

ANNEXE A1 : CONSIGNES POUR L'ENCODAGE DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS, DES ISOMÈRES (XYLÈNES ET 1,2- DICHLOROÉTHYLÈNE) ET DU MERCURE



TABLE DES MATIERES

PREAMBULE	3
A1-1. MERCURE	3
A1-2. XYLENES	3
A1-3. 1,2-DICHLOROETHENE	4
A1-4. HYDROCARBURES PETROLIERS	4
A1-4.1. EN GENERAL	6
A1-4.2. POUR LE SOL	6
A1-4.3. POUR L'EAU SOUTERRAINE.....	7
REFERENCES	8



PREAMBULE

L'**Annexe A1** présente les consignes d'encodage pour les cas particuliers que sont le mercure, les xylènes, les 1,2-dichloroéthène et les hydrocarbures pétroliers pour les différents outils préconisés par l'administration dans le cadre de la réalisation des études de risques. Les indications ci-après concernent l'ensemble des outils mis à disposition, sauf lorsque qu'un outil particulier est précisé.

A1-1. Mercure

Le mercure étant présent sous plusieurs formes dans l'environnement, les outils proposés tiennent compte des formes les plus courantes.

Trois formes coexistent généralement dans les sols : le mercure métallique, le mercure inorganique et le mercure organique. La forme **inorganique** (en général HgS) est la plus fréquente. Le mercure **organique** est essentiellement présent sous forme méthylique (mono- et diméthylmercure) (Coulibaly & al, 2016). Plusieurs auteurs rapportent que la proportion de méthylmercure par rapport au mercure total n'excède jamais 5% (Leveque & Bonnard, 1998). Le mercure **métallique** (mercure élémentaire) est généralement minoritaire par rapport aux autres formes présentes (à l'exception toutefois des cas où les sols auraient été pollués par du mercure métallique).

La valeur seuil pour la santé humaine (VS_H) du mercure a été élaborée partant de l'hypothèse suivante sur la distribution des différentes formes de mercure et en supposant l'additivité des doses relatives à ces différentes formes :

- mercure inorganique : 95 % ;
- monométhylmercure $HgCH_3$: 5 %.

Dans le cadre de l'**outil ESR.xlsm**, les concentrations représentatives en mercure total dans le sol seront comparées aux valeurs limites (VS_H).

L'expert doit cependant vérifier l'applicabilité des hypothèses précédentes¹.

En ce qui concerne les données des concentrations représentatives dans l'eau souterraine, ces valeurs seront comparées à la valeur VS_{nappe} du mercure total telles que figurant à l'Annexe 1 du décret sols (valeur reprise dans la colonne « eaux souterraines ») afin de prévenir les risques associés à l'usage de l'eau souterraine notamment à des fins de production alimentaire.

Dans le cadre de l'**outil S-Risk®**, le programme impose d'entrer les concentrations représentatives de chacune des formes de mercure alors que le résultat d'analyse ne fournit que le mercure total. La partition 95-5% présentée ci-avant est à utiliser.

A1-2. Xylènes

Dans l'**outil ESR.xlsm**, il convient d'encoder la somme des isomères (ortho- méta- et para- xylènes) dans la ligne prévue à cet effet. Attention au fait que cette somme n'est pas calculée automatiquement lorsque seuls les isomères sont encodés.

Dans le cadre de l'**outil S-Risk®**, le programme impose d'entrer les concentrations représentatives de chacune des formes de xylène.

¹ Dans le cas où les sols auraient été pollués spécifiquement par du mercure métallique ou du diméthylmercure (non considérés dans l'élaboration des valeurs limites), il est préconisé de reporter l'évaluation à l'étape de l'EDR-SH.



A1-3. 1,2-dichloroéthène

Dans les outils **ESR.xlsm** et **BIOCHLOR**, il convient d'encoder la somme des isomères (cis- et trans-1,2-dichloroéthène) dans la ligne prévue à cet effet. Attention au fait que cette somme n'est pas calculée automatiquement lorsque seuls les isomères sont encodés.

Dans le cadre de l'outil **S-Risk**[®], le programme impose d'entrer les concentrations représentatives de chacune des formes de 1,2-dichloroéthène.


A1-4. Hydrocarbures pétroliers

Dans le cas particulier des hydrocarbures pétroliers constitués d'un mélange de polluants aux propriétés physico-chimiques et toxicologiques distinctes, une approche par fractions – exprimées en équivalent carbone (EC)² – a été retenue plutôt qu'une approche directe des mélanges ou par recours à des composés indicateurs comme expliqué dans l'encadré ci-dessous.

De façon logique, les fractions C6-C7 et C7-C8 aromatiques correspondant aux benzène et toluène respectivement, il n'y pas lieu de considérer ces fractions dès le moment où les concentrations spécifiques en benzène et toluène sont mesurées (et connues). Ceci afin d'éviter des faux positifs, notamment dans le cas de l'eau souterraine sans split.

² Le nombre d'équivalent carbone (EC) d'un composé organique donné fournit le nombre d'atomes de carbone d'un n-alcane hypothétique qui aurait le même point d'ébullition et le même temps de rétention dans une colonne chromatographique que celui dudit composé organique.





Sélection des fractions aliphatiques et aromatiques constituant les fractions globales en équivalent carbone

- Les fractions aliphatiques et aromatiques considérées sont globalement celles définies par le Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group³ (TPHCWG) (1997, 1999). Le TPHCWG justifie l'utilisation d'une approche par fractions, plutôt qu'une approche directe des mélanges ou par recours à des composés indicateurs, d'une part parce que les données concernant la toxicité de certains produits (diesel, carburant brut, etc.) sont manquantes et, d'autre part, parce qu'une fois libéré dans l'environnement, le produit se sépare en fractions compte tenu de leurs caractéristiques intrinsèques.
- Sur base de 260 composés chimiques (11 séries homologues), 13 fractions aromatiques et aliphatiques - exprimées en équivalent carbone EC - sont définies sur base d'une comparaison de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs degrés de similitude en termes de mobilité :

Fractions en EC	
aliphatiques	aromatiques
<i>EC₅₋₆</i>	<i>EC₆₋₇ (benzène : EC = 6.5)</i>
<i>EC_{>6-8}</i>	<i>EC_{>7-8} (toluène : EC = 7.6)</i>
<i>EC_{>8-10}</i>	<i>EC_{>8-10}</i>
<i>EC_{>10-12}</i>	<i>EC_{>10-12}</i>
<i>EC_{>12-16}</i>	<i>EC_{>12-16}</i>
<i>EC_{>16-21}</i>	<i>EC_{>16-21}</i>
	<i>EC_{>21-35}</i>

- Aux fractions initialement considérées par le TPHCWG, une fraction aliphatique supplémentaire a été ajoutée (fraction EC_{>21-35} aliphatique). L'ajout de cette fraction - combiné à l'utilisation des fractions EC_{>10-12}, EC_{>12-16} et EC_{>16-21} aromatiques et aliphatiques - permet ainsi de couvrir l'entièreté de la plage des hydrocarbures supposée extraite et dosée par la détermination du paramètre « huiles minérales (HM) » (C₁₀-C₄₀)^{4,5};
- Il est à noter que l'utilisation de ces fractions est analytiquement sous-tendue par la méthode du TPHCWG (« Direct method » comprenant la séparation des composés aliphatiques et aromatiques sur une colonne silica et une analyse en chromatographie gazeuse de chacun d'entre eux).

³ Les travaux du TPHCWG ont également été retenus dans la Directive BOFAS relative à l'assainissement des sols des stations service en Belgique qui précise notamment « ... que l'expert en assainissement du sol doit toujours envisager d'utiliser la méthode de fractionnement telle qu'elle a été développée par le TPHCWG pour la détermination des risques humains potentiels pour les « huiles minérales (HM) ».

⁴ La fraction C₁₀₋₄₀ correspond approximativement à la gamme déterminée par la méthode EPH (« Extractable Petroleum Hydrocarbons ») et permet la quantification de composés aliphatiques et aromatiques ayant un point d'ébullition compris entre 150° et 500 °C (C₉₋₃₆).

⁵ Il est à noter que la méthode qui permet la quantification des fractions aliphatiques et aromatiques (nommée « split aliphatique/aromatique ») ne permet pas d'analyser les fractions lourdes (EC_{>35}). Ces fractions sont difficilement mesurables et les résultats sont peu précis.



Au total, six fractions globales sont définies (fractions EC₅₋₈, EC_{>8-10}, EC_{>10-12}, EC_{>12-16}, EC_{>16-21} et EC_{>21-35}) en supposant que chacune d'entre elles se compose d'une combinaison de 30% d'hydrocarbures aromatiques et de 70% d'hydrocarbures aliphatiques.

Dans le cadre de l'outil **ESR.xlsm** :

A1-4.1. En général

- Lorsque les résultats analytiques sont fournis pour les fractions globales – soit pour les fractions EC₅₋₈, EC_{>8-10}, EC_{>10-12}, EC_{>12-16}, EC_{>16-21} et EC_{>21-35} – les concentrations représentatives dans le sol seront confrontées aux Valeurs Seuil de la fraction globale correspondante. Ces valeurs sont fournies aux **Annexes B1, C1-C2 et D1**.
- Dans l'hypothèse où les résultats analytiques seraient fournis pour une fraction EC qui recouvre plusieurs autres fractions EC pour lesquelles les Valeurs Seuil ont été définies (par exemple la fraction EC_{>10-16} qui regroupe la fraction EC_{>10-12} et EC_{>12-16}), les concentrations représentatives de cette fraction seront confrontées aux valeurs seuil de chacune des fractions. Ainsi, reprenant l'exemple mentionné *supra*, la concentration représentative de la fraction EC_{>10-16} sera comparée successivement :
 - aux valeurs limites établies pour la fraction EC_{>10-12}, supposant ainsi que la fraction EC_{>10-16} est majoritairement constituée de composés EC_{>10-12},
 - aux valeurs limites établies pour la fraction EC_{>12-16}, supposant ainsi que la fraction EC_{>10-16} est majoritairement constituée de composés EC_{>12-16}.
- Dans l'hypothèse où les résultats analytiques seraient fournis pour des fractions distinctes (par exemple fraction EC_{>16-20}, EC_{>16-22}), l'expert confrontera les résultats analytiques aux valeurs limites établies pour la fraction la plus « proche » et la plus sensible. Ainsi pour l'exemple cité *supra*, les concentrations représentatives des fractions EC_{>16-20} ou EC_{>16-22} seront comparées aux valeurs limites de la fraction EC_{>16-21}.
- Dans l'hypothèse où l'expert disposerait de résultats analytiques pour les fractions suivantes :
 - fractions EC_{>20-30} et EC_{>30-40} ;
 - ou fractions EC_{>20-30} et EC_{>30-35} ;
 - ou fractions EC_{>22-30} et EC_{>30-35} ;
 - ou fractions EC_{>22-30} et EC_{>30-40} ;

l'expert confrontera la somme des concentrations aux valeurs limites établies pour la fraction EC_{>21-35}. Plusieurs cas de figure doivent être distingués selon qu'un split aromatique/aliphatique ait été réalisé ou non sur les échantillons de sol et/ou d'eau souterraine.

A1-4.2. Pour le sol

Dans l'outil **ESR.xlsm**, à moins de disposer d'un split aromatiques/aliphatiques, les seules fractions à considérer – et donc les lignes à encoder – sont les fractions EC globales.

En ce qui concerne les valeurs représentatives dans le sol, ces valeurs seront comparées aux valeurs limites applicables, soit :

- aux valeurs seuil (VS - Annexe 1 du décret sols) établies pour chacune des fractions globales en cas de comparaison au « décret sols » ;



- aux valeurs limites (VS_H) établies pour chacune des sous-fractions aliphatiques et aromatiques en cas de comparaison aux « Critères santé humaine » ;
- aux valeurs limites ajustées ($VS_{N-ajustée}$ en cas de nappe exploitable ; $VL_{N-ajustée}$ en cas de nappe non exploitable) établies pour chacune des sous-fractions aliphatiques et aromatiques en cas de comparaison aux « Critères eaux souterraines ».

A1-4.3. Pour l'eau souterraine


Dans l'outil ESR, l'encodage des résultats analytiques implique

- En l'absence d'un split aromatiques/aliphatiques et uniquement si la volatilisation depuis l'eau souterraine s'avère pertinente (volet santé humaine), d'introduire manuellement les concentrations des différents constituants des fractions EC globales quantifiées, sur base d'une composition de mélange de 30% de composés aromatiques et de 70% de composés aliphatiques ;
- En présence d'un split aromatiques/aliphatiques, d'introduire les résultats analytiques relatifs à chacune des fractions aromatiques et aliphatiques pour les différentes fractions ainsi que les résultats analytiques relatifs aux fractions globales.

En ce qui concerne les concentrations représentatives dans l'eau souterraine, ces valeurs seront comparées :

- en l'absence d'un split aromatique/aliphatique :
 - aux VS_{nappe} (Annexe 1 du décret sols) établies pour chacune des fractions globales en cas de comparaison au « décret sols » ;
 - aux VS_{nappe} (Annexe 1 du décret sols) en cas de comparaison aux « Critères eaux souterraines » dans le cas d'une nappe exploitable ;
 - aux VL_{nappe} (annexe C1 du GRER-C) en cas de comparaison aux « Critères eaux souterraines » dans le cas d'une nappe non exploitable ;
 - aux $VS_{nappe[volatilisation]}$ (annexe B1 – GRER-B) en cas de comparaison aux « Critères santé humaine » ; ces valeurs sont spécifiées pour chacune des fractions aromatiques et aliphatiques constituant la fraction globale sur la base d'une composition hypothétique de 30 % de composés aromatiques et 70 % de composés aliphatiques ; ces valeurs limites sont destinées à prévenir les risques qui pourraient être générés par la volatilisation des polluants depuis la nappe.



	<p>Comparaison des concentrations en polluants dans les eaux souterraines aux valeurs équivalentes VS_{nappe} et VL_{nappe} définies pour les fractions aromatiques et aliphatiques des hydrocarbures pétroliers</p> <p><u>En l'absence d'un split aromatique/aliphatique, l'expert ne pourra jamais se prononcer sur l'absence de « menace grave » sur base de la comparaison des concentrations en polluants dans les eaux souterraines aux valeurs équivalentes VS_{nappe} et VL_{nappe} calculées pour chacune des fractions aromatiques et aliphatiques constituant la fraction globale sur la base d'une composition hypothétique de 30 % de composés aromatiques et 70 % de composés aliphatiques.</u></p> <p>Bien que cette comparaison puisse être effectuée dans l'outil ESR.xlsm, elle ne peut être considérée qu'à titre orientatif.</p> <p>L'éventuelle comparaison aux VS_{nappe} et VL_{nappe} à considérer est alors celle effectuée pour les fractions EC globales.</p>
---	---

– en présence d'un split aromatique/aliphatique :

- aux VS_{nappe} (Annexe 1 du décret sols) établies pour chacune des fractions globales en cas de comparaison au « décret sols » ;
- à des valeurs équivalentes aux VS_{nappe} dans le cas d'une nappe exploitable et aux VL_{nappe} dans le cas d'une nappe non exploitable (annexe C1 – GRER-C) calculées pour chacune des fractions aromatiques et aliphatiques en cas de comparaison aux « Critères eaux souterraines » ;
- à des valeurs de VS_{nappe} [volatilisation] (annexe B1 – GRER-B) calculées pour chacune des fractions aromatiques et aliphatiques) en cas de comparaison aux « Critères santé humaine ».

RÉFÉRENCES

Coulibaly M., Bamba D., Yao N.A., Zoro E.G. & El Rhazi M. (2016). Some aspects of speciation and reactivity of mercury in various matrices. Comptes Rendus Chimie, 19. pp. 832-840.

Leveque S. & Bonnard R. (1998). Définition des valeurs de constat d'impact pour le mercure – Document de travail – Groupe Sites et sols pollués : santé publique, 44 p.

TPHCWG. (1997). Volume 3. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. Amherst, MA, Amherst Scientific Publishers. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. pp. 102.

TPHCWG (1997). Volume 4. Development of fraction specific reference doses (RfDs) and reference concentrations (RfCs) for total petroleum hydrocarbons. Amherst, MA, Amherst Scientific Publishers. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. pp.137.

TPHCWG (1999). Volume 5. Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Release Sites: Implementing the Working Group Approach. Amherst, MA, Amherst Scientific Publishers. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. 98p.

