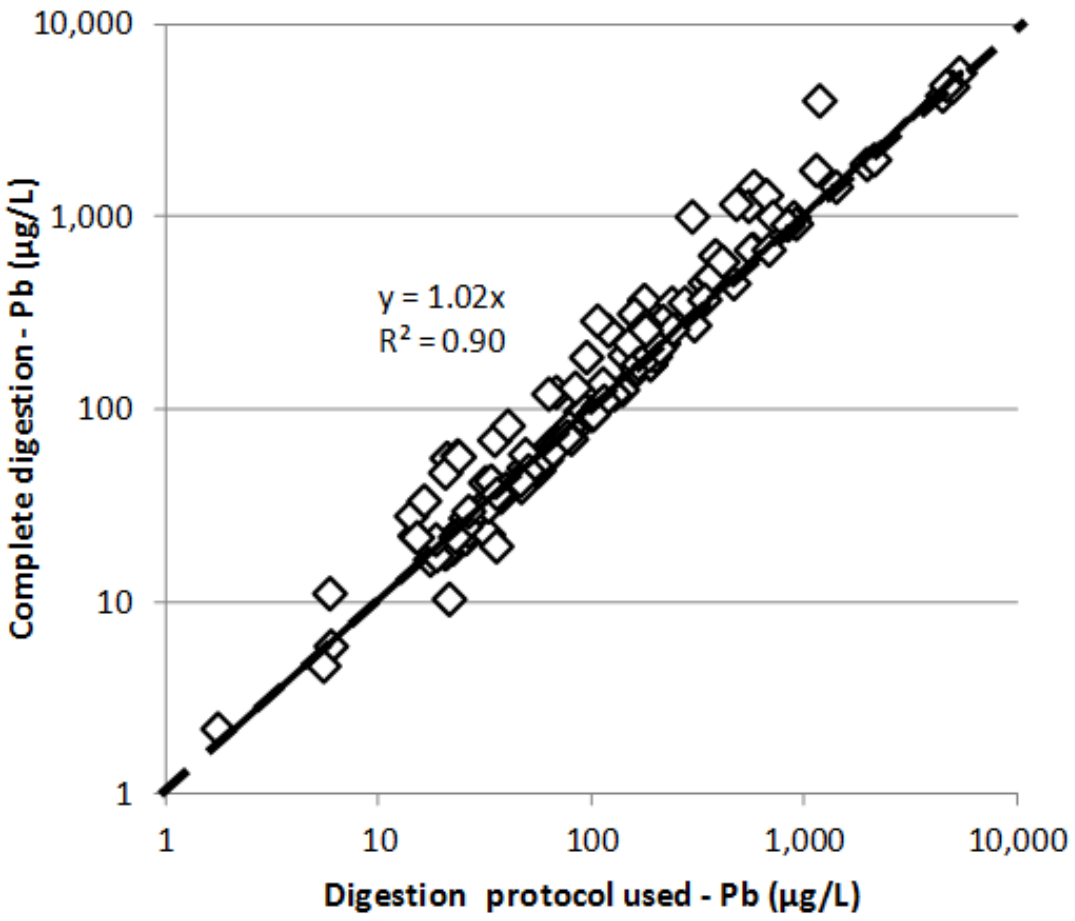


Figure SM-2.1 Recovery of total Pb using complete digestion (5% HNO_3, > 24 hours, 85°C) and the digestion protocol used in the presented paper (0.5% HNO_3, > 24 hours, room temp). N=133.

ANNEXE 2 – SUPPLEMENTARY MATERIAL FOR PUBLICATION # 5

Microbial quality

During the pilot experiment, microbial quality was also monitored to assess the impact of the addition of orthophosphates on bacterial regrowth in faucets. After week 4, HPCs were measured in the feed tanks and at the tap. 90th percentile values reached 3.2×10^4 CFU/mL for the controls and 4.4×10^4 CFU/mL after the addition of orthophosphates. After prolonged stagnation, HPCs at the faucets increased somewhat from 0.5×10^5 CFU/mL for the controls to 1.4×10^5 CFU/mL for the faucets treated with orthophosphates ($p<0.05$). A small increase in HPCs could be expected after stagnation as shown by Prevost et al. (Prévost et al. 1997) in service lines served by the same distribution system. However, the addition of orthophosphates does not always lead to an increase in culturable bacteria (HPCs) or total direct counts by epifluorescence in the bulk water or biofilm in carbon limited water (Batté et al. 2003).

ANNEXE 3 – MATÉRIEL COMPLÉMENTAIRE POUR LE CHAPITRE 8

Table MC-3.1 Concentration en plomb pour des sites avec raccordement de service en plomb échantillonnés à la Ville de Montréal avec différents protocoles (1 L, temps de stagnation inconnu; 1er jet; 1 min; 5 min et 10 min d'écoulement; Ratio 10 min/ 5 min). N= 23 sites

Sites	$Pb_{Premier\ jet}$ (µg/L)	Pb_{1min} (µg/L	Pb_{5min} (µg/L	$Pb_{10\ min}$ (µg/L)	Ratio $Pb_{10\ min}/Pb_{5\ min}$
Site 1	92	34.31	21.6	23.84	110%
Site 2	30.77	-	21.75	23	106%
Site 3	58.15	43.44	23.09	22.02	95%
Site 4	72.08	52.46	23.01	21.71	94%
Site 5	140	22.78	20.28	18.25	90%
Site 6	151	18.3	14.35	15.86	111%
Site 7	17.68	16.36	14.37	13.3	93%
Site 8	19.72	17.07	13.44	12.08	90%
Site 9	15.38	51.17	10.33	11	106%
Site 10	83.94	-	11.23	10.54	94%
Site 11	11.96	10.78	10.11	9.72	96%
Site 12	14.69	10.71	9.95	9.52	96%
Site 13	19.03	11.06	10.21	9.38	92%
Site 14	105	-	9.5	8.87	93%
Site 15	21.53	-	22.91	8.76	38%
Site 16	28.97	10.69	8.97	8.29	92%
Site 17	22.12	10.66	8.39	7.9	94%
Site 18	32.8	16.32	6.9	6.12	89%
Site 19	34.87	7.29	6.28	5.96	95%
Site 20	17.36	-	6.49	5.89	91%
Site 21	-	-	5.64	5.36	95%
Site 22	8.37	6.39	5.34	5.05	95%
Site 23	6.67	10.25	4.22	4.08	97%

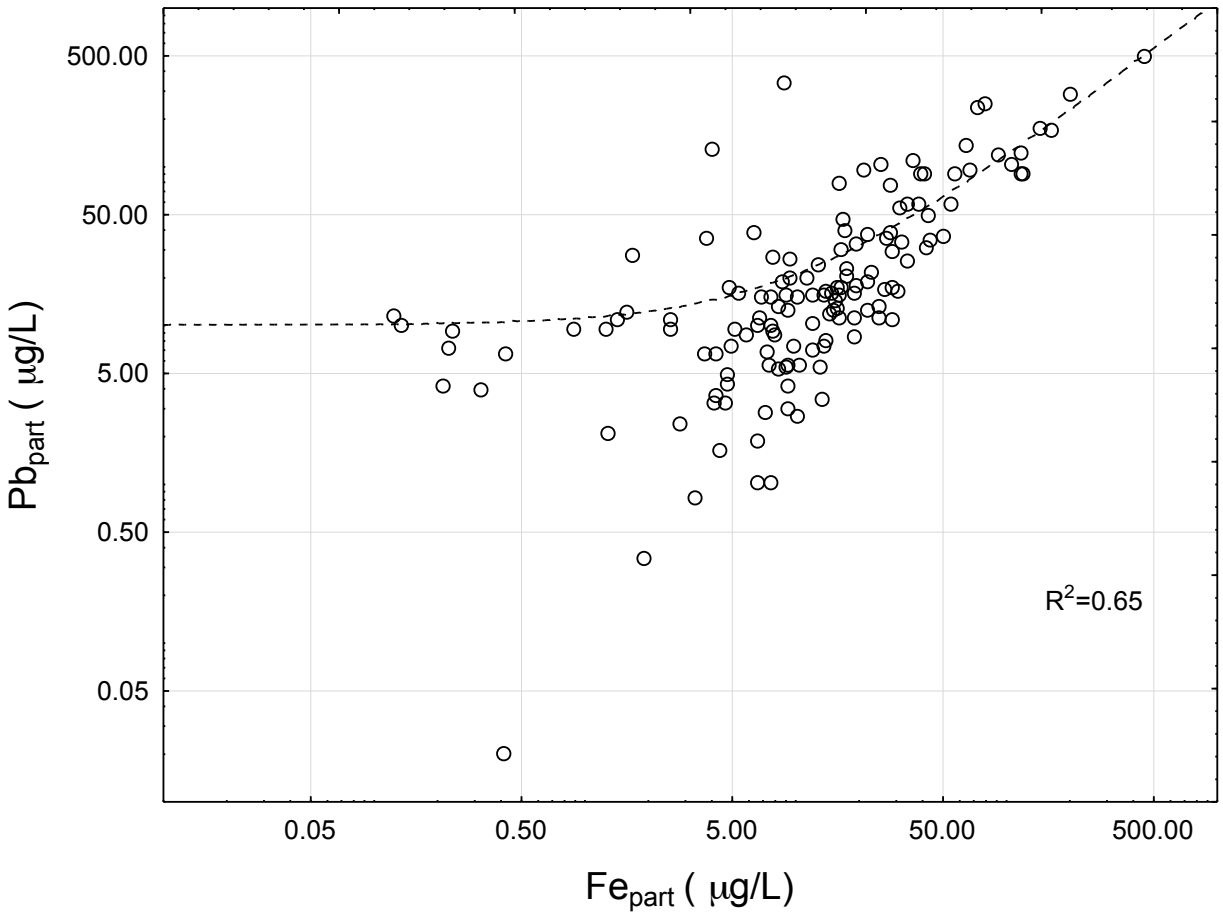


Figure MC-3.2 Relation entre la concentration de fer (Fe) et de plomb (Pb), N= 165. Ensemble des traitements avant la jonction aux conduites de cuivre.

Estimation du relargage de plomb suite à la déstabilisation de la couche limite

Estimation du relargage de plomb en considérant un profil de vitesse laminaire

Équation utilisée (tirée de Cardew, 2006)

$$\frac{\delta_D}{R} \approx \sqrt[3]{\frac{Dl}{u_{max}R^2}}$$

Avec :

D=coefficient de diffusion du plomb (10^{-9} m^2/sec)

R= rayon de la conduite (0,008 m)

l=longueur de la conduite (10 m)

Q= 5 LPM, U_{moy} = 0.42 m/s

U_{max}=2 U_{moy} = 0.84 m/s

δ_D = épaisseur de la couche limite= 5.6×10^{-4}

En assumant une concentration à saturation dans le « volume mort » associé à δ_D et une concentration nulle dans le « volume de dilution », on peut trouver la concentration ajusté dans le volume total (mort+dilution).

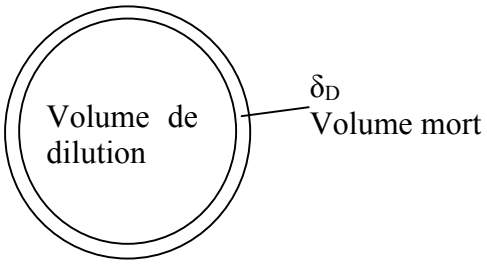


Figure MC-3.2 Vue en coupe d'une conduite

On trouve alors une hausse de concentration associé de 26 µg/L.

Cette approximation est biaisé car pour cette vitesse l'écoulement est turbulent (Re=6700>4000). En écoulement turbulent, on peut aussi approximé à l'extrême que la vitesse d'écoulement à proximité de la couche limite est de $u=u_{moy}$. En utilisant directement L/u_{moy} comme expression de la vitesse à la position des molécules ayant diffusées au temps t (Cardew, 2006), on trouve alors :

$$\boldsymbol{\delta_D \approx \sqrt{\frac{2Dl}{u_{moy}}}}$$

U_{moy}= 0.42 m/s

δ_D = épaisseur de la couche limite = $2x10^{-4}$

Avec le même principe que précédemment, on trouve alors une hausse de concentration de 16 µg/L