

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

RÉGIONALISATION DE L'IMPACT ÉCOTOXICOLOGIQUE TERRESTRE DES
ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES DE MÉTAUX EN ANALYSE DU CYCLE DE
VIE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

LYCIA AZIZ

JUIN 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mes directrices Cécile et Louise pour leurs soutien, conseils, patience et bienveillance.

Merci à Amir Yadghar, Pierre-Olivier Roy, Pablo Tirado Seco, Rifat Ara Karim, Genviève Plouffe et Gaël Kijko pour votre contribution, soutien ainsi que votre temps et vos conseils.

Merci à El-Ezien Hassana et Ivan Viveros-Santo, d'avoir été là pour moi chaque fois que j'avais besoin de vous. Merci pour vos conseils et contributions.

Merci à Ouerdia et Dada Farid pour leur patience et soutien.

Merci à tous ceux qui ont été là pour moi quand j'avais besoin d'aide.

Merci à la merveilleuse équipe du CIRAIG de m'avoir permis de partager autant de bonheur avec vous.

Et pour terminer, merci à mes parents qui m'ont aidé à réaliser ce rêve.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	IV
RÉSUMÉ	VII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
REVUE DE LITTÉRATURE.....	4
1.1 <i>Histoire et définition de l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) :</i>	4
1.2 <i>Évaluation des impacts de cycle de vie (ACVI) :</i>	7
1.3 <i>Facteur de caractérisation de l'écotoxicité en ACV :</i>	9
1.4 <i>L'évaluation de l'écotoxicité des métaux en ACV :</i>	13
1.5 <i>Calcul des facteurs de biodisponibilité en ACV:</i>	14
1.6 <i>Émission atmosphérique et écotoxicité terrestre :</i>	16
1.7 <i>Les métaux dans les sols (zinc, nickel et cuivre) :</i>	18
1.7.1 <i>La spéciation et la biodisponibilité des métaux :</i>	20
1.7.2 <i>Nickel :</i>	21
1.7.3 <i>Zinc:</i>	22
1.7.4 <i>Cuivre :</i>	23
CHAPITRE II	
OBJECTIFS D'ETUDE ET QUESTION DE RECHERCHE.....	24
CHAPITRE III	
INCLUDING METAL ATMOSPHERIC FATE AND SPECIATION IN SOILS FOR TERRESTRIAL ECOTOXICITY IN LIFE CYCLE IMPACT ASSESSMENT.....	27
CHAPITRE IV	
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	55
APPENDICE A.....	67

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 1.1 Cycle de vie d'un produit (CIRAIG, 2008).	5
Figure 1.2 Étapes de l'Analyse de Cycle de Vie et ses applications (adapté de ISO 14040, 2006)	7
Figure 1.3..... Étapes principales de l'évaluation des impacts de cycle de vie (ACVI) (adapté d'ISO 14040, 2006).....	9
Figure 1.4 La courbe SSD et représentation des HC50 à PAF 50 %(Payet, 2004). 11	
Figure 1.5 Inventaire national des rejets polluants au canada 2014.	18
Figure 1.6 Schéma descriptif des combinaisons possibles du nickel dans le Sol (inspiré de (Thakali et al., 2006))	19

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACV	Analyse du cycle de vie
ACVI	Évaluation des impacts environnementaux du cycle de vie
Al	Aluminium
AMI	Assessment Of Mean Impact
BF	Bioavailability Factor
TBLM	Terrestrial Biotic Ligand Model
CF	Characterization Factor
Cu	Cuivre/Copper
EC50	Effect Concentration for 50% of the Population
EF	Effect Factor
BF	Facteur de biodisponibilité
CF	Facteur de caractérisation
EF	Facteur d'effet
FF	Fate Factor
HWSD	Harmonized World Soil Database
KD	Coefficient de partition solide-solution
Ni	Nickel

OM	Matière organique
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'environnement
SETAC	Society Of Environmental Toxicology And Chemistry
TBLM	Terrestrial Biotic Ligand Model
UNEP	United Nations Environmental Program
WHAM	Windermere Humic Aqueous Model
ZN	Zinc
MRS	Matrice Source –Receptor

Le sol est désigné par 's' en indice et l'air est désigné 'a' en indice ainsi 'as' est utilisé pour le transfert air -sol et 'ss' pour sol- sol .

RÉSUMÉ

De plus en plus d'emphase est mise sur les enjeux environnementaux, notamment le changement climatique. Il est cependant important de ne pas perdre de vue les autres catégories d'impact telles que l'écotoxicité terrestre. Plusieurs outils sont développés pour quantifier l'impact de l'activité humaine sur l'environnement. L'analyse du cycle de vie (ACV) est l'un de ces outils. L'ACV est un outil comparatif de quantification des impacts pour l'ensemble du cycle de vie de produits, services ou procédés. L'un des grands avantages de l'ACV est de considérer un ensemble exhaustif de catégories d'impact ce qui permet de mettre en évidence les transferts d'impacts possibles d'une catégorie à l'autre (ex. une réduction de l'impact du changement climatique pourrait potentiellement augmenter l'impact écotoxicologique terrestre). Pour le cas de l'écotoxicité en ACV, le modèle consensuel est USEtox, qui a été établi sous l'égide de l'initiative sur le cycle de vie du programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et de la Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). Le modèle USEtox a été créé par une équipe internationale d'experts en impact (éco)toxique et en ACV. Ce modèle fournit des facteurs de caractérisation (CF) pour l'ensemble des émissions organiques et métalliques pour l'écotoxicité aquatique d'eau douce, c'est-à-dire des facteurs qui donnent la quantité d'impact par quantité d'émission. Par contre, la caractérisation des métaux dans USEtox est considérée comme intérimaire (pas assez robuste pour être recommandée). En effet, les scores d'impact des émissions métalliques pour la catégorie écotoxicité aquatique sont calculés à l'aide d'un CF générique, ce qui pose un problème de cohérence vu le caractère régional de l'écotoxicité. En 2008, un groupe d'experts internationaux se sont réunis pour établir un consensus sur les lacunes concernant la prise en compte des métaux en ACV (consensus de Clearwater). L'une de leurs principales recommandations était d'intégrer un facteur de biodisponibilité (BF) pour régionaliser l'impact écotoxique des métaux. Le BF représente la fraction qui sera disponible et susceptible d'être toxique pour les organismes vivants. Le consensus de Clearwater recommande de considérer que la fraction vraiment dissoute du métal est la fraction biodisponible. Depuis le consensus de Clearwater de nombreux progrès ont été faits notamment en écotoxicité aquatique et terrestre respectivement pour des émissions directes à l'eau ou au sol. Par contre, rien n'a encore été fait pour les émissions atmosphériques. C'est sur ce type d'émissions que ce projet va se focaliser.

Il est tout d'abord essentiel de savoir comment l'émission va se disperser dans l'environnement puis de tenir compte de la biodisponibilité des métaux dans les sols récepteurs. À ce jour, aucune étude de dispersion des émissions de métaux par voie atmosphérique vers des sols n'a jamais été réalisée à l'échelle globale en ACV. L'objectif de cette étude est donc de générer et d'opérationnaliser des CFs régionalisés pour l'écotoxicité terrestre qui intègrent un BF et qui considèrent la transmission par voie aérienne vers des sols pour trois métaux (le nickel-Ni, le zinc-Zn et le cuivre-Cu). Des matrices d'émission-déposition des métaux ont été générées par Roy en 2016. En assumant que la fraction biodisponible est la fraction soluble, des BFs et des CFs ont été modélisés en intégrant la spéciation pour le Ni, le Cu et le Zn dans les sols. La superposition des matrices de dispersion et des BFs des sols de déposition à l'aide d'un Système d'information géographique (SIG) permet d'établir des CFs pour une émission à l'air tenant compte de la spéciation dans les sols. Les CFs ainsi générés ont été testés dans une étude de cas afin de déterminer l'importance des modifications apportées au modèle. L'ACV du kilowattheure (kWh) québécois a été choisie parce que l'impact écotoxique y est dominé par les métaux et qu'il a déjà fait l'objet d'une publication récente pour mettre en évidence l'importance de prendre en compte la biodisponibilité du Zn dans les sols en ACV. L'intégration des BFs du Ni, du Zn et du Cu pour les 4513 types de sols du monde réduit les CFs d'environ 3 ordres de grandeur par rapport aux CFs génériques dérivés de USEtox pour une émission atmosphérique. Les CFs régionalisés ont été déterminés pour l'ensemble des lieux d'émission possibles de la planète selon une grille de 2°x 2,5° (coordonnées). La variabilité géographique entre les CFs régionalisés à l'échelle du globe est de moins de 3 ordres de grandeur et de moins d'1 ordre de grandeur au niveau du Canada. Cette variabilité est relativement faible par rapport à l'incertitude reconnue sur les CFs de USEtox qui est de 2 ordres de grandeur. Au niveau des résultats de l'étude de cas, on observe que le score d'impact calculé à l'aide des CFs génériques est environ 3 ordres de grandeur plus élevé que le score d'impact calculé avec les CFs régionalisés. On observe aussi que la régionalisation à l'échelle du pays est un bon compromis entre une trop grande incertitude associée à la variabilité spatiale et une collecte de données trop intensive. Les nouveaux CFs offrent la possibilité de garder la vision globale de l'ACV sans pour autant perdre de vue l'aspect régional de l'écotoxicité terrestre.

Mots-clés : Analyse de cycle de vie, écotoxicité terrestre, spéciation, métaux, régionalisation, facteur de caractérisation, devenir atmosphérique.

INTRODUCTION

À la lumière des discours environnementaux qui prennent de l'ampleur, le débat sur les mécanismes décisionnels et les méthodes de prédiction des impacts de nos activités sont au cœur des préoccupations. Il existe, jusqu'à ce jour, plusieurs manières d'approcher les implications environnementales d'une activité anthropique quelconque. L'analyse du cycle de vie (ACV) compte parmi ces outils. C'est une méthode comparative qui couvre le cycle de vie complet d'un produit, service ou procédé : « méthode du berceau au tombeau » (Jolliet, Olivier *et al.*, 2005). En effet, il est possible de comparer les produits, les services ou procédés entre eux. Le statut holistique de la méthode permet de considérer les transferts d'impacts d'une région à l'autre ou d'un compartiment à l'autre (Jolliet, O. *et al.*, 2010). La méthode a été reconnue par l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) (ISO, 2006), adoptée par un nombre important d'entreprises et intégrée dans la politique québécoise de la gestion environnementale (MDDEP, 2011). Cela fait de l'ACV une méthode prometteuse. Mais, elle reste une méthode relativement jeune et en évolution. Des lacunes concernant l'évaluation de l'impact écotoxique des métaux, qui interviennent comme des flux élémentaires dans les produits étudiés, ont été reconnues par les groupes de travail de l'initiative sur le cycle de vie du programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et de la Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). Cela influence les résultats de l'ACV. En effet, les propriétés physico-chimiques du compartiment récepteur peuvent avoir une influence sur l'impact potentiel à l'exemple de l'écotoxicité terrestre des métaux (Plouffe *et al.*, 2015c). Mais, actuellement, la variabilité régionale de ces propriétés demeure non prise en

considération en ACV. Un consensus a été conclu à Clearwater en 2008 dans le cadre de l'initiative sur le cycle de vie du PNUE et de la SETAC. Le consensus a pour but de souligner les bonnes pratiques pour une meilleure évaluation de l'impact écotoxique potentiel des métaux et de développer un cadre méthodologique uniformisé (Diamond *et al.*, 2010). Ce cadre a été appliqué à l'évaluation de l'écotoxicité aquatique d'eau douce des métaux par Gandhi *et al.* (2010) puis étendu au milieu terrestre par Plouffe *et al.* (2016) pour le Zn. Les travaux développés par (Plouffe *et al.*, 2015a, 2016) intègrent les recommandations de Clearwater pour les sols et prennent en compte leurs caractéristiques, malgré leurs 'hétérogénéités'. Cette méthode doit être étendue au reste des métaux pour une évaluation écotoxicologique cohérente. De plus, la méthode développée par Plouffe *et al.* (2015, 2016) ne prend en considération que les émissions directes vers le sol. Or, beaucoup d'émissions atmosphériques aboutissent au sol. Une caractérisation basée sur les propriétés du sol récepteur pour ce dernier type d'émissions nécessite d'étudier la distribution atmosphérique pour définir les fractions transférées par voie aérienne vers chaque type de sols. Ce mémoire cherche à apporter une contribution scientifique à ce niveau-là. Il propose un calcul de CFs régionalisés pour les émissions atmosphériques de Zn, Ni et Cu.

Le présent document expose l'essentiel de ce travail. Pour débiter, une revue de littérature a été dressée pour cerner le sujet, mettre en évidence l'importance de ce travail et pour définir un point de départ (Chapitre revue de littérature). Ensuite, la question de recherche, les objectifs ainsi que les lacunes de littérature existantes y sont exposées. La méthodologie, les résultats et les conclusions sont présentés dans la section qui suit sous la forme d'un article. On y expose notamment le détail de la méthode suivie pour répondre à la question de recherche, les étapes considérées pour collecter des données et pour choisir les modèles, les résultats et les conclusions importantes. Une étude de cas qui permet de tester les nouveaux CFs dans un exemple concret et de mettre en évidence l'importance d'intégrer la spéciation et le devenir atmosphérique des métaux en ACV est aussi présentée dans cet article. Le kWh

québécois a été choisi pour cette étude pour retracer les émissions métalliques (Cu, Zn et Ni), par ce que celles-ci ont été souligner comme problématiques par Plouffe *et al.* (2015c). Finalement, une conclusion générale et des recommandations sont fournies dans le chapitre final.

CHAPITRE I

REVUE DE LITTÉRATURE

Les procédés industriels, l'extraction des matières premières, l'agriculture et plein d'autres activités ont des conséquences sur l'environnement. Chaque substance émise dans l'environnement est susceptible d'avoir un impact. En effet, celle-ci peut atteindre différents compartiments (sol, air, eau), subir des transformations (chimique, physique, biologique ou simplement se dégrader), mais elle peut aussi entrer en contact avec des organismes vivants et éventuellement avoir un impact (Alloway, b., J. et Trevors, 2007). Des méthodes, telles que l'analyse de risque et l'analyse du cycle de vie, cherchent à quantifier ces impacts.

1.1 *Histoire et définition de l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) :*

L'ACV est une méthode jeune. Son histoire commence durant les années 70 (Hunt *et al.*, 1996) alors que les discours environnementaux étaient en pleine ébullition. Le pic pétrolier et la crise environnementale à l'horizon donnent un coup de pouce au développement de la méthode. Malgré un petit ralentissement à la fin de la crise pétrolière, les années 80 ont été marquées par une reprise en force de l'ACV, en particulier par l'évaluation de l'impact des emballages (Klöpffer, 1997). Durant les années 90, la SETAC et l'ISO se sont impliquées dans le développement de l'ACV. Elles ont, d'ailleurs, défini un cadre à cette méthode, ce qui lui a donné un nouvel élan. L'idée de base de l'ACV est de pouvoir quantifier toutes les émissions et les extractions qui se font depuis et vers l'environnement le long du cycle de vie d'un produit, service ou procédé dans le but de les comparer (Figure 1.1). Elle joue le rôle d'un outil d'évaluation environnementale (Klöpffer, 1997) .

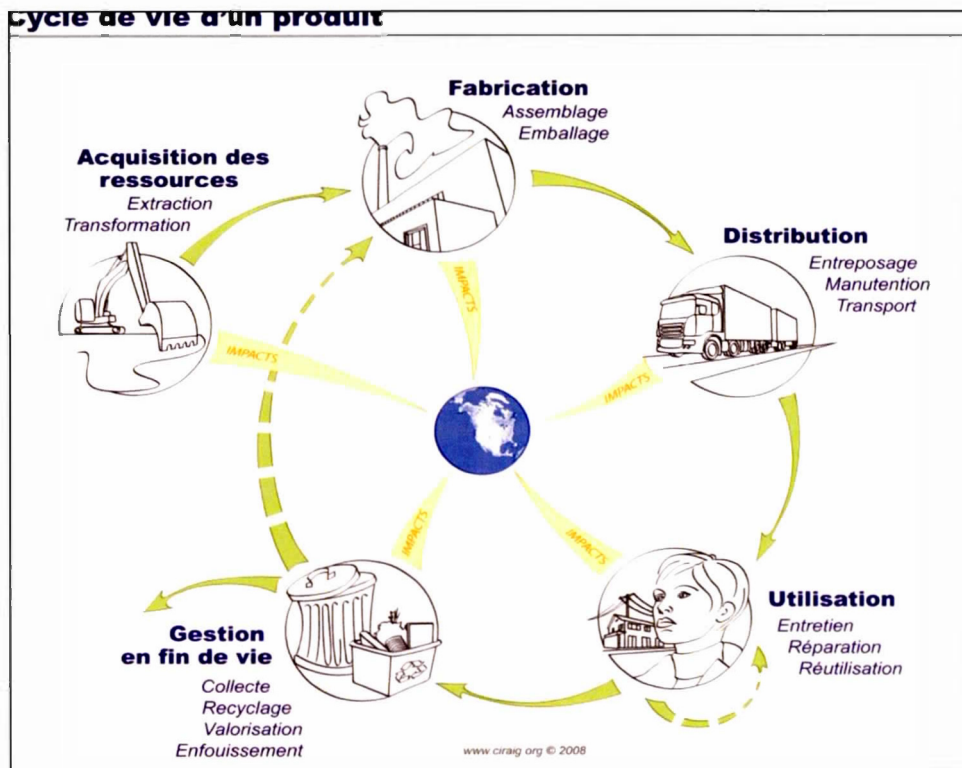


Figure 1.1 Cycle de vie d'un produit (CIRAIG, 2008).

L'ACV a été définie par Jolliet, O. et al. (2010) comme “une méthode quantitative pour l'évaluation de l'impact potentiel d'un produit, d'un service ou d'un procédé sur l'environnement”. Elle tient compte de tous les flux entrants et sortants depuis l'extraction de la matière première jusqu'à la fin de vie, en passant par la fabrication, l'alimentation en énergie, l'emballage, le transport et l'utilisation (Jolliet, O. et al., 2010). La norme ISO 14040 définit quatre phases pour la réalisation d'une ACV (Figure 1.2) : la définition des objectifs et du champ d'étude, l'inventaire de cycle de vie, l'évaluation des impacts du cycle de vie et la phase de l'interprétation (ISO, 2006). En ACV, il y a plusieurs catégories d'impacts reconnues qui représentent plus explicitement des enjeux environnementaux auxquels l'humanité est confrontée, comme le changement climatique, l'acidification des eaux et des sols, l'eutrophisation, l'écotoxicité aquatique et terrestre (ISO, 2006). Durant la phase d'évaluation des

impacts, les résultats de l'inventaire sont rapportés sous forme d'impacts potentiels. Pour y parvenir, tous les résultats de l'inventaire sont multipliés par un CF (voir plus bas en détail). La principale force de l'ACV est de toujours garder en vue les déplacements d'impacts entre catégories, par exemple : une intervention pour réduire l'impact d'un produit sur le changement climatique, n'augmenterait-elle pas l'impact sur l'écotoxicité ? Il est important de noter qu'il existe plusieurs bases de données dédiées à l'ACV, telles que SPINE, GaBi et ecoinvent (Rebitzer et al., 2004). Il existe aussi plusieurs méthodes pour l'évaluation des impacts (pour la phase d'évaluation des impacts) telle que IMPACT 2002+, ReCiPe et EDIP 97, ainsi que des logiciels d'ACV qui permettent de réaliser tous les calculs en combinant les bases de données d'inventaire et les méthodes d'évaluation des impacts du cycle de vie, tels qu'OpenLCA et Simapro. Certaines de ces méthodes, bases de données et logiciels d'ACV seront utilisés pour réaliser ce mémoire. Ce dernier se focalise sur la catégorie d'impact : « écotoxicité terrestre » dans la phase d'évaluation des impacts et plus spécifiquement sur la caractérisation des émissions atmosphériques des métaux (de Zn, Cu et Ni) qui aboutissent dans le sol. Pour mieux comprendre le projet, il est primordial de comprendre la phase de l'évaluation des impacts, les particularités de l'écotoxicité terrestre en général et des métaux en particulier.

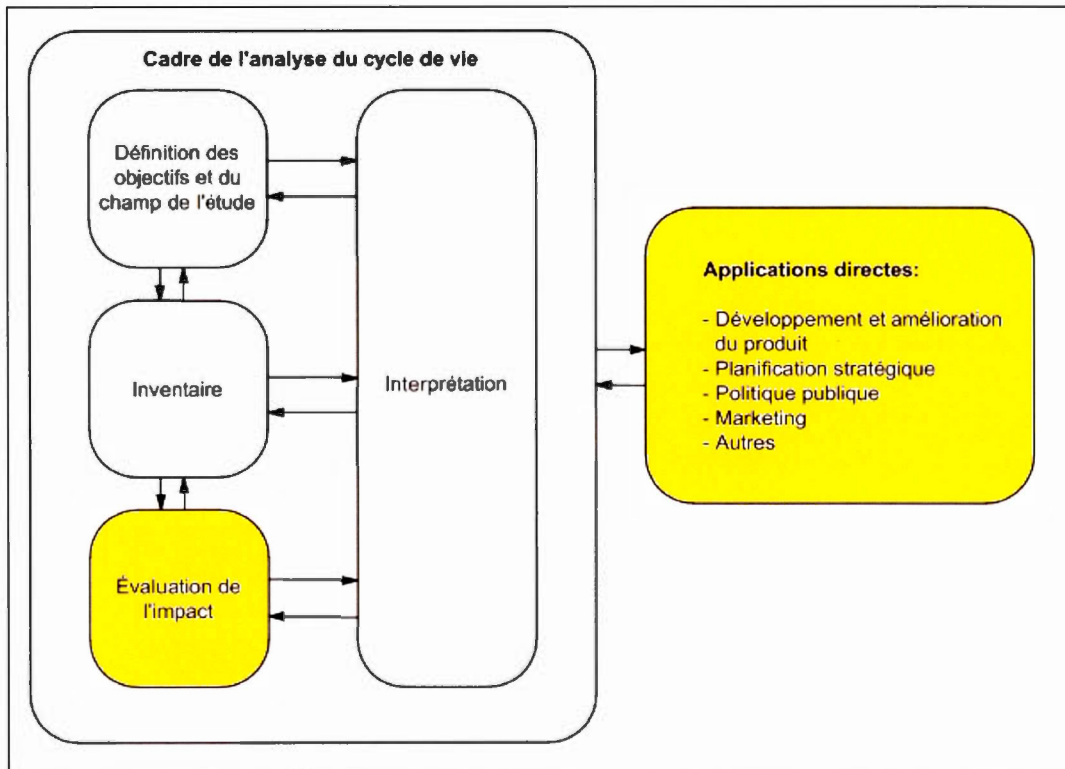


Figure 1.2 Étapes de l'Analyse de Cycle de Vie et ses applications (adapté de ISO 14040, 2006)

1.2 *Évaluation des impacts de cycle de vie (ACVI) :*

Il existe trois étapes obligatoires pour une évaluation des impacts de cycle de vie (ACVI) selon la norme ISO 14040 (Figure 1.3) : la sélection des catégories d'impact, l'attribution des résultats de l'inventaire aux catégories correspondante (classification) et la caractérisation de l'impact (ISO, 2006). On retrouve en ACV plusieurs catégories d'impact comme l'acidification terrestre et aquatique, l'écotoxicité terrestre et aquatique, le réchauffement climatique, etc. Pour chacune de ces catégories, il existe un mécanisme environnemental qui conduit à l'impact. Il est possible de définir une ou plusieurs chaîne(s) de causes à effets qui mènent à un impact pour chacune de ces catégories d'impact (ILCD, 2010). Ces chaînes sont modélisées par les différentes

méthodes existantes, par exemple ReCiPe, Impact 2002+ (Goedkoop *et al.*, 2009; Humbert *et al.*, 2005). Les chaînes de causes à effets sont retranscrites mathématiquement en un facteur de caractérisation (CF) qui est utilisé pour passer d'une quantité d'émission à une quantité d'impact. Pour quantifier l'impact, il suffit d'attribuer l'émission à la catégorie correspondante (ex le nickel contribue à l'écotoxicité terrestre) et de multiplier la masse émise (quantité du nickel) par le CF approprié. La somme des impacts de toutes les substances contribuant à une catégorie d'impact représente le score d'impact de celle-ci (Haye *et al.*, 2007; Pennington, D. W. *et al.*, 2006; Strandesen *et al.*, 2007). L'impact potentiel d'une émission est donc le produit d'un facteur de caractérisation et de la masse émise. Le score d'impact d'une catégorie d'impact (exemple : catégorie de l'écotoxicité terrestre) est la somme des impacts calculés pour tout les substances qui contribuent à l'impact (Équation 1.1).

$$S_j = \sum_i CF_{ij} * M_i \quad (1.1)$$

S_j Score d'impact pour la catégorie d'impact j

CF_{ij} Facteur de caractérisation de la substance d'inventaire i pour la catégorie d'impact j

M_i : Poids du flux élémentaire

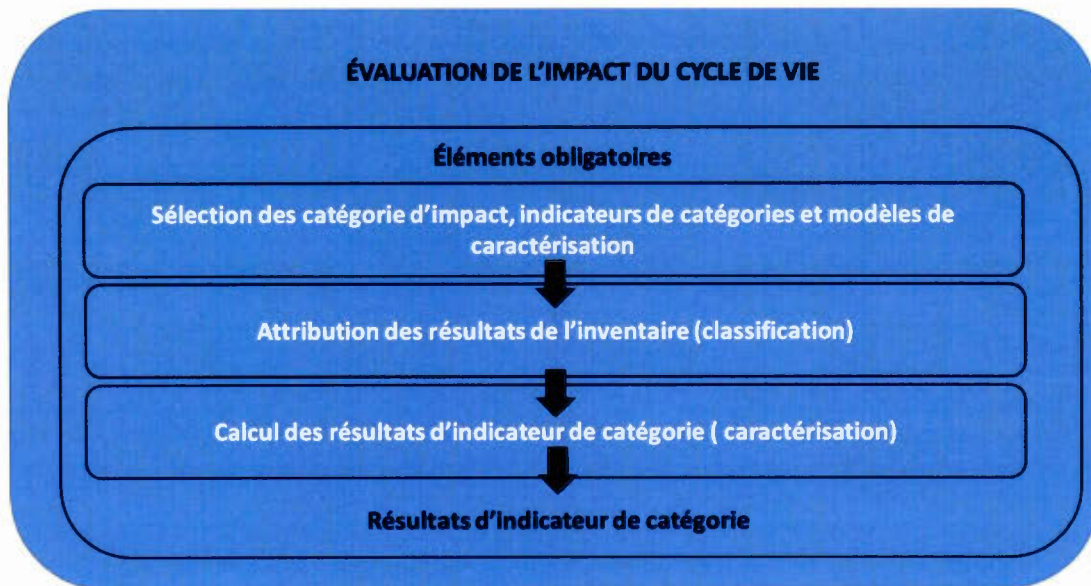


Figure 1.3 Étapes principales de l'évaluation des impacts de cycle de vie (ACVI) (adapté d'ISO 14040, 2006).

1.3 Facteur de caractérisation de l'écotoxicité en ACV :

Comme discuté précédemment, le CF est le résultat d'un calcul mathématique basé sur un modèle environnemental. Par exemple, le modèle du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) est utilisé pour dériver les CFs pour le changement climatique.

Pour l'impact toxique et écotoxique en ACV, le consensus actuel est d'utiliser le modèle USEtox. Ce dernier résulte d'un consensus scientifique d'experts regroupés dans le cadre de l'initiative sur le cycle de vie du PNUE et de la SETAC en 2005. Ce groupe de travail était constitué des concepteurs des principaux modèles d'évaluation des impacts toxiques en ACV (CalTOX, IMPACT 2002, USES-LCA, BETR, EDIP, WATSON etEcoSence). Quatre de ces modèles ont été choisis CalTOX, IMPACT 2002, USES-LCA et EDIP 97 comme base pour concevoir USEtox (Rosenbaum et al., 2008). En plus d'être un modèle consensuel, USEtox caractérise un nombre important de substances (Hauschild, M. Z. *et al.*, 2008; Rosenbaum *et al.*, 2008). Dans la version

originale de USEtox, le CF pour l'écotoxicité est composé d'un facteur de devenir (FF) et d'un facteur d'effet (EF) (Diamond *et al.*, 2010) (Équation 1.2).

$$CF_{(PAF \cdot m^3 \cdot j / kg_{émis})} = FF_{(j)} * EF_{\left(\frac{PAF \cdot m^3}{kg_{émis}}\right)} \quad (1.2)$$

L'impact écotoxique terrestre est généralement exprimé en PAF.m³. jour /kg, ce qui représente la fraction d'espèces potentiellement affectées (PAF : potentially affected fraction of species), le temps pendant lequel elles sont affectées (Jour) et le volume d'eau ou de sol dans lequel les espèces sont affectées pour un 1kg de substance émise (flux élémentaire).

Le FF représente la fraction d'une substance (ex : Ni) transférée d'un compartiment d'émission (ex : l'air) à un compartiment récepteur (ex : le sol) intégrée dans le temps à l'infini. Le FF tient compte du temps de résidence de la substance dans le compartiment récepteur. L'unité du FF est « jours » (Henderson *et al.*, 2011; Owsianiak *et al.*, 2013; Pennington, David W. *et al.*, 2004). Celui-ci peut être calculé à l'aide d'un modèle multimédia de devenir environnemental comme, par exemple, le modèle USEtox. L'équation de base du FF pour une substance s émise dans le compartiment i et reçue dans le compartiment j est présentée à l'équation 1.3.

$$FF_{s,ji} = \frac{\int_0^{\infty} kg_s \text{ dans le compartiment récepteur } j \, dt}{kg_s \text{ émis dans le compartiment d'émission } i} \quad (1.3)$$

Le FE calcule la probabilité d'incidence d'un effet toxique sur des organismes vivants pour une concentration d'exposition (Pennington, D. W. *et al.*, 2006) . Il est basé sur des données écotoxicologiques. Il existe plusieurs méthodes pour le calcul du FE comme la méthode Combi-PAF, la méthode msPAF (utilisée dans ReCiPe), la méthode HC5, la méthode de l'espèce la plus sensible et la méthode AMI (Payet, J., 2004). La méthode utilisée dans le modèle consensuel USEtox est la méthode AMI (Assessment of the Mean Impact) (Payet, J., 2004). Pour la méthode AMI, on utilise des données

écotoxicologiques chroniques ($EC50_{\text{chronique}}$) qui représentent la concentration engendrant un effet pour 50% de la population de l'espèce considérée. Pour appliquer la méthode AMI en ACV, il est recommandé d'utiliser les données écotoxicologiques d'espèces représentant au moins trois phylas pour obtenir un FE qui représente l'écosystème avec une incertitude acceptable (Payet, J et Jolliet, 2004). La méthode consiste à calculer la moyenne géométrique des valeurs de $EC50$ disponibles pour les différentes espèces ($HC50_{EC50}$). Le fait d'utiliser la moyenne géométrique permet d'éviter la construction laborieuse d'une courbe «SSD» (Species Sensitivity Distribution) de la variation de la fraction d'individus potentiellement affectés PAF (Potentiel Affected Fraction) en fonction de $\log EC50$ (Figure 1.4). La moyenne géométrique $HC50_{EC50}$ peut tout de même être représentée sur une telle courbe (Payet, J., 2004) : la $HC50_{EC50}$ y est égale à la valeur sur l'axe des abscisses quand la PAF est égale à 50 %.

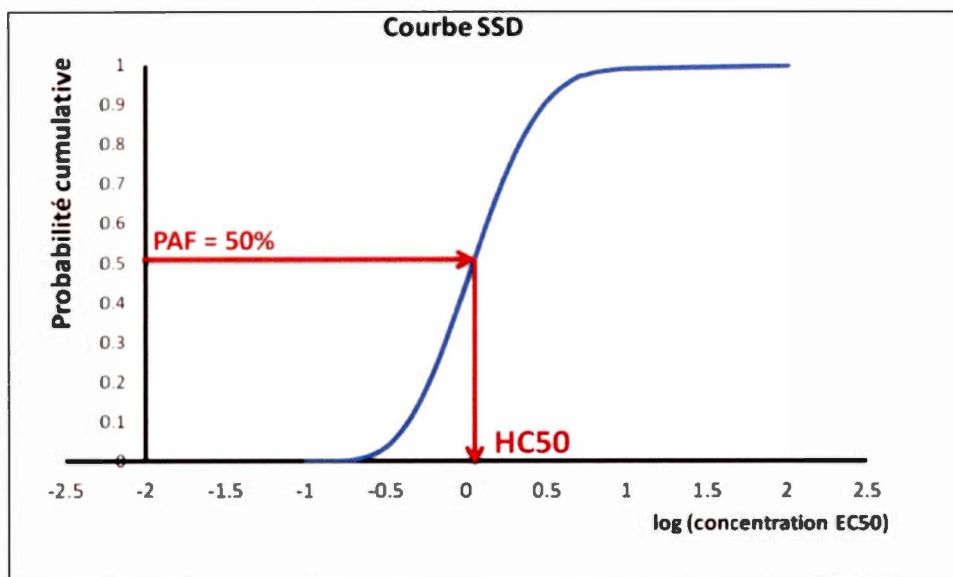


Figure 1.4 La courbe SSD et représentation des $HC50$ à PAF 50 % (Payet, 2004)

La formule de calcul du EF de la substance s dans le compartiment récepteur j est présentée à l'équation 1.3.

$$EF_{s,j} \left(\text{PAF} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) = \frac{0,5}{HC50_{EC50}} = \frac{\text{PAF} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{jour}}{\int_0^{\infty} \text{kg s dans le compartiment récepteur j } dt} \quad (1.3)$$

Les données écotoxicologiques terrestres disponibles dans la littérature ne sont malheureusement pas suffisantes et parfois mal documentées pour le calcul des FEs de nombreuses substances, et notamment pour certains métaux (Tromson *et al.*, 2016). Souvent, des extrapolations sont faites depuis des données écotoxique aquatiques selon une méthode dite 'equilibrium partitioning method' (EqP), méthode assez critiquée qui revient en quelques sortes à faire l'approximation que le sol est un lac rempli de terre dans lequel les écosystèmes terrestres présentent la même sensibilité (en moyenne) que les écosystèmes aquatiques (Haye *et al.*, 2007).

Dans le cas des métaux, une autre méthode plus robuste, dite la méthode des ligands biotiques terrestres ou TBLM, a été utilisée par (Owsianiak *et al.*, 2013) pour le calcul des FEs pour le Cu et le Ni. Celle-ci est basée sur le calcul de la fraction qui se lie à un ligand biotique. Le problème est que les TBLM ne sont développés que pour quelques métaux (c'est uniquement pour le Cu et le Ni qu'il y a des TBLM qui couvrent 3 phylas) et donc impossibles à utiliser dans un contexte d'ACV où il est important de modéliser de manière cohérente l'ensemble des substances comparées (Plouffe *et al.*, 2016). Tromson *et al.* (2016) ont testé ces deux méthodes pour calculer des FEs pour le Ni et le Cu. Ils ont prouvé que la méthode EqP n'est absolument pas corrélée aux résultats des tBLM et ne peut par conséquent pas être considérées comme robuste. La méthode TBLM, en revanche, quoiqu'elle soit plus fiable, n'est disponible que pour le certain métaux ce qui réduit son utilisation (Tromson *et al.*, 2016).

1.4 *L'évaluation de l'écotoxicité des métaux en ACV :*

L'évaluation de l'écotoxicité des métaux en ACV a été souvent critiquée. En effet, plusieurs problèmes ont été signalés. Pizzol, M. *et al.* (2011), mettent en avant des problèmes liés à la capacité de l'ACV à prendre en charge l'écotoxicité des métaux et soulignent l'incohérence entre les différentes méthodes d'évaluation. Effectivement, ils ont comparé huit méthodes d'évaluation des impacts du cycle de vie au niveau de l'écotoxicité des métaux. Ils concluent que la phase de caractérisation est la plus critique car non seulement les valeurs des facteurs de caractérisation diffèrent d'une méthode à l'autre, mais le classement entre les différents métaux change d'une méthode à l'autre et les différentes méthodes ne caractérisent pas les mêmes métaux (Pizzol, M. *et al.*, 2011).

L'un des principaux problèmes à l'origine de l'enjeu des métaux en ACV est le fait que les particularités des métaux ne sont pas prises en compte lors de la caractérisation, notamment le fait qu'on peut les retrouver sous différentes formes plus ou moins disponibles et toxiques dans l'environnement (Pizzol, M. *et al.*, 2011). En effet, il existe bien des CF pour l'écotoxicité des métaux qui permet de quantifier leur impact sur les écosystème, mais en appliquant ces facteurs sur les métaux, la quantité totale du métal qui se retrouve dans un compartiment donné est considérée implicitement comme disponible et donc potentiellement toxique pour les organismes vivants. Or, le comportement naturel des métaux va à l'encontre de ce postulat (Diamond *et al.*, 2010). Les métaux, selon les propriétés physico-chimiques du compartiment récepteur peuvent subir des modifications. Ainsi, ils peuvent se retrouver sous différentes formes, ce phénomène est scientifiquement nommé « spéciation ». Effectivement, le métal peut s'associer à des composés organiques, se retrouver sous forme dissoute, colloïdale, solide, présenter différents niveaux d'ionisation, être labile ou être un ion libre, etc. La forme que prend le métal détermine sa mobilité et sa distribution entre les différents compartiments environnementaux mais aussi sa biodisponibilité et son écotoxicité (Hursthouse, 2001). L'impact sur les écosystèmes dépend de la réponse de différentes

espèces biologiques à chaque forme (Hursthouse, 2001) . Donc, l'utilisation de CFs génériques pour les métaux entraîne des biais dans les résultats de la catégorie de l'écotoxicité.

Pour obtenir des CF plus appropriés, il faut prendre en considération la spéciation (Diamond *et al.*, 2010). Ces problèmes ont été soulignés lors d'un consensus scientifique « consensus de Clearwater » issu de la rencontre de plusieurs scientifiques. Lors du Consensus de Clearwater, il a été suggéré d'intégrer un facteur de biodisponibilité (BF) dans le calcul des CFs (Équation 1.4) (Diamond *et al.*, 2010).

$$CF = FF * BF * EF \quad (1.4) \quad (BF : \text{Facteur de biodisponibilité.})$$

1.5 *Calcul des facteurs de biodisponibilité en ACV:*

Lors du consensus de Clearwater, les auteurs ont suggéré de prendre la fraction vraiment dissoute comme étant la fraction biodisponible. Celle-ci correspondrait à la somme des ions libres du métal et des paires d'ions en solution (Diamond *et al.*, 2010). Le BF (Équation 1.5) représente le ratio de la concentration vraiment dissoute (dans la solution des sols dans le cas de l'écotoxicité terrestre) sur la concentration totale émise dans le compartiment considéré (ici le sol) (Diamond *et al.*, 2010).

$$BF_i = \frac{C_{d,i}}{C_{t,i}} \quad (1.5)$$

BF (facteur de biodisponibilité),

$C_{d,i}$ (Concentration de la fraction vraiment dissoute d'un élément chimique i dans la solution d'un compartiment considéré),

$C_{t,i}$ (Concentration totale d'un élément chimique i dans un compartiment considéré).

Deux méthodes ont été utilisées récemment pour obtenir des BFs pour les métaux dans les sols : l'utilisation de régressions empiriques (Owsianiak *et al.*, 2013) et la

modélisation de la spéciation (Plouffe *et al.*, 2015a). Bien que la méthode des régressions empiriques soit prometteuse, elle ne recouvre que le Cu et Ni et 760 types de sols (mais les sols modélisés couvrent une grande variabilité des propriétés physico-chimiques) Les sols calcaires sont automatiquement exclus de la modélisation en plus des sols pour lesquels l'information nécessaire pour la modélisation n'est pas disponible (Owsianiak *et al.*, 2013). De plus, cette approche n'est en théorie valide que pour les sols qui ont été utilisés pour développer ces relations empiriques et donc n'est pas extrapolable à d'autres types de sols (Groenenberg *et al.*, 2012). Or, en ACV, le but est de couvrir le maximum de substances et tous les sols du monde car les émissions tout le long du cycle de vie d'un produit doivent pouvoir être modélisées de manière cohérente, peu importe leur lieu d'émission. La deuxième méthode consiste à utiliser un modèle géochimique de spéciation pour calculer la fraction vraiment dissoute qui sera par la suite utilisée pour dériver les BF. D'ailleurs, cette méthode, recommandée lors du consensus de Clearwater, a été appliquée en écotoxicité aquatique. Des CFs intégrant des BF calculés avec le modèle WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) ont été générés, et ce, pour plus de 14 métaux en milieu aquatique aquatique (Dong *et al.*, 2014; Gandhi *et al.*, 2010b; Gandhi; Huijbregts, *et al.*, 2011).

Par contre, l'évaluation des BF en milieu terrestre est plus complexe à cause de l'hétérogénéité des sols. De plus, le modèle de spéciation WHAM (Lofts, 2012) est conçu pour déterminer la spéciation dans l'eau douce ou la solution du sol (quand les données nécessaires sur la solution de sol sont disponibles) (Sauvé, 2002). Plouffe *et al.* ont testé et adapté la méthode par modélisation géochimique à l'aide du modèle WHAM pour déterminer la spéciation du Zn dans le sol, et ce, en utilisant seulement cinq paramètres. Les résultats ont été validés pour l'application en ACV (Plouffe *et al.*, 2015a). Les paramètres considérés sont le pH, la teneur en matière organique, la capacité d'échange cationique, la texture (exemple : si le sol contient beaucoup de particule fine comme l'argile ceci peut influencé l'ionisation du métal qui se charge positivement) et la teneur en carbonate du sol. Ces cinq paramètres ont un rôle

important dans le comportement de ces métaux (Zn, Ni et Cu). Ils sont jugés suffisants pour obtenir des résultats de BFs acceptables avec WHAM pour une application en ACV (Plouffe *et al.*, 2015a). Ces paramètres du sol sont issues de la base de données Harmonized World Soil Database (HWSD). Celle-ci est la base de données la plus complète pour les propriétés physico-chimiques du sol. Elle comporte les données sur plus de 16 000 unités de sols existants à travers le monde et elle représente les données d'une manière désagrégée et facile à manipuler (FAO/IIASA/ISRIC/ISSCAS/JRC, 2012). Cependant, le Zn est le seul métal pour lequel de nouveaux BFs et CFs ont été ainsi calculés et validés par (Plouffe *et al.*, 2015a, 2016).

1.6 *Émission atmosphérique et écotoxicité terrestre :*

Selon l'inventaire national des rejets polluants du Canada, la contribution des émissions atmosphériques au Canada est pour le Zn, le Ni et le Cu plus importante que celle des émissions directes au sol pour Cu, Ni et Zn, comme on peut le voir sur la figure 1.5 (INRP, 2014). Ces émissions peuvent aboutir dans les sols et contribuer à l'écotoxicité terrestre. De plus, Plouffe *et al.* (2015c) ont dressé un classement des 263 substances les plus contributrices à l'écotoxicité terrestre dans l'ACV d'un kWh d'électricité produit au Québec. Elles (Plouffe *et al.*, 2015c) ont réalisé ce classement en utilisant plusieurs scénarios : deux différentes méthodes ACVI (USEtox et IMPACT 2002), en utilisant les données génériques sur les 30 premiers centimètres du sol (top soil) ou des données génériques sur le sol complet. Les résultats démontrent que le Cu, le Zn et le Ni émis à l'air sont des contributeurs importants à l'impact, peu importe le scénario considéré. Le cuivre émis à l'air se classe entre la deuxième et quatrième position, le Zn, toujours émis à l'air, occupe la quatrième ou la cinquième position et, pour le nickel, la septième ou la huitième position. Il est donc primordial de prendre en considération ces émissions pour calculer l'écotoxicité terrestre. Actuellement, les inventaires en ACV ne fournissent que peu d'information concernant les lieux d'émissions (données génériques ou par pays). Contrairement aux émissions directes vers le sol, qui se déposent dans les sols adjacents aux lieux d'émissions, les émissions

atmosphériques se dispersent. Cela fait que l'information sur le point d'émission ne suffit pas pour déduire le compartiment récepteur, alors que la prise en considération de la spéciation dans les sols nécessite cette information. Effectivement, pour opérationnaliser des CFs basés sur les propriétés du sol récepteur, il faut être capable de définir la fraction qui se retrouvera dans chaque type de sols.

Pour remédier à cette préoccupation, Roy *et al.* (2016) ont généré des matrices de dispersion aériennes qui devraient permettre de faire la relation en le point d'émission ou source et les points de réception. Ils ont réussi à créer des matrices d'émission-déposition (SRMs) à partir du modèle GEOS-Chem développé par la NASA. Ces matrices fournissent, pour 1 kg de métal émis à un endroit 'x' dans le monde, la distribution de celui-ci sur la surface de la Terre avec une grille de résolution $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ (latitude x longitude). Ces matrices prennent en charge les conditions climatiques et les mécanismes de déposition. Les résultats des matrices prouvent que 15 % seulement des émissions se déposent directement dans la zone d'émission, 50 % se disperseront sur rayon inférieur à 2000 km et le reste va plus loin avant de se déposer (Roy *et al.*, 2016). Si on suppose qu'il y a des sols dans ce rayon de déposition de 2000 km, il est probable que ces sols aient des compositions physico-chimiques différentes les uns des autres en s'appuyant sur la carte HWSD. Roy *et al.* (Roy *et al.*, 2016; Roy *et al.*, 2012) ne sont pas les seuls à dériver des SRM pour l'analyse de cycle de vie (c'est le cas aussi par exemple de (Liu *et al.*, 2008)), mais seules les matrices proposées par Roy *et al.* ne sont pas limitées à l'intercontinental et modélisent les métaux étudiés dans ce mémoire.

Inventaire national des rejets polluants au Canada, 2014

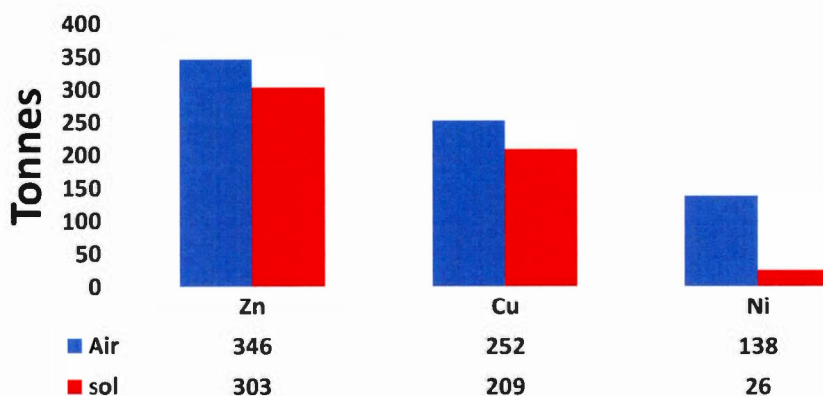


Figure 1.5 Inventaire national des rejets polluants au Canada 2014.

1.7 Les métaux dans les sols (zinc, nickel et cuivre) :

Il existe plusieurs sources de métaux (d'origine naturelle ou anthropique) dans les sols. Les principales sources naturelles des métaux dans les sols sont les roches et le volcanisme. Par contre, les métaux d'origine anthropique sont principalement issus de l'industrie métallurgique, de la combustion du charbon et du pétrole, ainsi que de l'activité agricole (Alloway, b., J. et Trevors, 2007). Les émissions métalliques peuvent aboutir dans le sol de différentes manières. En effet, les métaux peuvent être émis directement au sol comme le cas des métaux dans les fertilisants (ex : Cu et Zn). Ils peuvent aussi être émis dans l'atmosphère puis être transportés par le vent (cas des particules de taille inférieure à 30µm) et déposés par l'humidité, la pluie ou simplement par un dépôt sec. Une fois dans le sol, les métaux peuvent subir des transformations. Ils peuvent se dissoudre (ion libre, complexes) ou s'associer à des complexes organiques et inorganiques (MacLean in Daoust, 2004) (Figure 1.6). En effet, ils peuvent s'associer à la matière organique, aux carbonates, aux phosphates et aux silicates (Alloway, b., J. et Trevors, 2007; Corinne *et al.*, 2006; Echevarria *et al.*, 2006).

Souvent les métaux entrent en compétition avec d'autres cations (tel le Ca^{2+} , le Mg^{2+} et le H^+) pour former des complexes (Thakali, 2006; Thakali *et al.*, 2006). Il existe trois types de réactions chimiques qui contrôlent généralement la spéciation : la précipitation, l'adsorption / désorption et la complexation (Thakali, 2006). Beaucoup de facteurs jouent un rôle dans le devenir et la distribution des métaux dans le sol, comme la quantité de matière organique, le pH, la texture, etc. (Alloway, b., J. et Trevors, 2007; Daoust, 2004; Plouffe *et al.*, 2016).

Le schéma (Figure 1.6) ci-dessous récapitule le processus de distribution d'une émission atmosphérique dans les sols.

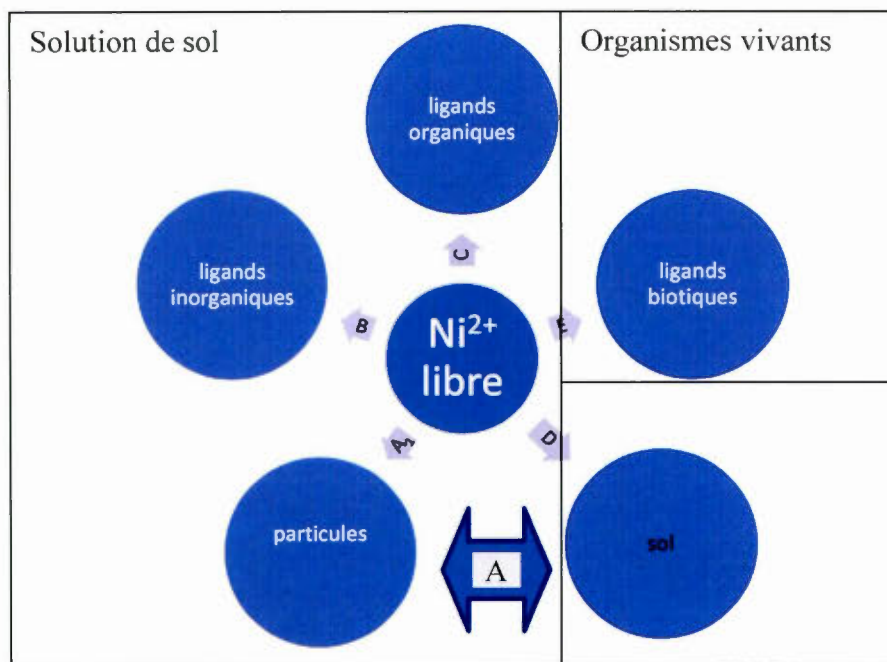


Figure 1.6 Schéma descriptif des combinaisons possibles du nickel dans le Sol (inspiré de (Thakali *et al.*, 2006))

NB : le schéma ne présente pas toutes les réactions qui existent, mais plutôt les formes possibles. Il existe beaucoup d'interactions possibles entre ces formes. De plus, ces réactions peuvent être réversibles ou non.

A : les particules de Ni restent en suspension dans la solution de sol (A1) ou se précipitent dans le sol (A2). (B) forment des complexes inorganiques. (C) forment des complexes organiques. (D) le Ni peut adhérer au sol par adsorption. (E) le Ni adhère à des ligands biotiques (fraction disponible pour les organismes vivants).

1.7.1 *La spéciation et la biodisponibilité des métaux :*

La compréhension de l'écotoxicité des métaux passe inévitablement par la bonne étude de la spéciation. Celle-ci influence la disponibilité pour les espèces vivantes, comme le confirme un nombre important de travaux (Corinne *et al.*, 2006; Plouffe *et al.*, 2015a; Thakali *et al.*, 2006). Par exemple, les ions libres dans les solutions de sol ont la capacité de pénétrer dans les racines, alors les plantes les absorbent (Seregin et Kozhevnikova, 2006).

Les propriétés du sol influencent la spéciation des métaux. Par exemple, la variation du pH modifie la quantité de Ni biodisponible (Weng *et al.*, 2003). La fraction qui est considérée disponible d'après le consensus de Clearwater correspond aux ions libres et paires d'ions présent dans la solution de sol (ou fraction réellement dissoute) (Diamond *et al.*, 2010). Par contre, les ions associés à des composés organiques et inorganiques sont généralement inaccessibles aux plantes (Alloway, b., J. et Trevors, 2007; Seregin et Kozhevnikova, 2006). En revanche, certains complexes organiques de faible poids moléculaire sont labiles et peuvent devenir biodisponibles à n'importe quel moment (Cheshire & all in Alloway, b., J. et Trevors, 2007). La fraction vraiment dissoute est la fraction qu'il est recommandé de considérer par Diamond *et al.* (2010) pour le calcul du BF. Par contre, une autre fraction, la fraction soluble, a été adoptée par Plouffe *et al.* (2015a) afin de calculer BF faute de données de terrain suffisante pour valider les résultats de WHAM pour la fraction vraiment dissoute. Il est en effet rare de trouver des échantillons de terrain pour lesquels la fraction vraiment dissoute (métal labile) a été mesurée et pour lesquelles toutes les propriétés des sols nécessaires à la modélisation avec WHAM aient été documentées. La fraction soluble inclut la fraction

vraiment dissoute et les autres des particules en suspension dans la solution du sol. La détermination de cette fraction soluble avec le modèle WHAM a été validée avec des données mesurées sur le terrain issues de la littérature par Plouffe *et al.* (2015a) pour le calcul du BF pour le Zn. Celle-ci reste une alternative acceptable à l'utilisation de la fraction vraiment dissoute.

1.7.2 *Nickel* :

Le Ni est un métal non-ferreux blanc-argenté bivalent. Les teneurs naturelles moyennes de Ni dans les sols n'excèdent généralement pas les 50 mg/kg, et elles atteignent rarement des niveaux records (là où le socle mafique à ultramafique est présent) (Echevarria *et al.*, 2006). Le travail de synthèse que Seregin et Kozhevnikova (2006) et Kozhevnikova (2006) ont fait sur une série de travaux expérimentaux existants, ont permis de conclure sur l'importance de la disponibilité du Ni en quantités suffisantes pour le bon fonctionnement du métabolisme des plantes. L'essentialité du Ni a été aussi démontrée pour certaines bactéries (par exemple les cyanobactéries) et certains animaux (Alloway, b., J. et Trevors, 2007)(b. Alloway, J. & Trevors, 2007). Par contre, l'écotoxicité du Ni a été prouvée à travers de nombreux travaux expérimentaux dont ceux de (Baccouch *et al.*, 1998; Kukier et Chaney, 2004; Oorts *et al.*, 2006; Smith, 1994).

Ce métal a été particulièrement choisi pour son importance dans l'industrie mondiale et québécoise (MERN, 2015). Les propriétés du Ni (facilement maniable et d'excellente résistance à la corrosion) font de lui un excellent candidat pour un nombre considérable d'industries. Il est présent dans la plupart des alliages industriels (Schaumlöffel, 2012). Il est intégré dans la fabrication des catalyseurs, des batteries, des appareils électroniques, des céramiques, des pigments, de la monnaie, etc. (NiPERA, 2008). Il est intégré dans différents alliages, comme l'acier inoxydable, qui représente 60 % de l'utilisation du Ni dans l'industrie (Alloway, b., J. et Trevors, 2007). L'activité minière ainsi que d'autres procédés métallurgiques sont aussi sources

d'émissions de Ni dans l'environnement (Schaumlöffel, 2012). Les processus de production d'énergie par combustion de charbon ou de pétrole émettent des quantités considérables de Ni dans l'air et une grande partie finit par se déposer sur les sols (Schaumlöffel, 2012). Le Ni de provenance anthropique est émis sous forme d'oxydes, de sulfure, de silicates, de composés solubles et rarement sous forme de Ni métallique (Denkhaus et Salnikow, 2002). De toute évidence, l'intervention de l'humain dans la nature a considérablement changé la concentration du Ni dans les sols (Alloway, b., J. et Trevors, 2007). D'ailleurs, il fait partie des grands contributeurs à l'impact écotoxique dans l'ACV du kWh Québécois (Plouffe *et al.*, 2015c).

1.7.3 *Zinc:*

Le Zn est aussi un métal en trace présent naturellement dans les sols avec une concentration moyenne de 55 mg Zn/ kg (Alloway, B. J., 2008). La présence naturelle de Zn dans l'environnement dépend principalement de la composition de la roche mère. Les basaltes et gabbros, par exemple, contiennent une grande quantité de Zn (Wedepohl et al in Alloway, B. J., 2008). Le Zn entre dans la composition d'enzymes, ce qui le rend d'une importance vitale pour beaucoup d'organismes (Brennan, 2005; Kabata-Pendias, Alina et Mukherjee, Arun B., 2007). Les émissions anthropiques de Zn contribuent significativement à sa distribution dans l'environnement. Celles-ci sont issues essentiellement de la combustion de charbon, de l'incinération de déchets, mais aussi issues d'un certain nombre de procédés liés à l'industrie métallurgique. De plus, il est présent en agriculture dans le fumier car il provient des nutriments lors de l'élevage (Alloway, B. J., 2008). Il est essentiellement utilisé en industrie comme galvaniseur de l'acier et pour la production d'alliages (laiton, bronze) (MERN, 2015). Le Zn a été choisi pour sa contribution à la catégorie de l'écotoxicité terrestre en ACV, la disponibilité des données, mais aussi parce que c'est le seul métal pour lequel Plouffe *et al.* (2016) ont validé les CFs terrestres pour des émissions directes au sol.

1.7.4 *Cuivre* :

Comme les deux métaux précédents c'est un métal trace essentiel qui existe d'une manière naturelle dans les sols avec une moyenne de $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Komárek *et al.*, 2010). Le Cu provenant de sources naturelles est lié directement à la composition de la roche mère. Il s'intègre dans de nombreuses enzymes ainsi que dans la formation de l'hémoglobine (Komárek *et al.*, 2010) . En revanche il est très écotoxique (Chaignon *et al.*, 2002).

La plupart des mines de Cu au Québec sont fermées, mais le Cu est souvent présent comme sous-produit dans les mines de Zn, de Ni et d'or (MERN, 2015). Le Cu est souvent utilisé comme fongicide en viticulture à travers le monde. Effectivement, le Cu a été utilisé comme fongicide sous différentes formes comme la bouillie bordelaise et $\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, ce qui mène à une accumulation dans les sols (Komárek *et al.*, 2009; Schramel *et al.*, 2000).

Ces trois métaux sont produit lors de la production d'un kWh d'électricité au Québec et ce durant les différentes phases phase de l'ACV.

CHAPITRE II

OBJECTIFS D'ETUDE ET QUESTION DE RECHERCHE

Actuellement en ACV, il est impossible de différencier l'impact écotoxicologique terrestre de 1kg de métal émis en Chine ou au Canada, à cause de l'utilisation de CFs génériques. Sachant que le Zn, le Cu et le Ni émis dans l'atmosphère contribuent significativement à l'impact écotoxique terrestre en ACV, que lors d'une émission atmosphérique de métal, le rayon de déposition est de l'ordre de 2000 km et que la spéciation des métaux dans les différents sols récepteurs influence de manière importante la spéciation et la biodisponibilité des métaux pour les écosystèmes terrestres, je me suis posé la question suivante :

Est-ce que l'intégration du devenir atmosphérique et de la spéciation du Ni, du Cu et du Zn dans le calcul des CFs régionalisés pour l'évaluation de l'impact écotoxique terrestre potentiel en ACV permet de départager l'impact d'émission, non différenciables avec les modèles actuels ?

Pour répondre à la question l'objectif ultime fixé est de :

- Créer de nouveaux CFs régionalisés pour l'impact écotoxique terrestre d'émissions atmosphériques de Ni, Cu et Zn qui prennent en compte la spéciation dans les sols et les comparer aux CF génériques.

Pour atteindre cet objectif, les lacunes existantes ont été identifiées et comblées. Comme souligné dans la revue de littérature, nous savons que les propriétés des sols varient largement d'un endroit à l'autre et que ces propriétés influencent l'écotoxicité des métaux. Or, l'évaluation de l'impact écotoxique terrestre des métaux en ACV ne

tient pas compte de cette spéciation qui contrôle la biodisponibilité et la toxicité d'un métal. Le fait de ne pas tenir compte de celle-ci entraîne des biais dans l'évaluation de l'impact écotoxique. En revanche, nous savons que cette lacune peut être comblée par l'intégration d'un BF dans le CF et l'adaptation du FF ainsi que du FE en tenant compte de la spéciation. Sachant qu'actuellement nous ne disposons pas de BFs disponibles et à jour, le premier objectif secondaire est de :

- Générer des BFs qui tiennent compte de la spéciation en utilisant les versions les plus à jour de WHAM (0.7) et de la HWSD (1.21) disponibles pour le Zn, le Cu et le Ni.

Nous savons aussi que ces facteurs générés sont développés en fonction des sols récepteurs alors que les inventaires en ACV ne fournissent pas cette information (ils fournissent au mieux le pays d'émission). De plus, les émissions atmosphériques ont la capacité de se disperser et peuvent se déposer loin de la source. Mais aussi la distribution des métaux entre les compartiments est affectée par les propriétés des sols. Actuellement, il n'existe pas de FF qui prenne en considération ces deux aspects et qui couvre le monde entier. En revanche, nous savons que l'intégration des matrices de dispersion atmosphérique et l'utilisation des Kds spécifiques à chaque sol pour calculer les FFs devrait pallier à cette lacune. De là, découle le deuxième objectif secondaire qui consiste à :

- Intégrer les matrices de dispersion atmosphérique et les FFs dans les sols récepteurs pour le Ni, le Cu et le Zn pour calculer des FFs régionaux.

Par contre, concernant les FEs, nous savons qu'il existe des lacunes mais il n'existe pas suffisamment de données écotoxicologiques pour les organismes terrestres pour remédier à ce problème. Nous nous sommes donc limités à utiliser des facteurs génériques pour le calcul des CFs régionaux de l'objectif principal.

Après avoir calculé les CFs régionalisés, il est important de pouvoir les utiliser et comparer les résultats obtenus avec ceux des facteurs génériques. Pour cette raison,

nous avons choisi de les opérationnaliser dans un exemple concret et nous avons donc fixé un troisième et dernier objectif qui consiste à :

- Comparer les CFs régionalisés aux CF génériques, les opérationnaliser dans une étude de cas et comparer les scores d'impact obtenus en utilisant les CFs régionalisés et les CFs génériques.

CHAPITRE III

INCLUDING METAL ATMOSPHERIC FATE AND SPECIATION IN SOILS FOR TERRESTRIAL ECOTOXICITY IN LIFE CYCLE IMPACT ASSESSMENT

Lycia Aziz¹, Louise Deschênes², Rifat-Ara Karim ², Laure Patouillard², Cécile Bulle^{3*}.

- 1- CIRAIG, Institute of Environmental Sciences, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, succ. Centre ville, Montréal (QC), H3C 3P8, Canada
- 2- CIRAIG, Polytechnique Montréal, Department of Chemical Engineering, C.P. 6079, succ. Centre-Ville, Montréal (QC), H3C 3A7, Canada.
- 3- CIRAIG, ESG UQAM, Department of Strategy and corporate Corporate social Social Responsibility, C.P. 8888, succ. Centre ville, Montréal , C.P. 8888, succ. Centre ville, Montréal (QC), H3C 3P8, Canada

* corresponding author:

E-mail: bulle.cecile@uqam.ca

Tel: +514-987-3000 ext 8434

Fax: +1-514-340-5913 ext 5913

Abstract:

The aim of the study is to calculate regionalized characterization factors for the atmospheric emissions of metals transferred to soil for zinc, copper and nickel taking into account the atmospheric fate and speciation.

In order to calculate characterization factors for all possible atmospheric emission locations around the world, the link between atmospheric deposition with regionalized soil fate factors and bioavailability factors accounting for the metal's speciation was established. The methodology to develop the regionalized fate factors and characterization factors is threefold. First, the emitted metal fraction that is deposited on soils is calculated from atmospheric source-receptor-matrices providing for each emission location the fraction of an emission that is deposited on each worldwide receiving cell ($2^\circ \times 2.5^\circ$ resolution). Second, the fraction of metal deposited in different soil types is determined by overlapping the deposition map with a soil map, based on the 4513 different soil types from the Harmonized World Soil Database . Third, bioavailability factors are calculated for each soil type, which allows determining the bioavailable fraction of the deposited metal depending on the soil properties. Combining these steps with the effect factors results in a series of terrestrial ecotoxicological characterization factors. These characterization factors are then applied in an illustrative example and compared to results obtained with generic characterization factors. The case study focuses on the electricity production process in Québec, whose ecosystem impacts are currently dominated by metal eco-toxicity impacts. The uncertainty due to the spatial variability of the impact is quantified.

Our results show that regionalized characterization factors are over three orders of magnitude lower than generic characterization factors. They are presented on maps and their spatial variability was evaluated at different regional scales (region, country, world). The use of regionalized characterization factors with their spatial variability at different geographic resolution scales in the case study gives a result more or less precise depending on the level of resolution of the characterization factor applied (country or global-default). The impact scores of the three metals in the case study is three orders of magnitude lower when compared to the scores obtained with generic characterization factors.

The development of those regionalized characterization factors improves the terrestrial eco-toxicity assessment in life cycle impact assessment by taking into account the atmospheric fate and the speciation of the metal for new 3 metals for the different soil types in the world and by documenting their spatial variability.

Keywords

Life-cycle-assessment, terrestrial eco-toxicity, speciation, metals, regionalization, characterisation-factor, atmospheric fate.

1. Introduction

This paper focusses on the characterization of ecotoxicological impact of terrestrial airborne metals in life cycle assessment (LCA) considering a regionalized atmospheric fate and speciation in receiving soils.

Industry, raw materials extraction, agriculture and many other activities have a significant impact on the environment, some of which is due to toxic metal emissions. LCA is a comparative tool to assess the potential environmental impact of products, services or processes considering their entire life cycle, from resource extraction to end of life (Jolliet, Olivier et al., 2005). The ISO 14040 standard sets out four phases to perform an LCA study: goal and scope definition, life cycle inventory, life cycle impact assessment and interpretation (ISO, 2006). There are many impact categories assessed in LCA, including climate change, acidification and, eutrophication. In this study, we focus on terrestrial ecotoxicity. In LCA, the impact score is calculated by multiplying the total quantity of elementary flows throughout the entire life cycle of the product by a characterization factor (Equation 1).

$$S_j = \sum_i CF_{ij} * M_i \text{ Equation 1}$$

S_j (impact score for impact category j); CF_{ji} (characterization factor of the elementary flow i for impact category j); M_i (quantity of the elementary flow i).

To assess the toxicity and eco-toxicity impacts, the current consensus in LCA is to use the USEtox model, a multimedia model resulting from an expert working group of the United Nations Environment Programme and Society of Environmental Toxicology and Chemistry (UNEP/SETAC) Life Cycle Initiative (Hauschild, M. Z. et al., 2010). The original characterization factor (CF) for eco-toxicological impact in USEtox used to be the product of a fate factor (FF) and an effect factor (EF). The FF gives the distribution of the substance between environmental compartments combined with the residence time in the receiving compartment. The EF calculates the effect of the transferred fraction of substance in the receiving environmental compartment on the ecosystems.

USEtox was developed for organic compounds and did not take into account speciation (i.e. the fact that the metal can take different forms) nor persistence in environment which are key properties of metals (Haye et al., 2007), hence it used to be inappropriate for metals (Hauschild, M., 2007; Strandesen et al., 2007). In fact, a metal may take different forms according to the physicochemical properties of the receiving environment (Fairbrother et al., 2007) meaning that the eco-toxicological impact of metals should be regionalized based on the receiving environment's properties. This problem was highlighted by a group of LCA and metal eco-toxicity modeling experts in the Clearwater Concensus, under the aegis of the UNEP/SETAC Life Cycle Initiative (Diamond et al., 2010).

Following this concensus, lot of progress was made to improve metal eco-toxicological impact assessment in LCA. In aquatic eco-toxicity impact category (Dong *et al.*, 2014; Gandhi *et al.*, 2010; GandhiDiamond, *et al.*, 2011; GandhiHuijbregts, *et al.*, 2011), integrated a bioavailability factor (BF) in the CF. The BF represents the fraction of the total metal that is considered available to the ecosystem. In the Clearwater Concensus,

it was recommended to use the true soluble fraction of metal to determine the BFs (Diamond et al., 2010), a fraction that is composed of free ions and ion pairs as shown in figure 1. Experimentally, this fraction corresponds to the labile fraction of metal (Nolan et al., 2005). The Clearwater Consensus recommended the Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) to determine the metal speciation to calculate the BFs (Diamond et al. (2010), which was done by Gandhi et al. (Gandhi *et al.*, 2010; GandhiDiamond, *et al.*, 2011; GandhiHuijbregts, *et al.*, 2011) for Cu, Ni and Zn, and generalized by Dong et al. (Dong et al., 2014) to all the other metals covered by WHAM, using water archetypes with different properties (pH, organic mater content (OM), etc.), which is integrated in the current version of USEtox.

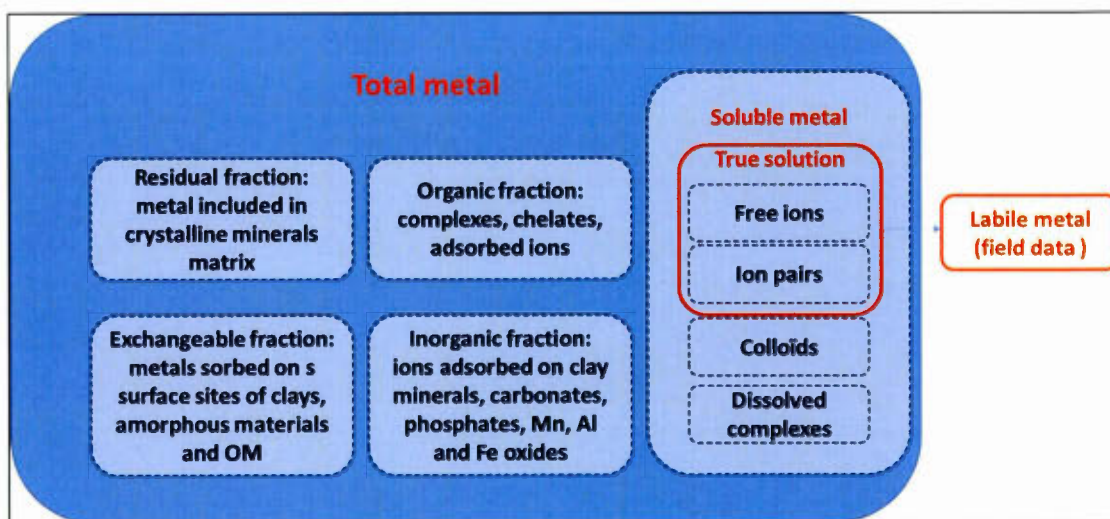


Figure 1 Metal fractions illustration (adapted from Plouffe et al. (2015a))

Recent efforts were also made to improve terrestrial eco-toxicity. Owsianiak et al. (2013) proposed an approach based on empirical regression models to calculate the bioavailable fraction for nickel and copper. However, those empirical regressions are not supposed to be extrapolated outside their original scope (soil types) (Groenenberg et al., 2012). Plouffe et al. (2016) proposed a second approach using WHAM to

integrate zinc speciation in FF and BF, using soil properties available in the Harmonized World Soil Database (HWSD) for all types of soils around the world (pH, cationic exchange capacity (CEC), OM, texture and carbonate content). This database includes disaggregated data for 16,000 types of soils and is, to our knowledge, the most complete soil database (FAO/IIASA/ISRIC/ISSCAS/JRC, 2012). The FF were determined with USEtox, using soil specific partition coefficient between soil particles and water (K_d) according to Zn speciation determined using WHAM (Plouffe et al. (2015a)). Soil specific BFs were also based on WHAM results. The speciation predictions from WHAM were validated using measured field samples from the literature. WHAM gave better results than the empirical regressions approach from Owsianiak et al. (2013) to predict the Zn soluble fraction in field samples (i.e. true solution metal plus colloids and dissolved complexes, as shown in Figure 1), both in terms of rank of solubility between soils and in term of absolute values. Such a validation was not possible for the truly dissolved fraction of Zn because of insufficient field data available.

With regard to the EFs, Gandhi et al. (2010) used Biotic Ligand Model (BLM) to generate aquatic ecotoxicity EF. However, BLM are not available for all the metals. Dong et al (2014) proposed to use the free ion activity model (FIAM) instead of BLM, assuming that toxicity is only caused by binding of free metal ions to critical sites in target organisms. For terrestrial ecotoxicity, the equilibrium partitioning method (EqP) is commonly applied in LCA when no terrestrial ecotoxicity data is available: it allows extrapolating terrestrial eco-toxicological data from the aquatic ecotoxicological data based on the substance partition between soil and water. The terrestrial biotic ligand models (TBLMs) was recommended by Owsianiak et al. (2013) and is considered the most robust way to obtain a regionalized EFs accounting for speciation, but TBLMs are not available for all the metals. Tromson et al. (2016) compared two methods to obtain terrestrial regionalized EF for metals: the TBLMs and the EqP with soil specific K_d determined using WHAM (ie considering, as Dong et

al.(2014) did for aquatic ecosystems, that toxicity is directly linked to the free metal ion). Their results showed a total absence of correlation between the EFs obtained using the EqP/WHAM approach and the TBLM. Hence they recommended to keep using the generic EFs as default since no robust method is currently available that could be applied consistently to all the metals to regionalize the EFs.

Those recent developments in metals terrestrial ecotoxicity in LCA are limited to the direct metal emissions to soil. Still, a significant fraction of metal emissions is transferred to the soil from the atmosphere. For example, in Canada in 2014, over 138 tonnes of nickel, 346 tonnes of zinc and 252 tonnes of copper are emitted to the air yearly, which is more than the direct emissions to soil (26, 303 and 209 tons/year respectively for Ni, Zn and Cu) (INRP, 2014). Atmospheric metal emission dispersion was addressed at the continental scale (Liu et al., 2008; Sanderson et al., 2008), and at the local scale (Pizzol, Massimo et al., 2012), but the study conducted by Roy et al. (2016) is, to our knowledge, the only one covering the entire world consistently. Source-receptor-matrices (SRMs) were developed by Roy et al. (2016) from the Harvard/NASA GEOS-Chem global model (Yantosca et al., 2015). GEOS-Chem model is a 3D model taking in account emissions, transport, deposition and chemical transformation. The SRMs were simulated for meteorological data for 2005 and calibrated using the European Monitoring and Evaluation Program (EMEP) data. For each emission location (resolution of $2^\circ \times 2,5^\circ$), the SRMs provide the emitted fraction that falls on each of the receiving cells (resolution of $2^\circ \times 2,5^\circ$). However, no fate in soil is considered once the metal is deposited.

The present work aims to combine the atmospheric fate of metal and its speciation in soil in an LCA context. Zinc, nickel and copper were chosen for this exploratory work because they are well documented, and they often appear as big contributors to ecotoxicity in LCA case studies. Therefore, this paper aims to create regionalized characterization factors to quantify the potential terrestrial eco-toxicity of metals (Zn,

Ni, Cu) emitted to air in LCA. The influence of these new regionalized characterization factors on LCA results will also be analyzed through the case study of a kilowatt-hour (kWh) of electricity produced in Québec – which terrestrial eco-toxicological impact is dominated by metal emissions (Plouffe *et al.*, 2015c).

2. Materials and methods:

2.1. Fate factors from air to soil determination:

Fate modeling was performed in two stages. First, the distribution of metals for all possible emissions worldwide: SRMs developed by Roy *et al.* (2016) provide the fraction of the metal deposited in each receiving $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ cell for an emission in any of those cells at the global scale. Subsequently, this grid is overlapped using Arc GIS with a map of soil types from the Harmonized World Soil Database Version 1.21 in order to determine the distribution of the metal in the different soil types. To get the fraction of metal by type of soil, it is assumed that the metal is distributed uniformly in each cell of $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$. Then, the fraction considered to be transferred to one type of soil from one grid cell is proportional to the area fraction occupied by this soil type in the box (calculation details are available in the supporting information section 1). The surface of each soil in each cell is calculated using the Mollweide projection (in Arc GIS), since it is an equal area projection, and to be consistent with the IMPACT World+ project assumptions (Bulle *et al.*, 2017). This approach makes it possible to calculate the total amount of metal transferred from the atmosphere to each soil type (i.e. the atmospheric fate factors AFF_{as} from the air cell a to each soil type s) by summing the quantity of an emission in air cell a received in all the $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ cells or fractions of cells intersecting soil type s from the HSWD map using Arc GIS. Secondly, the fate of the fraction within the soil (ie the fate factor of the metal directly emitted to soil – from soil to soil –FF_{ss} for each soil type s) (see Equation 2) is modeled using the Plouffe method for the three metals (Zn, Ni et Cu).

$$FF_{SS} = \frac{\Delta C_{total,s} \cdot V \cdot \rho_b}{\Delta M_s} \quad (\text{Owsianiak et al., 2013}) \text{ Equation 2}$$

Whith $\Delta C_{total,s}$ the time integrated incremental change in concentration of total metal in the soil s up to the infinite; V the volume of soil; ρ_b the soil density; ΔM_s the incremental change in the metal emission to the soil. All the values used for the calculation are summarized in the Excel spreadsheet in supporting information section 2.

As recommended by Plouffe et al. (2016), the FF_{SS} is determined with USEtox, using partition coefficients between soil and water calculated using WHAM 0.7. Fate factors from soil to soil (FF_{SS}) were calculated for the 4 513 types of soil using the soil properties (pH, OM, CEC, texture and carbonate content) available in version 1.21 of the Harmonized World Soil Database. The background concentration of metals in the soil is taken into consideration according to the Kabata-Pendias, A. et Mukherjee, A.B. (2007) estimations (for more information see the supporting information section 3). Partition coefficients based on soluble fraction were used, since the use of WHAM for soils was only validated for the soluble fraction of metal by Plouffe et al. (2015a). As we acknowledge that the true solution is the fraction that is supposed to best represent the bioavailable fraction (Diamond et al., 2010), we also did all the calculations for the true soluble fraction, which can be found in supporting information section 4. We consider the top soil properties (e.i top of soil in HWSD data base) to determine a site specific K_d using WHAM 7.0. The fate modeling within the top of soil was performed using USEtox with this site specific K_d . The speciation and fate of the metal in the deeper soil layers and in the groundwater is not determined once the metal is transferred from the topsoil: we assume that most target organisms of the terrestrial ecosystem are exposed mainly via the top soil (following the approach published by Plouffe et al. in 2015).

Finally, the fate factors for atmospheric emission transferred to each type of soil (FFas) were obtained by multiplying the results of the first and the second steps (see Equation 3). Note that for one emission in one atmospheric cell (2° x 2.5°), there are as many FFas as receiving cells (obtained by crossing the 4 513 types of soils with the atmospheric deposition grid of 2° x 2.5 °). To better understand the spatial variability due to the atmospheric fate, aggregated FFas will be presented as intermediary results (ie summing the FFas of all the receiving cells for an emission cell) even if this is not what is done when calculating the CFas in the next steps where the specific fate in each soil cell is considered, meaning the FFas have to be kept disaggregated.

$$FF_{as} = AFF_{as} * FF_{ss} \text{ Equation 3}$$

2.2. Characterization factors calculation

Characterization factors for the terrestrial eco-toxicological impact of atmospheric emissions CFas are calculated by multiplying the resulting FFas, j from the emission cell to the soil receiving cell j by the BF_{s,j} specific to each of the receiving soil cell j and by a generic EF and by summing the resulting impact across all the receiving soil cells (Equation 4).

$$CF_{as} = \sum_j FF_{as,j} * BF_{s,j} * EF \text{ Equation 4}$$

The BF_s are calculated using WHAM 0.7 and the soil properties from the HWSD based on the soluble fraction of metal in order to be consistent with the FFas calculation. Here again, the background concentration of metals in soil is taken into consideration according to the Kabata-Pendias, A. et Mukherjee, A.B. (2007) estimations (see values in the supporting information section 3).

Following Tromson et al. (2017) recommendations, the EF are not regionalized : the generic aquatic EF from USEtox are used to derive terrestrial EF default values using the AMI method (Equation 5).

$$EF_{soil} = \frac{0.5}{((EF_{aquatic} * 0.5) * (k_d * \rho_s + f_w))} \text{ Equation 5 (adapted from Payet, J. (2004))}$$

Where K_d : soil-water partitioning coefficient; ρ_s :soil density.; f_w : water fraction in soil. Those three values are taken directly from the generic soil of USEtox and their values can be found in supporting information section 2.

Regionalized “native resolution” CFAs were determined this way for each potential emission location in the world (i.e. each of the $2^\circ \times 2.5^\circ$ grid cells around the world). Aggregated CFAs at the country and global (global default) levels were also determined using a weighted average of native resolution CFAs weighted by the area of each cell within the country (or the world). This corresponds to an assumption of an equal probability of emission within a country, which is a way, among others, to calculate aggregated CFs. An alternative proxy would have been to consider that metal emissions occur most probably in highly populated regions. However, it is probably totally wrong for metals since mining which generally occurs in areas with low population is one of the main contributors to the overall global emissions. Ideally, regionalized national inventories of pollutants release should be used as weighting factors to proceed to the aggregation (ie considering that the emission occurs more probably where more emissions are declared), but these inventories are not available for metal emissions at the global scale. An equal probability of emission was therefore considered as a proxy. Since the “native resolution” CFAs are made available in this paper under the form of shape files, any other relevant weighting set becoming available could later be used to re-aggregate the CFs if needed.

The uncertainty related to the spatial variability of the CFAs within each country and the world was determined using the min and the max values within the considered geographical region (it corresponds to the uncertainty related to not specifying more precisely the point of emission when using a country level or a global default CFAs).

The detailed contribution to the overall spatial variability of the CFas of the spatial variability of the different factors (FFas FFss and BFs) could not be analysed in detail as for one point of emission a high number of receiving cells is implied with different values of FFas, FFss and BFs. However, we did 1) an analysis of the spatial variability of the FFas and the BFs and 2) a partial analysis of the relative contribution of the spatial variability in the atmospheric fate compared to the spatial variability in the soil fate by doing a linear regression between the aggregated FFas and the CFas. By deduction, what is not correlated to the atmospheric fate may be correlated to the spatial variability in soil, whether it is due to the FFss or to the BFs).

The characterization factor for an emission occurring in Montréal was compared when using respectively the generic USEtox CFas (i.e. a CFas obtained by multiplying the USEtox fate factor from air to soil with the generic EF from Equation 5), the global default CFas, the country level CFas for Canada, and the native resolution scale CFas for Montreal, with the respective uncertainty on the impact score due to spatial variability when using a lower geographic resolution CFas.

2.3. Illustrative example

The results were applied in an illustrative example to better assess the impact of the metals emitted to air and to soil in the LCA of the one kWh of electricity produced in Québec. This case study was selected because metals dominate the ecotoxicological impact, as previously shown by Plouffe *et al.* (2015c). The purpose of this illustrative example is to assess the feasibility and the influence of the integration of the developed regionalized CFs (i.e. of using the regionalized CFas developed as part of this project as well as regionalized CFss for direct metals emissions to soil) on the terrestrial ecotoxicity impact score. Only zinc, nickel and copper are taken into account in this case study, acknowledging that this is a very partial assessment. However, the full results of the LCA are already available in Plouffe *et al.* (2015c). The impact score of the zinc, nickel and copper emitted to the atmosphere during the production of 1

kWh in Québec is calculated 1) using the generic USEtox CFas and CFss and 2) using the new characterization factors aggregated at the global level (i.e. global default CFas) and 3) using the country level CFas. The native resolution scale CFas (i.e. at the native resolution of $2^{\circ} \times 2,5^{\circ}$) cannot be used because the life cycle inventory geographic information is only available at the country level (Wernet et al., 2016). Inventory data is taken from the ecoinvent database, using the “market for electricity, low voltage | electricity, low voltage | cut-off, U” process (Wernet et al., 2016). The LCA is realized using the openLCA software. The uncertainty related to spatial variability (ie due to using characterization factors at a lower resolution scale than the native one) is quantified by considering the min and the max CFas value within the region.

3. Results and discussion

3.1. Fate factors from air to soil determination:

The resulting FFas for each of the $2^{\circ} \times 2,5^{\circ}$ emission cells (ie summing the FFas of all the receiving cells for each emission cell) are illustrated in the violin graph in Figure 2, showing the spatial variability, and the frequency at which the FFas are found around the world.

For the studied metals, there is a spatial variability of regionalized FFas of around four orders of magnitude depending on their emission location. The FFas values for the soluble fraction of zinc, copper and nickel are distributed between 7.32 and $9.95E+04$ days, $1.20E+02$ and $4.51E+05$ days and $3.71E+01$ and $4.17E+05$ days, respectively, demonstrating the influence of the emission location on the atmospheric fate. The density distribution of the plots over the violin shows different frequencies of FFas. The most probable value of FFas is $2.31E+03$ days for zinc, $4.17E+05$ days for copper and $1.23E+04$ days for nickel. Another interesting result in Figure 2 is that the difference is small between the generic value of FFas from USEtox and the average value of the regionalized FFas for Cu and Ni and that this difference is around one

order of magnitude for Zn, which is within the uncertainty range of the USEtox fate factors.

Fate factors calculated for true solution and soluble fraction of zinc (Zn), copper (Cu) and nickel (Ni) are similar with a difference of less than two orders of magnitude, which is considered as the usual uncertainty in USEtox CFs (Henderson et al., 2011; Huijbregts et al., 2010; Rosenbaum et al., 2008).

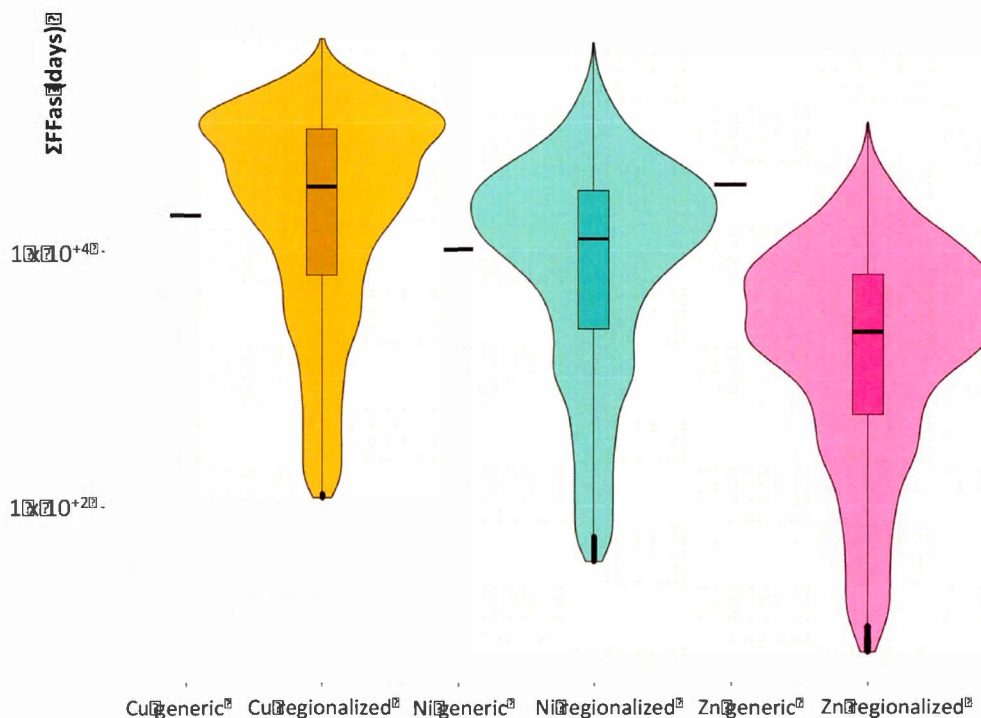


Figure 2: Violin graphs illustrating the aggregated atmospheric fate factor ($\Sigma FFas$) spatial variability across all the $2^\circ \times 2.5^\circ$ atmospheric emission cells. This graph shows the values and frequency of occurrence of regionalized FFas (Cu regionalized, Ni regionalized and Zn regionalized) and gives also the USEtox generic CFas (Cu generic, Ni generic and Zn generic). The box plots show the min, max, 25th and 75th percentile and the mean.

3.2. Characterization factors calculation

The resulting BF_s for each type of soil are illustrated in the violin graph in Figure 3, showing the spatial variability, and the frequency at which the BF_s are found around the world. Indeed, there is a spatial variability of regionalized BF_s over then eight orders of magnitude depending on the receiving soil. The most probable value of BF_s is close to 1E-3 for copper, nickel and zinc.

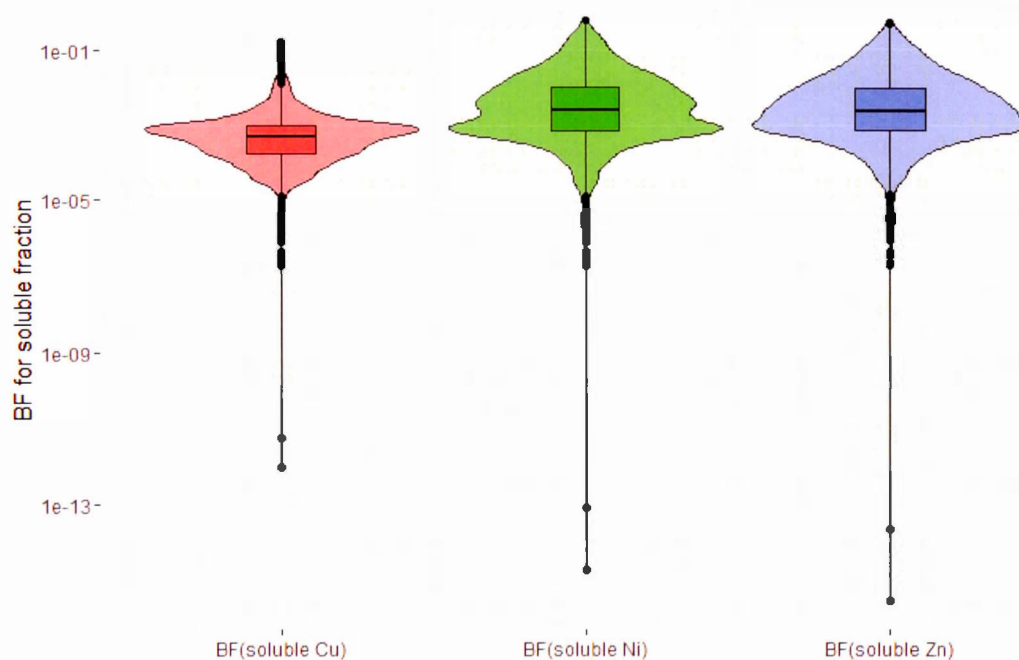


Figure 3 Violin graphs illustrating the spatial variability of BF_ss across the different soil types. This graph shows the values and frequency of occurrence of regionalized BF_ss calculated with WHAM 0.7 using the soil properties from the HSWD. The box plots show the min, max, 25th and 75th percentile and the mean.

The resulting CF_s for each of the 2°x2.5° cells are shown on the violin graph in Figure 4, which illustrates the spatial variability of the aggregated CF_s for the world. Figure 4 represents the CF_s values and the frequency at which the CF_s are found around the

world. All results are presented for the metal soluble fraction (true solution results are available in the supporting information section 4). The regionalized characterization factors are systematically lower (between two and three orders of magnitude) than the generic CFAs from USEtox. This overestimation of the generic USEtox CFAs compared to the new CFAs can be explained by the integration of soil specific BFss: the total metal in soil was considered available in the generic CFAs, whereas regionalized CFAs consider only the soluble fraction of the total metal as being available. The spatial variability between the lowest and highest regionalized CFAs are over three orders of magnitude (Figure 4). These results demonstrate that the location of the emission may have a significant influence on the impact scores in LCA. It means that the CF regionalization for metal atmospheric emissions that we proposed, based on FFAs (sources_receptor method) and metal speciation in receiving soils is needed to increase the robustness of LCA results.

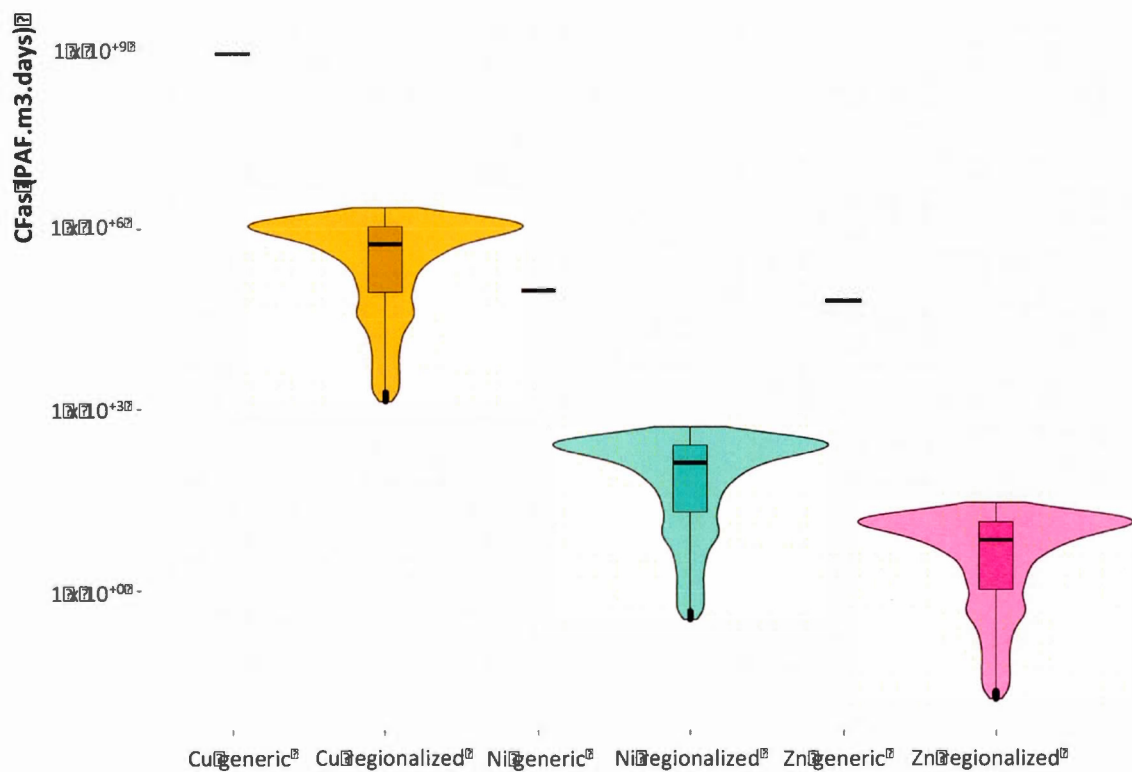


Figure 4: Violin graphs showing the spatial variability and frequency of occurrence of CFas across all the $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ atmospheric emission cells (Cu regionalized, Ni regionalized and Zn Regionalized) and the generic USEtox CFas (Cu generic, Ni generic and Zn generic). The box plots show the min, max, 25th and 75th percentile and the mean.

In supporting information section 5, a poor correlation is shown between FFas and CFas (R^2 respectively equals 0,30, 0,56 and 0,31 for Zn, Cu and Ni), highlighting that both the atmospheric fate and the fate in soil contribute to the overall spatial variability of the CFas. We acknowledge we did not use a regionalized EF (i.e. we did not account for the influence of speciation on the effect factor, which may reduce the observed difference between USEtox generic CFs and our regionalized CFas when it will be possible to generate regionalized EFs).

Figure 5 gives an example of the results obtained at the different steps in CFas calculation for Ni. These steps are summarized in figure 5a). The 5b) map shows Step 1 that calculates for each deposition point the fraction transferred to different type of soil (FFas for an emission in Montreal to all the receiving soil cells). Step 2 calculates the soluble fraction in each type of soil (FFss for each receiving soil cell). The product of the those steps is multiplied by a regionalized BFss specific to the receiving soil and by a generic EF to obtain the disaggregated CFas for each receiving soil cell for an atmospheric emission occurring in Montréal. The map in Figure 5.c) gives the value of the CFas for an atmospheric emission in Montreal i.e. the sum of the impact of all the cells of the world from Figure 5.b). The map on Figure 5.d) is the resulting map for all emission points for which aggregated regional CFas were calculated, the same way as it was done for Montréal in Figure 5.b) and 5.c). Maps representing the CFas calculated for each point of emission of Cu, Ni and Zn in the world are available in supporting

information section 6 in PDF format and as shape files, which may, for example, be imported directly in openLCA in order to perform regionalized LCA studies (CFas are available at the native resolution scale of 2°x 2.5°).

Because metals do not travel over long distances, emissions within continental zones are more likely to be deposited in soils and thus contribute to terrestrial eco-toxicity, which explains the increase in the CFas closer to the centre of the continents. The global default CFas are 1,01E+06 PAF. m3.day. kg-1 for copper, 2,34E+02 PAF. m3.day. kg-1 for nickel and 1,24E+01 PAF. m3.day. kg-1 for zinc.

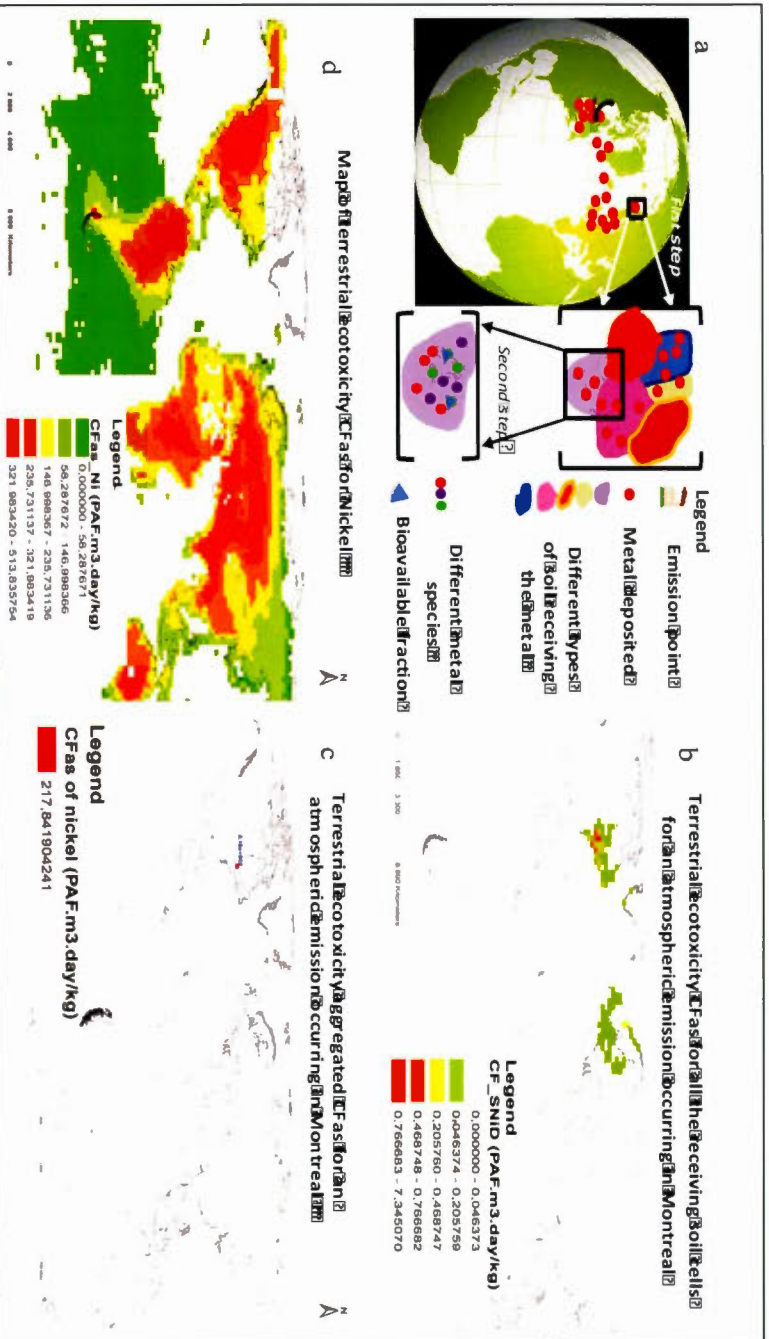
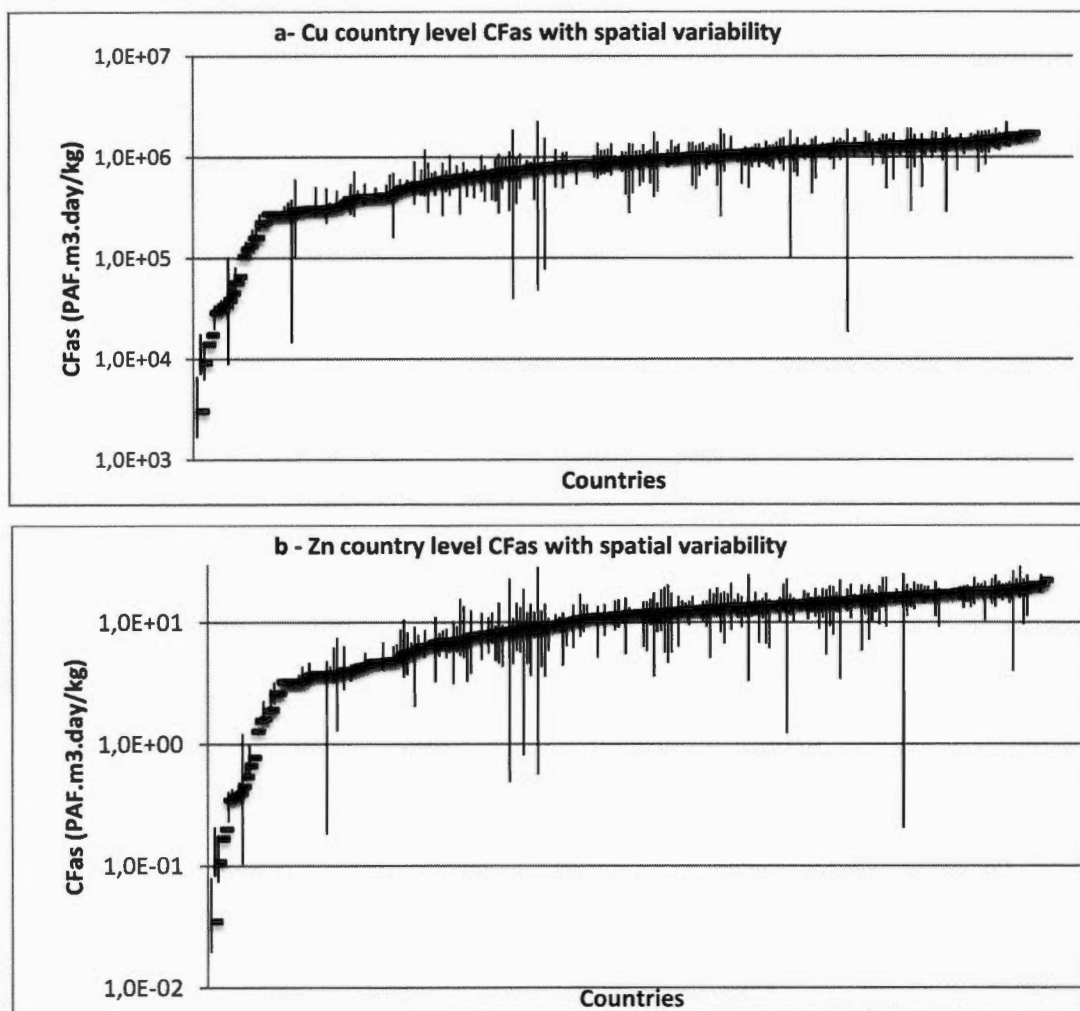


Figure 5 Regionalized CF_{as} calculation steps. (a) Illustration of the different steps – The first step represents the distribution of an atmospheric emission over different soils, the second step the speciation in those receiving soils; (b) Terrestrial ecotoxicity disaggregated CF_{as} for each of the receiving soil cells for an emission in Montreal; (c) Montreal CF_{as} resulting from the aggregation of all the disaggregated CF_{as} from map (b); (d) Regionalized CF_{as} for all the different emission points around the world

In Figure 6, the spatial variability of CFAs between countries and within each country is shown for Cu, Zn and Ni. The spatial variability between the different country level CFAs for all the countries of the world is around three orders of magnitude but most of the countries are within the same order of magnitude. Moreover, the spatial variability within each country is, in most cases, less than one order of magnitude, meaning that regionalizing at the country level may be enough most of the time. The countries with a higher spatial variability (ie for which it may be worth regionalizing further) are in decreasing order Chile, The United States, Russia, Australia, India and Canada. For most countries, it seems that the use of country level CFAs (which corresponds to the geographical resolution of most LCA inventory databases) is a good compromise between the high uncertainty associated to spatial variability and the intensive data collection needed to regionalize at the native $2^\circ \times 2.5^\circ$ level. However, depending on the need in terms of uncertainty defined in the goal and scope of the study, additional spatialization efforts may be needed, following the approach recommended by L.Patouillard et al. (2016). As an example, the different CFAs that could be used for an emission occurring in Montreal, in Canada, are compared in figure 6.d) (with their respective spatial variability corresponding to the uncertainty due to not specifying where precisely the emission occurs)..The generic USEtox CFAs is higher than the new regionalized ones. The global default CFAs is at least tree orders magnitude lower than generic one, with a spatial variability around tree orders of magnitude. The regionalized CFAs at the country level for Canada is quite close to the global default CFAs, but with smaller spatial variability (a little less than one order of magnitude). The detailed CFs at the native resolution scale and at the country level with the corresponding spatial variability are available in supporting information section 1.

We have assumed that the metal was uniformly distributed over the different types of soils inside each $2 \times 2.5^\circ$ receiving cell. This assumption may influence the result as in reality the deposition may not be homogeneous within the cell. However, most of the time the receiving cell have one dominant soil type and even at the country level,

the spatial variability of the CF remains in general small due to a low difference in soil properties (see figure 6), so we do not expect the corresponding uncertainty to be very important when compared to all the other sources of uncertainty in LCA modeling. Supporting information section 7 illustrate the influence on the CFas distribution to consider 1) a uniform deposition in the different soils of the $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ cell versus 2) a 100% deposition in the dominant soil within the $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ cell, which confirms the low influence of this assumption on the CFas value.



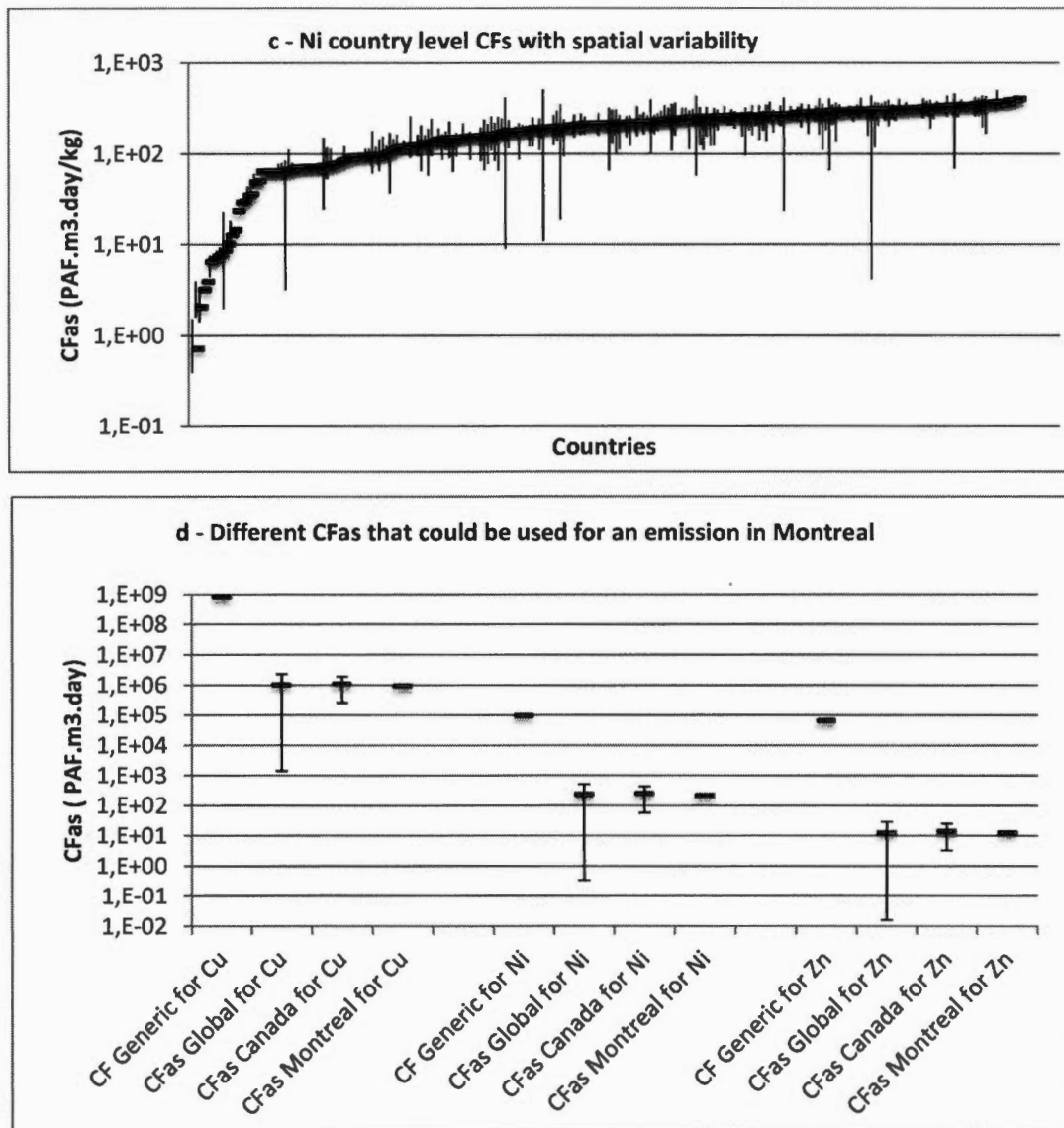


Figure 6 : Terrestrial ecotoxicity CFas at the country level for all the countries of the world for a) Cu, b) Zn and c) Ni with the corresponding spatial variability ranked by increasing value of country level CFs (error bars represent the min and the max CFas) and d) influence of the choice of the CF resolution scale on the CFas value and uncertainty due to spatial variability in the case of an atmospheric emission occurring in Montreal

3.3. Illustrative example

The total impact score of the atmospheric emissions of Cu, Ni and Zn for the case study is shown in Figure 7 using different options for CFas and CFss. Here again, when USEtox generic characterization factors are used, the impact score is three orders of magnitude higher than when using the global default or the country level regionalized CFas. Using the geographic information already available in the ecoinvent database, ie at the country level for emissions close to the foreground and at the global default level for non regionally specified background emissions, we were able to significantly reduce the spatial variability to less than one order of magnitude – even if the two countries in which metal emissions were regionalized, ie Canada and the United States, are two of the countries identified as having a higher spatial variability – confirming the feasibility of regionalized LCA without very intensive data collection for the LCA practitioner.

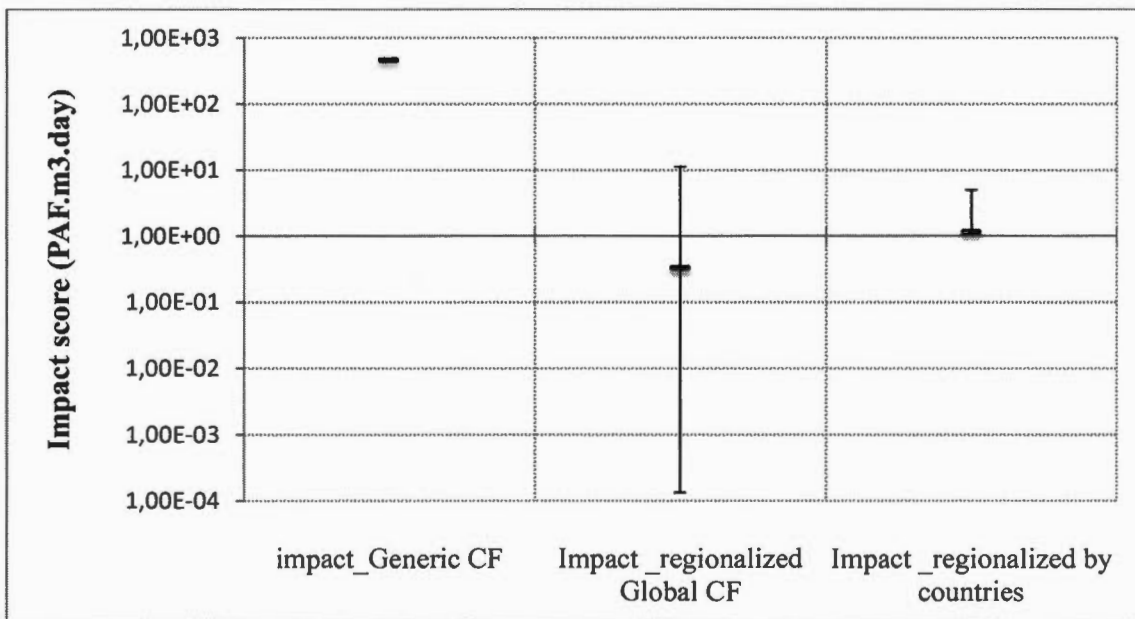


Figure 7: Terrestrial ecotoxicity impact score of the atmospheric and soil emissions of Cu, Ni and Zn during the production of a kWh of electricity at Quebec using 1) USEtox generic CFas and CFss; 2) global default regionalized CFas and CFss; 3) country level

CFas and CFss (the two later with the corresponding spatial variability). Error bars represent terrestrial ecotoxicity impact score calculated using the min and the max CFas possible in the different countries and in the world.

4. Conclusion

This study shows the feasibility of integrating the atmospheric fate and metals speciation in soil in an integrated manner in order to characterize the terrestrial ecotoxicological impact of metals in LCA. The significant spatial variability of CFas for an atmospheric emission is observed, which can influence the impact scores. This may, in turn, influence decision making based on LCA studies. Therefore, we highly recommend to document the uncertainty related to spatial variability or to proceeding with the regionalization of the inventory when atmospheric metal emissions are present in a LCA study. The regionalized CFas allow to calculate CF at different aggregation levels. When the exact emission locations are known, we propose a map to identify the site specific characterization factors. When only the country of emission is known, shape files at native resolution can be directly imported into the openLCA software, which automatically calculates the aggregated CFas at the country level (average weighted by surface area). LCA analysts can then choose a different aggregation level than the country level if needed. Unlike generic factors, aggregated regionalized factors come with an uncertainty value corresponding to their spatial variability (i.e. the uncertainty of not knowing precisely where an emission occurs). Since soluble fraction seems to be a good alternative as validated by Plouffe, we propose the use of results which arise from soluble fraction. The EFs used to calculate the regionalized CFas are generic EFs derived from the USEtox model, but we recommend integrating regionalized EFss as soon as available (for example when TBLMs will be available for enough metals to be meaningfully used in LCA). Finally, this exploratory research was only conducted for Cu, Ni and Zn, demonstrating the feasibility of our approach to integrate the atmospheric fate and the speciation of metals in soil. In terms of

generalization of this approach, the model can be applied to any metal for which the SRMs and the WHAM model are both available. The SRMs were currently developed for metals with a very low volatility that are only transported, within the atmosphere, by sorbing with aerosol particles, it could be used for any non-volatile metal. The WHAM model is available for 19 of those metals, for which it is hence possible to generate FFas using the approach proposed in the present paper.

5. Acknowledgments

The authors would like to thanks Pierre-Olivier Roy for his share of expertise, Pablo Tirado-Seco, Amir Yadghar, Hassana El- Zein, Clara Tromson, Geneviève Plouffe and Ivan Viveros Santos for their appreciated contribution. The International Life Cycle Chair (a research unit of the CIRAIG) would like to thank its industrial partners for their financial support: Arcelor Mittal, Bombardier, Mouvement des caisses Desjardins, Hydro-Québec, LVMH, 477 Michelin, Nestlé, RECYC-QUÉBEC, RONA, SAQ, Solvay, Total, Umicore, and Veolia Environment. The research was supported by a grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

References:

- Alloway b, J., Trevors J, T. (2007) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability vol 22. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Bulle C et al. (2017) IMPACT World+: A globally regionalized life cycle impact assessment method Int J Life Cycle Assess submitted
- Diamond M et al. (2010) The clearwater consensus: the estimation of metal hazard in fresh water Int J Life Cycle Assess 15:143-147 doi:10.1007/s11367-009-0140-2
- Dong Y, Chi N, Hauschild MZ (2014) Development of Comparative Toxicity Potentials of 14 cationic metals in freshwater Chemosphere 112:26-33 doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.046
- Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, Wood W (2007) Framework for Metals Risk Assessment Ecotoxicol Environ Saf 68:145-227 doi:10.1016/j.ecoenv.2007.03.015
- Harmonized World Soil Database (version 1.2) (2012). Accessed 21-08-2016
- Gandhi N, Diamond M, van de meent D, Huijbregts MAJ, Peijnenburg WJGM, Guinée J (2010) New Method for Calculating Comparative Toxicity Potential of Cationic Metals in freshwater: Application to Copper, Nickel, and Zinc INT J ENVIRON SCI TE 44:5195-5201
- Gandhi N, Diamond ML, Huijbregts MAJ, Guinée JB, Peijnenburg WJGM, van de Meent D (2011a) Implications of considering metal bioavailability in estimates of freshwater ecotoxicity: examination of two case studies Int J Life Cycle Assess 16:774-787
- Gandhi N, Huijbregts MAJ, van de meent D, Peijnenburg WJGM, Guinée J, Diamond ML (2011b) Implications of geographic variability on Comparative Toxicity Potentials of Cu, Ni and Zn in freshwaters of Canadian ecoregions Chemosphere 8:268-277 doi:10.1016/j.chemosphere.2010.09.046
- Groenenberg JE, Dijkstra JJ, Bonten LTC, de vries W, Comans RNJ (2012) Evaluation of the performance and limitations of empirical partition-relations and process based multisurface models to predict trace element solubility in soils Environ Pollut 166:98-107 doi:10.1016/j.envpol.2012.03.011
- Hauschild M (2007) International consensus model for comparative assessment of chemicals. SETAC Europe Annual Meeting 2007,
- Hauschild MZ, McKone TE, van de meent D, Huijbregts M, Margni M, Rosenbaum RK, Jolliet O (2010) USEtox™ 1.01 - UNEP/SETAC model for the comparative assessment of chemicals released to air, water and soil and their toxic effects on the human population and ecosystems. UNEP/SETAC,
- Haye S, Slaveykova I V, Payet J (2007) Terrestrial ecotoxicity and effect factors of metals in life cycle assessment Chemosphere 68 1489-1496 doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03.019
- Henderson AD et al. (2011) USEtox fate and ecotoxicity factors for comparative assessment of toxic emissions in life cycle analysis: sensitivity to key chemical properties Int J Life Cycle Assess 16:701-709

- Huijbregts M, Hauschild M, Jolliet O, Margni M, McKone T, Rosenbaum RK, van de meent D (2010) USEtox™ User manual. USEtox™ Team,
- INRP (2014) Inventaire national des rejets de polluants. <http://ec.gc.ca/inrp-npri/donnees-data/index.cfm?do=query&lang=fr>. Accessed 02 January 2017
- ISO (2006) Management environnemental — Analyse du cycle de vie — Principes et cadre.
- Jolliet O, Saadé M, Crettaz P (2005) Analyse du cycle de vie - Comprendre et réaliser un écobilan vol 23. Gérer l'Environnement, 1 edn. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne
- Kabata-Pendias A, Mukherjee AB (2007) Trace Elements from Soil to Human. Springer,
- L.Patouillard, C.Bulle, M.Margni (2016) Ready-to-use and advanced methodologies to prioritise the regionalisation effort in LCA *Matériaux Tech* 104 doi:10.1051/mattech/2016002
- Liu J, Mauzerall DL, Horowitz LW (2008) Source-receptor relationships between East Asian sulfur dioxide emissions and Northern Hemisphere sulfate concentrations *Atmos Chem Phys Discuss* 8:5537-5561
- Nolan AL, McLaughlin MJ, Mason SD (2003) Chemical Speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in Pore Waters of Agricultural and Contaminated Soils Using Donnan Dialysis *Environ Sci Technol* 37:90-98
- Nolan AL, Zhang H, McLaughlin MJ (2005) Prediction of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper Availability to Wheat in Contaminated Soils Using Chemical Speciation, Diffusive Gradients in Thin Films, Extraction, and Isotopic Dilution Techniques *J Environ Qual* 34:496-507
- Owsianiak M, Rosenbaum RK, Huijbregts MAJ, Hauschild MZ (2013) Addressing Geographic Variability in the Comparative Toxicity Potential of Copper and Nickel in Soils *INT J ENVIRON SCI TE* 47:3241-3250 doi:10.1021/es3037324
- Payet J (2004) Assessing Toxic Impacts on Aquatic Ecosystems in Life Cycle Assessment. École Polytechnique Fédérale de Lausanne
- Pizzol M, Bulle C, Thomsen M (2012) Indirect human exposure assessment of airborne lead deposited on soil via a simplified fate and speciation modelling approach *Science of The Total Environment* 421-422:203-209 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.047>
- Plouffe G, Bulle C, Deschênes L (2015a) Assessing the variability of the bioavailable fraction of zinc at the global scale using geochemical modeling and soil archetypes *Int J Life Cycle Assess* 20:1-14 doi:10.1007/s11367-014-0841-z
- Plouffe G, Bulle C, Deschênes L (2015b) Case study: taking zinc speciation into account in terrestrial ecotoxicity considerably impacts life cycle assessment results *J Clean Prod* doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.050>
- Plouffe G, Bulle C, Deschênes L (2016) Characterization factors for zinc terrestrial ecotoxicity including speciation *Int J Life Cycle Assess* 21:523-535 doi:10.1007/s11367-016-1037-5

- Rosenbaum RK et al. (2008) USEtox-the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment *Int J Life Cycle Assess* 13:532-546
- Roy P-O, Deschênes L, Cécile B (2016) Global scale atmospheric modeling of black carbon for estimating metal source-receptor relationships for life cycle assessment *Int J Life Cycle Assess* submitted
- Sanderson M et al. (2008) A multi-model study of the hemispheric transport and deposition of oxidised nitrogen *Geophys Res Lett* 35
- Sauvé S (2002) Speciation of Metals in Soils. In: Allen HE (ed) *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants. Metals and the Environment*. SETAC, Pensacola, USA, pp 7-37
- Strandesen M, Birkved M, Holm PE, Hauschild MZ (2007) Fate and distribution modelling of metals in life cycle impact assessment *Ecol Modell*:327-338
- Thakali S (2006) Terrestrial biotic ligand model (TBLM) for copper, and nickel toxicities to plants, invertebrates, and microbes in soils. University of Delaware
- Thakali S, Allen HE, Di toro DM, Ponizovsky AA, Rooney CP, Zhao F-J, McGrath SP (2006a) A Terrestrial Biotic Ligand Model. 1. Development and Application to Cu and Ni Toxicities to Barley Root Elongation in Soils *INT J ENVIRON SCI TE* 40:7085-7093
- Thakali S et al. (2006b) Terrestrial Biotic Ligand Model. 2. Application to Ni and Cu Toxicities to Plants, Invertebrates, and Microbes in Soil *INT J ENVIRON SCI TE* 40:7094-7100
- Tromson C, Bulle C, Deschênes L (2016) Including the spatial variability of metal speciation in the effect factor in life cycle impact assessment : limits of the Equilibrium partitioning method *Sci Total Environ* submitted
- Wernet G, Bauer C, Steubing B, Reinhard J, Moreno-Ruiz E, Weidema B (2016) The ecoinvent database version 3 (part D): overview and methodology *Int J Life Cycle Assess* 21:1218-1230 doi:10.1007/s11367-016-1087-8
- Yantosca B, Sager PL, Carouge C (2015) GEOS-Chem v10-01 Online User's Guide. <http://acmg.seas.harvard.edu/geos/doc/man/index.html>. Accessed 18-08 2016

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Plusieurs travaux ont recommandé l'intégration de la spéciation pour une meilleure évaluation de l'impact écotoxicologique terrestre potentiel en ACV. Le cas des émissions atmosphériques qui aboutissent au sol combine la complexité liée à l'hétérogénéité des sols et à la dispersion aérienne des particules. J'ai combiné les matrices de dispersion pour retracer les substances transférées au sol et modélisé la spéciation dans le sol pour définir les fractions biodisponibles ainsi que le temps de résidence de celles-ci. Ainsi, je suis parvenue à calculer des CFs qui varient de plus de 3 ordres de grandeur par rapport aux CFs génériques. Ces nouveaux CFs influencent significativement les résultats de l'écotoxicité terrestre dans l'étude de cas dans laquelle ils ont été testés. L'importance d'utiliser des facteurs régionalisés qui tiennent compte de la spéciation et du devenir atmosphérique a donc été vérifiée. Les facteurs qui sont utilisés dans l'étude de cas sont agrégés par pays. Je recommande d'utiliser plutôt des facteurs par lieu d'émission quand les lieux d'émission sont connus de manière à réduire l'incertitude associée à la variabilité spatiale des facteurs. Cependant, l'utilisation des CFs à l'échelle du pays est un compromis raisonnable pour éviter une collecte de données trop intensive tout en réduisant significativement l'incertitude. Il est important de savoir que l'importation du shapefile dans OpenLCA par lieu d'émission ne permet pas encore de faire ce type de calcul par lieu d'émission puisque que le logiciel agrège automatiquement par pays. Une limite à noter aux résultats de ce projet est le fait que j'ai été contrainte d'utiliser des EFs non régionalisés, et je recommande d'intégrer des EFs régionalisés aussitôt qu'ils seront disponibles.

BIBLIOGRAPHIE

- Alloway, b., J. et Trevors, J., T. (2007). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. (Vol. 22).
- Alloway, B.J. (2008). *Zinc in Soils and Crop Nutrition*. Dans IFA, I. a. (dir.). Brussels, Belgium and Paris, France : International Zinc Association and International Fertilizer Industry Association.
- Baccouch, S., Chaoui, A. et Ferjani, E.E. (1998). Nickel toxicity: Effects on growth and metabolism of maize. *Journal of Plant Nutrition*, 21(3), 577-588. doi: 10.1080/01904169809365425 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1080/01904169809365425>
- Brennan, R.F. (2005). *Zinc Application and Its Availability to Plants*. Murdoch University. Doctor of Philosophy.
- Bulle, C., Margni, M., Kashef-Haghighi, S., Boulay, A.-M., Bourgault, G., Bruille, V.D., Cao, V., Fantke, P., Hauschild, M., Henderson, A., Humbert, S., Kounina, A., Laurent, A., Levasseur, A., Liard, G., Patouillard, L., Rosenbaum, R.K., Roy, P.-O., Shaked, S. et Jolliet., O. (2017). IMPACT World+: A globally regionalized life cycle impact assessment method. *Int J Life Cycle Assess*, submitted
- Chaignon, V., Malta, D.D. et Hinsinger, P. (2002). Fe-deficiency increases Cu acquisition by wheat cropped in a Cu-contaminated vineyard soil. *New Phytologist*, 154(1), 121-130. doi: 10.1046/j.1469-8137.2002.00349.x Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00349.x>
- Corinne, P.R., Fang-Jie, Z. et Steve, P.M. (2006). Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution* 145 (2007), 596-605. doi: 10.1016/j.envpol.2006.04.008
- Daoust, C. (2004). *Influence des propriétés physico-chimiques des sols sur le potentiel d'écotoxicité terrestre du cuivre dans le contexte de l'analyse du cycle de vie*.

(M.Sc.A.). Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Ann Arbor. Récupéré de *Dissertations & Theses @ Universite du Quebec a Montreal; ProQuest Dissertations & Theses Full Text*
<http://search.proquest.com/docview/305037612?accountid=14719>

http://openurl.uquebec.ca:9003/uqam?url_ver=Z39.88-2004&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:dissertation&genre=dissertations+%26+theses&sid=ProQ:Dissertations+%26+Theses+%40+Universite+du+Quebec+a+Montreal&atitle=&title=Influence+des+proprietes+physico-chimiques+des+sols+sur+le+potentiel+d%27ecotoxicite+terrestre+du+cuivre+dans+le+contexte+de+l%27analyse+du+cycle+de+vie&issn=&date=2004-01-01&volume=&issue=&spage=&au=Daoust%2C+Catherine&isbn=9780612979376&jtitle=&bttitle=&rft_id=info:eric/&rft_id=info:doi/.MQ97937

Denkhaus, E. et Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(1), 35-56. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00214-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00214-1) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1040842801002141>

Diamond, M., Gandhi, N., Adams, W., Atherton, J., Bhavsar, S., Bulle, C., Campbell, P.C., Dubreuil, A., Fairbrother, A., Farley, K., Green, A., Guinee, J., Hauschild, M., Huijbregts, M.J., Humbert, S., Jensen, K., Jolliet, O., Margni, M., McGeer, J., Peijnenburg, W.G.M., Rosenbaum, R., van de Meent, D. et Vijver, M. (2010). The clearwater consensus: the estimation of metal hazard in fresh water. *Int J Life Cycle Assess* 15(2), 143-147. doi: 10.1007/s11367-009-0140-2 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-009-0140-2>

Dong, Y., Gandhi, N. et Hauschild, M.Z. (2014). Development of Comparative Toxicity Potentials of 14 cationic metals in freshwater. *Chemosphere*, 112, 26-33. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.046 Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25048884>

Echevarria, G., Massoura, S.T., Sterckeman, T., Becquer, T., Schwartz, C. et Morel, J.L. (2006). Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(3), 643-651. doi: 10.1897/05-051R.1 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1897/05-051R.1>

- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K. et Wood, W. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. [Frontier Article]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 68(68), 145-227. doi: 10.1016/j.ecoenv.2007.03.015 Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17889701>
- FAO/IIASA/ISRIC/ISSCAS/JRC. (2012). *Harmonized World Soil Database (version 1.2)*. Récupéré de
- Gandhi, N., Diamond, M., van de meent, D., Huijbregts, M.A.J., Peijnenburg, W.J.G.M. et Guinée, J. (2010). New Method for Calculating Comparative Toxicity Potential of Cationic Metals in Freshwater: Application to Copper, Nickel, and Zinc. *INT J ENVIRON SCI TE*, 44, 5195-5201.
- Gandhi, N., Diamond, M.L., Huijbregts, M.A.J., Guinée, J.B., Peijnenburg, W.J.G.M. et van de Meent, D. (2011). Implications of considering metal bioavailability in estimates of freshwater ecotoxicity: examination of two case studies. *Int J Life Cycle Assess* 16, 774-787.
- Gandhi, N., Huijbregts, M.A.J., van de meent, D., Peijnenburg, W.J.G.M., Guinée, J. et Diamond, M.L. (2011). Implications of geographic variability on Comparative Toxicity Potentials of Cu, Ni and Zn in freshwaters of Canadian ecoregions. *Chemosphere*, 8(2), 268-277. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.046 Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20934738>
- Goedkoop, M., Heijungs, R., Huijbregts, M., De Schryver, A., Struijs, J. et van Zelm, R. (2009). *ReCiPe 2008 - A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level - First edition - Report I: Characterisation*. : Ruimte en Milieu - Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- Groenenberg, J.E., Dijkstra, J.J., Bonten, L.T.C., de vries, W. et Comans, R.N.J. (2012). Evaluation of the performance and limitations of empirical partition-relations and process based multisurface models to predict trace element solubility in soils. *Environ Pollut*, 166, 98-107. doi:

10.1016/j.envpol.2012.03.011

Récupéré

de

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22484504>

Hauschild, M. (2007). *International consensus model for comparative assessment of chemiclas* (p. 14) : SETAC Europe Annual Meeting 2007.

Hauschild, M.Z., Huijbregts, M., Jolliet, O., Macleod, M., Margni, M., van de meent, D., Rosenbaum, R.K. et McKone, T.E. (2008). Building a Model Based on Scientific Consensus for Life Cycle Impact Assessment of Chemicals: The Search for Harmony and Parsimony. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7032-7037. Récupéré de <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es703145t>

Hauschild, M.Z., McKone, T.E., van de meent, D., Huijbregts, M., Margni, M., Rosenbaum, R.K. et Jolliet, O. (2010). *USEtox™ 1.01 - UNEP/SETAC model for the comparative assessment of chemicals released to air, water and soil and their toxic effects on the human population and ecosystems* : UNEP/SETAC.

Haye, S., Slaveykova, I., V. et Payet, J. (2007). Terrestrial ecotoxicity and effect factors of metals in life cycle assessment *Chemosphere* 68 (2007), 1489–1496. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.03.019 Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17467037>

Henderson, A.D., Hauschild, M.Z., van de meent, D., Huijbregts, M.A.J., Larsen, H.F., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Rosenbaum, R.K. et Jolliet, O. (2011). USEtox fate and ecotoxicity factors for comparative assessment of toxic emissions in life cycle analysis: sensitivity to key chemical properties. *Int J Life Cycle Assess*, 16, 701-709.

Huijbregts, M., Hauschild, M., Jolliet, O., Margni, M., McKone, T., Rosenbaum, R.K. et van de meent, D. (2010, February 2010). *USEtox™ User manual*. Dans Team, U. (dir.). : USEtox™ Team.

Humbert, S., Margni, M. et Jolliet, O. (2005). *IMPACT 2002+: User Guide - Draft for version 2.1.* : École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

- Hunt, R.G., Franklin, W.E. et Hunt, R.G. (1996). LCA — How it came about. [journal article]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 1(1), 4-7. doi: 10.1007/bf02978624 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/BF02978624>
- Hursthouse, A.S. (2001). The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements - an overview and examples from Central Scotland UK. *Journal of Environmental Monitoring*(3), 49-60.
- ILCD. (2010). Framework and requirements for LCIA models and indicators. *JRC, European Commission*.
- INRP. (2014, 29 September 2016) *Inventaire national des rejets de polluants*. Récupéré le 02 January 2017 de <http://ec.gc.ca/inrp-npri/donnees-data/index.cfm?do=query&lang=fr>
- ISO. (2006). *Management environnemental — Analyse du cycle de vie — Principes et cadre*.
- Jolliet, O., Saadé, M. et Crettaz, P. (2005). *Analyse du cycle de vie - Comprendre et réaliser un écobilan*. (1 éd. Vol. 23). Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Jolliet, O., Saadé, M. et Crettaz, P. (2010). *Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan*. : Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*. : CRC press.
- Kabata-Pendias, A. et Mukherjee, A.B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. : Springer.
- Kabata-Pendias, A. et Mukherjee, A.B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human* (p. 550). Berlin; New York : Springer. <http://www.myilibrary.com?id=93570>

<http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=book&isbn=978-3-540-32713-4>
9786610935703

Klöpffer, W. (1997). Life cycle assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 4(4), 223-228. doi: 10.1007/BF02986351 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/BF02986351>

Komárek, M., Balík, J., Chrastný, V. et Száková, J. (2009). Distribution and fractionation of copper in contaminated hop field soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, 18(7b), 1319-1323.

Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F. et Bollinger, J.-C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*, 36(1), 138-151. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412009002116>

Kukier, U. et Chaney, R.L. (2004). In Situ Remediation of Nickel Phytotoxicity for Different Plant Species. *Journal of Plant Nutrition*, 27(3), 465-495. doi: 10.1081/PLN-120028874 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1081/PLN-120028874>

L.Patouillard, C.Bulle et M.Margni. (2016). Ready-to-use and advanced methodologies to prioritise the regionalisation effort in LCA. *Matériaux Tech*, 104(105). doi: 10.1051/mattech/2016002

LANO_guidelines. http://www.lano.asso.fr/web/matiere_organique.html.

Liu, J., Mauzerall, D.L. et Horowitz, L.W. (2008). Source-receptor relationships between East Asian sulfur dioxide emissions and Northern Hemisphere sulfate concentrations. *Atmos Chem Phys Discuss*, 8(2), 5537-5561. *Egu*

Egu-acpd

Insu

Gip-be. Récupéré de <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00304041>

Lofts, S. (2012). *User's Guide to WHAM7*. (WHAM7 Windermere Humic Aqueous Model, version 7). : Center for Ecology & Hydrology, Natural Environment Research Council.

MDDEP. (2011). *Politique québécoise de gestion des matières résiduelles - Plan d'action 2011-2015 - Allier économie et environnement*. (ISBN : 978-2-550-61105-9 (pdf)). Québec: Gouvernement du Québec.

NiPERA. (2008) *Guide: Safe Use of Nickel in the Workplace 3*. Récupéré le 12/08 2015 de <http://www.nickelinstitute.org/en/NiPERA/WorkplaceGuide.aspx>

Nolan, A.L., Zhang, H. et McLaughlin, M.J. (2005). Prediction of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper Availability to Wheat in Contaminated Soils Using Chemical Speciation, Diffusive Gradients in Thin Films, Extraction, and Isotopic Dilution Techniques. *J Environ Qual*, 34(2), 496-507.

Oorts, K., Ghesquiere, U., Swinnen, K. et Smolders, E. (2006). Soil properties affecting the toxicity of CuCl₂ and NiCl₂ for soil microbial processes in freshly spiked soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(3), 836-844. doi: 10.1897/04-672R.1 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1897/04-672R.1>

Owsianiak, M., Rosenbaum, R.K., Huijbregts, M.A.J. et Hauschild, M.Z. (2013). Addressing Geographic Variability in the Comparative Toxicity Potential of Copper and Nickel in Soils. *INT J ENVIRON SCI TE*, 47(7), 3241-3250. doi: 10.1021/es3037324 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/es3037324>

Payet, J. (2004). *Assessing Toxic Impacts on Aquatic Ecosystems in Life Cycle Assessment*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne. Philosophiae Doctor.

Payet, J. et Jolliet, O. (2004). Comparative assessment of the toxic impact of metals on aquatic ecosystems: the AMI method. *Life Cycle Assessment of metals: issues and research directions*. SETAC Press, Pensacola, 188-191.

- Pennington, D.W., Margni, M., Payet, J. et Jolliet, O. (2006). Risk and Regulatory Hazard-Based Toxicological Effect Indicators in Life-Cycle Assessment (LCA). *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 12(3), 450-475. doi: 10.1080/10807030600561667 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1080/10807030600561667>
- Pennington, D.W., Payet, J. et Hauschild, M. (2004). Aquatic ecotoxicological indicators in life-cycle assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1796-1807. doi: 10.1897/03-157 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1897/03-157>
- Pizzol, M., Bulle, C. et Thomsen, M. (2012). Indirect human exposure assessment of airborne lead deposited on soil via a simplified fate and speciation modelling approach. *Science of The Total Environment*, 421-422, 203-209. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.047> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969712000903>
- Pizzol, M., Christensen, P., Schmidt, J. et Thomsen, M. (2011). Eco-toxicological impact of "metals" on the aquatic and terrestrial ecosystem: A comparison between eight different methodologies for Life Cycle Impact Assessment (LCIA). *Journal of Cleaner Production*, 19(6-7), 687-698.
- Plouffe, G., Bulle, C. et Deschênes, L. (2015a). Assessing the variability of the bioavailable fraction of zinc at the global scale using geochemical modeling and soil archetypes. *Int J Life Cycle Assess* 20(4), 1-14. doi: 10.1007/s11367-014-0841-z Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-014-0841-z>
- Plouffe, G., Bulle, C. et Deschênes, L. (2015b). Assessing the variability of the bioavailable fraction of zinc at the global scale using geochemical modeling and soil archetypes. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 1-14.
- Plouffe, G., Bulle, C. et Deschênes, L. (2015c). Case study: taking zinc speciation into account in terrestrial ecotoxicity considerably impacts life cycle assessment results. *J Clean Prod.* doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.050>

Récupéré de
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615007799>

Plouffe, G., Bulle, C. et Deschênes, L. (2016). Characterization factors for zinc terrestrial ecotoxicity including speciation. [journal article]. *Int J Life Cycle Assess* 21(4), 523-535. doi: 10.1007/s11367-016-1037-5 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-016-1037-5>

Rebitzer, G., Ekvall, T., Frischknecht, R., Hunkeler, D., Norris, G., Rydberg, T., Schmidt, W.P., Suh, S., Weidema, B.P. et Pennington, D.W. (2004). Life cycle assessment: Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment International*, 30(5), 701-720. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2003.11.005> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412003002459>

Rosenbaum, R.K., Bachman, T.M., Swirsky Gold, L., Huijbregts, M.A.J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de meent, D. et Hauschild, M.Z. (2008). USEtox-the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess* 13(7), 532-546.

Roy, P.-O., Deschênes, L. et Cécile, B. (2016). Global scale atmospheric modeling of black carbon for estimating metal source-receptor relationships for life cycle assessment. *Int J Life Cycle Assess*, submitted.

Roy, P.-O., Huijbregts, M., Deschênes, L. et Margni, M. (2012). Spatially-differentiated atmospheric source-receptor relationships for nitrogen oxides, sulfur oxides and ammonia emissions at the global scale for life cycle impact assessment. *Atmospheric Environment*, 62, 74-81. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.069> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012007558>

Sanderson, M., Dentener, F., Fiore, A.M., Cuvelier, C., Keating, T., Zuber, A., Atherton, C., Bergmann, D., Diehl, T. et Doherty, R. (2008). A multi-model study of the hemispheric transport and deposition of oxidised nitrogen. *Geophys Res Lett*, 35(17).

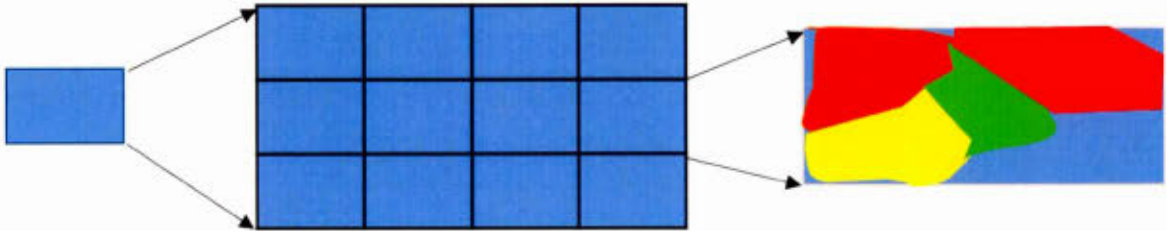
- Sauvé, S. (2002). Speciation of Metals in Soils. Dans Allen, H. E. (dir.), *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants* (p. 7-37). Pensacola, USA : SETAC.
- Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26(1), 1-6. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2012.01.002> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0946672X1200003X>
- Schramel, O., Michalke, B. et Kettrup, A. (2000). Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Science of The Total Environment*, 263(1-3), 11-22. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00606-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00606-9) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969700006069>
- Seregin, I.V. et Kozhevnikova, A.D. (2006). Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. *Russian Journal of Plant Physiology*, 53(2), 257-277. doi: 10.1134/S1021443706020178 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1134/S1021443706020178>
- Smith, S.R. (1994). Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environmental Pollution*, 85(3), 321-327. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90054-X](http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491(94)90054-X) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026974919490054X>
- Strandesen, M., Birkved, M., Holm, P.E. et Hauschild, M.Z. (2007). Fate and distribution modelling of metals in life cycle impact assessment. *Ecol Modell*(203), 327-338.
- Thakali, S. (2006). *Terrestrial biotic ligand model (TBLM) for copper, and nickel toxicities to plants, invertebrates, and microbes in soils*. University of Delaware. Doctor of Philosophy in Civil Engineering.

- Thakali, S., Allen, H.E., Di toro, D.M., Ponizovsky, A.A., Rooney, C.P., Zhao, F.-J. et McGrath, S.P. (2006). A Terrestrial Biotic Ligand Model. 1. Development and Application to Cu and Ni Toxicities to Barley Root Elongation in Soils. *INT J ENVIRON SCI TE*, 40(22), 7085-7093. Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17154020>
- Tromson, C., Bulle, C. et Deschênes, L. (2016). Including the spatial variability of metal speciation in the effect factor in life cycle impact assessment : limits of the Equilibrium partitioning method. [Accepted article]. *Sci Total Environ*, *submitted*.
- Weng, L., Lexmond, T.M., Wolthoorn, A., Temminghoff, E.J. et van Riemsdijk, W.H. (2003). Phytotoxicity and bioavailability of nickel: chemical speciation and bioaccumulation. *Environ Toxicol Chem*, 22(9), 2180-2187. doi: 10.1897/02-116 Récupéré de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12959548>
- Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E. et Weidema, B. (2016). The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. [journal article]. *Int J Life Cycle Assess*, 21(9), 1218-1230. doi: 10.1007/s11367-016-1087-8 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-016-1087-8>
- Yantosca, B., Sager, P.L. et Carouge, C. (2015) *GEOS-Chem v10-01 Online User's Guide*. Récupéré le 18-08 2016 de <http://acmg.seas.harvard.edu/geos/doc/man/index.html>

APPENDICE A

Supporting information section 1: mapping between the 2°x2,5° grid and the HWSD soil map:

Within each deposition cell of the emission-deposition matrix (2°x2,5° resolution), there may be several different soils when doing the overlap with the HWSD soil map. In order to calculate the CFasij by deposition soil (i) in receiving cell (j) we have calculated the fraction fj received in cell (j) and the fraction (fi) transferred to each soil (i) within the receiving cell (j) as illustrated in figure SI 4.1 (step 1). Then we have calculated the total CFas for an emission cell by summing all the CFasij within each receiving cell to obtain a CFasj and by summing all the CFasj of all the receiving cells to obtain the CFas for the emission cell, as illustrated in figure SI 1.1 (step 2).



Emission cell	Receiving cell j	Receiving soil i within cell j
Emission (Kg)	Received fraction in each $2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ cell j (f_j) (obtained using SRM)	Fraction of area occupied in the box by each soil type i (f_i) (considered as the fraction of deposition occurring in soil type i within the receiving cell j). Characterization factor for a direct emission to each soil type I: CF_i

Step1

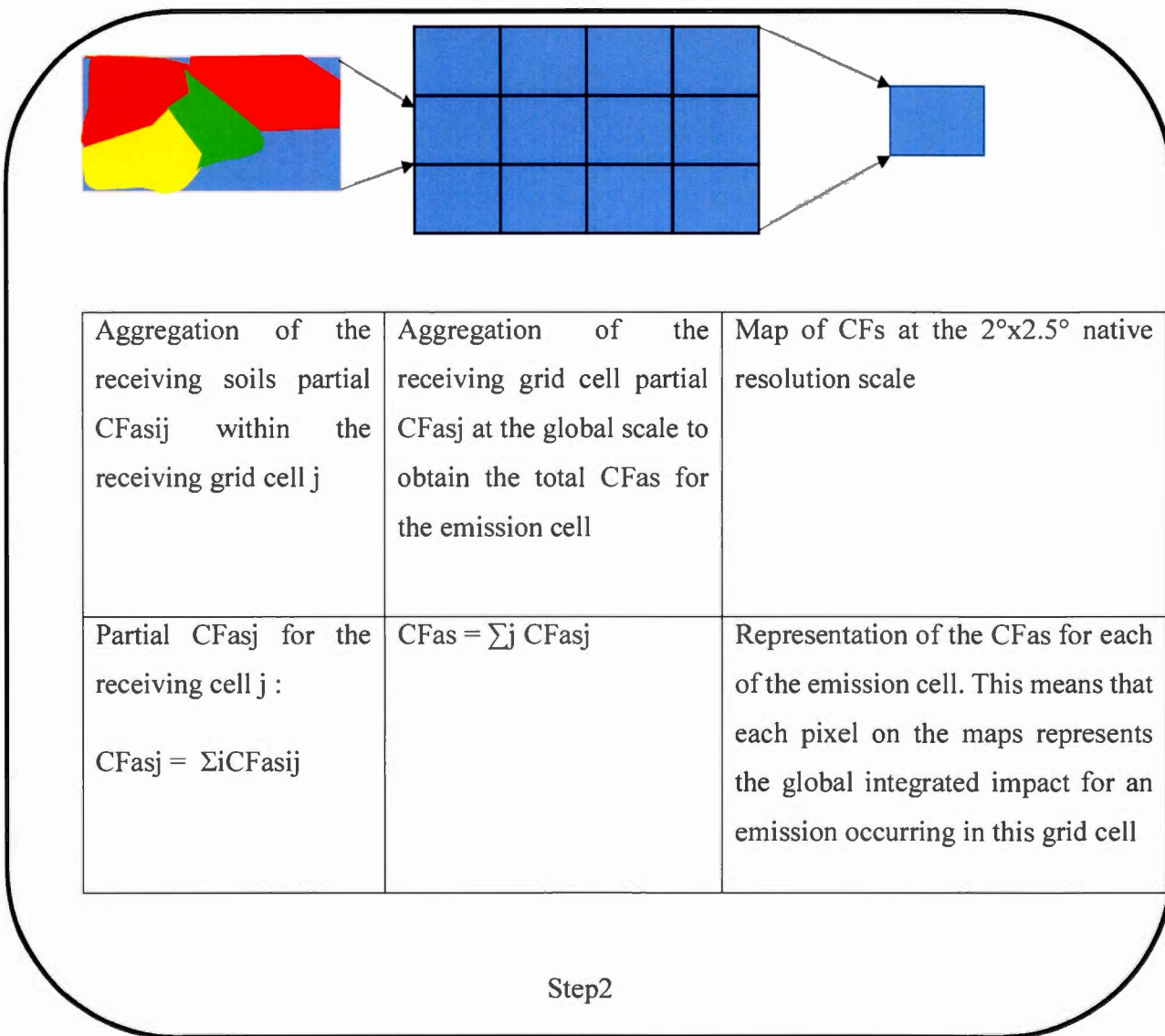


Figure SI 1.1: Detailed methodology to combine SRMs and soil maps in order to calculate CFas

Supporting information section 2: Data for calculations and detailed results

- All the different parameters needed for the calculation of the regionalized and generic CFAs
- The generic CFAs results
- The native resolution scale CFAs
- The country level resolution scale CFAs with the corresponding spatial variability

Supporting information section 3: background concentration assumption

Concentration according to Kabata-Pendias (2010)			
Soil texture	Zn concentration mg/kg	Cu concentration mg/kg	Ni concentration mg/kg
Light Sandy	46	13	20
Medium loamy	54	23	18
Heavy loamy	55	24	36.5
Calcareous	75	23	55
Organic	78.5	16	8

Table SI 3.1 Background concentrations according to Kabata-Pendias (2010)

Types from soil from Kabata-Pendias (2010)	HWSD USDA texture class	Source
Light Sandy	USDA texture class 10, 11, 12, 13 are considered as light sand	(Plouffe et al., 2015b)
Medium loamy	USDA texture class 5,6,7,8,9 are considered as medium loamy	(Plouffe et al., 2015b)
Heavy loamy	USDA texture class 1,2,3,4 are considered as heavy loamy	(Plouffe et al., 2015b)
Calcareous	Calcareous if $\text{CaCO}_3 > 12.5$	(LANO_guidelines)
Organic	<p>All Histosols (when texture data not available)</p> <p>Organic matter (OM) > 30%</p> <p>And, $20\% \leq \text{OM} \leq 30\%$ plus clay content < 22%</p> <p>New updated condition from Genevieve:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Histosols 2. Clay content less than 60% ;and TOC over 12% 3. Clay content more than 60% and TOC over 18% 	(LANO_guidelines ; Plouffe et al., 2015b)

Table SI 3.2 Since HWSD database has 9 USDA soil texture class, some assumptions (presented in this table) are made to fit the 5 types of soils mentioned in Kabata-Pendias (2010) (Link: http://www.fao.org/docrep/007/ae156f/ae156f04.htm#P995_58627)

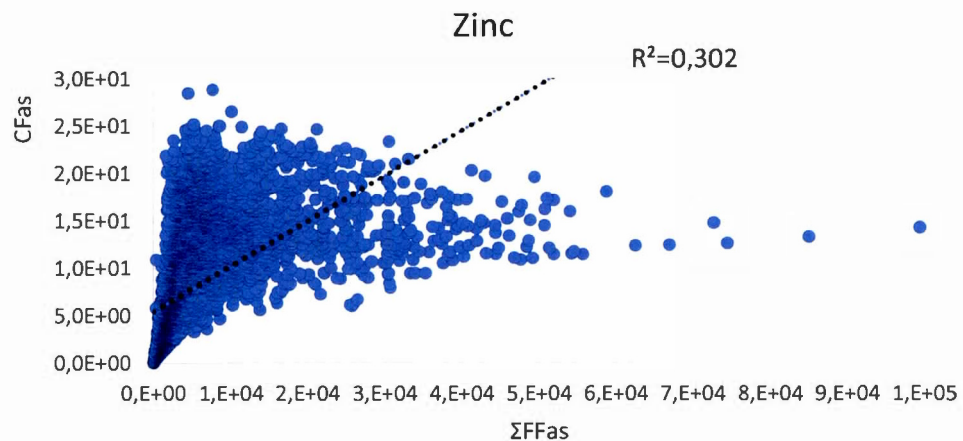
Supporting information section 4: Truly soluble vs. soluble fractions**Supporting information section 5: Correlation between the terrestrial characterization factors for an atmospheric emission (CFas) and the aggregated atmospheric fate factor (Σ FFas)**

Figure SI 5.1: linear regressions between the terrestrial characterization factors for an atmospheric emission (CFas) and the aggregated atmospheric fate factor (Σ FFas) for all the $2^\circ \times 2,5^\circ$ air emission cells around the world for Zn.

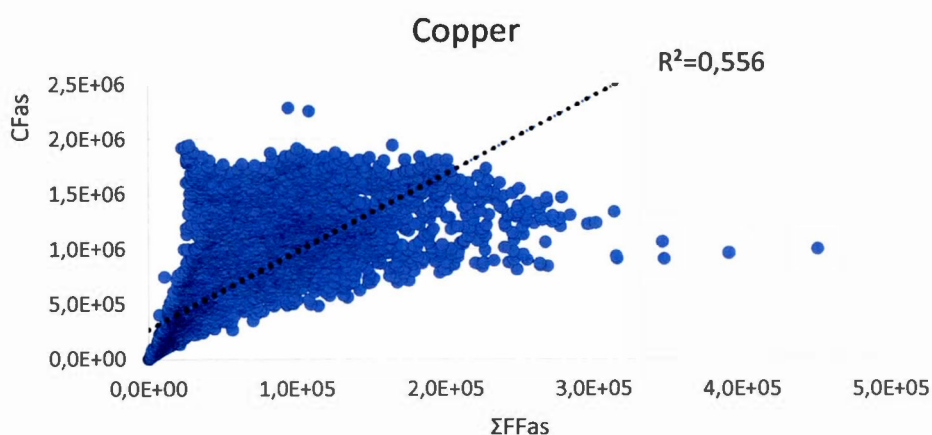


Figure SI 5.2: linear regressions between the terrestrial characterization factors for an atmospheric emission (CFas) and the aggregated atmospheric fate factor (Σ FFas) for all the $2^\circ \times 2,5^\circ$ air emission cells around the world for Cu .

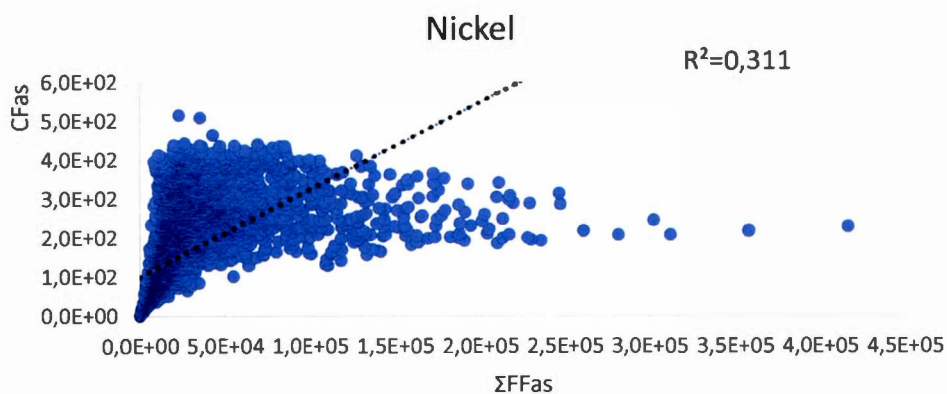


Figure SI 5.3: linear regressions between the terrestrial characterization factors for an atmospheric emission (CFas) and the aggregated atmospheric fate factor (Σ FFas) for all the $2^\circ \times 2,5^\circ$ air emission cells around the world for Ni.

Supporting information section 6: CFas maps at the native resolution level (2°x2,5°) and at the country resolution scale:

Figures SI 6.1, 6.2 and 6.3 represents the CFas maps at the native resolution level 2°x2.5° for copper, nickel and zinc respectively. The resulting maps show that the emission occurring in the internal zone of the continents have highest CFas because the metal doesn't travel for a very long distances, so its have more chance to be deposited in soil and contribute to terrestrial ecotoxicity when emitted at the center of the continent.

Figures SI 6.4, 6.5 and 6.6 represents the CFas maps at the country level resolution scale. The uncertainty associated at the spatial variability within each country is available in supporting information section 2.

All those maps are also provided as shape files :
<https://drive.google.com/drive/folders/0B-aeOjhmEUb9UIBRc3h6UXphRVE?usp=sharing>.

Map of terrestrial ecotoxicity characterization factors for air emission copper

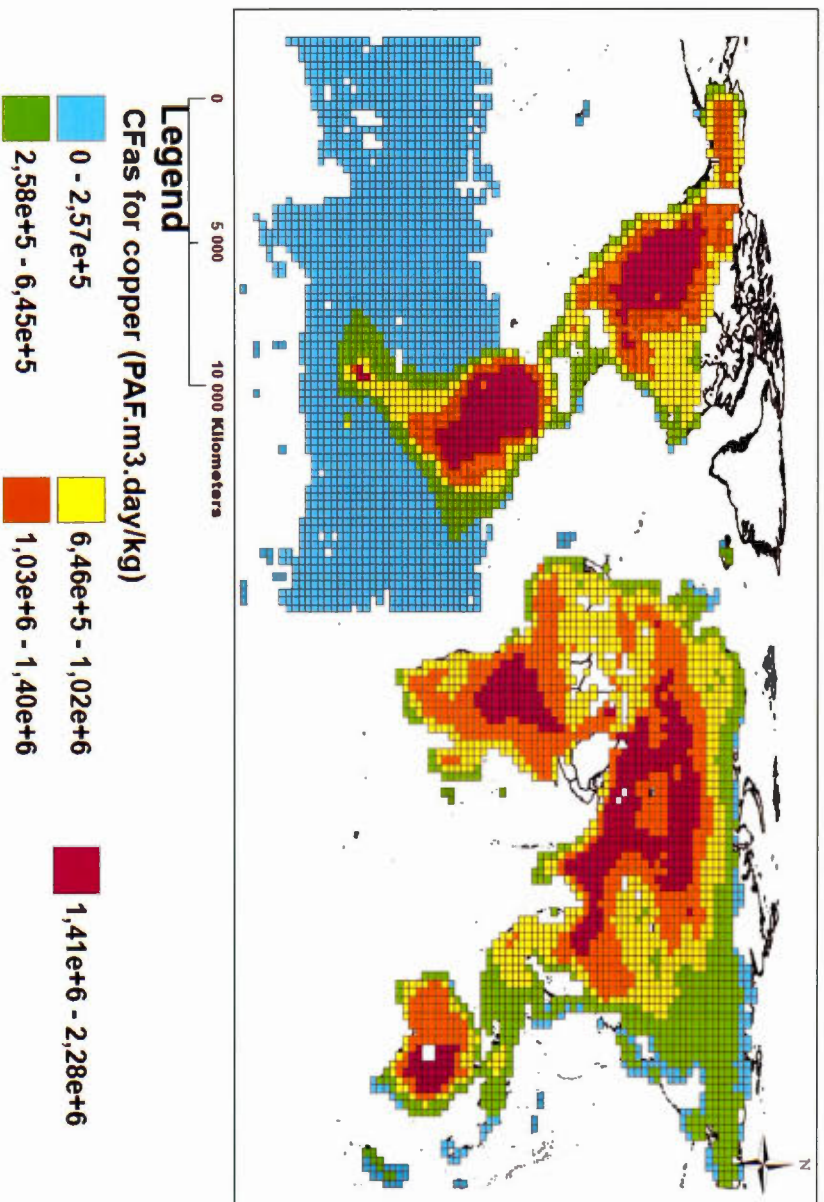


Figure SI 6.1: CFAs global map for Cu at the native resolution scale (2° x 2.5°)

Map of terrestrial ecotoxicity characterization factors for air emission nickel

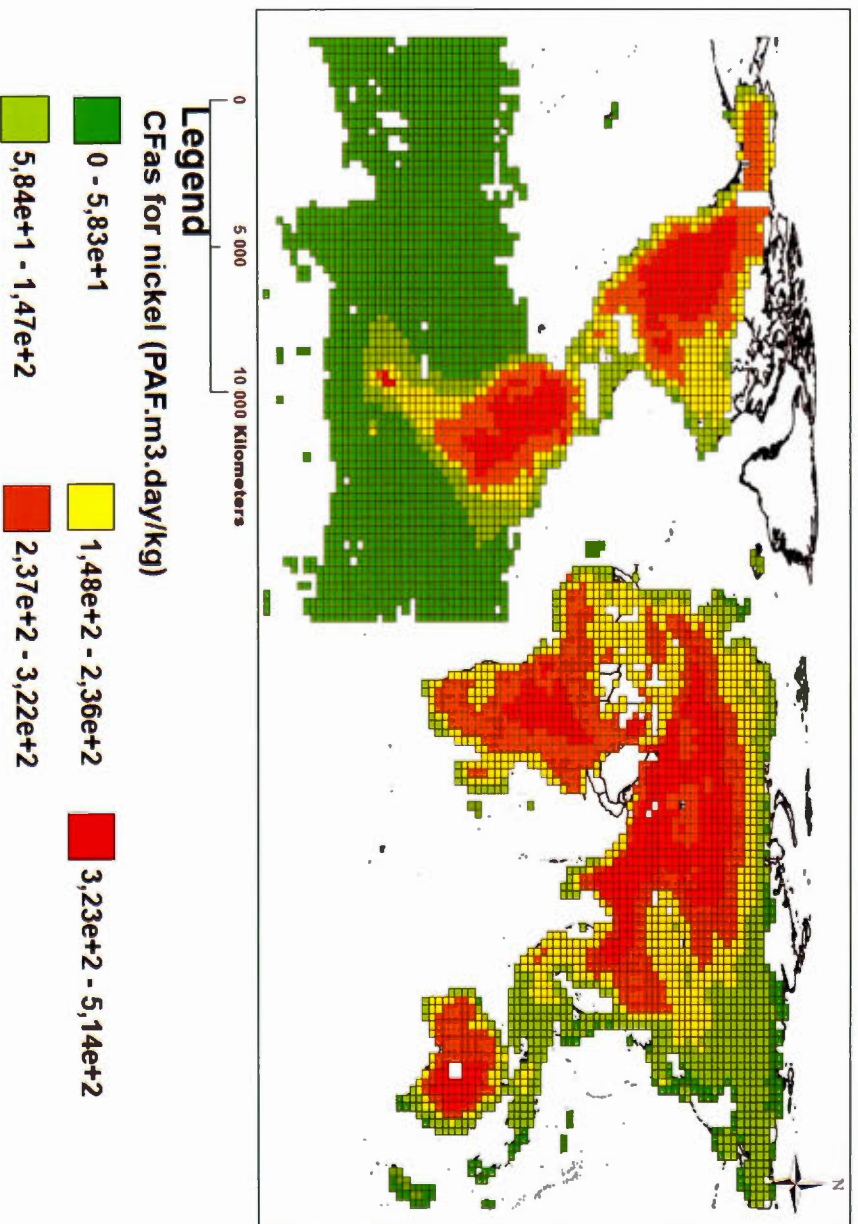


Figure SI 6.2: CFas global map for Ni at the native resolution scale (2° x 2.5°)

Map of terrestrial ecotoxicity characterization factors for air emission zinc

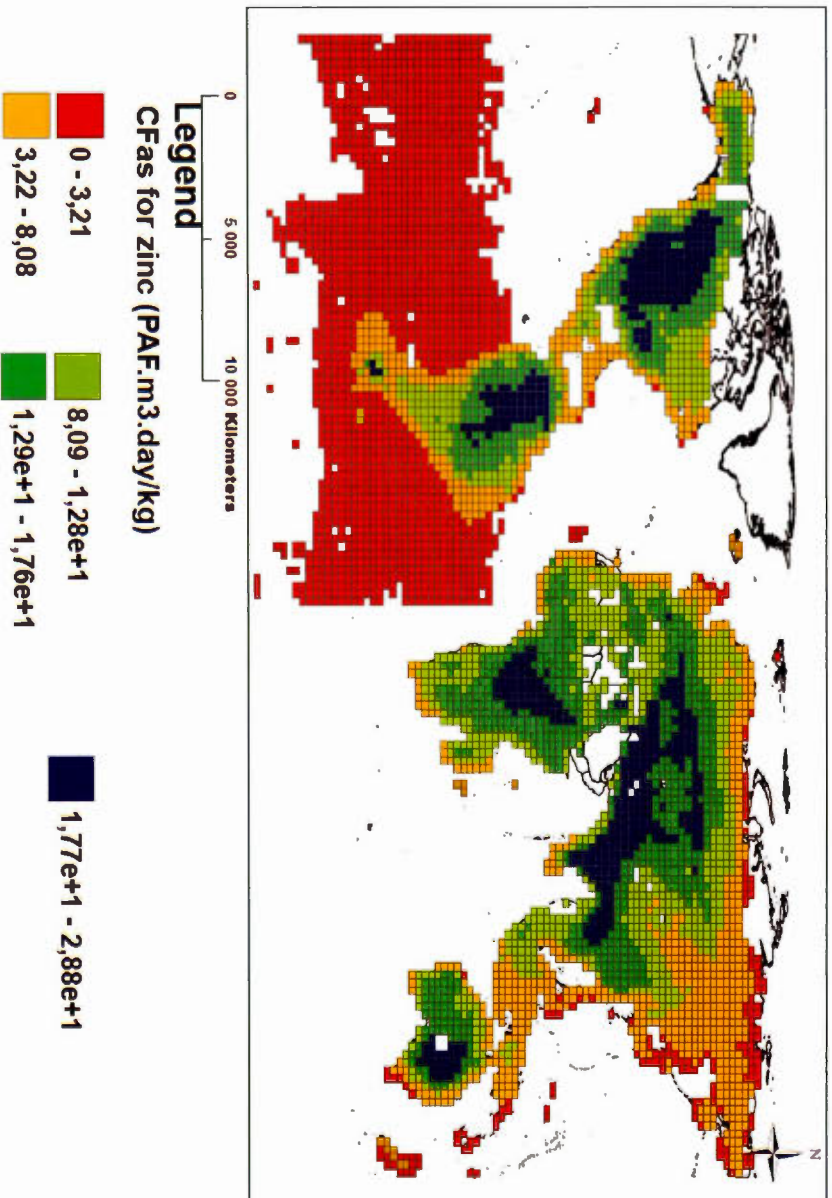


Figure SI 6.3: CFas global map for Zn at the native resolution scale ($2^{\circ} \times 2.5^{\circ}$)

Map of ecotoxicity characterization factors for air emission by countries of Copper

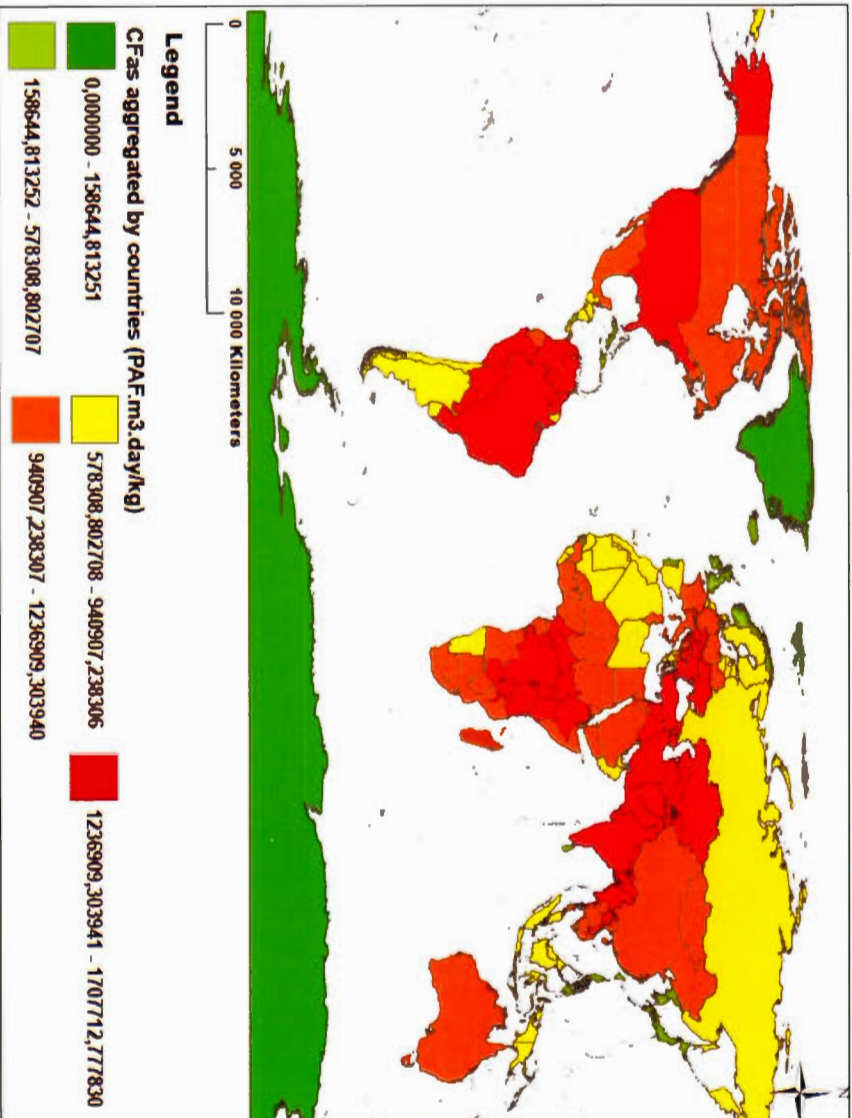


Figure SI 6.4: CFas global map for Cu at the country resolution scale

Map of ecotoxicity characterization factors for air emission by countries of Nickel

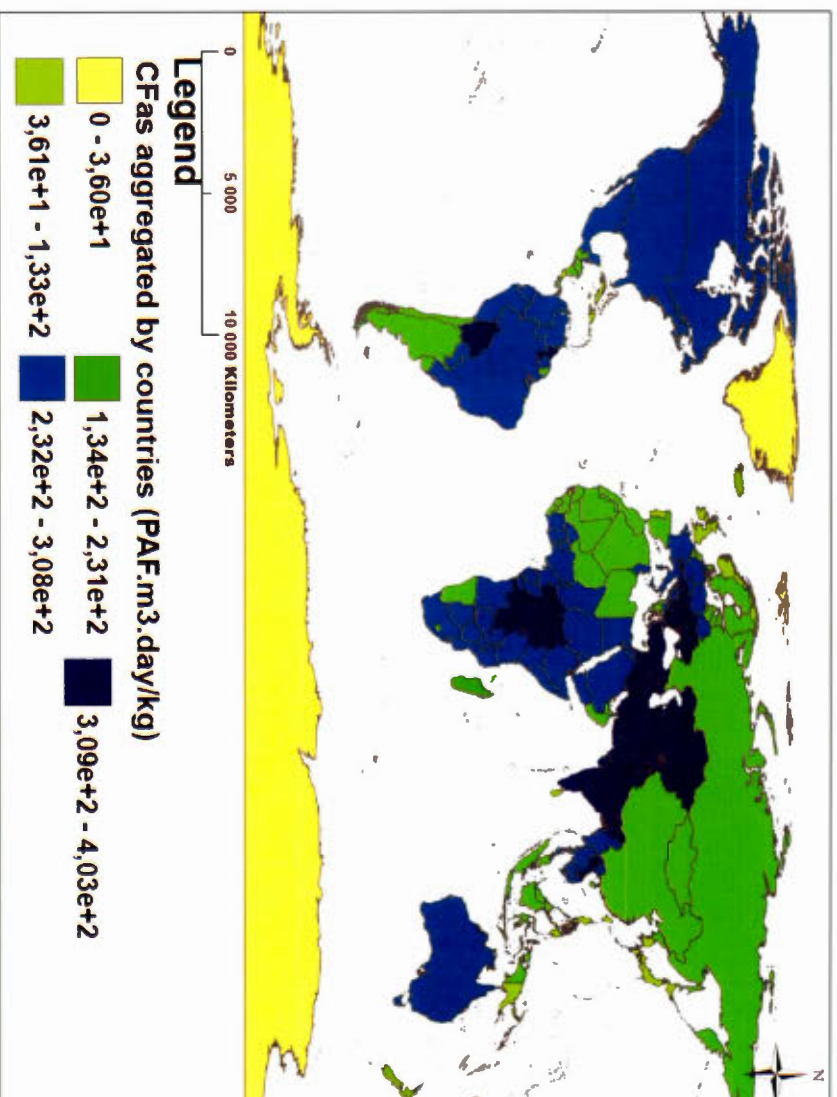


Figure SI 6.5: CFas global map for Ni at the country resolution scale

Map of ecotoxicity characterization factors for air emission by countries of Zinc

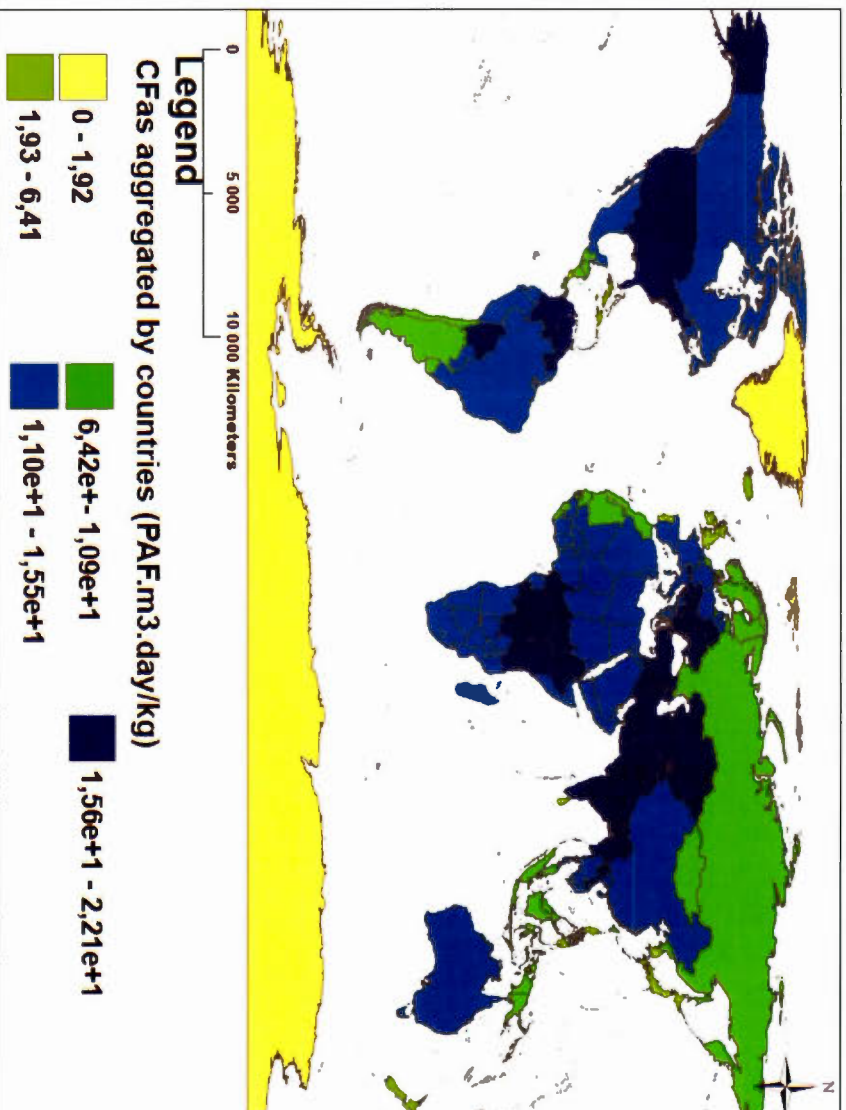


figure SI 6.7: CFas global map for Zn at the country resolution scale

Supporting information section 7: Influence of the assumptions about the atmospheric deposition share between the different types of soil within the same deposition cell

Within each soil unit of the HSWD soil map, there may be several different types of soils representing a certain percentage of this soil unit. Two possibilities of grouping CFas are considered, option 1) using only the dominant (D) soil in the soil unit (when the dominant soil covers less than 70% of the soil unit, we have considered the average of the two dominant soils) or option 2) Considering the percentage (P) of all the soil presents in the soil unit as weighting and do a weighted average of CFas of all the soils presents in the soil unit. The two approaches of aggregation, summarized in table SI 2.1, gives similar results for CFas, as can be seen on figures SI 2.1, 2.2 and 2.3. The only slight difference is a longer tail and a slight increase of the maximum when considering the percentages (option 2). In the manuscript, option 1 results only are presented.

Table SI 7.1: Illustrative example of soil aggregation within a HSWD soil unit using option 1 (dominant soil) and option 2 (weighted average using the percentages)

MU	Percentage of soil in the soil unit	Soil type	Option 1: Dominant soil	Option 2: Weighted average using the percentages
436	70%	Type 1	CFas =CFas of Type 1	CFas = 70% x CFas of Type1+ 20% x CFas of Type2+ 10% x CFas of Type3
	20%	Type 2		
	10%	Type 3		

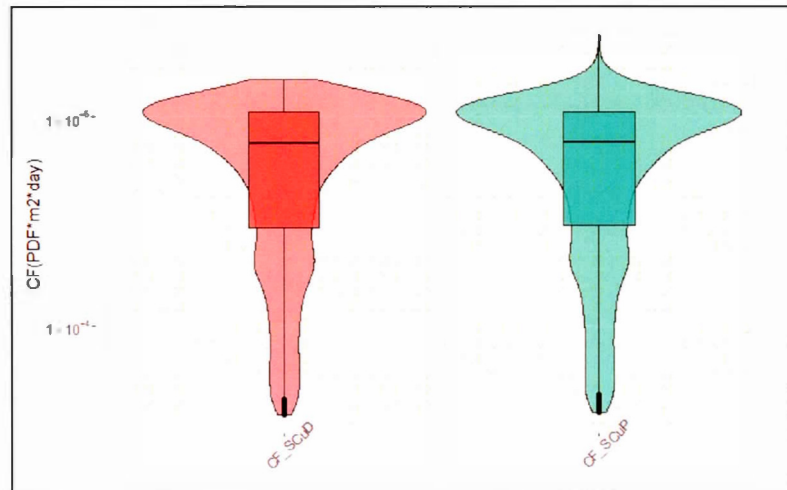


Figure SI 7.1: Violin graphs showing the spatial variability and the frequency of occurrence of CFAs calculated using the dominant soil approach (CF_SCuD) and a soil aggregation based on percentage (CF_SCuP) for copper. The box plots show the min, max, 25th and 75th percentile and the mean.

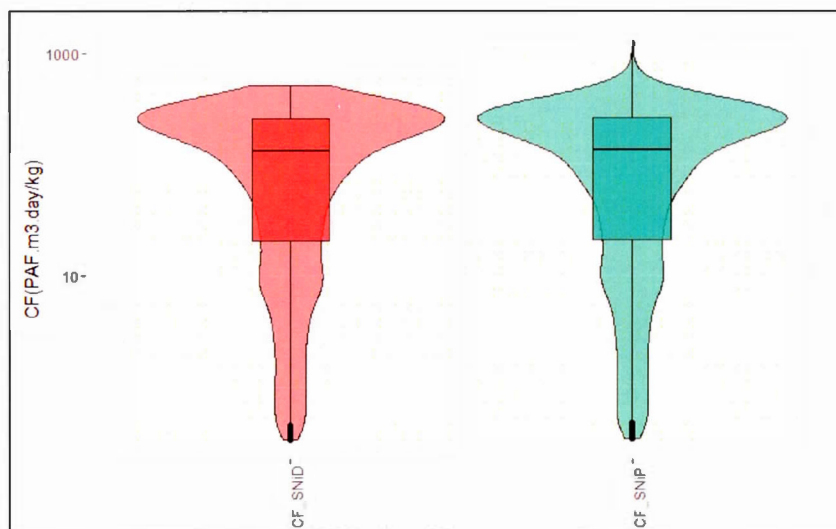


Figure SI 7.2: Violin graphs showing the spatial variability and the frequency of occurrence of CFAs calculated using the dominant soil approach (CF_SNiD) and a soil

aggregation based on percentage (CF_SNiP) for nickel. The box plots show the min, max, 25th and 75th percentile and the mean.

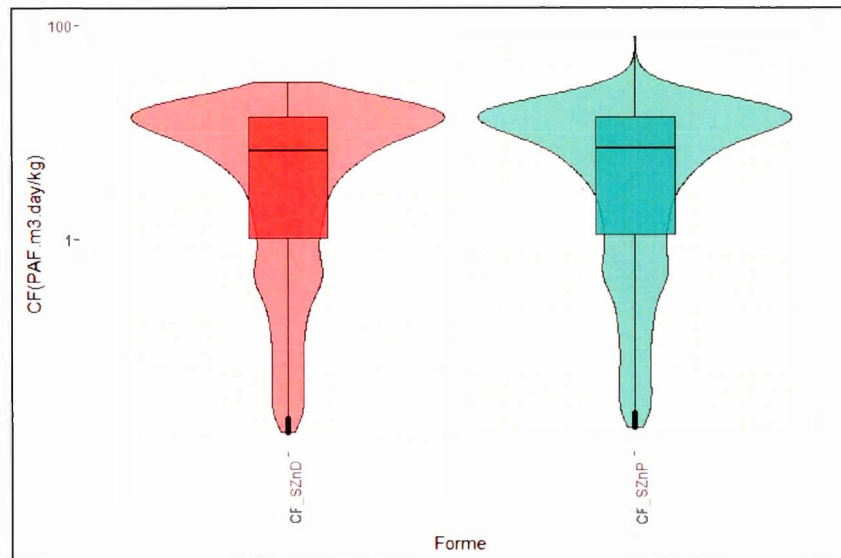


Figure SI 7.3: Violin graphs showing the spatial variability and the frequency of occurrence of CFas calculated using the dominant soil approach (CF_SZnD) and a soil aggregation based on percentage (CF_SZnIP) for zinc. The box plots show the min, max, 25th and 75th percentile and the mean.