



ASSOCIATION
DES FIRMES DE
GÉNIE-CONSEIL
QUÉBEC

FORUM 2025

GÉOENVIRONNEMENT



Tendances · Problématiques · Solutions

Distinguer une contamination aux HAP pyrogéniques vs pétrogéniques dans la gestion environnementale des sols aux fins de réhabilitation

Plan de la présentation

1. Sommaire de la problématique de la contamination en HAP
 - Contexte, caractéristiques, sources
2. Chimie générale des HAP pyrogéniques vs pétrogéniques
3. Outils analytiques pour distinguer les 2 sources de HAP
4. Approches de réhabilitation différentielles
5. Nouvelle approche de réhabilitation mieux adaptée aux besoins des parties prenantes

Problématique de contamination par HAP pyrogéniques

Que sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques pyrogéniques?

- ▶ HAP d'origine non pétrolière
- ▶ Généré par la combustion (pyrolyse) de matière organique en faibles conditions d'oxygène

Ampleur & implications de la problématique:

- ▶ Estimation qu'environ 30 - 50% de la superficie de Montréal comporte des remblais de surface contaminés
- ▶ Passif estimé à plus de 10-30 milliards si réhabilitation ex-situ (Ventix, 2009)
- ▶ La présence d'HAP pyrogéniques constitue un frein commercial dans le domaine immobilier

HAP		
Acénaphène	<u>0.45</u>	<u>0.37</u>
Acénaphthylène	<u>0.38</u>	<u>0.16</u>
Anthracène	<u>1.5</u>	<u>1.3</u>
Benzo(a)anthracène	<u>4.9</u>	<u>2.3</u>
Benzo(a)pyrène	<u>4.6</u>	<u>2.1</u>
Benzo(b)fluoranthène	<u>3.5</u>	<u>1.7</u>
Benzo(j)fluoranthène	<u>2.2</u>	<u>1.0</u>
Benzo(k)fluoranthène	<u>1.9</u>	<u>0.98</u>
Benzo(c)phénanthrène	<u>0.75</u>	<u>0.34</u>
Benzo(ghi)pérylène	<u>2.6</u>	<u>1.1</u>
Chrysène	<u>4.8</u>	<u>2.2</u>
Dibenzo(a,h)anthracène	<u>0.57</u>	<u>0.30</u>
Dibenzo(a,i)pyrène	<u>0.47</u>	<u>0.22</u>
Dibenzo(a,h)pyrène	0.10	<0,10
Dibenzo(a,l)pyrène	<0,10	<0,10
7,12-Diméthylbenzanthracène	<0,10	<0,10
Fluoranthène	<u>10</u>	<u>5.0</u>
Fluorène	<u>0.44</u>	<u>0.52</u>
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	<u>2.6</u>	<u>1.3</u>
3-Méthylcholanthréne	<0,10	<0,10
Naphtalène	<u>0.12</u>	<u>0.28</u>
Phénanthrène	<u>5.6</u>	<u>4.2</u>
Pyrène	<u>8.8</u>	<u>3.8</u>
2-Méthylnaphtalène	0.10	<u>0.13</u>
1-Méthylnaphtalène	<u>0.11</u>	0.10
1,3-Diméthylnaphtalène	<u>0.16</u>	<0,10
2,3,5-Triméthylnaphtalène	<0,10	<0,10
HYDROCARBURES PÉTROLIERS		
Hydrocarbures pétroliers (C10-C50)	<u>300</u>	<100

Problématique de contamination par HAP pyrogéniques

Caractéristiques contextuelles des cas de contamination par HAP pyrogéniques:

- ▶ Contamination fortement associée des matériaux de remblais hétérogènes (débris, cendres, charbon, houille, scories, mâchefer, etc.) en proportions variables

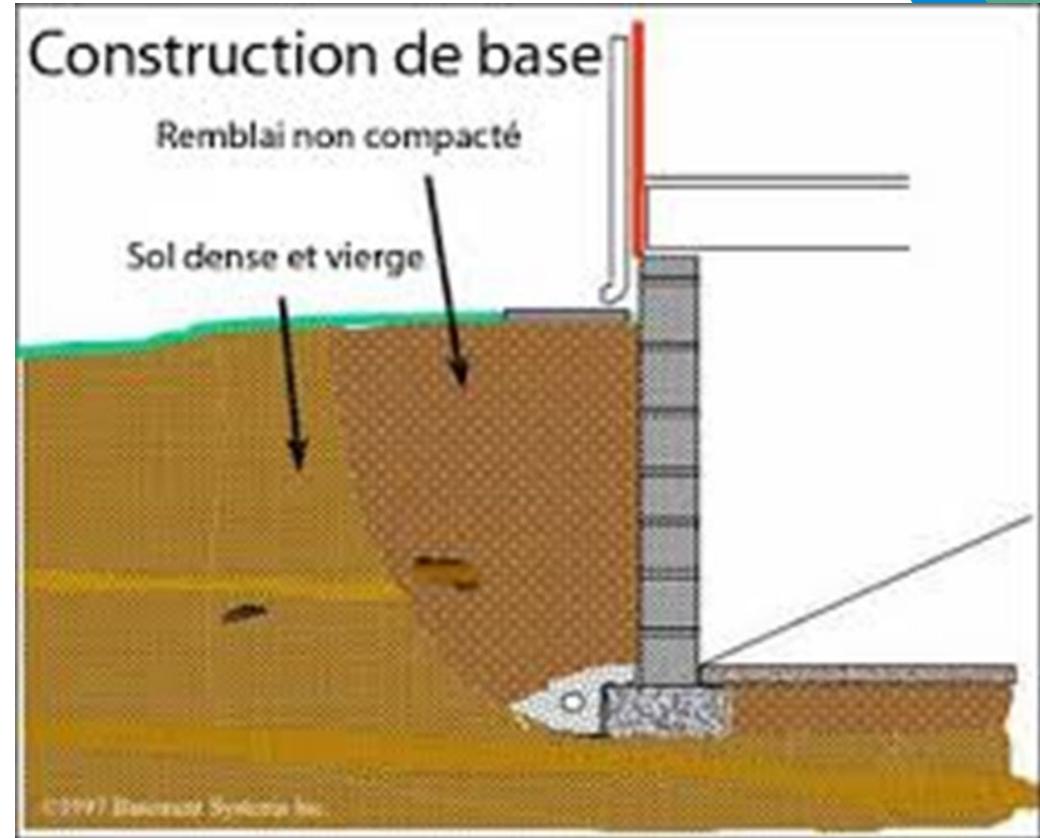


Problématique de contamination par HAP pyrogéniques

Caractéristiques contextuelles des cas de contamination par HAP pyrogéniques:

- ▶ Répandues dans les grands centres urbains avec historique industrielle (Montréal, Québec, Trois-Rivières, etc.)
- ▶ Présence sur un terrain est généralement associée à une condition historique en place depuis la construction du Site
- ▶ Présence sur un terrain est rarement la responsabilité du propriétaire actuel
- ▶ Réhabilitation des terrains n'est pas faite en application du principe de pollueur-payeur





Problématique de contamination par HAP pyrogéniques

Propriétés d'un matériau contaminé par HAP pyrogéniques:

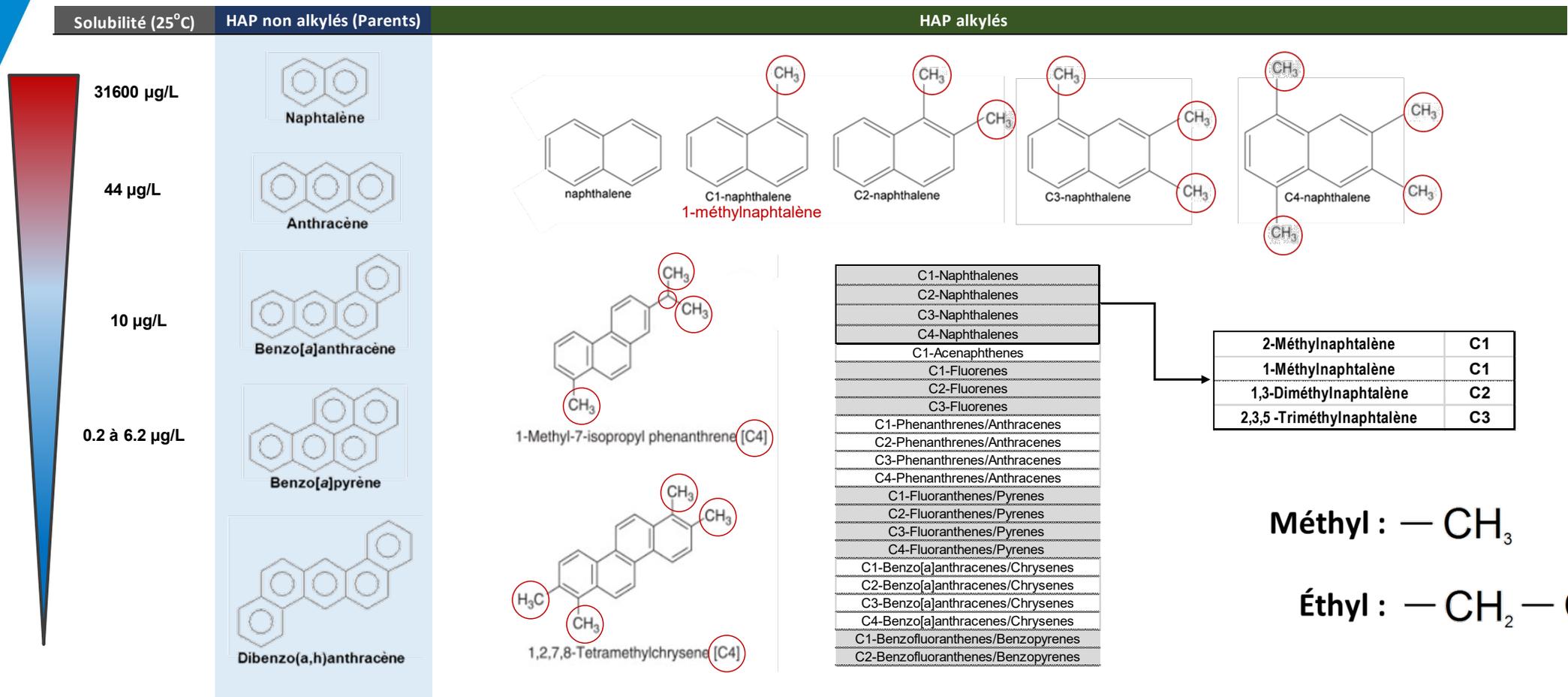
- ▶ HAP sont généralement adsorbés à la matière granulaire du sol
- ▶ HAP lourds peu mobiles
- ▶ Horizon contaminé s'arrête avec le début du dépôt meuble naturel
- ▶ Contamination généralement retrouvée en surface (0-2m)
- ▶ Contamination souvent associée à la présence de contamination en métaux

Sources des HAP

- ▶ Les HAP sont présents partout !

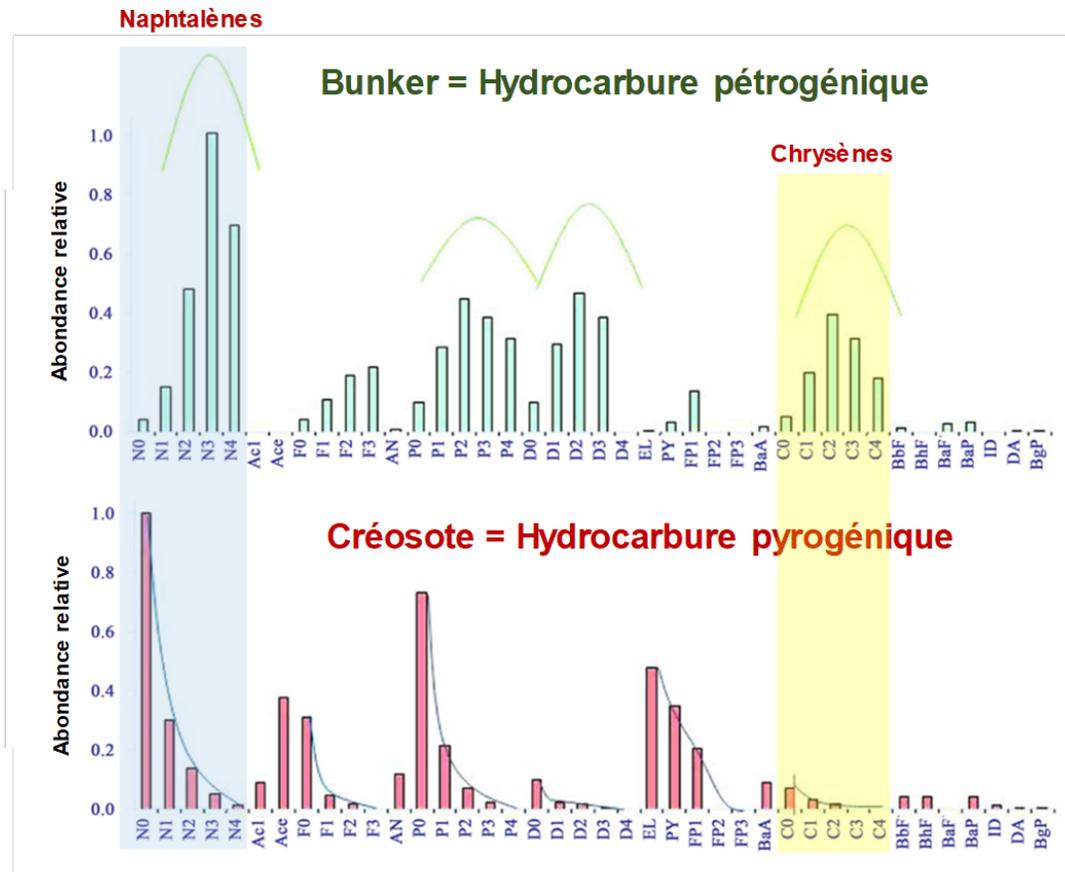
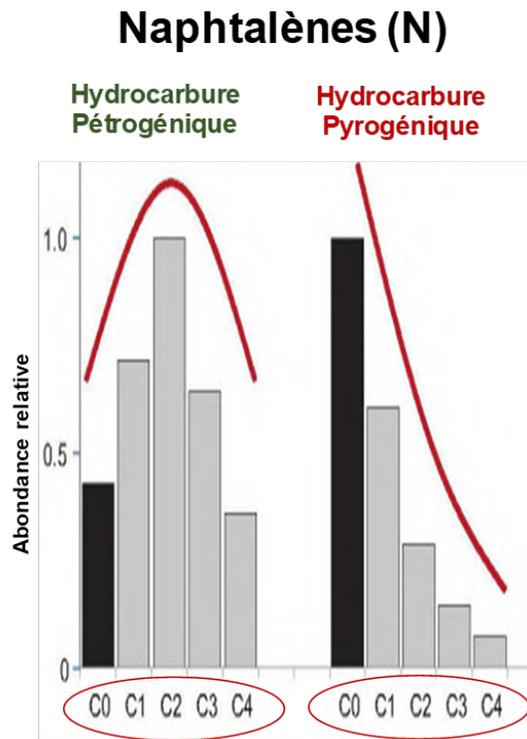
Sources	Activités	Origine
Produits pétroliers	Fuites de réservoirs et déversements	Pétrogénique
Goudron de houille (coal tar)	Routes, scellants, bardeaux	Pyrogénique
Créosote	Agent de conservation du bois	Pyrogénique
Industries : alumineries, fonderies, mines	Procédés industriels : ex. Søderberg (alumineries)	Pyrogénique
Gazification du charbon	Procédés industriels : ex. pyrolyse	Pyrogénique
Incinérateurs	Combustion incomplète	Pyrogénique
Incendies, feu de forêts	Combustion incomplète	Pyrogénique
Usages domestiques : barbecue, foyer, cigarette	Combustion incomplète	Pyrogénique

Structure des HAP



Profils des HAP

- Abondance relative entre les HAP
- HAP non alkylés vs alkylés - Pétrogénique vs pyrogénique



Profils des HAP

• Ratios de référence - Articles scientifiques

Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities

January 2015 · Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 234:49-133

Table 4 Safe PAH ratios and threshold values for initial screening/identification of pyrogenic and petrogenic PAHs

Ratios	Fig	List	Pyrogenic	Petrogenic	Degr ^a	Comments
P0/A0	9	U, V	<u><4-10^b</u>	>15 ^b -30	↑	-
P1/P0	11	-	<u><1-2</u>	>2-5	↑	-
PA1/PA0	10	-	<1 ^b	>1.5 ^b	↑	-
DMP	-	-	-	-	↓	>0.7=> Softwood combustion, <0.45=> non softwood, 0.9=softwood combustion, ~0.4=vehicle
RET/C0	-	-	-	-	↓	4.5=Softwood, 0.35=other combustion sources
FL0/PY0	12	U	<u>>1.5</u>	<0.5 ^b	↓	-
FP1/PY0	-	-	≈0.3	≈4	↓	-
FP1/FP0	13	-	<u><0.5-1</u>	>1 ^b	↑	-
P2+P3+P4/FP0	14	-	<0.3	<u>≥5.5-9</u>	↓	Intermediate values indicate weathering/mixing
BaA/C0	15	U	<u>≥0.5b-1</u>	<0.25 ^b -0.5 ^b	↓	-
D1/P1	-	-	-	-	↑	Source ratio for crudes, 0.78=asphalt, 0.4=diesel emissions, 0.04=fuel oil soot
D2/P2	17	-	<0.4	-	↑	Source ratio for crudes, up to 98% degradation
PY0/BaP	-	B, U, V	<<10	≥10	↓ ^c	-
BaP/ghi	21	B, U, V	-	-	↓	<0.6 ^b => Non traffic
BeP/BaP	18	-	<1	-	↑	Atmospheric weathering ratio
IP/ghi	20	U	>1	<0.25	~	Degradation depends on particle color for pyrogenics
ΣPAH/Alkyl	-	-	>0.5	<u><0.2-0.3</u>	Minor ↑	-
L/H	22	U	<1	≥1	↓	Weathering ratio, extensive degradation at low values
LPAH/HPAH	23	U	<u><0.4-2^b</u>	<u>>1-2.3</u>	↓	Weathering ratio, <0.2 => extensive degradation
Pyrogenic index	24	-	<u>>0.05^b</u>	<0.05	Minor ↑	-

Most safe thresholds in **bold**. Underlined: the side (values) of the ratio that will not be compromised by degradation (opposite direction). Intermediate ratio values indicate either mixed or unclear origin. Fig figure in manuscript which shows the respective ratio for different sources. List: priority list which can be used to estimate the ratio (U U.S. EPA 16, V VROM 10, B Borneff 6)

^aDegradation effects on this ratio (↓ decrease, ↑ increase, ~ variable) based on thermodynamic assumption under "common" environmental conditions (i.e., stability of PAH isomers in the environment) but differences in environmental conditions and degradation types may differentially affect the value of the indicators

^bSerious caveat when this value of this ratio is applied (see text for more)

^cAccording to evaporation and dissolution potential as seen in Table 2

=Apportionment value (all apportionment values for one ratio refer to a single case in literature)

PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources

Marek Tobiszewski*, Jacek Namieśnik

Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology (GUT), ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

Table 2

Diagnostic ratios used with their typically reported values for particular processes.

PAH ratio	Value range	Source	Reference
ΣLMW/ΣHMW	<1	Pyrogenic	Zhang et al, 2008
	>1	Petrogenic	Ravindra et al, 2008a
ΣCOMB/ΣPAHs	~1	Combustion	Ravindra et al, 2008b
FL/(FL + PYR)	<0.5	Petrol emissions	Pies et al, 2008
	>0.5	Diesel emissions	
ANT/(ANT + PHE)	<0.1	Petrogenic	
	>0.1	Pyrogenic	
FLA/(FLA + PYR)	<0.4	Petrogenic	De La Torre-Roche et al, 2009
	0.4-0.5	Fossil fuel combustion	
	>0.5	Grass, wood, coal combustion	
BaA/(BaA + CHR)	0.2-0.35	Coal combustion	Akyüz and Çabuk, 2010
	>0.35	Vehicular emissions	
	<0.2	Petrogenic	Yunker et al, 2002
BaP/(BaP + BeP)	>0.35	Combustion	Oliveira et al, 2011
	~0.5	Fresh particles	
	<0.5	Photolysis (ageing of particles)	
IcdP/(IcdP + BghiP)	<0.2	Petrogenic	Yunker et al, 2002
	0.2-0.5	Petroleum combustion	
	>0.5	Grass, wood and coal combustion	
RET/(RET + CHR)	~1	Wood burning	Yan et al, 2005
2-methylnaphthalene /PHE	<1	Combustion	Opuene et al, 2009
	2-6	Fossil fuels	
ΣMePHE/PHE	<1	Petrol combustion	Callen et al, 2011
	>1	Diesel combustion	
BbF/BkF	2.5-2.9	Aluminium smelter emissions	
BaP/BghiP	<0.6	Non-traffic emissions	Katsoyiannis et al, 2007
	>0.6	Traffic emissions	

ΣCOMB - (FLA, PYR, BaA, CHR, BkF, BbF, BaP, IcdP and BghiP); ΣPAHs - sum of total non-alkylated PAHs; ΣLMW - sum of two and three-ring PAHs; ΣHMW - sum of four and five ring PAHs.

HAP non-alkylés

Profils des HAP

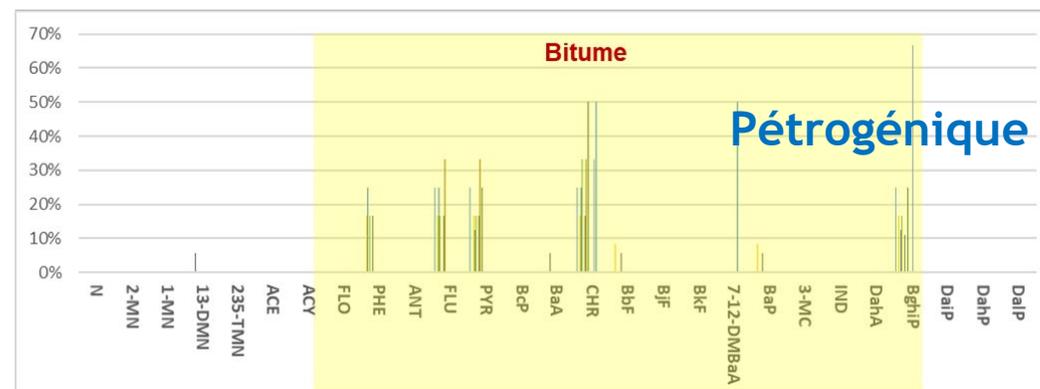
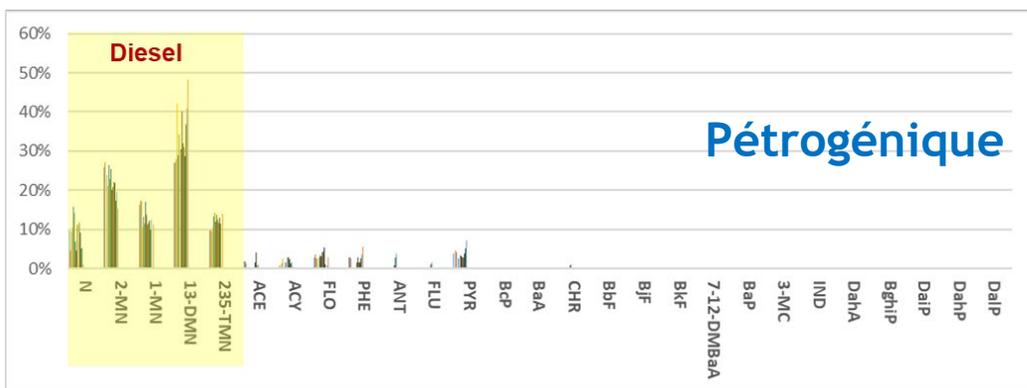
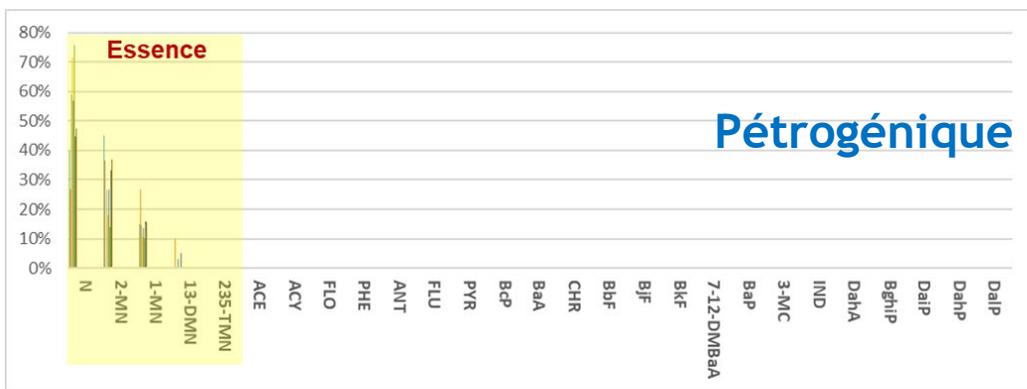
- Abondance relative des HAP dans différents hydrocarbures

Volatilité

Paramètres		Essence	Diesel non dégradé	Diesel partiellement dégradé	Diesel dégradé	Créosote / Coal tar					
Hydrocarbures pétroliers C10 à C50	mg/kg	1340	3480	1550	2200	1380					
HAP TOTAUX	mg/kg	67,0	3,8	22,9	20,1	418,1					
HAP TOTAUX	%	5,0%	0,1%	1,5%	0,9%	30,3%					
Naphtalène	mg/kg	32,2	0,4	0,4	2%	0,1	0,5%	4,4	1%		
Méthyl-2 naphtalène	mg/kg	19,6	0,8	0,8	16%	0,1	0,5%	2,4	1%		
Méthyl-1 naphtalène	mg/kg	10,0	0,4	0,4	19%	2,9	14%	2,1	0,5%		
Diméthyl-1,3 naphtalène	mg/kg	3,7	1,6	1,6	35%	5,7	28%	2,6	1%		
Triméthyl-2,3,5 naphtalène	mg/kg	0,4	0,4	0,4	12%	4,5	22%	0,7	0,2%		
Acénaphène	mg/kg	0,1	<0,1	<0,1	3%	0,7	3%	6,5	2%		
Acénaphylène	mg/kg	<0,1	-	0,1	0,4%	0,3	1%	0,9	0,2%		
Fluorène	mg/kg	0,4	1%	0,1	3%	1,0	4%	1,9	9%	10,1	2%
Phénanthrène	mg/kg	0,4	1%	<0,1	-	1,8	8%	3,3	16%	71	17%
Anthracène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	0,2	1%	18,1	4%
Fluoranthène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	0,1	0%	83	20%
Pyrène	mg/kg	0,2	0%	<0,1	-	<0,1	-	0,3	1%	66	16%
Benzo (c) phénanthrène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	4,2	1%
Benzo (a) anthracène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	24,1	6%
Chrysène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	25,2	6%
Benzo (b) fluoranthène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	19,7	5%
Benzo (j) fluoranthène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	11,1	3%
Benzo (k) fluoranthène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	10,4	2%
Diméthyl-7,12 benzo (a) anthracène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-
Benzo (a) pyrène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	20,5	5%
Méthyl-3 cholanthrène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-
Indéno (1,2,3-cd) pyrène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	10,7	3%
Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	4,9	1%
Benzo (g,h,i) pérylène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	12,4	3%
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	4,2	1%
Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	1,4	0,3%
Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	1,5	0,4%

Profils des HAP

- Abondance relative des HAP dans différents hydrocarbures



Profils des HAP

- HAP vs Hydrocarbures pétroliers C10-C50

Pétrogénique Diesel			Pétrogénique Huile lubrificante			Pétrogénique Bitume			Pyrogénique Créosote / Coal tar		
HP C10-C50	HAP Totaux	HAP / HP	HP C10-C50	HAP Totaux	HAP / HP	HP C10-C50	HAP Totaux	HAP / HP	HP C10-C50	HAP Totaux	HAP / HP
mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%
40600	45,7	0,11%	733	0,3	0,04%	4690	0,3	0,01%	15500	4146	27%
27700	25,5	0,09%	1100	0,4	0,04%	4560	1,8	0,04%	11300	2822	25%
12400	11,0	0,09%	1470	0,7	0,05%	3290	0,4	0,01%	3270	663,7	20%
6600	31,3	0,47%	2180	2,1	0,10%	2610	0,6	0,02%	1420	399,9	28%
3480	3,8	0,11%	2560	2,2	0,09%	2350	1,2	0,05%	753	244,8	33%
1780	1,7	0,10%	3640	3,6	0,10%	2120	0,4	0,02%	419	98,7	24%
1370	13,9	1,01%	3920	1,0	0,03%	1150	<0,1	<0,01%	228	35,4	16%
1040	0,8	0,08%	12900	0,0	0,00%	1040	<0,1	<0,01%	160	40,3	25%
701	4,2	0,60%	21300	0,0	0,00%	775	<0,1	<0,01%	<100	16,9	17%
605	5,8	0,96%	23800	14,8	0,06%	709	<0,1	<0,01%	<100	4,2	4%

≤ 1%

≤ 0,1%

≤ 0,1%

4% – 33%

HAP et substances biogéniques

FICHE TECHNIQUE - 4

L'interprétation de résultats de C₁₀-C₅₀ dans des sols riches en matières organiques d'origine non pétrolière

Mise à jour : 2019-07-11

Contexte

Les sols à forte teneur en matières organiques, lorsqu'ils sont analysés pour les hydrocarbures pétroliers C₁₀-C₅₀, peuvent mener à une surestimation de la concentration mesurée. En effet, les sols riches en composés organiques naturels peuvent contenir entre autres des hydrocarbures qui ne sont pas d'origine pétrolière (hydrocarbures biogéniques), mais qui interfèrent dans la région chromatographique C₁₀-C₅₀, en dépit des étapes de purification que requiert la méthode analytique. Cette possibilité fait en sorte que certains résultats peuvent s'avérer être de faux positifs. La présente fiche présente une façon de démontrer la présence de tels faux positifs et de réaliser une interprétation éclairée des résultats.

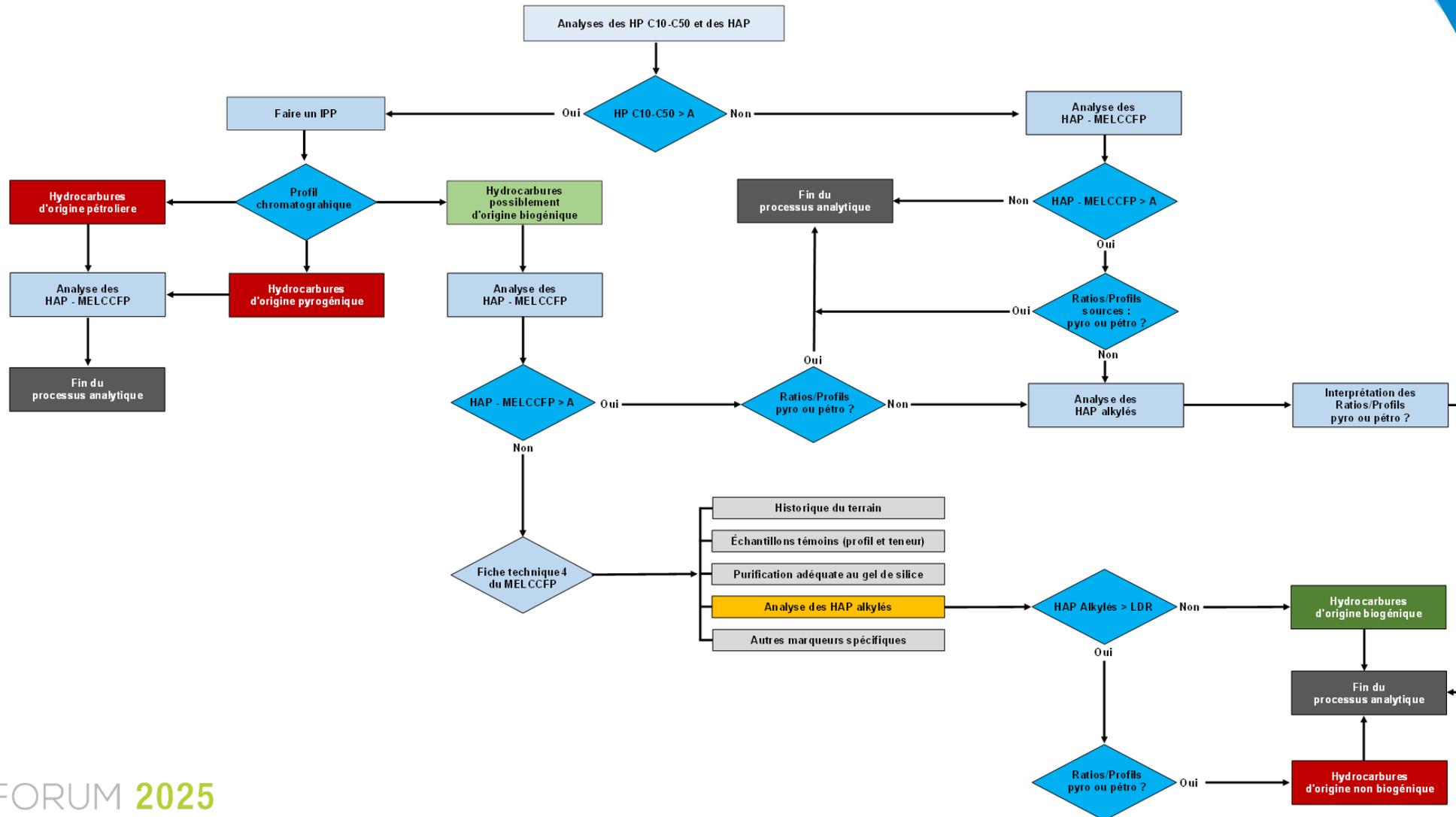
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) alkylés sont des marqueurs associés aux produits pétroliers. Il est possible de vérifier si les mêmes HAP sont présents, dans les mêmes proportions ou dans les mêmes ratios, dans un échantillon du produit commercial (ex. : diesel) versus dans les sols prélevés dans la zone contaminée. Un sol biogénique (donc qui n'a pas été contaminé par un produit pétrolier) ne contient pas d'HAP alkylés. L'analyse des HAP alkylés est donc requise.

hydrocarbures aromatiques polycycliques alkylés

Les échantillons liquides sont extraits par une extraction liquide-liquide tandis que les sols et les sédiments sont extraits à l'aide d'un mélange acétone:hexane. L'extrait est purifié sur colonne de gel de silice et analysé par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Cette méthode permet le dosage des homologues alkylés des HAP suivants : naphthalène, biphenyle, fluorène, dibenzothiophène, phénanthrène/anthracène, fluoranthène/pyrène, benzo(a)anthracène/chrysène, benzofloranthène/benzopyrène.

méthode non disponible

Analyse des HAP - Stratégie analytique



Approches de réhabilitation pour HAP pyrogéniques

La distinction de la nature des HAP en cause aide à définir quelles options de réhabilitation sont à notre disposition

	HAP pétrogéniques	HAP pyrogéniques
Réhab Ex-situ	X	X
Réhab In-situ	X	+/-
Analyse de risque	-	X

Approches de réhabilitation pour HAP pyrogéniques

Options	Avantages	Inconvénients
Ex-situ (excavation)	<ul style="list-style-type: none">➤ Rapide➤ Décontamination jusqu'au critère d'usage➤ Garantie et sans contrainte ultérieure	<ul style="list-style-type: none">➤ Perturbateur (bordel, poussières contaminées)➤ Coûteux➤ Émission GES élevée
In-situ	<ul style="list-style-type: none">➤ Encouragée financièrement par le MELCCFP (Clima-Sol plus, fini 2024)➤ Perturbation minimale	<ul style="list-style-type: none">➤ Coûteux➤ Assujettie à une AM➤ Délais important➤ Pas adaptée à toutes les situations<ul style="list-style-type: none">▪ Limitations : contaminants, conditions géophysiques, chimiques, et hydrogéologiques (remblais dans la zone vadose)

Approches de réhabilitation pour HAP pyrogéniques

Options	Avantages	Inconvénients
Analyse de risque (LQE 31.55, ou 31.57)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Moins coûteux (50-100K \$ + \$CCS\$) ➤ Moins perturbateur 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Assujettie à une AM ➤ Complexe à mettre en œuvre ➤ Délais importants ➤ Conditions: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Confinement, contrôle, suivi (CCS) (\$) ➤ Dévaluation possible de valeur marchande de la propriété ➤ Exclusions de certains types de propriétés <ul style="list-style-type: none"> ▪ Résidentielles unifamiliales, Multiplex
Avis toxicologique & écotoxicologique (ATE)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Faibles coûts (- de 10K \$) ➤ Moins perturbateur 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pas de reconnaissance officielle du MELCCFP <ul style="list-style-type: none"> ▪ Réserves relatives à l'absence d'encadrement de suivi et traçabilité ➤ Acceptation mitigée des créanciers ➤ Dévaluation probable de valeur marchande de la propriété

Approches de réhabilitation pour HAP pyrogéniques

Besoin pour une solution équilibrée et mieux adaptée aux besoins du marché immobilier et au développement urbain

- Plus grande place à l'analyse de risque (AR)
- Simplification de cette approche
- Réduction des délais de mise en œuvre
- Reconnaissance de la part des autorités (MELCCFP, banques, créanciers, assurances, etc.)
- Protection des citoyens et de l'environnement



DÉCLARATION DE CONFORMITÉ ???

Problématique de contamination par HAP pyrogéniques

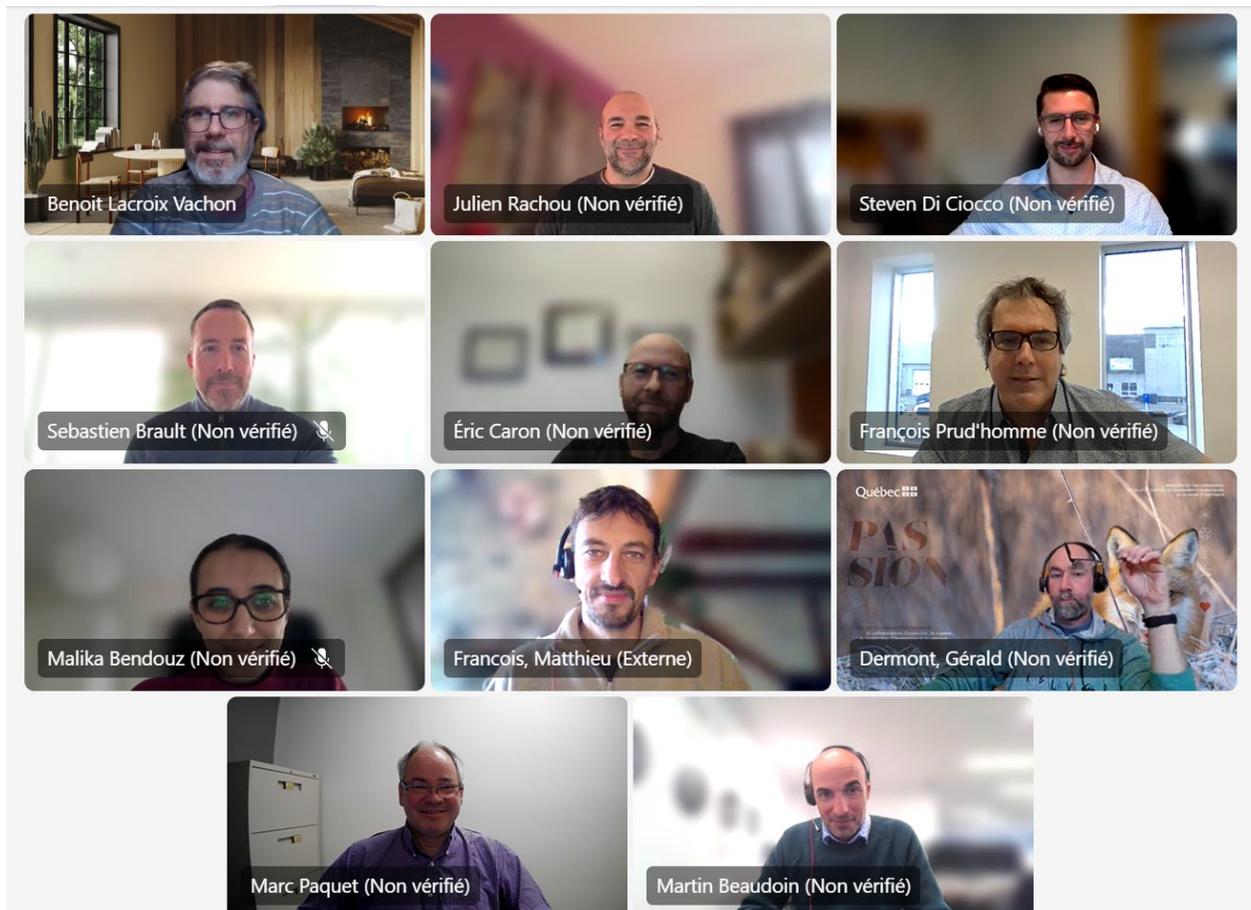
Plan d'action 2023-2029 de la PPSRTC :

- **Thème 1: Accompagnement de la clientèle**
 - **Action 3: Définir les exigences du ministère pour des AR spécifiques**
 - Développement d'une procédure standardisée afin de simplifier la réhabilitation des terrains par des propriétaires non pollueurs



**Développement d'un chemin critique vers
DÉCLARATION DE CONFORMITÉ**

Distinguer une contamination aux HAP pyrogénique vs pétrogénique dans la gestion environnementale des sols aux fins de réhabilitation



Membres du comité:

- ▶ Benoit Lacroix Vachon, EXP
- ▶ Julien Rachou, BV Labs
- ▶ Malika Bendouz, Chemco
- ▶ François Prud'Homme, Valusol
- ▶ Martin Beaudoin, GHD
- ▶ Mathieu François, AtkinsRéalis
- ▶ Gérald Dermont, MELCCFP
- ▶ Éric Caron, Laforge Environnement
- ▶ Sébastien Brault, BV Labs
- ▶ Marc Paquet, Agat Labs



MERCI