

# Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Présentée et soutenue publiquement le 28 mars 2008 par

**Solen Quéguiner**

pour l'obtention du titre de docteur

de l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Spécialité : Sciences et techniques de l'environnement

---

## Modélisation couplée atmosphère-sol-végétation pour l'évaluation de l'impact des rejets atmosphériques des métaux lourds et des Polluants Organiques Persistants à l'échelle Européenne

---

Jury composé de

Evelyne Géhin	CERTES, Université Paris XII	Présidente
Dimosthenis Sarigiannis	Commission Européenne - JRC, Ispra	Rapporteur
Pierre Cellier	INRA, Grignon	Rapporteur
Jean-Marie Mouchel	Sisyphé, Université Paris VI	Directeur de thèse
Philippe Ciffroy	EDF R&D, Chatou	Co-directeur de thèse
Luc Musson-Genon	CEREA, ENPC/EDF R&D	Co-directeur de thèse
Laurence Rouïl	INERIS, Verneuil-en-Halatte	Examinatrice



# Remerciements

*Je remercie Électricité de France (EDF) pour avoir financé mes travaux de thèse et le CEREА pour m'avoir accueillie et proposée ce sujet.*

Je suis reconnaissante à Jean-Marie Mouchel d'avoir accepté la direction de cette thèse, pour toutes ses observations constructives sur mon sujet de thèse. Je tiens à remercier particulièrement Luc Musson-Genon et Philippe Ciffroy pour m'avoir encadrée et fait part de leurs conseils et encouragements tout au long de ce travail. Enfin merci à Yelva Roustan pour son aide et sa disponibilité pendant ces trois années. Merci de m'avoir initiée au monde merveilleux de POLAIR et d'avoir répondu à toutes mes questions (même les plus élémentaires...). Prends bien soin de la plante verte du bureau ! Je remercie également Evelyne Géhin d'avoir acceptée d'être examinatrice et présidente de mon jury de thèse en m'accompagnant ainsi jusqu'au bout de mon parcours. Je remercie Pierre Cellier et Dimosthenis Sarigiannis qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteur de cette thèse. Je les remercie pour leur lecture attentive et leurs commentaires constructifs. Merci enfin à Laurence Rouil pour sa participation au jury et l'intérêt qu'elle a porté à mon sujet.

Ces remerciements n'auraient pas de sens sans les collègues de travail ! Je remercie le département MFEE de EDF R&D de m'avoir accueillie à Chatou et apporté le support nécessaire à mon travail. Merci à Sylvaine Maurau, Viviane Leboucher et Marta Benito-Garcia pour leurs encouragements et de belles pensées à Marie-José Salençon pour nos discussions "nourrissantes"... Je remercie toute l'équipe du CEREА pour la bonne ambiance de travail. Merci à Karine Barrès, Véronique Dehlinger et Catherine Alcouffe pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je remercie chaleureusement les participants du goûter de 17h : Hadjira, Irène, Laetitia, Marc, Nikki, Victor, Meryem, Bastien, Karine, Pierre et bien d'autres... Merci à Vivien et Irène (grande prêtresse du python) de m'avoir informatiquement soutenue. Un clin d'oeil au club des 3A, Marilyne (dit Mama) et Emmanuel (dit Manu). Je conclus ce trio d'enfer ! Maya, merci encore pour tes nombreuses relectures et ton alternative dîner familial "vermicelle-courgette-kiri" à ma pizza solitaire du soir...

Et que serais-je sans les amis et la famille ! Je remercie tout d'abord mes parents, Morgan et Sandrine. Leur énergie à toujours porter un projet a été pour moi un modèle et leur soutien, une énergie ressourçante. Je remercie aussi ma Belle famille (au sens figuré et au sens propre surtout !) qui m'a accueillie et m'a permis de déposer mes valises quand il y en avait besoin. Merci pour votre présence, vos sourires et vos bonnes ondes... Un clin d'oeil à "Tata Nicole" qui m'a chouchouté jusqu'à la dernière ligne droite.

Et un grand merci à tous mes amis pour les moments de détente. Merci au quatuor “Tamisoclo” pour votre amitié inébranlable et merci à Manu, Aurélie et Maya pour votre confiance et votre soutien infallible à quelques heures du jour J.

Pour toi Ben, je ne sais que dire à part que je te remercie d’avoir été là et “merkkki” de m’influer perpétuellement tout ce courage dont tu débordes.

Merci !

*A Benoit et à ma famille*

Ce n'est pas parce que les choses  
sont difficiles que nous n'osons  
pas, c'est parce que nous n'osons  
pas qu'elles sont difficiles

---

Sénèque



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
<b>1 Caractéristiques des polluants</b>	<b>15</b>
1.1 Réglementation . . . . .	16
1.2 Caractéristiques des métaux lourds . . . . .	17
1.2.1 Le plomb . . . . .	18
1.2.2 Le cadmium . . . . .	20
1.3 Caractéristiques des Polluants Organiques Persistants . . . . .	21
1.3.1 Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HAPs) . . . . .	24
1.3.2 PolyChloroDibenzo-p-Dioxine et PolyChloroDibenzoFurane (dioxines et furanes, PCDD et PCDF) . . . . .	26
1.3.3 PolyChloroBiphényle (PCB) . . . . .	28
1.3.4 HexaChloroBenzène (HCB) . . . . .	30
1.3.5 $\gamma$ -HexaChlorocycloHexane (lindane, $\gamma$ -HCH) . . . . .	31
<b>2 Présentation du modèle de chimie transport atmosphérique POLAIR3D</b>	
<b>Application au cas des métaux lourds</b>	<b>35</b>
2.1 Dispersion de polluant dans l'atmosphère . . . . .	36
2.2 Description du modèle POLAIR3D . . . . .	40
2.2.1 Modélisation des métaux lourds . . . . .	40
2.2.2 Paramétrisation du dépôt humide . . . . .	41
2.2.3 Paramétrisation du dépôt sec . . . . .	42
2.3 Validation du modèle . . . . .	42
2.4 Simulation . . . . .	44
2.4.1 Données d'entrée . . . . .	45
2.4.1.1 Les émissions . . . . .	45
2.4.1.2 Conditions aux limites et initiales . . . . .	47
2.4.1.3 Données météorologiques . . . . .	47
2.4.1.4 Données de sol . . . . .	47
2.4.2 Analyse des résultats . . . . .	48
2.4.2.1 Distribution spatiale des champs de concentration . . . . .	48
<b>3 Modélisation atmosphérique des Polluants Organiques Persistants</b>	<b>53</b>
3.1 Modélisation atmosphérique des POPs . . . . .	55
3.1.1 La partition entre phase gazeuse et aérosol dans l'atmosphère . . . . .	56
3.1.2 Représentation en taille . . . . .	57
3.1.3 Dégradation chimique . . . . .	58
3.1.4 Modèle atmosphérique de dépôt humide . . . . .	60

3.1.5	Modèle atmosphérique de dépôt sec . . . . .	63
3.1.6	Modèle atmosphérique d'échange gazeux . . . . .	63
3.2	Modélisation de la surface . . . . .	64
3.2.1	Le sol nu . . . . .	64
3.2.1.1	Flux de dépôt sec particulaire . . . . .	65
3.2.1.2	Flux d'échange gazeux . . . . .	65
3.2.1.3	Flux vertical du polluant . . . . .	66
3.2.1.4	Dégradation dans le sol . . . . .	66
3.2.2	La végétation . . . . .	66
3.2.2.1	Flux de dépôt sec particulaire . . . . .	67
3.2.2.2	Flux d'échange gazeux . . . . .	68
3.2.2.3	Interception des précipitations par la végétation . . . . .	70
3.2.2.4	Feuillaison, récolte et défoliation . . . . .	71
3.2.2.5	Dégradation dans la végétation . . . . .	72
3.2.3	L'eau . . . . .	72
3.2.3.1	Flux de dépôt sec particulaire . . . . .	73
3.2.3.2	Flux d'échange gazeux . . . . .	73
3.2.3.3	Dégradation dans l'eau . . . . .	75
3.2.4	La ville . . . . .	75
3.3	Données d'entrées . . . . .	76
3.3.1	Emissions . . . . .	76
3.3.2	Conditions aux limites et initiales . . . . .	79
3.3.3	Données météorologiques . . . . .	79
3.3.4	Données de sol . . . . .	79
3.4	Résultats et validation du modèle . . . . .	80
3.4.1	Mesures disponibles . . . . .	80
3.4.2	Comparaison aux mesures . . . . .	82
3.4.2.1	benzo[a]pyrène . . . . .	82
3.4.2.2	lindane . . . . .	88
3.4.2.3	PCB28 . . . . .	91
3.4.3	Distribution spatiale des champs . . . . .	94
3.4.4	Comparaison de modèles . . . . .	104
<b>4</b>	<b>Modélisation des milieux agricoles</b>	<b>111</b>
4.1	Présentation générale du modèle OURSON . . . . .	114
4.1.1	Mode de fonctionnement . . . . .	114
4.1.2	Contraintes et limites . . . . .	115
4.1.3	Adaptation d'OURSON à l'atmosphère . . . . .	115
4.2	Compartiments d'OURSON . . . . .	115
4.2.1	Sol superficiel . . . . .	118
4.2.2	Zone racinaire . . . . .	119
4.2.3	Surface foliaire . . . . .	120
4.2.4	Parties comestibles des légumes . . . . .	121
4.3	Processus . . . . .	123
4.3.1	Dissolution dans les précipitations . . . . .	123
4.3.2	Interception par les feuilles . . . . .	123
4.3.3	Action du climat . . . . .	124
4.3.4	Percolation . . . . .	124

4.3.5	Translocation . . . . .	125
4.3.6	Captation racinaire . . . . .	125
4.4	Paramétrisation du modèle OURSON pour les métaux lourds . . . . .	125
4.4.1	Paramètres indépendants du polluant . . . . .	128
4.4.2	Paramètres dépendants du polluant . . . . .	133
4.5	Paramétrisation des Polluants Organiques Persistants . . . . .	144
4.5.1	Sol superficiel . . . . .	144
4.5.2	Parties comestibles des légumes . . . . .	145
4.5.3	Processus et paramétrisation . . . . .	146
<b>5</b>	<b>Etudes de cas</b>	<b>149</b>
5.1	Multimedia modelling of the exposure to cadmium and lead released in the atmosphere- Application to industrial releases in a Mediterranean region and uncertainty/sensitivity analysis . . . . .	151
5.1.1	Introduction . . . . .	151
5.1.2	Materials and methods . . . . .	152
5.1.2.1	Study area and input data . . . . .	152
5.1.2.2	The POLAIR3D model . . . . .	155
5.1.2.3	The OURSON model . . . . .	156
5.1.2.4	Methods for uncertainty and sensitivity analysis . . . . .	158
5.1.2.5	Error functions of the POLAIR3D outputs . . . . .	160
5.1.2.6	Foliar uptake coefficients for dissolved and particulate phases . . . . .	160
5.1.2.7	Dissolution factor of cadmium and lead in the precipitation . . . . .	164
5.1.2.8	Translocation to edible parts of fruit vegetables . . . . .	167
5.1.2.9	Distribution coefficients in soil . . . . .	167
5.1.3	Results and discussion . . . . .	167
5.1.3.1	Kinetic evolution of cadmium and lead in the environment . . . . .	167
5.1.3.2	Wet and dry deposition . . . . .	168
5.1.3.3	Concentration in soil . . . . .	171
5.1.3.4	Concentration in plants . . . . .	171
5.1.3.5	Uncertainty and sensitivity analysis . . . . .	173
5.1.4	Conclusion . . . . .	177
5.2	Etude d'impact des POPs sur les légumes feuilles . . . . .	177
5.2.1	Données d'entrées . . . . .	177
5.2.2	Résultats et analyses . . . . .	178
5.2.2.1	Apports atmosphériques . . . . .	178
5.2.2.2	Concentrations dans le sol superficiel . . . . .	182
5.2.2.3	Concentrations dans les légumes-feuilles . . . . .	184
	<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>187</b>
	<b>A Réglementation</b>	<b>211</b>
	<b>B Indicateurs statistiques</b>	<b>215</b>
	<b>C Pression de vapeur saturante <math>P_{vs}</math></b>	<b>217</b>
	<b>D Constante de dégradation dans l'atmosphère <math>k_{air}</math></b>	<b>219</b>

---

<b>E</b>	Constante de dégradation dans l'océan $k_o$	<b>221</b>
<b>F</b>	Constantes de dégradation dans le sol et dans la forêt $k_s$ et $k_{foret}$	<b>223</b>
<b>G</b>	Coefficient de partition Carbone organique-Eau $K_{oc}$	<b>225</b>
<b>H</b>	Coefficient de partition Octanol-Air $K_{oa}$	<b>227</b>
<b>I</b>	Coefficient de partition Octanol-Eau $K_{ow}$	<b>229</b>
<b>J</b>	Constante de Henry $K'_{H_i}/H_i$	<b>231</b>
<b>K</b>	Coefficient de diffusion moléculaire dans l'air et dans l'eau, $D_A$ et $D_W$	<b>233</b>
<b>L</b>	Bibliographie pour les paramètres d'OURSON	<b>235</b>

# Introduction générale

La révolution industrielle, qui a marqué les XVIII<sup>ème</sup> et XIX<sup>ème</sup> siècles, est un moment charnière dans l'histoire de l'Occident : elle a donné lieu à des mutations techniques, économiques et sociales importantes et se caractérise par le développement de nouvelles technologies telles que l'électricité et le moteur à explosion. C'est principalement à partir de cette période que l'on a commencé à ressentir de manière significative l'action de l'homme sur l'atmosphère avec une pollution principalement industrielle. Cette action néfaste s'est très largement intensifiée et diversifiée depuis les dernières décennies avec principalement une augmentation importante des gaz dus à la combustion fossile (pétrole, charbon, par les centrales thermiques et l'automobile) ou à la combustion végétale (déforestation, bois de chauffe).

Jusque dans les années 1970 la pollution atmosphérique était considérée comme un problème local, en réponse aux manifestations de pollution dans certaines zones urbaines et industrielles (le célèbre smog de Londres en 1952). Avec l'apparition de phénomènes de pollution à grande échelle (pluies acides, trou dans la couche d'ozone, effet de serre...), celle-ci a enfin été considérée à l'échelon mondial. Cette prise de conscience des méfaits des rejets industriels dans l'environnement s'est matérialisée, dans la plupart des pays, par des lois obligeant à réduire les nuisances et les pollutions. Dès lors, face à une réglementation de plus en plus contraignante, les entreprises ont été amenées à évaluer les impacts de leurs rejets sur l'environnement et sur la santé publique. En France, l'obligation d'établir une étude d'impact fait suite à la loi du 10 juillet 1976. Pour chaque constitution de dossier de demande d'autorisation d'une installation classée, la réalisation de l'étude d'impact sur l'environnement, l'hygiène et la salubrité publique est obligatoire. Cette expertise peut être demandée par les industriels pour l'évaluation des risques liés au développement de leurs activités, par l'administration pour les demandes d'autorisation ou par les citoyens (individuellement ou regroupés en association) qui souhaitent participer aux débats sur les risques ou exigent légitimement une information sur les risques encourus.

Dans ce contexte, l'Académie des Sciences américaine a développé, au début des années 80, une démarche d'évaluation des risques, reprise ensuite par l'Union Européenne. Au niveau national, cette démarche a été intégrée à un guide méthodologique sur l'étude d'impact sanitaire des installations classées, qui a vu le jour en 2000, rédigé par l'INERIS (INERIS [2003]). L'évaluation des risques prévoit cinq étapes ; la première concerne la caractérisation du site, tant en ce qui concerne les substances émises que les populations éventuellement exposées ; la seconde phase permet d'identifier les dangers des substances chimiques qui sont intrinsèquement capables de provoquer des effets indésirables sur l'homme ; une troisième étape évalue la relation dose-réponse estimant

ainsi la relation entre la dose (ou le niveau d'exposition aux substances) et l'incidence et la gravité de ces effets ; la quatrième phase évalue l'exposition : elle détermine les émissions, les voies de transfert des substances et leur dégradation, en faisant appel à la mesure et à la modélisation, afin d'évaluer les concentrations auxquelles les populations humaines sont susceptibles d'être exposées ; enfin, la dernière étape permet la caractérisation des risques en synthétisant et intégrant sous la forme d'une expression quantitative du risque, ou qualitative lorsque cela n'est pas possible.

Dans cette démarche intégrée, mon travail de thèse est une contribution à la quatrième phase que l'on appelle communément le cheminement d'impact en se focalisant sur la voie du transfert atmosphérique.

## **De l'utilité de la modélisation pour le cheminement d'impact**

C'est dans cet environnement réglementaire que l'expertise technique joue un rôle capital pour la compréhension des mécanismes de propagation de la pollution mis en jeu lors d'une évaluation de risques et avec la mise en oeuvre de moyens appropriés pour appliquer la réglementation. La modélisation numérique est devenue ainsi un outil central pour l'évaluation de la pollution atmosphérique et de ses impacts.

Un avantage de la modélisation réside dans l'estimation des concentrations aux points d'exposition éloignés des points d'échantillonnage, la représentation des phénomènes sur le long terme et le test de situations fictives représentées par exemple par des scénarios d'émission. Elle seule permet de faire de la prédiction de l'étude d'impact potentiel avant la mise en fonctionnement de l'installation, de représenter l'évolution des concentrations lorsque l'approche considérant les concentrations constantes au cours du temps n'est plus adaptée, de prédire des concentrations faibles, inférieures aux limites de détection, mais qui peuvent néanmoins causer des effets toxiques.

## **Plan de thèse**

L'objectif de cette thèse est de coupler un modèle de dispersion atmosphérique avec un modèle multi-milieu afin de mener des études d'impacts liées à la pollution atmosphérique par les métaux lourds et par les Polluants Organiques Persistants (POPs). Le premier chapitre de cette thèse présente les polluants modélisés, leurs propriétés physico-chimiques et leurs effets sur la santé. Ce chapitre permet de mieux cerner les caractéristiques des métaux lourds et des Polluants Organiques Persistants afin de les modéliser le plus rigoureusement possible.

L'originalité de ce travail reposant sur le couplage de deux modèles, les trois chapitres suivants sont dédiés à l'architecture de ce couplage et à la présentation des modèles et des résultats.

Le chapitre 2 traite de la modélisation atmosphérique avec la présentation du modèle de dispersion atmosphérique utilisé POLAIR3D, suivie d'une application aux métaux lourds. Les simulations réalisées sur 4 ans tentent de représenter la variabilité interannuelle des concentrations atmosphériques en plomb et cadmium.

Le chapitre 3 expose le travail de modélisation atmosphérique apporté lors de la thèse pour les Polluants Organiques Persistants et la nécessité d'inclure un modèle de sol pour traiter les réémissions. De plus, les simulations réalisées grâce à ce modèle à

partir des données disponibles sont comparées aux mesures fournies par le *Chemical Coordinating Center* du programme EMEP.

Le chapitre 4 présente le travail de modélisation des milieux agricoles dans le modèle d'impact et plus particulièrement les processus physiques et les paramétrisations spécifiques aux métaux lourds et aux POPs.

Enfin le dernier chapitre expose l'application de ce travail de thèse à deux études de cas sur le département des Bouches-du-Rhône, une pour les métaux lourds, l'autre pour les Polluants Organiques Persistants.



# Chapitre 1

## Caractéristiques des polluants

### Contents

---

<b>1.1</b>	<b>Réglementation . . . . .</b>	<b>16</b>
<b>1.2</b>	<b>Caractéristiques des métaux lourds . . . . .</b>	<b>17</b>
1.2.1	Le plomb . . . . .	18
1.2.2	Le cadmium . . . . .	20
<b>1.3</b>	<b>Caractéristiques des Polluants Organiques Persistants . . .</b>	<b>21</b>
1.3.1	Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HAPs) . . . . .	24
1.3.2	PolyChloroDibenzo-p-Dioxine et PolyChloroDibenzoFurane (dioxines et furanes, PCDD et PCDF) . . . . .	26
1.3.3	PolyChloroBiphényle (PCB) . . . . .	28
1.3.4	HexaChloroBenzène (HCB) . . . . .	30
1.3.5	$\gamma$ -HexaChlorocycloHexane (lindane, $\gamma$ -HCH) . . . . .	31

---

## Introduction

Afin de modéliser au mieux le comportement des polluants, il est nécessaire de préciser à la fois le cadre réglementaire les régissant mais surtout, d'un point de vue scientifique, d'analyser leurs propriétés physico-chimiques pour déterminer les processus dans lesquels ils interviennent, l'objectif étant de comprendre et de représenter leurs impacts sur les écosystèmes et la santé humaine.

Après avoir décrit brièvement la réglementation qui les concerne, je justifie le choix des polluants modélisés en fonction des intérêts d'un industriel utilisant des Grandes Installations de Combustions (comme EDF), de leur impact sanitaire ou de la disponibilité des données. Par ailleurs, les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques permettent de mieux définir les polluants et de préciser leurs aspects, essentiel pour la modélisation atmosphérique et multi-milieux.

### 1.1 Réglementation

La limitation des rejets des Polluants Organiques Persistants et des métaux lourds nécessite une entente à l'échelle mondiale et a fait l'objet de 2 textes internationaux majeurs :

- *Le protocole d'Aarhus* signé en juin 1998 dans le cadre de la Convention de Genève sur la Pollution Transfrontière Longue Distance, sous l'égide de la Commission Économique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-NU). L'objet de ce protocole est de contrôler, de réduire ou d'éliminer les émissions de métaux lourds et de différents Polluants Organiques Persistants dans l'environnement à des niveaux inférieurs à ceux de 1990. Les POPs d'origine industrielle visés par ce texte sont les dioxines / furanes, les polychlorobiphényles (PCBs) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) ainsi que le lindane (UNECE [1998]).
- *La convention de Stockholm* signée en mai 2001 dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). L'objet de cette convention est de contrôler, de réduire ou d'éliminer les émissions de douze de ces substances dans l'environnement. Les POPs d'origine industrielle visés par ce texte sont les dioxines / furanes, les PCBs et l'hexachlorobenzène (HCB) (UNEP [2001]).

Les différents métaux lourds et Polluants Organiques Persistants sont présentés aux sections 1.2 et 1.3.

Au niveau de l'Europe, différentes lois et directives européennes sont applicables aux POPs et métaux lourds et sont données à titre indicatif en Annexe A. Par ailleurs, afin de limiter la pollution provenant de sources industrielles, un Registre Européen des Émissions de Polluants (EPER) a été mis en place (<http://www.eper.ec.europa.eu>). En vertu de la décision EPER, les États membres doivent produire un rapport triennal sur les émissions des établissements industriels dans l'atmosphère et dans les eaux. Ce rapport couvre 50 polluants qui doivent être déclarés en cas de dépassement des valeurs seuils (Annexe A). Les valeurs seuils ont été fixées de façon à couvrir environ 90 % des émissions issues des établissements visés.

Dans un contexte national, la France applique les lois et directives européennes et définit également des normes de concentrations maximales pour les effets sur la santé humaine par ingestion de polluants (Annexe A). Par ailleurs, un « Plan National

Santé Environnement » (PNSE) a été mis en place pour répondre aux engagements pris lors des conférences internationales organisées par l'Organisation Mondiale de la Santé (Ministère chargé de la santé [2004]). Une des actions de ce plan concerne la réduction des émissions de six polluants parmi lesquels le plomb, le cadmium et les dioxines par les installations classées (Annexe A).

## 1.2 Caractéristiques des métaux lourds

La problématique des métaux lourds s'inscrit dans de nombreux phénomènes de pollution. En effet, leur temps de résidence dans l'atmosphère, variant de quelques jours à quelques mois (pour le mercure), cela fait d'eux des polluants capables d'impacter les écosystèmes à plusieurs milliers de kilomètres de leur sources d'émissions, engendrant ainsi une pollution à longue distance. Par ailleurs, la non-dégradation de ces polluants dans les écosystèmes permet un effet d'accumulation dans les compartiments et/ou dans les tissus des organismes vivants par le biais de la chaîne alimentaire. De plus, certains métaux lourds sont connus pour leur toxicité capable de causer des effets irréversibles sur la santé ou les environnements naturels, augmentant ainsi le risque d'effets nocifs dans l'avenir.

Les métaux lourds ont des origines aussi bien naturelles qu'anthropiques.

### Les sources naturelles

Les sources naturelles sont aussi importantes que les sources anthropiques voire plus conséquentes pour certains polluants. Les gisements de métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Ces polluants se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques, réparties sur l'ensemble de la Terre. Ces gisements deviennent des contaminants potentiels à quatre occasions (Miquel *et al.* [2001]) :

- lors de l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- l'exploitation minière,
- les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines qui peuvent libérer des tonnes de métaux lourds dans l'atmosphère : de 800 à 1 400 tonnes de cadmium et de 3 200 à 4 200 tonnes de plomb en moyenne dans le monde,
- les prélèvements d'eau dans les nappes phréatiques qui peuvent être contaminées par des roches chargées en métaux lourds.

Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air et océan. Les échanges sont permanents et sont complétés par des sources d'émission anthropique.

### Les sources anthropiques

L'activité humaine a changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...). Les principales sources anthropiques sont la production d'énergie électrique, l'industrie et l'automobile ; les émissions varient en fonction du

métal. Avec les efforts répétés pour limiter les rejets de métaux lourds, ceux-ci sont devenus un élément de moindre importance dans la pollution atmosphérique, par rapport à d'autres constituants (oxydes de carbone (CO<sub>2</sub>), d'azote (NO<sub>x</sub>), et de soufre (SO<sub>2</sub>)). Mais l'homme inhale 20 m<sup>3</sup> d'air par jour ; aussi les rejets de métaux lourds, même limités, doivent être considérés avec attention car ils entraînent à long terme des effets d'accumulation (Mench & Baize [2004]).

## Les métaux lourds considérés

Beaucoup de métaux lourds peuvent avoir une fonction essentielle pour les organismes vivants et la santé de l'homme dans un intervalle compris entre un seuil de carence et un seuil de toxicité, tels que le fer (Fe), le manganèse (Mn), le cuivre (Cu) ... Pour d'autres, par contre, aucun rôle positif pour l'activité biologique n'a pu être mis en évidence (Mench & Baize [2004]) et peuvent même être à l'origine de maladies graves. Ainsi, la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance (1979) vise spécifiquement le mercure, le plomb et le cadmium considérés comme particulièrement nocifs.

Dans le cadre de la thèse, nous nous sommes intéressés à deux métaux : le cadmium (Cd) et le plomb (Pb). Considérés comme chimiquement passifs dans l'atmosphère ainsi que dans le sol, ils sont intéressants dans une première approche pour notre couplage du modèle de dispersion atmosphérique avec le modèle d'impact multi-milieux.

La modélisation du mercure est une perspective à court terme nécessaire à la suite de ce travail. Nous avons en effet choisi de donner une priorité à la modélisation des Polluants Organiques Persistants. A la différence du Cd et du Pb, les interactions chimiques du mercure aussi bien dans l'atmosphère que dans le sol sont multiples et complexes.

### 1.2.1 Le plomb

Le plomb rejeté dans l'atmosphère se retrouve principalement sous forme inorganique adsorbé sur les particules atmosphériques (INERIS [2002]). La majeure partie de la masse étant liée aux particules fines et très fines (particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$ , notées PM<sub>1.0</sub>), le plomb peut être transporté sur de longues distances. Les concentrations atmosphériques de fond typiques sont de l'ordre de 10 ng.m<sup>-3</sup>, ce qui peut sembler faible par rapport à la concentration de 500 ng.m<sup>-3</sup> recommandée par le WHO<sup>1</sup> (WHO [2000]) mais ce polluant présente des phénomènes de bioaccumulation. Le temps de résidence dans l'atmosphère du plomb est lié aux particules porteuses qui est de l'ordre d'une journée à une semaine.

Dans le sol, la présence du plomb résulte surtout des retombées atmosphériques et localement des déchets industriels solides (INERIS [2002]). Très peu mobile dans le sol car fortement lié aux matières organiques, il a tendance à s'accumuler à long terme dans la couche superficielle. La teneur en matière organique, le pH et la texture du sol sont autant de paramètres qui affectent sa mobilité et sa biodisponibilité dans le sol (Mosqueron & Nedellec [2003]). L'exposition aux végétaux suit deux voies ; principalement, par voie aérienne, le plomb pénètre les stomates sous forme dissoute dans les précipitations (principalement présent sous l'état divalent). Malgré sa faible mobilité dans le sol, il peut également être adsorbé dans la solution du sol par les racines (Mench & Baize

---

<sup>1</sup>WHO : World Health Organization

[2004]).

Les émissions atmosphériques de plomb connaissent de profonds changements car entre 1990 et 2003, les émissions anthropiques de plomb dans la région EMEP ont diminué de 92% (figure 1.1). Jusque dans les années 1990, le secteur du transport routier était de loin le principal responsable des émissions avec 85% des émissions totales dans la région EMEP (région formée à partir des 24 pays déclarant leurs émissions<sup>2</sup>) en 1990 contre 17% actuellement. Depuis l'application des directives européennes, la plupart des pays européens utilise de l'essence sans plomb, faisant maintenant de l'industrie manufacturière le secteur prépondérant avec 41% des émissions totales dans la région EMEP. La figure 1.1 présente les émissions anthropiques totales pour la région EMEP (émissions moyennées sur les 24 pays déclarants) entre 1990 et 2003 ainsi que leur distribution suivant les secteurs d'activité (Afinogenova *et al.* [2006], Ilyin *et al.* [2007]). Les sources naturelles du plomb correspondent essentiellement aux éruptions volcaniques et au phénomène de resuspension des poussières de surface et peuvent représenter jusqu'à 20 % des émissions totales de plomb dans l'atmosphère, chacune (Allen *et al.* [2001]).

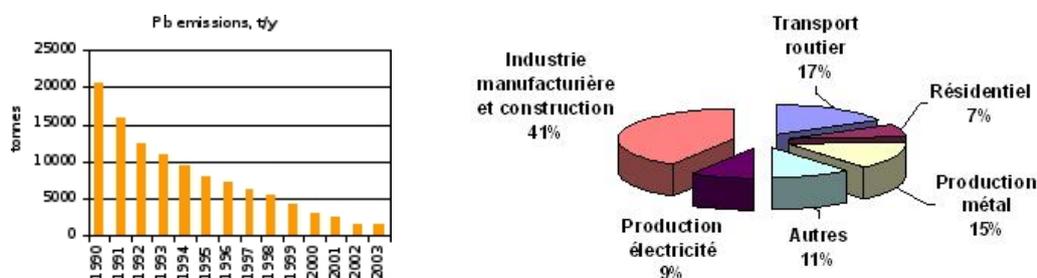


FIG. 1.1 – Émissions anthropiques totales du plomb dans la région EMEP entre 1990 et 2003 en  $t \cdot an^{-1}$  (Afinogenova *et al.* [2006]) et distribution de ces émissions en fonction des secteurs d'activité actuellement (Ilyin *et al.* [2007]).

En ce qui concerne l'impact sanitaire du plomb, l'exposition par ingestion prédomine dans la population générale (Mosqueron & Nedellec [2003]). En effet, la consommation de plantes peut constituer une voie d'exposition du fait du dépôt de poussières de plomb ou d'accumulation depuis le sol, ou de produits d'origine animale. L'eau de boisson peut également être une voie d'exposition via les vieux réseaux de distribution d'eau potable potentiellement chargés en plomb. Et enfin, l'inhalation de poussières fines rejetées par les industries ou remises en suspension dans l'atmosphère est une source permanente de contamination ainsi que le plomb émis par la fumée de cigarette (Mosqueron & Nedellec [2003]). Une fois absorbé par l'organisme, le plomb se distribue par le sang à différents organes : les tissus mous comme le foie, les reins, la rate contiennent 5 à 10 % de la quantité totale de plomb présent dans l'organisme et plus de 90 % est fixé sur les os (Miquel *et al.* [2001]). Malgré l'élimination de 75% du plomb présent dans l'organisme, de nombreuses manifestations d'intoxication ont été mises en évidence (Mosqueron & Nedellec [2003]) regroupées sous le nom de saturnisme et impactant surtout le système nerveux, les reins et le sang.

<sup>2</sup> Australie, Biélorussie, Belgique, Bulgarie, Chypre, République Tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, France, Hongrie, Italie, Lituanie, Lettonie, Monaco, Pays-Bas, Norvège, République de Moldavie, Slovaquie, Slovénie, Espagne, Suède, Suisse et Royaume-Uni

### 1.2.2 Le cadmium

Tout comme le plomb, le cadmium est généralement associé aux fines et très fines particules atmosphériques et peut être transporté sur de longues distances avec un temps de résidence dans l'atmosphère de l'ordre d'une journée à une semaine. Les concentrations atmosphériques de fond typiques sont de l'ordre de  $0.1 \text{ ng.m}^{-3}$  et le WHO recommande une concentration annuelle de  $5 \text{ ng.m}^{-3}$  (WHO [2000]). Ce métal est rarement présent dans l'environnement sous forme pure, à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est-à-dire  $\text{Cd}^{+II}$  (Bisson *et al.* [2005a]).

Dans les sols, le cadmium est assez mobile mais a tendance à s'accumuler dans la couche superficielle. Cette augmentation du cadmium dans les sols entraîne une augmentation du métal dans les plantes par captation racinaire (Mosqueron & Nedellec [2001]). Cette biodisponibilité, aussi bien dans le sol que dans les plantes, est essentiellement fonction du pH du sol (Bisson *et al.* [2005a]). Les précipitations, contenant du cadmium dissous (généralement comme cation divalent), sont également un processus de contamination privilégiée à la surface du végétal.

Le cadmium possède une grande résistance à la corrosion et constitue un excellent conducteur de l'électricité. Il est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques, des alliages (Mosqueron & Nedellec [2001]). Entre 1990 et 2003, les émissions anthropiques de cadmium dans la région EMEP ont diminué de moitié. La plus grande contribution aux émissions est le fait de l'industrie manufacturière pour 45% et la production d'électricité et de chaleur pour 21%. La figure 1.2 présente les émissions anthropiques totales de cadmium pour la région EMEP (émissions moyennées sur les 24 pays déclarants) entre 1990 et 2003 ainsi que leur distribution suivant les secteurs d'activité (Afinogenova *et al.* [2006], Ilyin *et al.* [2007]). La source naturelle principale du cadmium correspond aux éruptions volcaniques qui produit 20 % des émissions totales de cadmium dans atmosphère (Allen *et al.* [2001]).

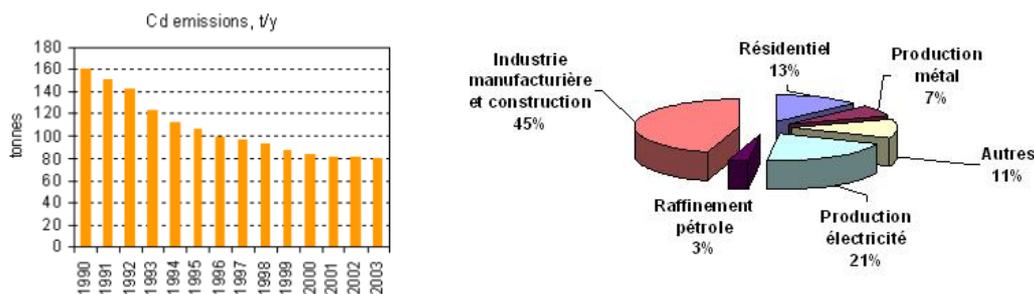


FIG. 1.2 – Émissions anthropiques totales du cadmium dans la région EMEP entre 1990 et 2003 en  $\text{t.an}^{-1}$  (Afinogenova *et al.* [2006]) et distribution de ces émissions en fonction des secteurs d'activité actuellement (Ilyin *et al.* [2007]).

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes vivants. En revanche, ses caractéristiques physico-chimiques étant proches du calcium, il peut traverser les barrières biologiques et s'accumuler dans les tissus. L'exposition principale de la population à ce métal est la voie alimentaire par les végétaux qui sont généralement plus riches en cadmium que les animaux, et la voie respiratoire (surtout pour le monde

du travail). Par voie digestive, le taux d'absorption du cadmium peut être augmenté lors de carences alimentaires en calcium, en fer, en zinc, en cuivre ou en protéines. Il est transporté dans le sang. Le cadmium se concentre principalement dans le foie et les reins (entre 50 % et 70 % de la charge totale) avec une demi-vie de l'ordre de 20 à 30 ans dans le rein et de 30 jours dans le sang (Bisson *et al.* [2005a]).

Après avoir vu l'aspect particulière des métaux lourds, j'aborde dans cette section le deuxième type de polluants étudiés. Les Polluants Organiques Persistants présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes essentiellement dues à leurs aspects multiphasiques qui nécessitera une prise en compte spécifique dans la modélisation aussi bien d'un point de vue atmosphérique que multi-milieux.

### 1.3 Caractéristiques des Polluants Organiques Persistants

Le terme de Polluants Organiques Persistants est utilisé pour représenter un groupe de composés chimiques qui ne sont pas définis par leur nature chimique mais par leurs caractéristiques communes. Les POPs sont ainsi définis lors du protocole d'Aarhus en 1998 (UNECE [1998]) : " On entend par « polluants organiques persistants » (POPs) des substances organiques qui : i) possèdent des caractéristiques toxiques ; ii) sont persistantes ; iii) sont susceptibles de bioaccumulation ; iv) peuvent aisément être transportées dans l'atmosphère au-delà des frontières sur de longues distances et se déposer loin du lieu d'émission ; v) risquent d'avoir des effets nocifs importants sur la santé et l'environnement aussi bien à proximité qu'à une grande distance de leur source."

Cette section décrit les propriétés et le comportement des polluants organiques persistants en général et plus particulièrement ceux qui seront modélisés ultérieurement. Quatre caractéristiques dominantes des POPs sont mises en évidence. Ce sont des polluants multiphasiques qui ont des temps de vie long. Ils participent au transport trans-frontière et ont des propriétés toxicologiques néfastes.

#### Polluant multiphasique

Les POPs ont tendance à être présents dans l'air, l'eau et la phase organique, et à avoir une mobilité assez grande d'une phase à l'autre, comme dans le cycle entre l'atmosphère et la surface par dépôt et évaporation. Ce comportement de partition des POPs est bien illustré en considérant les trois coefficients de partition  $K_{aw}$  (air/eau),  $K_{ow}$  (octanol/eau) et  $K_{oa}$  (octanol/air), l'octanol étant le « subrogatif » habituellement utilisé pour la phase organique.  $K_{aw}$  décrit les échanges gazeux entre l'atmosphère et le sol et entre l'atmosphère et la surface océanique. Il est défini comme le rapport des deux autres coefficients,  $K_{ow}$  par  $K_{oa}$ .  $K_{ow}$  permet de décrire le devenir des POPs dans l'environnement et le niveau de bioaccumulation dans les organismes. De plus, il peut être corrélé à la solubilité du polluant dans l'eau.  $K_{oa}$  est utilisé pour décrire le partage entre la phase gazeuse du polluant dans l'atmosphère et le film organique d'une particule atmosphérique. De plus, il informe sur la capacité de l'atmosphère à transporter les POPs de l'air vers les écosystèmes terrestres.

Dans la figure 1.3, Wania & Mackay [1999] mettent en évidence l'aspect multiphasique des POPs en plaçant différents polluants dans un espace défini par les trois coefficients de partage. Les polluants ont tendance à se centrer dans le diagramme, ce qui confirme le fait qu'ils sont bien des polluants multiphasiques.  $K_{aw}$  est typiquement

compris entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$  mais il peut descendre à  $10^{-6}$  pour des POPs moins volatiles,  $K_{ow}$  se range typiquement entre  $10^3$  et  $10^8$ , et  $K_{oa}$  entre  $10^5$  et  $10^{12}$ . Certains POPs tendent à être plus près des bords du diagramme, indiquant ainsi une partition privilégiée dans un des milieux.

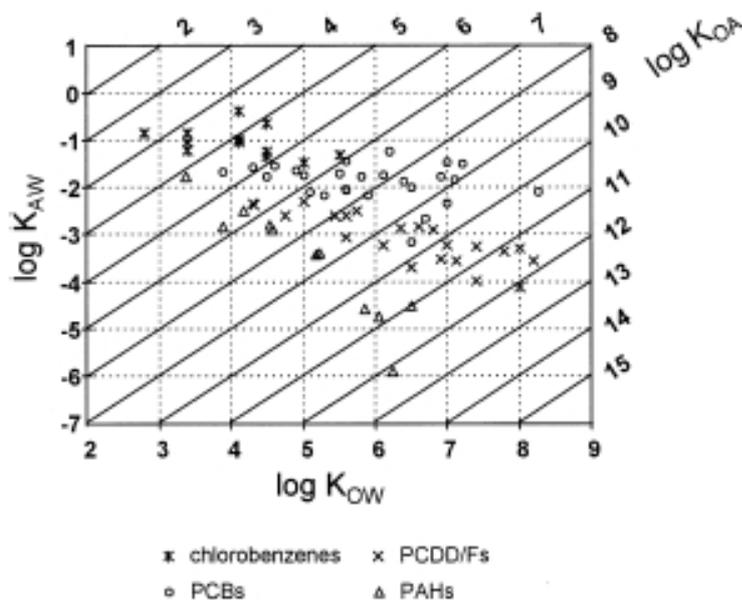


FIG. 1.3 – Répartition des POPs selon leur aspect multiphasique dans un espace défini par les trois coefficients de partition (issu de Wania & Mackay [1999]).

D'un point de vue atmosphérique, cet aspect multiphasique est essentiel car il permet une partition du polluant entre phase aérosol et phase gazeuse, et des échanges gazeux avec la surface, conditionnant ainsi les modèles.

### Polluant persistant

Comme leur nom le laisse suggérer, les Polluants Organiques Persistants sont persistants dans l'environnement pendant des années voire des décennies. Ils réagissent lentement à des processus tels que la biodégradation, la photolyse, l'oxydation et l'hydrolyse. Les critères typiques de classification des POPs sont les constantes de demi-vie de dégradation : elles sont supérieures à 2-5 jours dans l'air, de 2 à 6 mois dans l'eau et de 6 à 12 mois dans les sols et les sédiments (Wania & Mackay [1999]). Si le polluant est assez persistant, on s'attend à ce qu'il s'accumule dans l'environnement et devienne sujet au transport à grande échelle, le transport transfrontière.

Cette caractéristique met en évidence la nécessité de modéliser également le sol sur des périodes assez longues afin de prendre en compte les temps de demi-vies des polluants dans le sol et leur éventuelle remise en suspension.

### Polluant sujet au transport transfrontière

Après leur rejet dans l'environnement, les POPs sont dispersés dans l'atmosphère et atteignent le sol à travers des processus de dépôts sec ou humide. A la surface, ils

peuvent être absorbés par la végétation, par le sol ou dissous dans l'eau. Si la température augmente, ils s'évaporent et sont réémis dans l'atmosphère (en fonction de leurs propriétés physico-chimiques dépendantes de la température) puis sont transportés par l'atmosphère jusqu'à ce que les températures froides perturbent leur cycle d'évaporation et qu'ils se retrouvent piégés dans les régions polaires. Ce phénomène est appelé « saut de sauterelle » (ou grasshop) (figure 1.4). Les POPs circulent ainsi en passant par plusieurs cycles d'évaporation, de transport atmosphérique et de condensation. Ces « bonds » consécutifs peuvent faire franchir aux substances des milliers de kilomètres en quelques jours seulement compliquant ainsi le suivi de leur tracabilité à partir d'une source (Wania & Mackay [1993]).

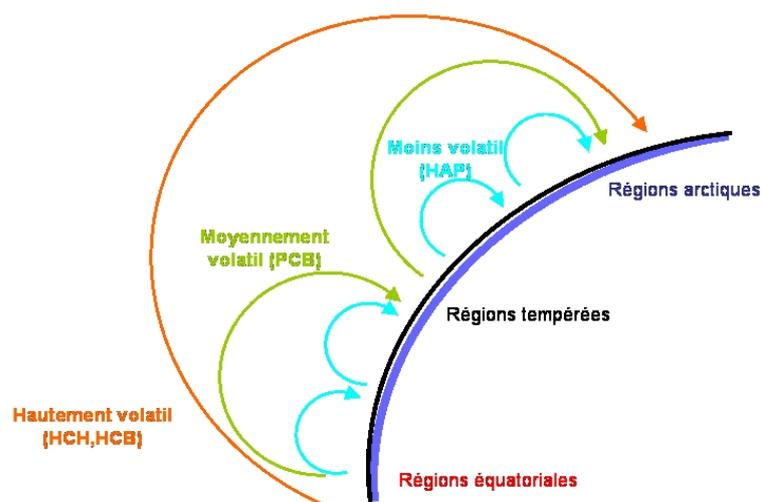


FIG. 1.4 – Effet saut de sauterelle (d'après AMAP [2004]). Différences de volatilisation entre les différents POPS.

### Polluant toxique

Il est très difficile d'établir des relations de cause à effet entre l'exposition aux POPs et l'apparition d'une maladie. En effet, le caractère lipophile de certains POPs fait qu'ils sont susceptibles de s'accumuler, de persister et d'être bioconcentrés jusqu'à atteindre des concentrations toxiques, alors même que l'exposition peut sembler faible au départ. De plus, la longue demi-vie des POPs dans les organismes facilite l'accumulation de concentrations apparemment faibles au cours d'une longue période (Bisson *et al.* [2005b], Bisson *et al.* [2006b], Doornaert *et al.* [2005]). Les effets néfastes attribués aux POPs peuvent être des effets immunotoxiques, cutanés, sur la reproduction et un effet cancérogène manifeste (Bisson *et al.* [2005c], Bisson *et al.* [2005d], Bureau *et al.* [2006]).

## Les Polluants Organiques Persistants considérés

Si on considère l'ensemble des Polluants Organiques Persistants, on compte plusieurs milliers de polluants. Par exemple, on dénombre environ 210 congénères<sup>3</sup> pour les dioxines/furannes et les PolyChloroBiphényles. Face au grand nombre de polluants répondant aux critères de définition des POPs, un choix est fait afin de réduire le nombre de POPs à modéliser. Pour la modélisation, nous choisissons les polluants en fonction de leur caractère, soit majoritairement monophasique (gazeux ou particulaire) à l'état naturel ou bien multiphasique, afin de représenter l'ensemble des cas de figure. Les préoccupations d'EDF concernant l'émission de polluants particuliers nous a aussi permis d'orienter le choix. En effet, les centrales rejettent potentiellement certains POPs qu'il est donc nécessaire de modéliser afin de mener des études d'impact. Enfin, de façon purement pratique nous ne considérons que les polluants pour lesquels nous disposons de données d'émissions afin de fournir les entrées du modèle atmosphérique.

Suite à ces considérations, nous avons retenu 21 espèces regroupées en cinq familles.

### 1.3.1 Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HAPs)

Les HAPs se forment dans des proportions relativement importantes lors de la combustion et tout particulièrement celle de la biomasse qui s'effectue souvent dans des conditions mal maîtrisées (par exemple en foyer ouvert) dans le secteur résidentiel. Ces procédés de combustion comprennent également l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères mais aussi le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesels. Ce polluant, du fait de sa formation possible lors d'une combustion incomplète du charbon, est un polluant surveillé par EDF dans les centrales thermiques à flamme.

Selon la convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance (1979), 4 HAPs sont considérés : le Benzo[a]Pyrène ( $B[a]P$ ), le Benzo[b]Fluoranthène ( $B[b]F$ ), le Benzo[k]Fluoranthène ( $B[k]F$ ) et l'Indéno(1,2,3-c,d)Pyrène ( $I_P$ ) mais le  $B[a]P$  reste le HAP le plus largement étudié et il est utilisé comme HAP de référence. De plus, faute de données disponibles, l' $I_P$  ne sera pas modélisé dans nos modèles. Les concentrations atmosphériques de fond typiques du benzo[a]pyrène en Europe sont de l'ordre de 1 à 10  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  en régions urbaines et inférieures à 1  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  dans les régions rurales (WHO [1997]). L'OMS a établi un Excès de Risque Unitaire par inhalation (ERU) pour le benzo[a]pyrène. Cet ERU correspond à la probabilité de développer un cancer du poumon après une exposition au benzo[a]pyrène pendant une vie entière. L'ERU établi par le WHO est de  $8,7\cdot 10^{-5}$   $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (WHO [2000]).

Dans l'atmosphère, seul le  $B[b]F$  est uniquement d'origine anthropique. Le  $B[a]P$  est présent dans les éruptions volcaniques, les feux de forêts et il est aussi synthétisé par des plantes, des bactéries et des algues, alors que le  $B[k]F$  est présent dans les combustibles fossiles. Du fait d'un coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ) élevé, entre  $10^6$  et  $10^7$   $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$  (Bisson *et al.* [2006b], Bisson *et al.* [2005b], Doornaert *et al.* [2005]), les HAPs étudiés témoignent d'un fort potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulaires en suspension dans l'atmosphère. Ainsi, pendant le refroidissement des émissions issues de la combustion, les HAPs sont incorporés à des particules à travers des processus de condensation et d'adsorption. Ils sont donc associés à la phase particulaire, la phase gazeuse ne dépassant que rarement 10 % de la concentration totale en HAP.

<sup>3</sup>le congénère est une variante ou une configuration d'une même structure chimique

Ce coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ) élevé rend compte également d'un fort potentiel de bioconcentration dans les végétaux. Dans les organismes végétaux, le benzo[a]pyrène peut être prélevé par les plantes via leurs racines et leurs feuilles. Par ailleurs, la translocation du polluant, des racines vers les parties supérieures des plantes dans le cas d'un sol pollué ou l'inverse dans le cas d'une atmosphère polluée, a également été démontrée (Bisson *et al.* [2006b]).

La figure 1.5 présente la diminution des émissions de HAPs (en tonnes) entre 1990 et 2005 dans la région EMEP (région formée à partir de 20 pays déclarant leurs émissions<sup>4</sup>) de 23 % pour le *I*<sub>P</sub> à 28% pour le *B*[b]F. Par ailleurs, le secteur prépondérant dans les émissions se trouve être le secteur résidentiel avec 65% des émissions (figure 1.5). La contribution de ce secteur et notamment le chauffage résidentiel détermine ainsi une variation saisonnière des émissions de HAPs avec des pics d'émission pendant l'hiver.

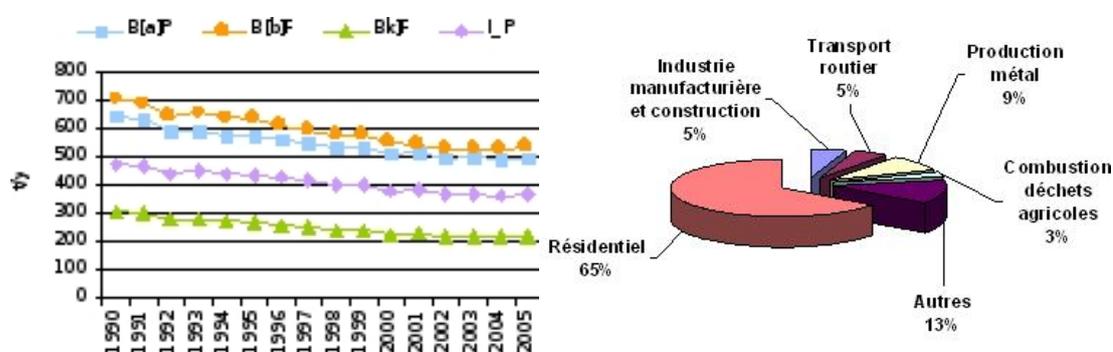


FIG. 1.5 – Émissions des HAPs dans la région EMEP entre 1990 et 2005 en  $t \cdot an^{-1}$  et distribution de ces émissions en fonction des secteurs d'activité en 2005 (Gusev *et al.* [2007]).

D'un point de vue chimique, les HAPs sont composés de 2 à 6 cycles aromatiques condensés<sup>5</sup>. Une distinction entre les HAPs « légers » possédant moins de 4 cycles et les HAPs « lourds » possédant plus de 4 cycles est souvent faite. La pression de vapeur

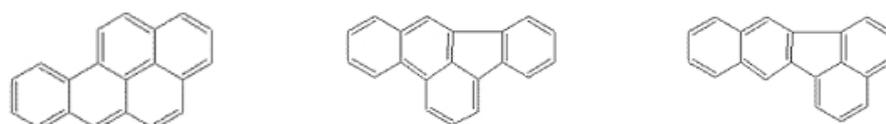


FIG. 1.6 – Formule chimique du B[a]P, du B[b]F et du B[k]F.

saturante des composés détermine la répartition des HAPs entre la phase gazeuse et particulaire dans l'atmosphère. Les HAPs les plus « légers », ayant des pressions de vapeur saturante plus élevées, sont plutôt liés à la phase gazeuse alors que pour les plus « lourds », les pressions de vapeur saturante sont plus faibles et donc les HAPs sont plutôt présents dans la phase particulaire. Pour le cas des trois HAPs modélisés, nous

<sup>4</sup>Biélorussie, Croatie, Chypre, République Tchèque, Danemark, Estonie, France, Allemagne, Hongrie, Islande, Irlande, Lituanie, Lettonie, Monaco, Pologne, République de Moldavie, Slovaquie et Suisse et Royaume-Uni

<sup>5</sup>Un cycle aromatique est un cycle composé de 8 carbones

remarquons qu'ils sont considérés comme des HAPs « lourds » car ils possèdent 5 cycles aromatiques et sont ainsi plutôt liés à la phase particulaire.

Les HAPs peuvent être absorbés par l'homme par trois voies d'exposition. L'alimentation est la principale voie d'exposition aux HAPs. En effet, des HAPs sont formés pendant la cuisson des aliments et également pendant les périodes de pollution atmosphérique suivi du dépôt de polluants sur les végétaux qui sont ensuite consommés (Doornaert *et al.* [2006]). Par voie cutanée et pulmonaire, l'absorption est rapide mais par inhalation, ce phénomène dépend de la taille des particules sur lesquelles les HAPs sont adsorbés (Brondeau *et al.* [1997], Bisson *et al.* [2006b]). Après absorption, ils sont rapidement et largement distribués. Les B[a]P, B[b]F et B[k]F sont tous les trois classés par l'Union Européenne en « catégorie 2 », c'est-à-dire qu'ils doivent être assimilés à des substances cancérigènes pour l'homme (Bisson *et al.* [2006b]).

### 1.3.2 PolyChloroDibenzo-p-Dioxine et PolyChloroDibenzoFurane (dioxines et furanes, PCDD et PCDF)

Les dioxines et furanes sont des polluants chimiques organiques générés au cours de processus thermiques industriels ou naturels. Les émissions peuvent provenir d'événements naturels comme les éruptions volcaniques ou les feux de forêt mais surtout d'activités industrielles faisant intervenir de fortes températures telles que l'incinération de déchets, les procédés de production et de combustion, les procédés métallurgiques ou la réactivation du charbon actif. Les dioxines/furanes, tout comme les HAPs, sont aussi des polluants d'intérêt pour EDF à cause d'une formation possible de ce polluant lors de la combustion du charbon, fioul ou du gaz dans les centrales thermiques à flamme.

Les dioxines/furanes se retrouvent dispersés dans l'atmosphère, associés en partie aux particules de combustion du fait de leur faible pression de vapeur saturante ( $10^{-10}$  à  $10^{-7}$  Pa pour les dioxines et  $10^{-7}$  à  $10^{-4}$  Pa pour les furanes) et un coefficient de partage octanol/eau élevé ( $10^5$  à  $10^{13}$   $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$  pour les dioxines et  $10^6$  à  $10^8$   $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$  pour les furanes) (Bureau *et al.* [2006], Gusev *et al.* [2006]). Les concentrations atmosphériques de fond typiques des dioxines/furanes en Europe sont d'environ 1 pgTEQ. $\text{m}^{-3}$  en régions urbaines (WHO [2000]). L'OMS ne préconise aucune valeur moyenne d'exposition puisque l'inhalation directe constitue une faible part de l'exposition totale (WHO [2000]).

Le dépôt atmosphérique, et principalement le dépôt humide, est la principale source de dioxines/furanes pour les sols, en dehors d'application de boues contaminées (Schröder *et al.* [1997]). Les polluants se trouvent fixés aux particules du sol et ne sont pas ou peu lessivés vers les couches profondes du sol (Bureau *et al.* [2006]). Les dioxines/furanes présentes à la surface du sol peuvent être éliminées par volatilisation (réémission des polluants sous forme gazeuse) ou photodégradation. Les polluants peuvent être également biodégradés ou absorbés par les plantes.

On dénombre 75 congénères de dioxines et 135 congénères de furanes. Parmi cet ensemble, seuls 17 suscitent un intérêt de part leur grande toxicité (Falcy *et al.* [2004]). Ils présentent une toxicité différente et c'est pour cette raison que la concentration des dioxines/furanes n'est pas exprimée comme une simple somme des concentrations des 210 congénères mais comme une somme des concentrations des 17 congénères toxiques pondérées par un « facteur d'équivalence de toxicité » (TEF). Cette somme donne alors l'indice international de toxicité du mélange, le TEQ. La dioxine TCDD est considérée

---

<sup>6</sup>TEQ : Toxic Equivalent Quantity

comme la plus toxique et son TEF est égal à 1. Les TEFs des 16 autres congénères sont évalués par rapport à la TCDD (tableau 1.1).

Par ailleurs, la stabilité du polluant augmente avec le nombre d'atomes de chlore présents dans la molécule. Les dioxines/furanes sont ainsi séparés en fonction du nombre d'atomes de chlore et le groupe PeCDD (pentachlorodibenzo-p-dioxine) désigne toutes les dioxines contenant 5 atomes de chlore, quelle que soit leur position dans la molécule. Cette stabilité provoque des phénomènes de bioaccumulation dans les écosystèmes. Le tableau 1.1 indique la contribution des 17 congénères étudiés par rapport à la concentration totale de dioxines/furanes dans une atmosphère urbaine ainsi que leur facteur d'équivalence de toxicité (TEF) associé.

TAB. 1.1 – Liste des 17 congénères étudiés ainsi que leur contribution à la concentration dans l'air des dioxines/furanes et leur facteur d'équivalence de toxicité (TEF) associé (WHO [1997]).

Contribution, %	Groupe des PCDD/Fs	Congénères	TEF
3.7	TCDD	2,3,7,8-TCDD	1
13	PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	1
18	HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
5.4	HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
1.3	OCDD	OCDD	0.001
4.5	TCDF	2,3,7,8-TCDF	0.1
30.3	PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
21	HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
2.6	HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
0.2	OCDF	OCDF	0.0001

Les dioxines/furanes sont des molécules formées de 2 cycles aromatiques associés à un cycle oxygéné (figure 1.7). Les dioxines et furanes faiblement chlorés se retrouvent à l'état gazeux en plus forte proportion que ceux fortement chlorés, qui sont associés aux particules (Bureau *et al.* [2006]).



FIG. 1.7 – Formule chimique des dioxines (à gauche) et furanes (à droite)

En général, depuis 1990, les émissions sont en baisse de 63% grâce au progrès dans le domaine de l'incinération des déchets et de la sidérurgie. La figure 1.8 présente la somme

des émissions de 17 congénères de dioxines/furanes dans la région EMEP (émissions reportées par 39 pays<sup>7</sup>) entre 1990 et 2003 ainsi que la distribution des dioxines/furanes par secteur d'activités en 2005, soumis par 15 pays (pays soulignés) (Gusev *et al.* [2007]). Les secteurs les plus émetteurs en 2005 sont le secteur résidentiel (25%) suivi de la production d'énergie et de métal, l'industrie manufacturière et l'incinération de déchets avec 13% des émissions.

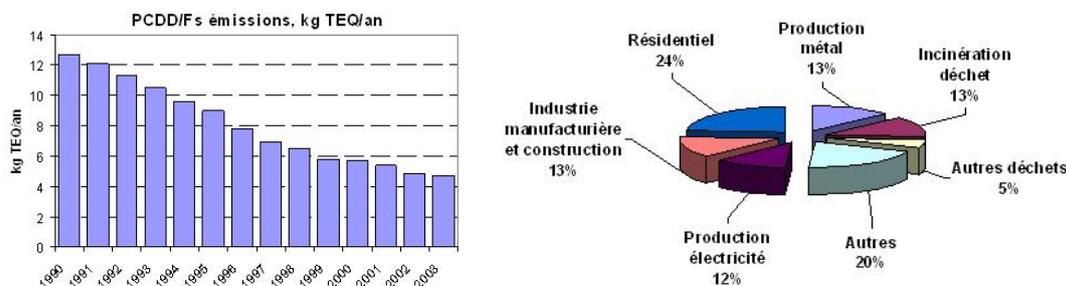


FIG. 1.8 – Émissions des PCDD/Fs dans la région EMEP entre 1990 et 2003 en  $\text{kgTEQ}\cdot\text{an}^{-1}$  (Shatalov *et al.* [2005b]) et distribution de ces émissions en fonction des secteurs d'activité en 2005 (Gusev *et al.* [2007]).

L'alimentation est la principale source d'exposition (90%), l'inhalation ne représentant qu'environ 5% (Bureau *et al.* [2006], WHO [2000]). La distribution se fait notamment en fonction de la teneur en graisse des différents tissus. Par ailleurs, la demi-vie d'élimination des dioxines peut varier entre 2 ans chez l'enfant à plus de 30 ans chez l'adulte âgé (Bureau *et al.* [2006]).

### 1.3.3 PolyChloroBiphényle (PCB)

Les PCBs sont des dérivés chimiques chlorés. Jusque dans les années 80, leurs propriétés en matière d'isolation électrique, de stabilité thermique et leur résistance au feu furent utilisées dans des applications liées aux transformateurs électriques et aux appareils hydrauliques industriels. Depuis 1987, leur production et leur emploi sont interdits (Bisson *et al.* [2005c]). Une très forte proportion de ces appareils contenant des PCBs est utilisée pour la production, le transport, mais surtout pour la distribution d'énergie électrique sur tout le territoire (*www.ademe.fr*). Ce polluant est donc un polluant d'intérêt pour EDF qui possède encore ce type d'appareils et qui a mis en place un plan d'action pour les dépolluer ou les éliminer d'ici 2010 (EDF [2006]).

Sa présence dans l'atmosphère est uniquement d'origine anthropique. Les principales sources atmosphériques sont la volatilisation du polluant présent dans les boues d'épuration ou créé au cours de l'incinération des déchets industriels, des surchauffes des transformateurs et des condensateurs électriques mis en circulation avant 1987. Les concentrations atmosphériques de fond typiques varient de  $0,003 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  dans des zones non industrialisées à  $3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  dans des régions urbaines et/ou industrialisées (WHO

<sup>7</sup> Albanie, Arménie, Biélorussie, Belgique, Bosnie-Herzégovine, Bulgarie, Croatie, Chypre, République Tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, France, Géorgie, Allemagne, Grèce, Hongrie, Islande, Irlande, Italie, Lituanie, Lettonie, Luxembourg, Monaco, Pays-Bas, Norvège, Pologne, Portugal, République de Moldavie, Roumanie, Fédération Russe, Serbie-et-Monténégro, Slovaquie, Slovénie, Espagne, Suède, Suisse, Ukraine, Angleterre

[2000]). Bien que le WHO ne préconise aucune valeur moyenne de concentration atmosphérique puisque l'inhalation directe constitue une faible part de l'exposition totale, une concentration moyenne de  $3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  peut devenir une source majeure de contamination pour la chaîne alimentaire par effet d'accumulation (WHO [2000]).

Dans les sols, les PCBs sont faiblement mobiles du fait d'une faible solubilité dans l'eau et d'un coefficient de partage octanol/eau élevé (de  $10^4$  à  $10^7 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et sont donc persistants dans les sols (Bisson *et al.* [2005c]). Le nombre d'atomes de chlore influence le comportement des PCBs dans les sols. Ainsi, plus le degré de chloration est élevé, plus le facteur de distribution du polluant dans le sol est grand et d'autre part, moins la réémission en phase gazeuse des PCBs dans l'atmosphère est importante (Bisson *et al.* [2005c]).

Les PCBs sont transférés aux végétaux selon deux grands mécanismes. La voie de transfert principale est celle du dépôt atmosphérique. Ainsi, suite à un dépôt humide, les végétaux ayant une grande surface d'échange aérienne accumulent beaucoup de PCBs (laitue, prairie). Le prélèvement racinaire constitue le deuxième mécanisme. Ce processus est limité du fait de la forte rétention des polluants par la matière organique et les argiles du sol (Bisson *et al.* [2005c]).

Entre 1990 et 2003, les émissions de PCBs diminuent de 60% (souvent dû au non-renouvellement d'appareils contenant des PCBs) (figure 1.9). Malgré tout, le secteur de production d'électricité reste le plus important avec 38% des émissions suivi par le secteur résidentiel avec 14%. La figure 1.9 présente les émissions des PCBs dans la région EMEP (les émissions sont reportées par 17 pays<sup>8</sup>) entre 1990 et 2003 ainsi que les principaux secteurs d'activité émetteurs de ce polluant en 2003.

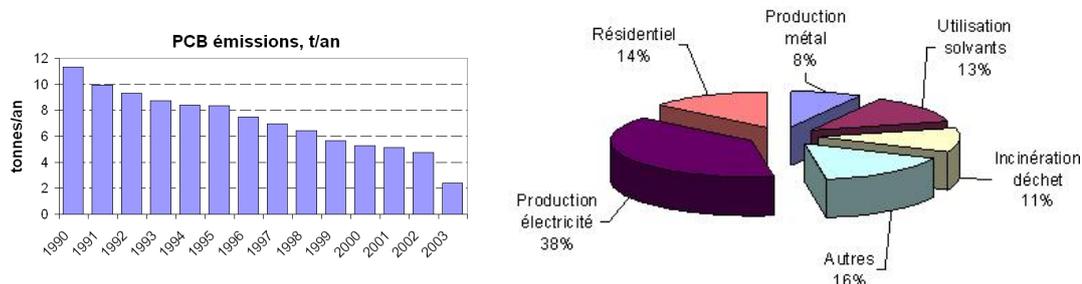


FIG. 1.9 – Émissions des PCBs dans la région EMEP entre 1990 et 2003 en  $\text{t}\cdot\text{an}^{-1}$  et distribution de ces émissions en fonction des secteurs d'activité en 2003 (Shatalov *et al.* [2005b]).

Il existe en théorie 209 congénères renfermant 1 à 10 atomes de chlore en différentes positions. Cinq congénères de PCBs sont étudiés : PCB-28, PCB-105, PCB-118, PCB-153, PCB-180. Ils représentent les groupes « léger », « moyen » et « lourd » des PCBs, caractérisés par un degré de chloration différent. Les PCBs sont des mélanges de molécules formées de deux cycles aromatiques (biphényle) pouvant porter chacun un nombre variable d'atomes de chlore placés en diverses positions. La toxicité aiguë et la stabilité des PCBs augmentent généralement avec le nombre d'atomes de chlore présents sur la molécule (figure 1.10). Par ailleurs, sous de fortes températures (entre

<sup>8</sup>Biélorussie, Belgique, Bulgarie, République Tchèque, Estonie, France, Hongrie, Lituanie, Monaco, Pays-Bas, Pologne, République de Moldavie, Slovaquie, Slovénie, Espagne et Angleterre

300°C et 1000°C), la pyrolyse des PCBs en présence d'oxygène conduit à la formation de dioxine/furanes (Bisson *et al.* [2005c]).

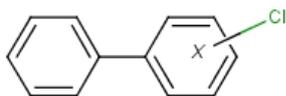


FIG. 1.10 – Formule chimique générale des PCBs.

La nourriture est la principale voie d'exposition pour les hommes. Chez l'enfant, le taux d'absorption des PCBs se produit par le lait maternel du fait de sa forte teneur en graisse. L'inhalation est estimée représenter 1 à 2 % de l'exposition alimentaire pour la population générale (WHO [2000]). Une fois absorbés, les PCBs se concentrent majoritairement dans les tissus adipeux mais aussi dans le foie. La demi-vie dans l'organisme dépend du degré de chloration : de 2,6 ans pour un PCB faiblement chloré à 4,8 ans pour un PCB plus chloré (Bisson *et al.* [2005c]).

#### 1.3.4 HexaChloroBenzène (HCB)

Étant interdit en France depuis 1993, il peut néanmoins être produit de façon involontaire au cours de certaines fabrications, principalement dans l'industrie du chlore et des solvants chlorés ou de l'incinération des déchets. Jusque dans les années 80, il est utilisé essentiellement comme fongicide et intervenait dans plusieurs procédés industriels (Soleille [2005]). Actuellement, les principales sources de HCB sont les sous-produits de fabrication et d'utilisation de solvants chlorés, l'application de pesticides contaminés au HCB, l'incinération de déchets contenant du HCB (produit selon un mécanisme similaire aux dioxines/furanes) et le transport à grande distance (Canada Gouvernement [1993]).

Le HCB est répandu dans tout l'environnement à cause de sa mobilité et de sa résistance à la dégradation. Dans l'atmosphère, le HCB est transporté sur de grandes distances à cause de sa forte volatilité ; il a une pression de vapeur saturante élevée. Pendant son transport, il subit une dégradation lente et il est éliminé de l'atmosphère par dépôt humide principalement (Canada Gouvernement [1993]). La volatilisation est le principal processus d'élimination à la surface du fait du coefficient de partage air/eau  $K_{aw}$  élevé,  $10^{-2}$  contre  $10^{-5}$  pour le benzo[a]pyrène (Kucklick *et al.* [1991], Hulscher *et al.* [1992]).

Dans les sols, à cause de l'utilisation d'herbicides contaminés au HCB, les concentrations dans le sol peuvent être triplées comparées à des sols non contaminés (Canada Gouvernement [1993]). Du fait d'une faible solubilité dans l'eau et d'un coefficient de partage octanol/eau élevé (environ  $10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ), le HCB est peu mobile dans les sols et donc persistant.

Depuis 1990, les émissions de HCB ont diminué de 22%. La contribution maximale des émissions est faite par le secteur de production de métal avec 22% suivi par le secteur résidentiel avec 17%. La figure 1.11 présente les variations annuelles des émissions de HCB entre 1990 et 2003 dans la région EMEP (émissions reportées par 40 pays<sup>9</sup>) ainsi

<sup>9</sup> Albanie, Arménie, Biélorussie, Belgique, Bosnie-Herzégovine, Bulgarie, Croatie, Chypre, Répu-

que la distribution du HCB par secteur d'activités en 2005, soumis par 8 pays (pays soulignés) (Gusev *et al.* [2007]).

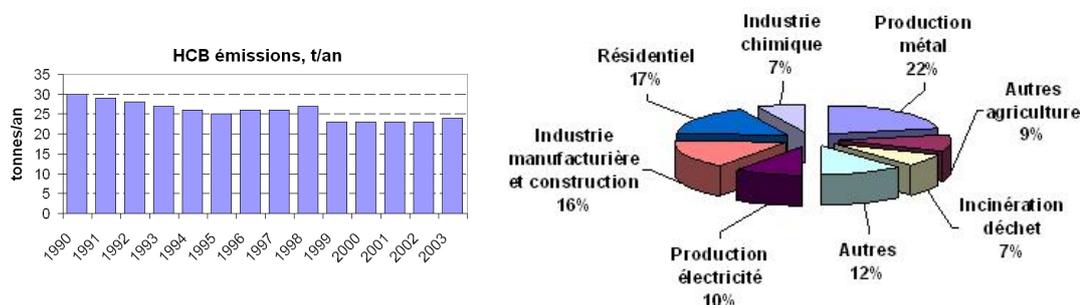


FIG. 1.11 – Émissions du HCB dans la région EMEP entre 1990 et 2003 en  $t.an^{-1}$  (Pacyna [1999]) et distribution de ces émissions en fonction des secteurs d'activité en 2005 (Gusev *et al.* [2007]).

Lors de la fabrication et de l'utilisation de solvants chlorés, le HCB est formé accidentellement en présence de carbone (cycle aromatique) et de traces de chlore (Soleille [2005]) (figure 1.12).

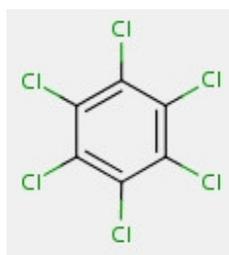


FIG. 1.12 – Formule chimique du HCB.

D'après des études menées au Canada, la dose estimative de l'HCB absorbée par les membres de la population canadienne est très élevée ( $> 98\%$ ). La contamination se fait via l'alimentation, principalement sous forme de produits laitiers et à un degré moindre, sous forme de viande et d'oeufs frais. Par ailleurs, le HCB s'accumule dans le lait maternel, la dose estimative absorbée par les nouveau-nés allaités est plus élevée que dans d'autres groupes d'âge de la population (Canada Gouvernement [1993]). Le HCB est classé « catégorie 2 » par l'Union européenne, c'est-à-dire qu'il est assimilé à une substance cancérigène pour l'homme (Soleille [2005]).

### 1.3.5 $\gamma$ -HexaChlorocycloHexane (lindane, $\gamma$ -HCH)

Le lindane est un insecticide organochloré, issu de l'HexaChlorocycloHexane et appliqué durant la semence et la germination de plantes agricoles, ou pour traiter les

blique Tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, France, Géorgie, Allemagne, Grèce, Hongrie, Islande, Irlande, Italie, Lituanie, Lettonie, Luxembourg, Pays-Bas, Norvège, Pologne, Portugal, République de Moldavie, Roumanie, Fédération Russe, Serbie-et-Monténégro, Slovaquie, Slovénie, Espagne, Suède, Suisse, Turquie, Ukraine, Angleterre

forêts et jardins. Sa présence est donc uniquement d'origine anthropique. Les premiers constats montrent que les pesticides obéissent à un cycle saisonnier conditionné par leur utilisation, avec un pic de concentration pendant la saison estivale (Strand & Hov [1996]). Bien qu'une des formes de l'HexaChlorocycloHexane (Technical-HCH) soit interdite dans la majeure partie des pays du monde à cause de sa toxicité, l'autre forme, le lindane, reste un des derniers insecticides organochlorés encore utilisés (Chine, États-Unis, ...). Par ailleurs, du fait de sa haute volatilité, il est présent sur l'ensemble du globe et participe au transport longue distance. En effet, le lindane a une pression de vapeur saturante élevée comparée aux autres Polluants Organiques Persistants,  $10^{-3}$  Pa (Xiao *et al.* [2004]) pour le lindane contre  $10^{-8}$  Pa pour les HAPs.

Présent en très grande majorité sous la forme gazeuse, sa volatilisation à partir du sol et de l'eau est plus active que pour les autres polluants. Ceci est dû à sa pression de vapeur saturante élevée. Dans les sols, le lindane est peu mobile. Du fait de son caractère lipophile, il est fortement adsorbé par les sols riches en matières organiques. C'est ainsi qu'on note une plus forte volatilisation à partir des végétaux (surtout juste après l'épandage) qu'à partir des sols (Bedos *et al.* [2002], Fabre *et al.* [2005]).

A cause de l'interdiction progressive du lindane en Europe, les émissions ont diminué de 90 % depuis les années 90 (figure 1.13). Malgré tout, quelques pays ont utilisé cet insecticide jusqu'à la fin des années 90 comme par exemple l'Angleterre, le Portugal ou la Croatie. La figure 1.13 présente les émissions de lindane entre 1990 et 2003 dans la région EMEP (émissions reportées par 40 pays<sup>10</sup>).

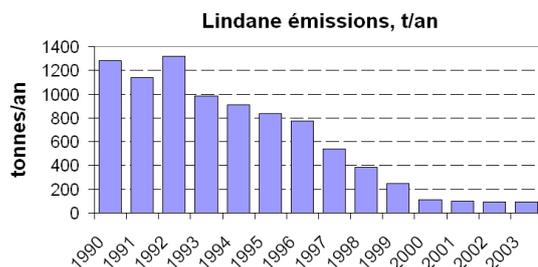


FIG. 1.13 – Émissions du lindane dans l'atmosphère dans la région EMEP entre 1990 et 2003 en  $t \cdot an^{-1}$  (Gusev *et al.* [2007]).

Le lindane est un isomère de l'HexaChlorocycloHexane synthétisé à partir de benzène et de chlore (figure 1.14). La réaction de synthèse peut être initiée grâce à la lumière visible, la lumière ultraviolette, les rayons X ou  $\gamma$  (Bisson *et al.* [2005d]).

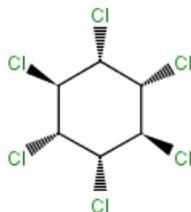


FIG. 1.14 – Formule chimique du lindane.

<sup>10</sup>voir la liste des pays pour le HCB

La voie principale d'exposition du lindane pour l'homme est l'inhalation, sous forme de vapeur ou de particules ainsi que la voie cutanée. Une fois absorbé, le lindane est principalement distribué dans les tissus graisseux mais aussi dans le cerveau, les reins, les muscles, les poumons, le coeur, la rate, le foie et le sang (Bisson *et al.* [2005d]).

## Conclusion

Cette partie nous a permis de décrire les polluants que nous allons modéliser. Elle nous a aussi permis de préciser la grande variabilité des sources, d'origine anthropique ou biogénique. Nous avons donné les différentes propriétés des polluants, en présentant les comportements et les caractéristiques les plus importants pour leur modélisation.

En ce qui concerne les métaux lourds, nous retenons deux polluants, le cadmium et le plomb. Dans l'atmosphère, ces métaux ont la propriété d'être uniquement en phase particulaire et ils sont supposés de ne pas avoir de dégradation chimique. Au niveau du sol et des végétaux, la contamination par dépôt semble une voie privilégiée pour ces polluants. De plus, le cadmium apparaît comme plus mobile que le plomb dans le sol et donc plus biodisponible pour les végétaux par captation racinaire.

Face au grand nombre de Polluants Organiques Persistants, nous avons restreint le choix pour la modélisation. Ce choix s'est justifié à partir d'une classification. Nous avons d'abord pris en compte le caractère mono ou multiphasique (particulaire ou gazeux) de ces polluants pour représenter l'ensemble des comportements existants. De plus, le choix des polluants modélisés a aussi été orienté par les préoccupations d'EDF concernant l'impact de certains polluants éventuellement rejetés par les centrales thermiques. Enfin, la disponibilité des émissions et des observations en Europe - nécessaires aux entrées et à la validation du modèle atmosphérique - a aussi permis de restreindre le choix. Finalement, 21 polluants répartis en 5 familles sont retenus pour la modélisation.

Dans la famille des Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques, nous retenons trois polluants, le Benzo[a]Pyrène, le Benzo[b]Fluoranthène et le Benzo[k]Fluoranthène. Ces HAPs, formés lors d'une combustion incomplète, sont associés à 90% à la phase particulaire (liés aux particules de combustion) dans l'atmosphère et possèdent un fort potentiel d'accumulation dans les végétaux.

Pour les dioxines/furanes, nous avons retenu 17 congénères du fait de leur toxicité. Dans l'atmosphère, ces polluants se retrouvent associés en partie aux particules de combustion mais ce comportement monophasique varie d'un congénère à l'autre. Par ailleurs, la mobilité des polluants est extrêmement faible en raison de leur faible hydro-solubilité et d'une forte capacité d'adsorption. Par conséquent, les sols constituent un milieu d'accumulation privilégié.

Dans la famille des PolyChloroBiphényles, nous retenons 5 congénères représentatifs de l'ensemble de cette famille. Dans l'atmosphère, les PCBs se trouvent dans les deux phases particulaire et gazeuse, le degré de chloration des polluants influençant leur proportion en phase gazeuse. Dans les sols, les PCBs sont faiblement mobiles et sont donc persistants. L'accumulation dans les végétaux suite au dépôt atmosphérique est un mécanisme privilégié.

L'HexaChloroBenzène est retenu pour son comportement transfrontière. Du fait de sa grande volatilité, il contribue au transport à longue distance. Dans l'atmosphère, il est réparti entre les deux phases. Dans les sols, il s'accumule et a une très forte résistance à la dégradation.

Enfin, le lindane, tout comme le HCB, est connu pour sa participation au transport longue distance. Présent en très grande majorité sous la forme gazeuse, sa volatilisation à partir du sol est très active aussi bien sur terre que sur mer. Dans les sols, le lindane est peu mobile.

La bonne prise en compte des différents aspects régissant ces polluants est une première étape dans la modélisation aussi bien atmosphérique que multi-milieux.

## Chapitre 2

# Présentation du modèle de chimie transport atmosphérique POLAIR3D Application au cas des métaux lourds

### Contents

---

<b>2.1</b>	<b>Dispersion de polluant dans l'atmosphère . . . . .</b>	<b>36</b>
<b>2.2</b>	<b>Description du modèle POLAIR3D . . . . .</b>	<b>40</b>
2.2.1	Modélisation des métaux lourds . . . . .	40
2.2.2	Paramétrisation du dépôt humide . . . . .	41
2.2.3	Paramétrisation du dépôt sec . . . . .	42
<b>2.3</b>	<b>Validation du modèle . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>2.4</b>	<b>Simulation . . . . .</b>	<b>44</b>
2.4.1	Données d'entrée . . . . .	45
2.4.1.1	Les émissions . . . . .	45
2.4.1.2	Conditions aux limites et initiales . . . . .	47
2.4.1.3	Données météorologiques . . . . .	47
2.4.1.4	Données de sol . . . . .	47
2.4.2	Analyse des résultats . . . . .	48
2.4.2.1	Distribution spatiale des champs de concentration . . . . .	48

---

## Introduction

L'évaluation environnementale des impacts de polluants atmosphériques exige que l'on prédise des concentrations dans l'air à partir notamment des sources d'émissions atmosphériques. Pour ce faire, plusieurs types de modélisation existent comme l'approche gaussienne, l'approche lagrangienne et l'approche eulérienne.

Le modèle gaussien est couramment utilisé pour des applications opérationnelles comme la problématique du risque industriel mais reste une représentation très simplifiée de la réalité. Parmi les modèles de type gaussien les plus connus pour la dispersion atmosphérique de polluants, nous pouvons citer ADMS-3 (Atmospheric Dispersion Modeling System, *www.cerc.co.uk*).

L'approche lagrangienne consiste à suivre l'évolution d'un polluant au sein d'une parcelle d'air portée au gré d'un champ de vent. Ces modèles sont bien adaptés pour déterminer les trajectoires d'un polluant d'une source d'émissions vers une autre région. Il sera plutôt appliqué à proximité de la source. Parmi ce type de modélisation, nous pouvons citer le modèle TREND (van Jaarsveld *et al.* [1997]) ou le modèle HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model, Draxler & Hess [1997]).

Dans l'approche eulérienne, celle qui sera retenue dans ce travail, les concentrations de polluants sont calculées sur des grilles de discrétisation et le modèle a généralement une importante résolution verticale et horizontale de l'atmosphère. Ce type de modélisation est bien adapté à une simulation plus globale, notamment au transport transfrontière. Nous pouvons citer le modèle européen MSC-E<sup>1</sup> pour les métaux lourds (Travnikov & Ilyin [2005]) et les Polluants Organiques Persistants (Gusev *et al.* [2005]) ou le modèle hémisphérique DEHM-POP (Hansen *et al.* [2004]).

Dans ce chapitre nous présentons succinctement le modèle de transport atmosphérique utilisé et son application à la modélisation des métaux lourds issue de travaux de thèse précédent (Roustan [2005]). Les calculs effectués dans le cadre de mon travail sont ensuite présentés et discutés. Ceux-ci ont été utilisés comme données d'entrée au modèle multi-milieux OURSON.

## 2.1 Dispersion de polluant dans l'atmosphère

### Présentation du système POLYPHEMUS/POLAIR3D

POLYPHEMUS est une plate-forme dédiée à la modélisation de la qualité de l'air, développée au Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique (CEREA) (Mallet *et al.* [2007]), qui vise à couvrir l'ensemble des techniques utilisables dans ce domaine. Ce système permet la simulation de concentrations atmosphériques et de flux de dépôt de polluants gazeux (passifs ou réactifs), de radionucléides et de particules pour réaliser des études d'impact comme des prévisions opérationnelles.

Le modèle de chimie-transport POLAIR3D constitue une partie de cette plateforme. C'est un modèle eulérien tridimensionnel utilisé pour la modélisation de la qualité de l'air de l'échelle régionale (l'île de France par exemple) à l'échelle continentale (européenne, par exemple) sur des champs météorologiques 3-D pré-calculés.

Les fonctionnalités du modèle ont été développées afin d'étudier différents polluants atmosphériques. Plusieurs versions du modèle existent, pour la chimie de l'ozone, des oxydes d'azote et de soufre utilisant le schéma chimique en phase gazeuse RACM (Quélo

---

<sup>1</sup>Meteorological Synthesizing Centre - East

[2004]), pour la dispersion des radionucléides (Krysta [2006]), pour l’étude des aérosols (Debry [2004]), pour le transport passif du plomb et du cadmium et le transport réactif du mercure (Roustan [2005]).

Le principe de ce modèle est de décrire l’évolution des concentrations de polluants à travers une équation dite de « transport diffusion réactif » dans un domaine fixé à partir de conditions aux limites connues.

Le modèle utilisé ayant fait l’objet de travaux de recherche antérieurs (Debry [2004], Boutahar [2004], Mallet & Sportisse [2004]), il ne sera que succinctement rappelé ici.

L’équation de transport est établie à partir des équations de conservation de la masse des polluants réactifs en utilisant l’hypothèse d’incompressibilité. Par ailleurs le couplage avec les champs météorologiques est réalisé « off-line », ce qui revient à négliger les effets des polluants modélisés sur la dynamique atmosphérique. Cette hypothèse est réaliste pour les polluants étudiés dans ce travail.

$$\frac{\partial C^{air}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = - \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) C^{air}(\mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{K}_{mol}(\mathbf{x}, t) \nabla C^{air}(\mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion moléculaire}} - \underbrace{\lambda(\mathbf{x}, t) C^{air}(\mathbf{x}, t)}_{\text{lessivage par les précipitations}} + \underbrace{\chi(C^{air}(\mathbf{x}, t))}_{\text{production/destruction chimique}} + \underbrace{\sigma(\mathbf{x}, t)}_{\text{source}} \quad (2.1.1)$$

$C^{air}(\mathbf{x}, t)$  est la concentration du polluant considéré, exprimée en unité de masse par unité de volume (par exemple en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), au lieu  $\mathbf{x}$  et à l’instant  $t$ . Les différents termes de cette équation représentent :

- L’advection par le vent  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) traduisant le fait que le polluant est porté avec la masse d’air au sein de laquelle il se trouve.
- L’homogénéisation des concentrations sous l’effet de la diffusion moléculaire, qui est modélisée à travers la matrice des coefficients de diffusivité  $\mathbf{K}_{mol}(\mathbf{x}, t)$ , (en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).
- Le terme de lessivage qui est un terme de perte prenant en compte le retrait de l’atmosphère d’une partie de la masse du polluant suite à son incorporation dans la phase précipitante. Les divers phénomènes paramétrés par le coefficient de lessivage  $\lambda(\mathbf{x}, t)$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) sont particulièrement importants pour l’évaluation de l’impact des métaux lourds et permettent de quantifier le flux de dépôt humide.
- Le terme de chimie  $\chi(c(\mathbf{x}, t))$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) qui représente tous les processus de cinétique chimique, homogènes et hétérogènes, pris en compte dans le modèle.
- Enfin le terme de source qui correspond aux différentes émissions volumiques à l’intérieur du domaine modélisé (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

La complexité des écoulements atmosphériques liées à la turbulence rend inabordable leur description complète. On a donc recours à l’utilisation de variables moyennes et de paramétrisations pour représenter la turbulence de l’écoulement. Les champs de concentration  $C^{air}(\mathbf{x}, t)$  et de vent  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  notamment peuvent être décomposés en la somme d’un champs “moyen” et de fluctuations autour de cette moyenne, dans le cadre des axiomes de Reynolds :

$$C^{air}(\mathbf{x}, t) = \overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t) + C'^{air}(\mathbf{x}, t) \quad \text{et} \quad \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{u}'(\mathbf{x}, t)$$

$\overline{\quad}$  dénotant l'opérateur de moyenne tel que,

$$\overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \text{et} \quad \overline{\mathbf{u}'}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{0}$$

L'application de cet opérateur de moyenne à l'équation (2.1.1), en supposant la linéarité (équation 2.1.2), la commutativité avec les opérateurs de dérivation et d'intégration (équation 2.1.3), et d'idempotence (équation 2.1.4), fait apparaître des produits de fluctuations.

$$\overline{a C^{air}}(\mathbf{x}, t) = a \overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t) \quad (2.1.2)$$

$$\frac{\overline{\partial C^{air}(\mathbf{x}, t)}}{\partial t} = \frac{\partial \overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (2.1.3)$$

$$\overline{\int C^{air}(\mathbf{x}, t) dt} = \int \overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t) dt$$

$$\overline{\overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t) \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)} = \overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t) \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) \quad (2.1.4)$$

Du terme d'advection provient le flux turbulent  $\text{div}(\overline{C^{air} \mathbf{u}'})$  qui peut être paramétré à travers une matrice de coefficients turbulents,  $\mathbf{K}(\mathbf{x}, t)$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), en se basant sur l'hypothèse classique de proportionnalité avec le gradient de la concentration moyenne (on est ici dans le cadre d'une fermeture de la turbulence à l'ordre 1) :

$$\text{div}(\overline{C^{air} \mathbf{u}'}) = -\text{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \nabla \overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t))$$

L'effet d'homogénéisation des concentrations par la turbulence étant dans l'atmosphère beaucoup plus important que celui de la diffusion moléculaire ( $\mathbf{K} \gg \mathbf{K}_{\text{mol}}$ ), cette dernière est par conséquent habituellement négligée.

Le terme de chimie, qui n'est pas a priori linéaire, peut également faire apparaître des produits de fluctuation de concentrations. Ceux-ci sont généralement négligés sous l'hypothèse de mélange rapide, ce qui revient à considérer :

$$\overline{\chi(C^{air}(\mathbf{x}, t))} = \chi(\overline{C^{air}}(\mathbf{x}, t))$$

De ces considérations on déduit l'équation moyenne pour le transport des polluants dans l'atmosphère (l'opérateur de moyenne est omis pour la lisibilité).

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^{air}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & - \underbrace{\text{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) C^{air}(\mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \nabla C^{air}(\mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion turbulente}} \\ & - \underbrace{\lambda(\mathbf{x}, t) C^{air}(\mathbf{x}, t)}_{\text{lessivage par les précipitations}} + \underbrace{\chi(C^{air}(\mathbf{x}, t))}_{\text{production/destruction chimique}} + \underbrace{\sigma(\mathbf{x}, t)}_{\text{source}} \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

À l'équation (2.1.5) doivent être associées des conditions aux limites et initiales. Une hypothèse habituelle pour les problèmes de pollution atmosphérique consiste à considérer que le transport dans la Couche Limite Atmosphérique (CLA) est gouverné horizontalement par l'advection et verticalement par la diffusion. La hauteur limite de

la CLA se caractérise par une diffusion turbulente verticale devenant négligeable. Le domaine modélisé allant au-delà de cette limite, l’advection redevient le phénomène prépondérant. Remarquons que si des approximations sont encore aujourd’hui couramment utilisées, cela reste une simplification qui méconnaît le transport par les vitesses verticales notamment liées aux processus convectifs.

Ces considérations mènent à utiliser les conditions aux limites suivantes sur les faces « latérales » et au sommet du domaine :

$$\text{Flux}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) C^{air}(\mathbf{x}, t) \quad \text{si} \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) > 0, \quad (2.1.6)$$

où  $\text{Flux}(\mathbf{x}, t)$  est le flux entrant (en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\mathbf{n}$  le vecteur normal à la surface considérée, orienté vers l’intérieur du domaine. Au sol la condition s’écrit de la façon suivante :

$$(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \cdot \nabla C^{air}(\mathbf{x}, t)) \cdot \mathbf{n} = E(\mathbf{x}, t) - v_d(\mathbf{x}, t) C^{air}(\mathbf{x}, t) \quad (2.1.7)$$

avec  $E(\mathbf{x}, t)$  un terme représentant les émissions surfaciques (en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à l’intérieur du domaine et  $v_d(\mathbf{x}, t)$  un coefficient appelé « vitesse de dépôt sec » (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui permet de quantifier le flux de dépôt du même nom.

## Domaine de simulation

Le domaine considéré pour notre application couvre l’Europe. Horizontalement, deux domaines ont été choisis. Pour les métaux lourds, le domaine s’étend de  $10,75^\circ \text{ W}$  à  $22,75^\circ \text{ E}$  et de  $34,75^\circ \text{ N}$  à  $57,75^\circ \text{ N}$  avec un pas angulaire constant de  $0,5^\circ$  conduisant à  $67 \times 47$  points de grille. Pour les POPs, ce domaine est limité au plus près des pays côtiers afin de réduire les émissions océaniques mal prises en compte dans notre modèle (voir chapitre 3). Il s’étend selon la longitude de  $11,8125^\circ \text{ W}$  à  $41,0625^\circ \text{ E}$  et de  $36,5625^\circ \text{ N}$  à  $72,5625^\circ \text{ N}$  selon la latitude avec un pas angulaire de  $1,125^\circ$  ( $47 \times 32$  points de grille).

La couche d’atmosphère prise en compte va du sol jusqu’à 5000m en hauteur relative. Verticalement le domaine est divisé en 5 couches de hauteur variable : de 0 à 100 m, de 100 à 600m, de 600 à 1200 m, de 1200 à 2000m et de 2000 à 3000m. De plus, la partie essentielle pour notre modèle d’impact se situe au niveau des interactions sol-atmosphère. Pour des raisons de coût calcul (pour la modélisation des POPs), cette faible résolution verticale et horizontale a été préférée au profit d’une description plus fine des échanges avec la surface et de la mise en place d’un modèle de sol.

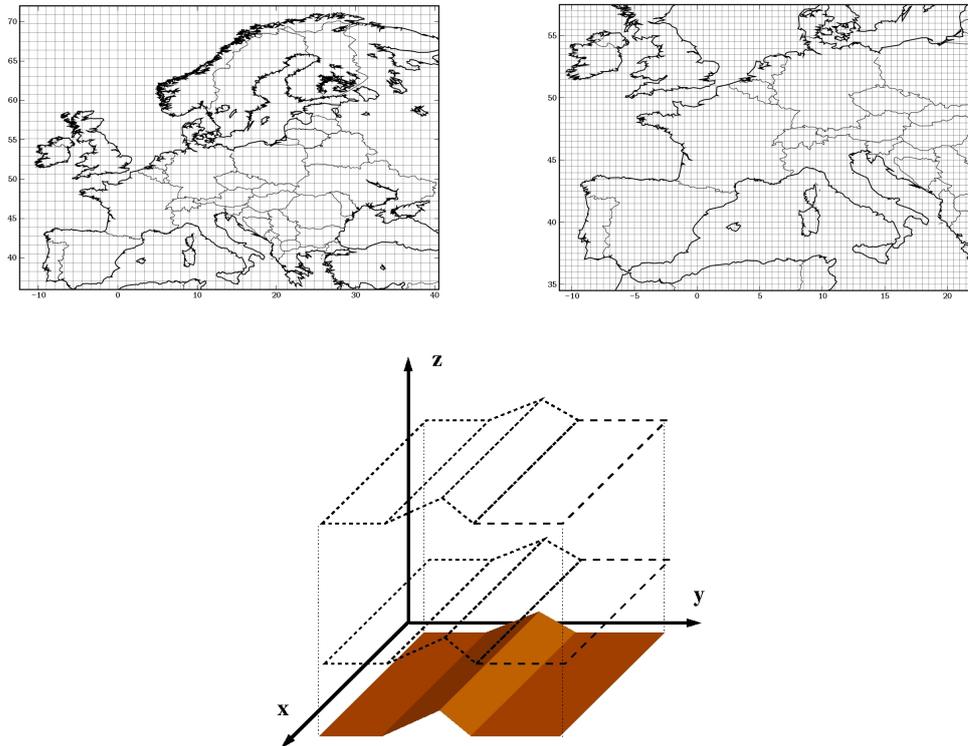


FIG. 2.1 – Structure horizontale du domaine pour les POPs (à gauche) et pour les métaux lourds (à droite) et verticale du modèle.

## 2.2 Description du modèle POLAIR3D

Cette partie présente les équations et les paramétrisations du modèle POLAIR3D pour les métaux lourds utilisées dans notre travail. Par la suite, la version de POLAIR3D dédiée aux métaux lourds sera notée POLAIR3D-HM.

### 2.2.1 Modélisation des métaux lourds

#### Représentation par un diamètre médian dans POLAIR3D

Le plomb et le cadmium se retrouvent principalement incorporés dans les particules atmosphériques, et sont notamment liés aux particules fines et très fines. Pour ces métaux, un ensemble de modèles a été développé (par exemple, sept modèles pour le plomb sont incorporés dans Sofiev *et al.* [1999] et quatre pour le cadmium dans Gusev *et al.* [2000]). La plupart propose une représentation assez simple de la distribution en taille de la population de particules porteuses des métaux lourds. Cette démarche simplificatrice découle en fait du peu d'informations dont on dispose sur cette distribution, que ce soit pour les émissions ou pour les mesures.

Par ailleurs, lors de la mise en place d'un modèle de métaux lourds avec un modèle d'aérosols (Roustan [2005]), les contraintes en temps de calcul de ce modèle rendent difficilement réalisables une simulation couvrant une année entière. Or, pour le couplage avec le modèle multi-milieux, il est nécessaire d'avoir des simulations sur plusieurs an-

nées afin de voir un effet d’accumulation du polluant dans les sols (INERIS [2003]).

A partir de ces considérations, le choix dans POLAIR3D-HM d’une représentation des aérosols par un diamètre médian a donc été fait et nous présentons ici la paramétrisation retenue. Elle consiste à attribuer un diamètre médian et une densité à la population d’aérosols métalliques suivie. Cela permet d’appliquer les modèles de flux de dépôts mis en place pour les particules. Les diamètres médians en masse utilisés dans cette configuration sont  $0,55 \mu\text{m}$  pour le plomb et  $0,84 \mu\text{m}$  pour le cadmium (Pirrone *et al.* [1995]) avec une masse volumique commune de  $1700 \text{ kg/m}^3$ . Cette valeur est basée sur celle du sulfate d’ammonium pur et est choisie d’après Ruijgrok *et al.* [1997].

Par ailleurs, vu le peu de réactivité atmosphérique du plomb et du cadmium, ils sont considérés comme portés par les aérosols et chimiquement inerte.

### 2.2.2 Paramétrisation du dépôt humide

Le dépôt humide désigne l’ensemble des processus traduisant le retrait d’un polluant de l’atmosphère par le biais des précipitations (on néglige dans le modèle le dépôt lié au brouillard). Cependant, selon l’origine de la présence du polluant dans les gouttes d’eau précipitantes, on distingue généralement le lessivage par les nuages et le lessivage par la pluie. Le premier cas correspond à l’absorption de polluants par le nuage, le polluant peut alors être transporté avec celui-ci et n’est retiré de l’atmosphère qu’à travers les précipitations. Dans le second cas, l’absorption du polluant survient au cours de la chute des gouttes d’eau précipitantes.

Un rappel succinct des différents coefficients de lessivage est indiqué dans le paragraphe ci-dessous et une description plus détaillée pourra être retrouvée dans Roustan [2005].

#### Lessivage par l’eau nuageuse

La paramétrisation est basée sur l’hypothèse que la majeure partie des particules est incorporée à la phase nuageuse (Roselle & Binkowski [1999]). Le transfert de masse de la phase particulaire vers la phase aqueuse nuageuse est décrit par une hypothèse d’« équilibre », les particules étant instantanément capturées par le nuage si celui-ci est diagnostiqué.

Pour quantifier la perte en polluant on définit un coefficient de lessivage comme suit (Roselle & Binkowski [1999]) :

$$\frac{dC^{air}}{dt} = \lambda_n C^{air} \quad \text{avec} \quad \lambda_n = \frac{e^{-\tau_n/\tau_l} - 1}{\tau_n} \quad (2.2.1)$$

avec  $\tau_n$  une échelle de temps caractérisant la durée de vie du nuage en s et  $\tau_l$  son temps de vidange pour une intensité de précipitation donné en s. Ce temps de vidange dépend du contenu en eau liquide dans le nuage et de la hauteur de ce dernier.

#### Lessivage par l’eau précipitante

Ce type de lessivage décrit la chute de particules avec les gouttes d’eau du fait de leur collision. L’efficacité de collision dépend de la taille des particules et des gouttes d’eau. En accord avec la théorie de Seinfeld & Pandis [1998], l’efficacité de collision approche l’unité pour les très larges et très petites particules et montre un minimum pour les particules dont le diamètre est compris entre  $0,1$  et  $2 \mu\text{m}$ . Le lessivage par les

précipitations est un phénomène de perte relativement important pour les plus petites particules ( $d_p < 0,1\mu m$ ) et les plus grosses ( $2,5\mu m < d_p < 10\mu m$ ), mais est plutôt négligeable pour les particules intermédiaires appartenant au mode d'accumulation.

Le coefficient de lessivage  $\lambda_p$  pour des particules monodispersées de diamètre  $d_p$  et des gouttes d'eau de diamètre  $D_d$  peut être calculé comme proposé par Seinfeld & Pandis [1998] :

$$\lambda_p = \frac{3}{2} \frac{E(D_d, d_p) P_0}{D_d} \quad (2.2.2)$$

où  $P_0$  est l'intensité de précipitation en  $\text{mm.h}^{-1}$  et  $E(D_d, d_p)$  le coefficient d'efficacité de capture, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de collisions entre les gouttes d'eau et les particules et le nombre de particules se trouvant dans le volume géométrique balayé.

### 2.2.3 Paramétrisation du dépôt sec

Les polluants absorbés ou adsorbés sur les aérosols peuvent être enlevés de l'atmosphère par le dépôt sec des particules. Le flux  $F_{daer}$  (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) peut être exprimé comme le produit d'une vitesse de dépôt sec  $v_d$  (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) et d'une concentration atmosphérique  $C^{air}$  (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) tel que :

$$F_{daer} = v_d C^{air} \quad (2.2.3)$$

Le calcul de la vitesse de dépôt sec pour les métaux lourds dans POLAIR3D suit celui de Zhang *et al.* [2001].

La vitesse est donnée comme l'inverse d'une somme de « résistances » au dépôt auquel est ajouté un terme de vitesse de sédimentation  $v_g$  (Zhang *et al.* [2001]) :

$$v_d = v_g + \frac{1}{R_a + R_s} \quad (2.2.4)$$

avec

- la résistance aérodynamique  $R_a$ . Elle représente le transfert de masse du polluant par diffusion turbulente, phénomène prépondérant dans la CLS<sup>2</sup>, conduisant à homogénéiser les concentrations des différentes espèces. Les paramètres météorologiques et la nature du sol la déterminent indépendamment du polluant considéré.
- la résistance de surface  $R_s$ . Elle retranscrit les phénomènes traduisant la capacité de captation de la surface vis à vis des particules, tels que les contacts particule/surface engendrés par le diffusion brownienne, le dépôt lié à l'inertie des particules, l'interception des particules par les « récepteurs » de la surface (aiguille, brin d'herbe, etc...) et l'effet de rebond lorsqu'une particule atteint la surface et qu'elle n'est pas forcément capturée par la surface et qu'elle peut donc rebondir.

## 2.3 Validation du modèle

POLAIR3D-HM a été validé pour l'année 2001 dans le cadre des travaux de thèse de Roustan [2005].

---

<sup>2</sup>La couche limite de surface est la partie de la CLA en contact avec la surface terrestre où les flux atmosphériques peuvent être considérés comme constants. Son épaisseur de quelques dizaines de mètres dépend de la stabilité atmosphérique.

Je présente ici ses résultats afin de donner une idée de l'incertitude associée aux calculs des flux de dépôts utilisés dans le modèle multi-milieux OURSON (voir chapitre 4).

Les résultats montrent les sorties de simulations pour la concentration dans l'atmosphère ainsi que les flux de dépôt humide de plomb et de cadmium comparées aux observations pour l'année 2001 à l'échelle européenne.

Afin de générer les conditions aux limites et initiales, les résultats du modèle du *Meteorological Synthesizing Centre-East*, MSC-E (Travnikov & Ilyin [2005]) pour l'année 2001 ont été utilisés.

Le nombre de stations de mesure pour le plomb et le cadmium est de 28 sites fournissant des observations de concentration dans l'air pour le plomb et 27 pour le cadmium. En ce qui concerne les flux de dépôt humide, 43 stations procurent des mesures pour les deux composés.

### Mesures de concentrations dans l'air et dans les précipitations

Les figures 2.2 et 2.3 montrent les comparaisons aux mesures des valeurs de concentrations atmosphériques (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) au premier niveau et de flux de dépôt humide obtenus pour le plomb et le cadmium.

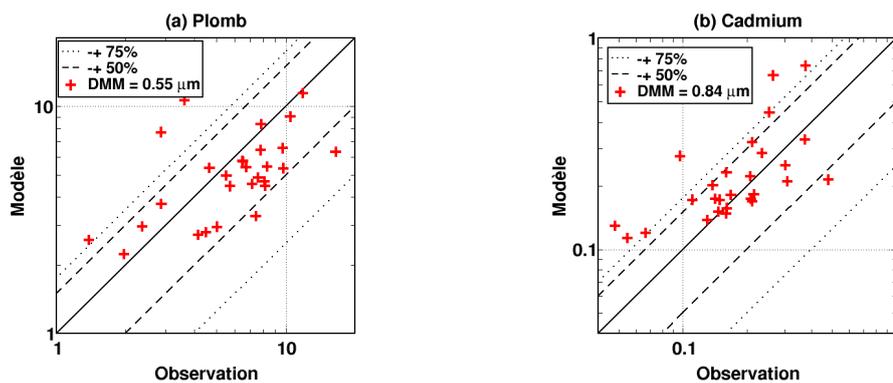


FIG. 2.2 – Comparaison mesure/modèle des concentrations annuelles moyennes dans l'air de plomb (a) et de cadmium (b) pour l'année 2001 (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) (Roustan [2005]).

Les résultats du tableau 2.1 montrent que les concentrations dans l'air modélisées ont tendance à sous-estimer les mesures pour le plomb. Le modèle donne des résultats convenables en amplitude pour le plomb et le cadmium, plus de 85 et 80% des valeurs obtenues étant comprises dans un facteur 2 par rapport aux mesures, respectivement.

TAB. 2.1 – Statistiques des comparaisons modèle/mesure pour les concentrations dans l'air. Les observations, les concentrations modélisées et le biais moyen sont exprimés en  $\text{ng.m}^{-3}$ . Le biais fractionnel (FB), l'erreur fractionnelle absolue (FE) et les fractions de concentrations modélisées ayant un écart inférieur à 50 et 75% par rapport aux mesures sont donnés en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en Annexe B.

	observation	modèle	biais	FB	FE	F < 50%	F < 75%	corr.
Pb	6,6	5,4	1,2	16	39	82	89	0,46
Cd	0,20	0,24	-0,044	-20	36	63	74	0,53

Les résultats présentés dans le tableau 2.2 montrent la sous-estimation globale des

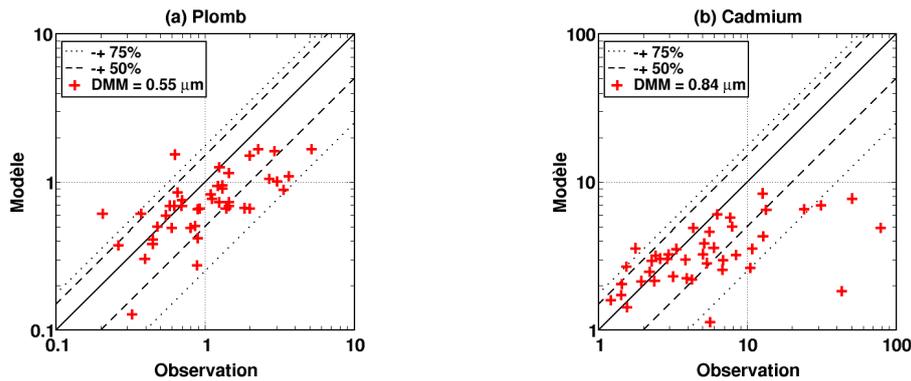


FIG. 2.3 – Comparaison mesure/modèle des flux humides annuels moyens de plomb (a) et de cadmium (b) pour l'année 2001 (respectivement en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  et en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) (Roustan [2005]).

flux de dépôt humide par le modèle. Celle-ci est plus marquée pour le cadmium que pour le plomb. Toutefois dans les deux cas plus de 65% des valeurs modélisées restent dans un intervalle d'un facteur 2 par rapport aux mesures.

TAB. 2.2 – Statistiques des comparaisons mesure/modèle pour les flux humides. Les observations, les flux modélisés et le biais moyen sont exprimés en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour Pb et en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour Cd. Le biais fractionnel (FB), l'erreur fractionnelle absolue (FE) et les fractions des flux modélisés ayant un écart inférieur à 50 et 75% par rapport aux mesures sont donnés en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en Annexe B.

	observation	modèle	biais	FB	FE	F < 50%	F < 75%	corr.
Pb	1,3	0,74	0,57	49	60	53	88	0,69
Cd	10	3,3	6,9	61	67	56	84	0,54

Les comparaisons aux mesures des concentrations dans l'air et des flux humides annuels pour le modèle ont montré une tendance de ces derniers à sous-estimer les observations, sauf pour les concentrations dans l'air de cadmium. Un constat analogue concernant la sous-estimation des mesures de plomb et de cadmium est fait par le MSC-E (Ilyin & Travnikov [2005]) avec les cadastres d'émission officiels (utilisés pour les simulations présentées ici). Bien que l'origine de cette sous-estimation soit difficilement attribuable, une réévaluation de l'amplitude des émissions anthropiques pays par pays a été réalisée pour le modèle MSC-E/HM.

## 2.4 Simulation

Dans le cadre de notre travail, nous avons réalisé des simulations sur quatre années allant de 2001 à 2004. Les résultats obtenus utilisés dans OURSON sont présentés ici.

## 2.4.1 Données d'entrée

### 2.4.1.1 Les émissions

Les émissions utilisées pour la modélisation sont issues du cadastre d'émission de métaux lourds utilisé par le MSC-E. Ce sont des données officielles rassemblées et éventuellement complétées à l'aide d'estimations d'expert.

Les émissions de plomb et de cadmium sont partagées entre des sources anthropiques et naturelles. Les émissions anthropiques de plomb sont principalement issues de l'activité industrielle manufacturière (métallurgie des métaux non ferreux notamment). Les sources naturelles identifiées correspondent aux volcans et au phénomène de resuspension des poussières de surface, leur contribution pouvant s'élever pour chacun à 20% des émissions totales de plomb dans l'atmosphère (Allen *et al.* [2001]).

Le cadmium est majoritairement émis par les industries métallurgiques, la combustion de fuel liée à la transformation d'énergie et le secteur résidentiel/tertiaire. La source naturelle prédominante correspond à l'activité volcanique qui produit 20% des émissions totales (Allen *et al.* [2001]).

La distribution spatiale annuelle du plomb et du cadmium pendant 4 ans est présentée aux figures 2.4 et 2.5 et présente la variabilité inter-annuelle des émissions.

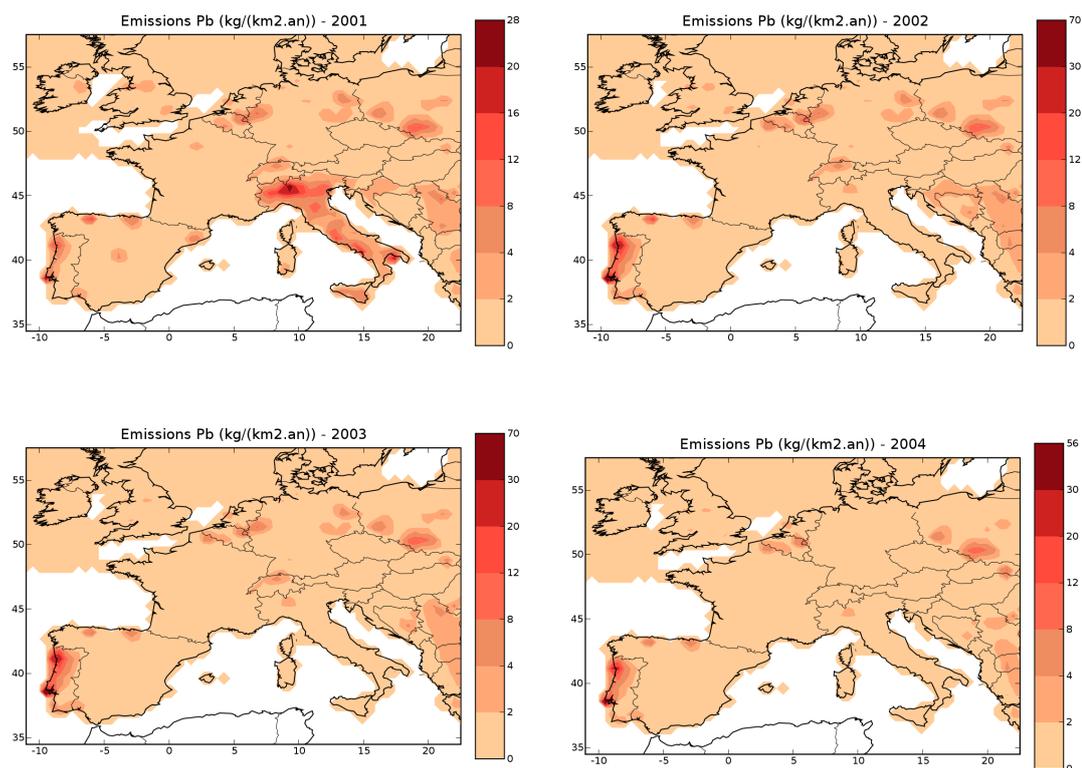


FIG. 2.4 – Distribution spatiale des émissions de plomb entre 2001 et 2004 (en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ).

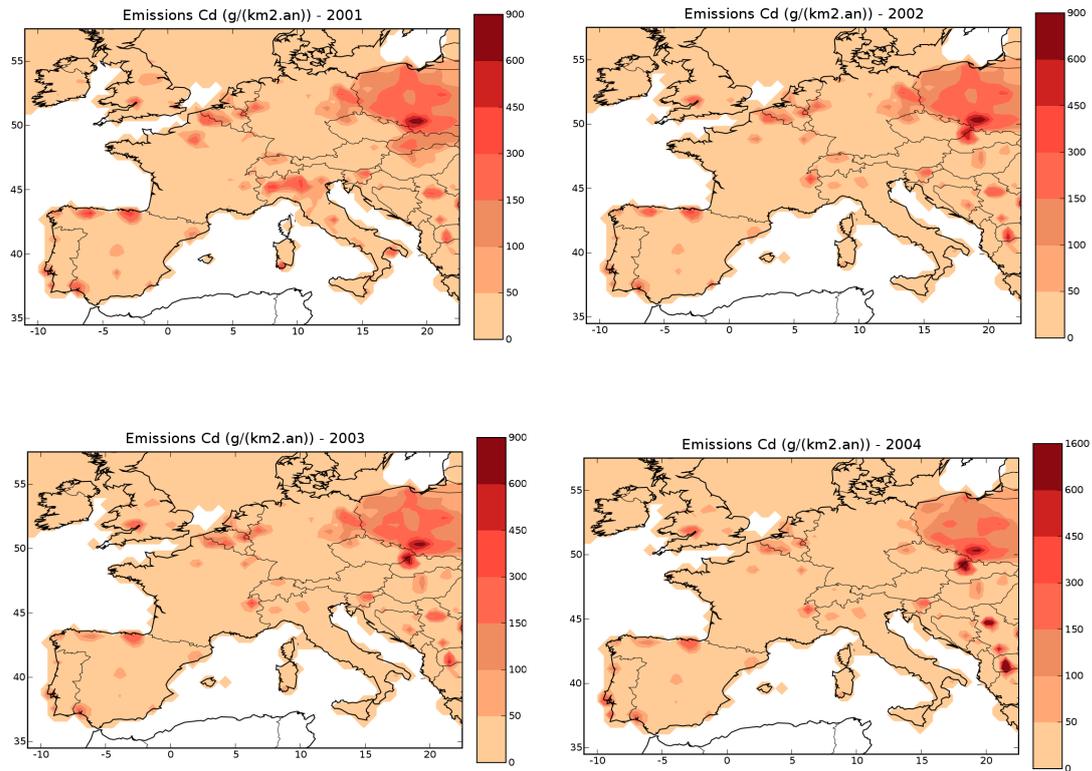


FIG. 2.5 – Distribution spatiale des émissions de cadmium entre 2001 et 2004 (en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ).

En général, sur 4 ans, on retrouve les sources d'émissions d'une année sur l'autre : les sources de plomb au Portugal ou les sources de cadmium en République Tchèque. Une exception est faite pour l'Italie. En effet, ses fortes émissions de plomb en 2001 puis le retour à la moyenne européenne les autres années témoignent de la promulgation relativement tardive des lois sur les carburants sans plomb et de leur prise en compte à l'élaboration des cadastres.

La répartition verticale des émissions anthropiques est faite sur les deux premiers niveaux du modèle ( $< 100\text{m}$  et  $> 100\text{m}$ ). Le cadmium est réparti à parts égales pour chacun d'eux, par contre 90% des émissions de plomb sont affectés au premier niveau (lié au trafic routier) et les 10% restants au second. Pour ces deux composés les émissions naturelles sont attribuées au premier niveau.

### Distribution temporelle

Ces émissions, selon leurs origines, peuvent être soumises à des variations temporelles. Pour les métaux lourds, une variation sinusoïdale sur l'année est supposée pour les différentes sources (Ryaboshapko *et al.* [1999]), les maxima survenant en hiver ou en été selon les cas :

$$e = E + \epsilon E \sin(\omega t + \tau_0), \quad (2.4.1)$$

avec  $E$  l'émission moyenne sur l'année (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\epsilon$  l'amplitude de la variation (en %),  $\omega = 2\pi/T$  où  $T$  est la période d'un an (en s) et  $\tau_0$  le déphasage déterminant le maximum en hiver ( $\tau_0 = \frac{\pi}{2}$ ) ou en été ( $\tau_0 = -\frac{\pi}{2}$ ).

En ce qui concerne le plomb, une amplitude de variation de 9% est appliquée avec un maximum en été. Alors que pour le cadmium, les pondérations de chaque type d'émission conduisent à appliquer une amplitude de 8% avec un pic en hiver.

#### 2.4.1.2 Conditions aux limites et initiales

Afin de générer les conditions aux limites pendant 4 ans, on utilise les résultats du modèle MSC-E/HM. Malheureusement, leurs simulations ne sont disponibles que pour les années 2001 et 2002. Ainsi les conditions aux limites sont créées pour 2001 et 2002 à partir de MSC-E/HM puis pour 2003 et 2004, nous utilisons celles de 2002. On suppose une répartition sur la verticale homogène en fraction massique pour les deux polluants. Pour les conditions initiales de la simulation 2001-2004, les sorties de MSC-E sont choisies pour l'année 2001.

#### 2.4.1.3 Données météorologiques

Les champs de données météorologiques proviennent du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMET). Ils sont donnés avec une résolution horizontale latitude/longitude de  $0,36^\circ \times 0,36^\circ$  et sur 60 niveaux verticaux hybrides (hauteur relative-pression, dits " $\sigma - p$ "). La résolution temporelle est de 3 h. Ils sont calculés à partir de prévisions sur 12 h initialisées avec des champs analysés. Ces champs sont interpolés sur la grille horizontale et verticale du modèle, le pas temporel étant conservé.

#### 2.4.1.4 Données de sol

Un des objectifs de cette thèse est la modélisation couplée atmosphère-sol-végétation pour l'évaluation de l'impact des rejets atmosphériques des métaux lourds. Ainsi, l'interface essentielle du modèle atmosphérique et du modèle d'impact se trouve être le sol. Pour cette raison, les flux de dépôt habituellement moyennés en fonction des pourcentages d'occupation des types de sol sont ici distingués selon ceux-ci.

Une étape importante a été de constituer un nouveau jeu de données d'occupation de sol (LUC) afin de retrouver les mêmes types de sol dans le modèle multi-milieux OURSON. La création de ce jeu est basée sur les données de l'U.S. Geological Survey (<http://edcscns17.cr.usgs.gov/glcc/>). Les 24 types de sol sont rassemblés en six catégories : forêt à feuilles caduques, forêt à feuilles persistantes, céréales, cultures agricoles type légume, prairie et surface aquatique (tableau 2.3). Dans chaque cellule du domaine, le nouveau dépôt sur chaque type de sol est pondéré par le pourcentage d'occupation de cette surface dans la cellule.

TAB. 2.3 – Tableau de conversion des types de sol entre les catégories de l’USGS et celles présentes dans OURSON.

LUC	Catégories OURSON	Catégories USGS
1	Forêt caduque	moyenne(11,12,15)
2	Forêt persistante	moyenne(13,14,21)
3	Céréales	moyenne(2,4,9,17)
4	Légumes	moyenne(3,5,6)
5	Prairie	7
7	Surface aquatique	16

## 2.4.2 Analyse des résultats

### 2.4.2.1 Distribution spatiale des champs de concentration

Les champs de concentrations annuelles dans l’air (figures 2.6 et 2.7) font nettement apparaître les principales régions d’émissions, ce qui souligne le temps de vie relativement limité du plomb et du cadmium dans l’atmosphère. On remarque la même variabilité inter-annuelle que pour les émissions.

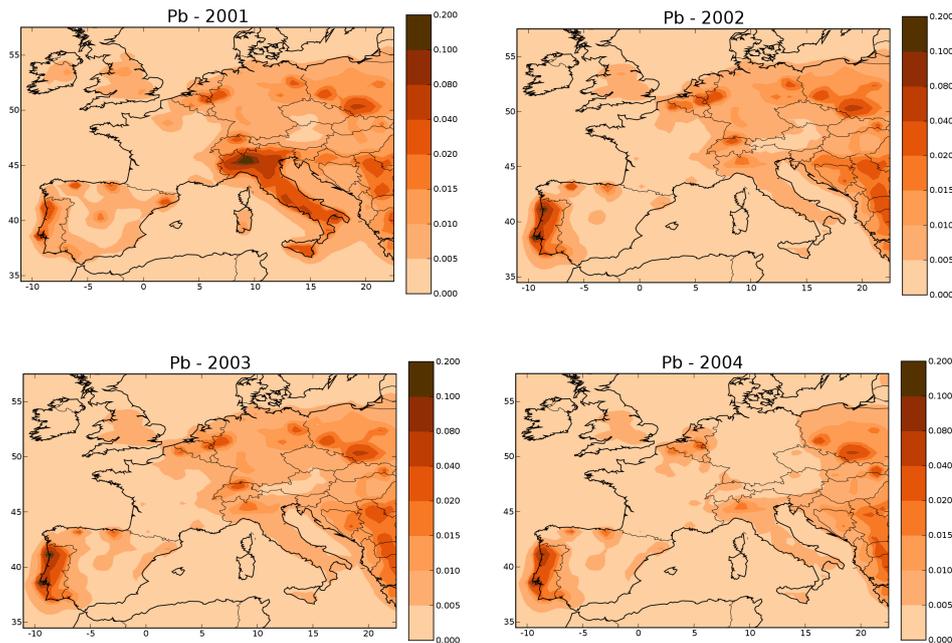


FIG. 2.6 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations annuelles moyennes de plomb au premier niveau du modèle de 2001 à 2004 (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

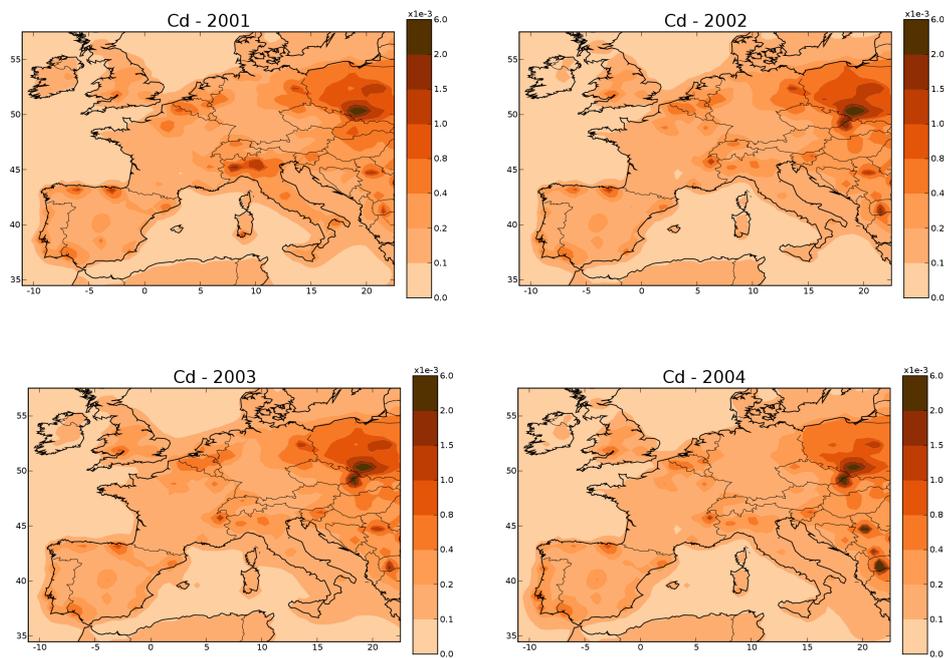
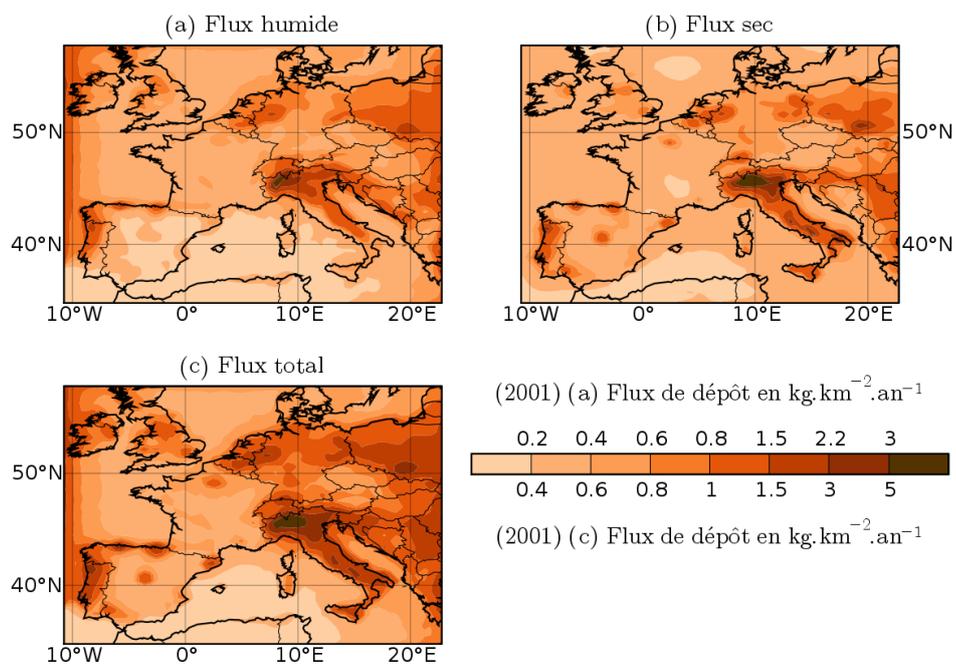
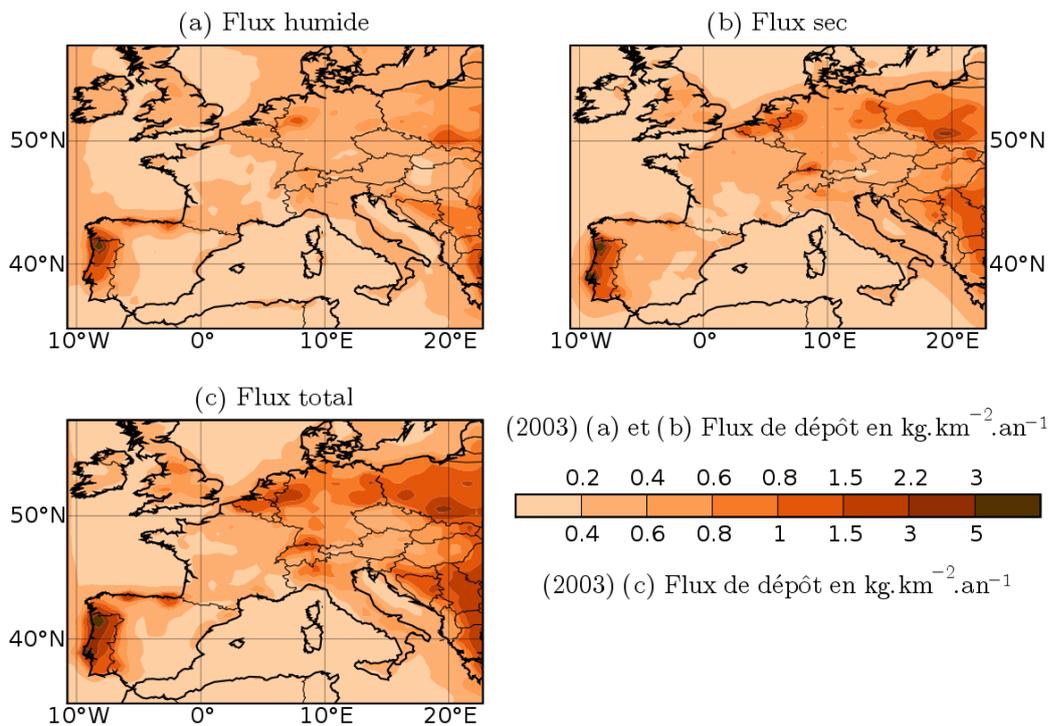
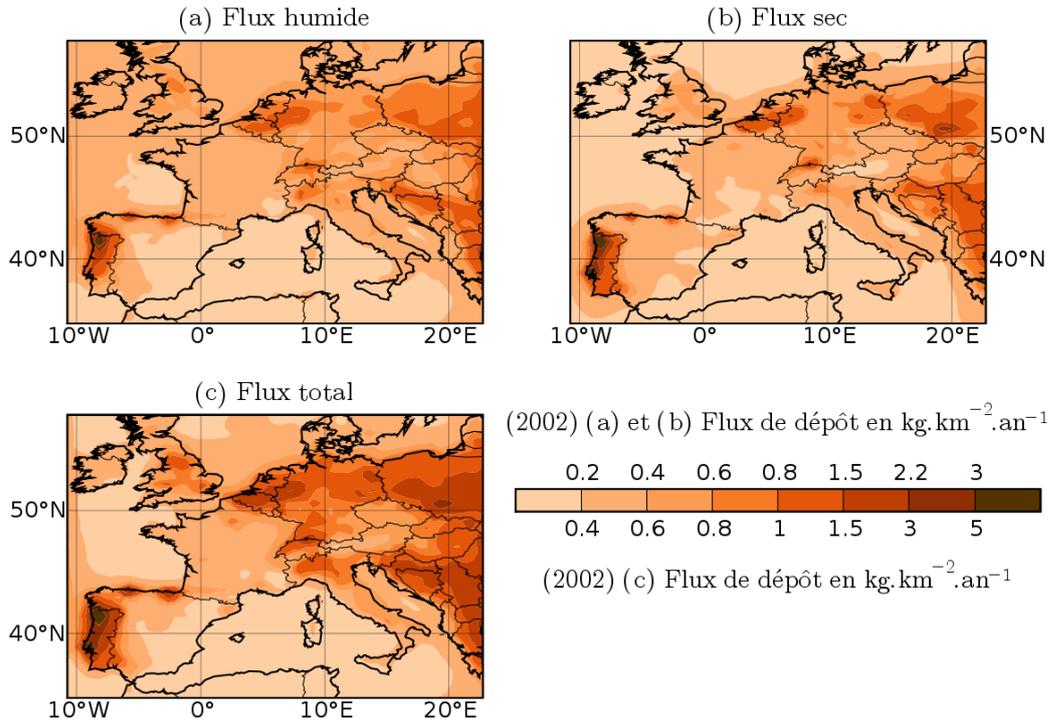


FIG. 2.7 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations annuelles moyennes de cadmium au premier niveau du modèle de 2001 à 2004 (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).





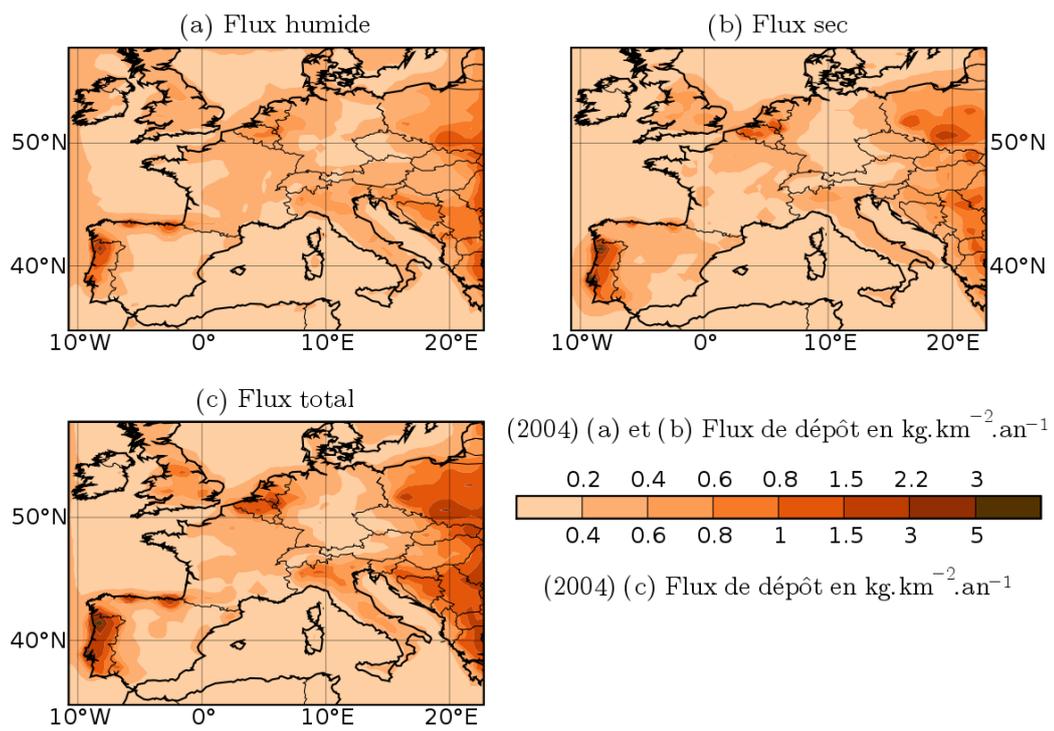


FIG. 2.8 – Comparaison des distributions spatiales des flux annuels moyens de dépôt de plomb de 2001 à 2004.

La figure 2.8 illustre les champs de dépôt annuel moyen du plomb (le comportement est similaire pour le cadmium et n'est pas présenté). Cette figure permet d'évaluer la partition entre le dépôt humide (a) et le dépôt sec (b) dans le flux de dépôt total (c). Le flux sec est en moyenne légèrement plus dominant à proximité des zones principales d'émissions (figure 2.4), puis il devient comparable au flux humide au fur et à mesure que l'on s'éloigne de celles-ci.

A l'instar du dépôt sec, qu'on peut relier aux émissions, la variabilité du flux de dépôt humide est assez bien « corrélée » aux variations des émissions et des précipitations pendant cette période (figure 2.9).

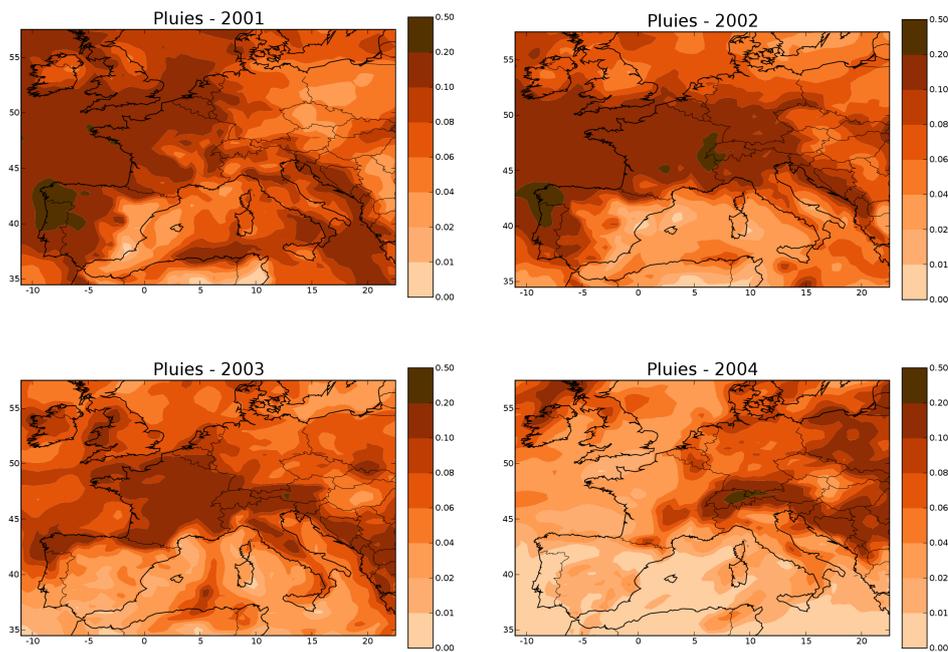


FIG. 2.9 – distribution spatiale des précipitations de 2001 à 2004 (en  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Après avoir décrit la partie atmosphérique des métaux lourds par les différentes équations régissant le modèle POLAIR3D-HM et la validation de ce modèle, nous avons réalisé des simulations sur une période de quatre ans. Les résultats de ces simulations servent de point de départ pour le couplage POLAIR3D-HM/OURSON afin de mener une étude d'impact sur les métaux lourds qui sera présentée au chapitre 5. Nous allons maintenant nous attacher à décrire la modélisation atmosphérique des Polluants Organiques Persistants.

# Chapitre 3

## Modélisation atmosphérique des Polluants Organiques Persistants

### Contents

---

<b>3.1</b>	<b>Modélisation atmosphérique des POPs</b>	<b>55</b>
3.1.1	La partition entre phase gazeuse et aérosol dans l'atmosphère	56
3.1.2	Représentation en taille	57
3.1.3	Dégradation chimique	58
3.1.4	Modèle atmosphérique de dépôt humide	60
3.1.5	Modèle atmosphérique de dépôt sec	63
3.1.6	Modèle atmosphérique d'échange gazeux	63
<b>3.2</b>	<b>Modélisation de la surface</b>	<b>64</b>
3.2.1	Le sol nu	64
3.2.1.1	Flux de dépôt sec particulaire	65
3.2.1.2	Flux d'échange gazeux	65
3.2.1.3	Flux vertical du polluant	66
3.2.1.4	Dégradation dans le sol	66
3.2.2	La végétation	66
3.2.2.1	Flux de dépôt sec particulaire	67
3.2.2.2	Flux d'échange gazeux	68
3.2.2.3	Interception des précipitations par la végétation	70
3.2.2.4	Feuillaison, récolte et défoliation	71
3.2.2.5	Dégradation dans la végétation	72
3.2.3	L'eau	72
3.2.3.1	Flux de dépôt sec particulaire	73
3.2.3.2	Flux d'échange gazeux	73
3.2.3.3	Dégradation dans l'eau	75
3.2.4	La ville	75
<b>3.3</b>	<b>Données d'entrées</b>	<b>76</b>
3.3.1	Emissions	76
3.3.2	Conditions aux limites et initiales	79
3.3.3	Données météorologiques	79
3.3.4	Données de sol	79
<b>3.4</b>	<b>Résultats et validation du modèle</b>	<b>80</b>
3.4.1	Mesures disponibles	80

3.4.2	Comparaison aux mesures . . . . .	82
3.4.2.1	benzo[a]pyrène . . . . .	82
3.4.2.2	lindane . . . . .	88
3.4.2.3	PCB28 . . . . .	91
3.4.3	Distribution spatiale des champs . . . . .	94
3.4.4	Comparaison de modèles . . . . .	104

---

## Introduction

Si pour les métaux lourds le code POLAIR3D était déjà disponible, ce n'est pas le cas pour les Polluants Organiques Persistants. Dans l'optique du couplage multi-milieux, j'ai donc assuré les développements nécessaires dans POLAIR3D pour modéliser le transport atmosphérique des Polluants Organiques Persistants. Par la suite, la version de POLAIR3D dédiée aux POPs sera notée POLAIR3D-POP.

Dans ce chapitre, après avoir rappelé l'état de l'art de la modélisation des POPs, je présenterai les équations développées pour notre modèle POLAIR3D-POP et notamment les interactions avec la surface terrestre. Enfin la dernière section sera consacrée à la validation du modèle par comparaison aux observations et par une comparaison qualitative avec un modèle de référence.

Différents modèles ont été développés pour étudier l'impact environnemental des Polluants Organiques Persistants. Ces modèles de complexité variable peuvent être une aide à la compréhension des processus physico-chimiques qui peuvent influencer l'évaluation de l'impact des POPs. Dans cette partie nous nous intéressons surtout au modèle de chimie-transport (CTM), les modèles multi-milieux étant abordés au chapitre suivant. Dans notre cas, la modélisation de la dispersion des POPs à l'échelle européenne est basée sur le modèle de chimie-transport déterministe, eulérien tridimensionnel, POLAIR3D. Parmi les modèles disponibles actuellement dans la communauté scientifique, nous avons retenu deux modèles dont nous sommes inspirés, le modèle MSCE-POP et le modèle DEHM-POP.

Ce dernier est développé au NERI (National Environmental Research Institute) et il permet d'étudier le transport atmosphérique du lindane à une échelle hémisphérique (Hansen *et al.* [2004] et Hansen [2006]) avec un modèle de sol très simplifié qui ne comporte que trois types de sol : le sol nu, la végétation et l'océan. Il ne prend en compte que la phase gazeuse des POPs.

L'autre modèle, le MSCE-POP développé par le Meteorological Synthesizing Centre-East, permet une modélisation continentale des POPs (Gusev *et al.* [2005]), prenant en compte l'aspect diphasique du polluant. Son modèle de sol est relativement complexe, notamment par la prise en compte d'un modèle de circulation océanique permettant de bien décrire les échanges océan-atmosphère. C'est à partir de ces deux CTMs que j'ai créé le modèle POLAIR3D-POP. Pour chaque paramétrisation nous présenterons les solutions DEHM-POP et MSCE-POP et le choix retenu pour POLAIR3D-POP.

Dans le cadre de cette thèse, je souhaitais avoir un modèle atmosphérique avec une description du sol relativement détaillée, sans pour autant avoir recours à un modèle océanographique difficilement accessible, afin de modéliser différents POPs.

### 3.1 Modélisation atmosphérique des POPs

Nous présentons ici les équations développées pour POLAIR3D-POP. Le traitement des termes d'advection et de diffusion de ce modèle sont les mêmes que dans POLAIR3D (voir chapitre 2).

Les principaux « puits » atmosphériques sont le dépôt humide, la transformation chimique et le dépôt sec. Ces processus sont décrits dans les sections suivantes.

L'équation d'évolution de la concentration du polluant dans l'air est décrite en (2.1.5) et appliquée au premier niveau dans l'air  $z_a$  (en m) où  $C^{air}(\mathbf{x}, t)$  est noté  $C^{air}$ . Par souci

de simplicité les termes d'advection et de diffusion sont omis et l'équation peut s'écrire :

$$\frac{\partial C^{air}}{\partial t} = \frac{1}{z_a} \left( F_{emis} - F_{d_{gaz}}^{surf} - F_{d_{aer}}^{surf} \right) - \left( \frac{\partial C^{air}}{\partial t} \right)_{lessivage} - \left( \frac{\partial C^{air}}{\partial t} \right)_{deg} \quad (3.1.1)$$

où  $F_{emis}$  représente les émissions surfaciques (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) à l'intérieur du domaine, décrit à la section 3.3 ;  $F_{d_{gaz}}^{surf}$  le flux d'échange sec gazeux entre l'air et la surface (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), lequel dépend du type de sol (voir la section 3.1.6) ;  $F_{d_{aer}}^{surf}$  le flux de dépôt sec en phase aérosol sur la surface (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) défini à la section 3.1.5 ;  $\left( \frac{\partial C^{air}}{\partial t} \right)_{lessivage}$  le terme de lessivage (voir section 3.1.4) ; et  $\left( \frac{\partial C^{air}}{\partial t} \right)_{deg}$  la dégradation atmosphérique décrit à la section 3.1.3.

Les polluants sont transportés et diffusés en agrégeant les phases particulaire et gazeuse. Pour les processus de dépôt, de dégradation et d'interaction avec la surface, il convient de distinguer les deux phases.

### 3.1.1 La partition entre phase gazeuse et aérosol dans l'atmosphère

Il existe deux approches pour modéliser la fraction de la phase aérosol d'un polluant dans l'atmosphère.

La première approche, utilisée dans le MSCE-POP, suggère qu'il y a adsorption à la surface des aérosols et que le processus dépend de la surface disponible des aérosols. Junge [1977] a développé une équation pour l'estimation de ce processus de partition. En supposant l'équilibre instantané entre les phases gazeuse et aérosol dans l'air, il a montré que :

$$\varphi = \frac{c\theta}{P_{vs} + c\theta} \quad (3.1.2)$$

où  $\varphi$  est la fraction du polluant adsorbée sur les particules atmosphériques ;  $c$  une constante dépendante de la masse molaire du polluant et de la température, supposée être égale à  $0,17 \text{ Pa.m}$  pour des aérosols « de fond » (Junge [1977]) ;  $\theta$  la surface spécifique des aérosols (en  $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$  d'air), qui vaut  $1,5.10^{-4}$  pour des aérosols de fond (Whitby [1978]) ; le tableau 3.1 montre les différents ordres de grandeur de la surface spécifique des aérosols en fonction du type d'aérosols (Junge [1977]).  $P_{vs}$  est la pression de vapeur saturante (en Pa) variant selon le POP considéré et la température. Elle peut s'écrire de la manière suivante :

$$P_{vs} = P_{vs}^0 \exp \left[ -a_P \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{avec} \quad T_0 = 283,15\text{K} \quad (3.1.3)$$

où  $a_P$  est le coefficient de pression de vapeur dépendant de la température (en K) et  $P_{vs}^0$  est la valeur de  $P_{vs}$  à la température de référence  $T_0$ . Ces deux paramètres utilisés dans la paramétrisation sont présentés en Annexe C.

La deuxième approche, utilisée dans DEHM-POP, est basée sur un modèle d'absorption du partage gaz/aérosol (Finizio *et al.* [1997] ; Falconer & Harner [2000]). Avec cette approche, la fraction de polluants absorbés par la matière organique des aérosols

TAB. 3.1 – Ordre de grandeur de la surface spécifique des aérosols en fonction du type d'aérosols ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  d'air) Junge [1977].

Type d'aérosols	Valeur $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ d'air
aérosol d'air propre	$10^{-5} - 10^{-4}$
aérosol rural	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$
aérosol urbain	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$

est calculée en utilisant le coefficient de partage gaz/aérosol  $K_{PA}$  du polluant défini par le coefficient de partage octanol/air  $K_{oa}$  :

$$\varphi = \frac{K_{PA} TSP}{K_{PA} TSP + 1} \quad (3.1.4)$$

où  $\varphi$  est la fraction du polluant absorbé sur les aérosols ;  $K_{PA}$  le coefficient de partage gaz/aérosol du polluant ; et TSP est la concentration massique totale des aérosols en suspension.  $K_{PA}$  est calculé en fonction de  $K_{oa}$ , en supposant les coefficients d'activité de l'octanol et de la matière organique égaux et les masses molaires de l'octanol et de la matière organique également égales (Harner & Bidleman [1998]) tel que :

$$\log(K_{PA}) = \log(K_{oa}) + \log(f_{om}) - 11,91 \quad (3.1.5)$$

où  $f_{om}$  est la fraction de matière organique dans les aérosols.

Des études de comparaison des deux méthodes ont été menées par Shatalov *et al.* [2005a] qui ont montré que les résultats des deux approches pour la description du processus de partition gaz/aérosol étaient très proches.

### Partition gaz/aérosol dans POLAIR3D-POP

Les propriétés physico-chimiques des Polluants Organiques Persistants montrent qu'ils sont trouvés aussi bien dans la phase gazeuse (pour le  $\gamma$ -HCH) que dans la phase aérosol (pour les HAPs) ou pour d'autres POPs, dans les deux phases.

La méthode de Junge [1977] a été préférée à celle d'absorption car pour cette dernière, le manque d'informations concernant la concentration des aérosols en suspension et la fraction de matière organique est relativement important même si dans la méthode retenue, l'incertitude liée à la surface spécifique des aérosols ne doit pas être négligée.

La partition gaz/aérosol dans l'atmosphère est donc décrite en utilisant l'équation 3.1.2 avec la constante  $c$  égale à  $0,172 \text{ Pa} \cdot \text{m}$  et la surface spécifique des aérosols est prise égale à  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  d'air pour des aérosols de fond (Whitby [1978]).

### 3.1.2 Représentation en taille

#### Représentation par un diamètre médian

Tout comme pour le modèle de métaux lourds, les modèles décrits ci-dessus (Gusev *et al.* [2005], Hansen *et al.* [2004]) proposent une représentation assez sommaire de la distribution en taille de la population de particules porteuses des Polluants Organiques

Persistants. Cette démarche découle du peu d'informations disponibles, que ce soit pour les émissions ou les mesures.

Hansen *et al.* [2004] considère que le lindane, présent majoritairement en phase gazeuse, est associé aux particules de diamètre  $1 \mu m$ , alors que Gusev *et al.* [2005] modélise le même polluant de façon seulement gazeuse ( $\varphi=0$ ). Pour les autres Polluants Organiques Persistants, le modèle MSCE-POP attribue un diamètre médian de  $0,84 \mu m$  pour les HAPs et  $0,55 \mu m$  pour les PCBs.

### Représentation des aérosols dans POLAIR3D-POP

Le modèle POLAIR3D-POP suit le principe de diamètre médian en représentant les particules comme des populations d'aérosols de taille fixée. Les diamètres médians en masse utilisés dans cette configuration sont  $0,55 \mu m$  pour les PCBs et  $0,84 \mu m$  pour les HAPs et dioxines/furannes (Pekar *et al.* [1998]) avec une densité moyenne de  $1000 \text{ kg.m}^{-3}$ .

#### 3.1.3 Dégradation chimique

La transformation chimique d'un Polluant Organique Persistant dans l'atmosphère dépend aussi bien de sa phase gazeuse que de sa phase aérosol. C'est un phénomène de perte à ne pas négliger car il peut être jusqu'à trente fois plus important que d'autres processus tels que le dépôt humide (Anderson & Hites [1996]).

#### Processus de dégradation dans la phase gazeuse

Le processus de dégradation chimique dans la phase gazeuse peut être dû à différents processus : la photolyse, des réactions avec le radical hydroxyle OH, avec le radical nitrate ( $NO_3$ ), ou avec l'ozone ( $O_3$ ), et dans le milieu urbain, des réactions avec l'acide nitrique gazeux ( $HNO_3$ ) car ce dernier y est présent à des concentrations significatives. De tous ces processus, la réaction avec le radical OH est supposée être la plus importante dans l'atmosphère (Atkinson *et al.* [1999]).

La constante de réaction avec OH, fonction des polluants et de la température, est calculée selon l'équation d'Arrhenius :

$$k_{OH} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.1.6)$$

où A est une constante (en  $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) ;  $E_a$  l'énergie d'activation de l'interaction avec le radical OH dans l'air (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) ; R la constante des gaz parfaits avec  $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ; et T la température (en K).

Pour certains polluants  $E_a$  est nul, alors l'équation devient :

$$k_{OH} = A \quad (3.1.7)$$

La constante de dégradation dans l'atmosphère (en  $\text{s}^{-1}$ ) dans la phase gazeuse est décrite selon Brunaker & Hites [1998] :

$$k_{air_{gas}} = k_{OH} [OH^\circ] \quad (3.1.8)$$

où  $[OH^\circ]$  est la concentration du radical hydroxyle OH (en  $\text{molecule.cm}^{-3}$ ) ; et  $k_{OH}$  la constante de réaction OH (en  $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

### Processus de dégradation dans la phase aérosol

Dans la phase aérosol, les réactions avec le radical OH et l’ozone, ainsi que les réactions photolytiques sont les principaux processus de dégradation. Ils dépendent de l’adsorption des polluants sur la surface de l’aérosol ou de l’absorption sur la phase organique des particules.

Des études expérimentales (Thomas *et al.* [1968]) ont montré que les Polluants Organiques Persistants présents majoritairement sous forme aérosol (tels que les HAPs) sont sujets à la photochimie et/ou à l’oxydation chimique. Il semble évident que le processus de dégradation à la surface des aérosols est un phénomène important (Chen *et al.* [2001]). Il dépend de nombreux paramètres météorologiques tels que le rayonnement solaire, la température, l’humidité ou le type d’aérosol. Suite à des expériences menées sur les HAPs absorbés sur des particules de suie, Kamens *et al.* [1988] ont proposé une équation pour décrire la constante de photodégradation  $k_{phot}$  (en  $\text{min}^{-1}$ ) :

$$\log(k_{air_{aer}}) = a_1 \frac{1}{T} + a_2 \ln(SSR) + a_3 \ln([H_2O]) + a_4 \quad (3.1.9)$$

où T la température en (K) ; SSR le rayonnement solaire en ( $\text{calories.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ) ;  $[H_2O]$  la concentration de vapeur d’eau en ( $\text{g.m}^{-3}$ ) ;  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  et  $a_4$ , les coefficients de régression.

### Processus de dégradation dans POLAIR3D-POP

Ainsi, le processus de dégradation dans les deux phases est décrit dans POLAIR3D-POP par une équation du premier ordre :

$$\left( \frac{\partial C^{air}}{\partial t} \right)_{deg} = - (k_{air_{gas}} (1 - \varphi) + k_{air_{aer}} \varphi) C^{air} \quad (3.1.10)$$

où  $C^{air}$  est la concentration du polluant dans l’atmosphère en  $\text{ng/m}^3$  ;  $\varphi$  est la fraction du polluant adsorbé sur les particules atmosphériques ;  $k_{air_{gas}}$ , la constante de dégradation atmosphérique du polluant dans la phase gazeuse en  $\text{s}^{-1}$  ;  $k_{air_{aer}}$ , la constante de photodégradation atmosphérique du polluant dans la phase aérosol en  $\text{s}^{-1}$ .

La constante de dégradation  $k_{air_{gas}}$  dans la phase gazeuse est modélisée en utilisant l’équation 3.1.8 donnée par Brunaker & Hites [1998]. Les valeurs des paramètres  $E_a$  et  $A$  sont paramétrées à partir de la littérature et présentées en annexe D. Dans cette équation, les concentrations  $[OH^\circ]$  mensuelles sont générées à partir du cycle diurne utilisé dans le rapport de EMEP/MSC-W [1996]. Elles dépendent de la température, de la pression et du rayonnement solaire de la manière suivante, sous des conditions normales de pression et de température :

$$[OH^\circ] = \frac{P}{RT} [OH] N_A \quad \text{si } SSR > 2 \text{ W.m}^{-2}.\text{s} \quad (3.1.11)$$

où P est la pression (en Pa) ; T la température (en K) ; R la constante des gaz parfaits (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) ;  $N_A$  le nombre d’Avogadro,  $N_A = 6,023.10^{23}$  ;  $[OH]$  la concentration atmosphérique du radical hydroxyle utilisée dans EMEP/MSC-W [1996] (en ppt) ; et SSR le rayonnement solaire (en  $\text{W.m}^{-2}.\text{s}$ ).

En ce qui concerne la photodégradation dans la phase aérosol, la formule 3.1.9 ne peut être appliquée. En effet, un grand nombre de facteurs affectant les processus de

dégradation requiert des informations qui ne sont pas toujours disponibles. De ce fait, la constante de dégradation des aérosols  $k_{air_{aer}}$  est prise sur la base des études de Chen *et al.* [2001] et appliquée à la famille des HAPs avec :

$$k_{air_{aer}}(B[a]P) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{s} \quad (3.1.12)$$

$$k_{air_{aer}}(B[b]F) = 5,38 \cdot 10^{-6} \text{s} \quad (3.1.13)$$

$$k_{air_{aer}}(B[k]F) = 1 \cdot 10^{-5} \text{s} \quad (3.1.14)$$

Ces constantes sont ajustées à partir des liens entre les propriétés photolytiques des HAPs sous forme aérosol et leur structure moléculaire (Chen *et al.* [2001]). La rapidité de la photolyse dépend de la masse moléculaire des HAPs et de leurs propriétés électronégatives.

### 3.1.4 Modèle atmosphérique de dépôt humide

Les phases gazeuse et aérosol des Polluants Organiques Persistants sont régulièrement lessivées de l'atmosphère par les précipitations. L'importance du lessivage dépend de la partition atmosphérique gaz/aérosol.

Le lessivage peut être défini de manière plus ou moins complexe, soit en utilisant un rapport de lessivage,  $W_T$ , correspondant au rapport de la concentration dans les précipitations sur la concentration dans l'air ; soit par l'introduction d'un coefficient de lessivage  $\lambda$  qui correspond au taux de décroissance de la concentration dans l'atmosphère par dépôt humide.

#### Rapport de lessivage

Cette méthode, utilisée dans les modèles DEHM-POP et MSCE-POP, consiste à quantifier le dépôt humide des polluants par un rapport de lessivage total  $W_T$  défini comme suit :

$$W_T = \frac{C^{precip}}{C^{air}} \quad (3.1.15)$$

où  $C^{precip}$  est la concentration dans les précipitations et  $C^{air}$  est la concentration atmosphérique.

Des rapports de lessivage pour les phases gazeuse et aérosol peuvent être attribués à chacune ( $W_g$  et  $W_p$ , respectivement), définissant le rapport de lessivage total  $W_T$  comme la somme des deux rapports gazeux et particulaire pondérée par le coefficient de partage atmosphérique du polluant :

$$W_T = \varphi W_p + (1 - \varphi) W_g \quad (3.1.16)$$

Ainsi, le flux de dépôt humide,  $F_{humide}$ , est calculé de la manière suivante :

$$F_{humide} = W_T P_0 C^{air} \quad (3.1.17)$$

où  $P_0$  est l'intensité des précipitations au sol (en  $\text{m.s}^{-1}$ ).

#### Lessivage dans la phase aérosol

Pour le lessivage lié aux particules, un rapport de lessivage expérimental est défini tel que :

$$C_s^{precip} = W_p C_p^{air} \quad (3.1.18)$$

où  $C_s^{precip}$  est la concentration liée à la phase en suspension dans les précipitations (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ); et  $C_p^{air}$  la concentration atmosphérique liée à la phase aérosol (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

$W_p$  peut dépendre du type de polluant comme c'est le cas dans le modèle MSCE-POP (Gusev *et al.* [2005]) ou être égal à une constante comme dans le DEHM-POP (Hansen *et al.* [2004]).

### Lessivage dans la phase gazeuse

En supposant que l'équilibre entre la phase gazeuse dans l'air et la phase dissoute dans les précipitations est atteint rapidement, le lessivage dans la phase gazeuse peut être décrit comme suit :

$$C_d^{precip} = W_g C_g^{air} \quad (3.1.19)$$

où  $C_d^{precip}$  est la concentration liée à la phase dissoute dans les précipitations (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ); et  $C_g^{air}$  la concentration atmosphérique liée à la phase gazeuse (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

Le rapport de lessivage de la phase gazeuse,  $W_g$ , peut être estimé par le coefficient de partage eau/air du polluant,  $K_{aw}$ , lequel est l'inverse de la constante d'Henry « adimensionnée »,  $K'_H$  :

$$W_g = \frac{1}{K'_H} \quad (3.1.20)$$

### Dépôt humide dans POLAIR3D-POP

La méthode utilisée dans notre modèle POLAIR3D-POP consiste à définir un coefficient de lessivage correspondant au taux de décroissance du polluant dans l'atmosphère.

Le flux de dépôt humide s'écrit donc de la manière suivante pour chaque cellule :

$$F_h = \frac{\lambda C^{air}}{\Delta z} \quad (3.1.21)$$

où  $\Delta z$  est la hauteur de la couche (en m).

La décroissance de la concentration atmosphérique totale peut être décrite par un processus linéaire :

$$\left( \frac{\partial C^{air}}{\partial t} \right)_{lessivage} = -(\varphi \lambda_{aer} + (1 - \varphi) \lambda_g) C^{air} \quad (3.1.22)$$

où  $C^{air}$  est la concentration atmosphérique totale (en  $\text{ng.m}^{-3}$ );  $\lambda_{aer}$  le coefficient de lessivage dans la phase aérosol (en  $\text{s}^{-1}$ );  $\lambda_g$  le coefficient de lessivage dans la phase gazeuse (en  $\text{s}^{-1}$ ); et  $\varphi$  le coefficient de partage gaz/aérosol du polluant.

Contrairement au MSCE-POP et au DEHM-POP, lors du dépôt humide dans POLAIR3D-POP, on distingue le lessivage par les nuages ( $\lambda_{aer_n}$  et  $\lambda_{g_n}$ ) du lessivage par la pluie ( $\lambda_{aer_p}$  et  $\lambda_{g_p}$ ). Dans le premier cas, le polluant est absorbé par le nuage. Le polluant peut alors être transporté avec celui-ci et n'est retiré de l'atmosphère qu'à travers les précipitations. Le second cas correspond à l'absorption du polluant au cours de la chute des gouttes d'eau précipitantes.

L'équation 3.1.22 peut être complétée comme suit :

$$\left(\frac{\partial C^{air}}{\partial t}\right)_{lessivage} = - [(\lambda_{aer_n} + \lambda_{aer_p}) \varphi + (\lambda_{g_n} + \lambda_{g_p}) (1 - \varphi)] C^{air} \quad (3.1.23)$$

### Lessivage dans la phase aérosol

Pour le calcul du coefficient de lessivage dans les nuages, on émet une hypothèse d'« équilibre » selon laquelle les particules sont instantanément capturées par le nuage si ce dernier est diagnostiqué (Roselle & Binkowski [1999]). Le coefficient de lessivage ( $\lambda_{aer_n}$ ) est alors le même que pour les métaux lourds :

$$\lambda_{aer_n} = \lambda_n = \frac{e^{-\tau_n/\tau_l} - 1}{\tau_n} \quad (3.1.24)$$

Ce coefficient est défini selon un temps caractéristique de la durée de vie du nuage ( $\tau_n$ ), pris à 1 heure (Roselle & Binkowski [1999]) et un temps de vidange du nuage pour une intensité de précipitation donnée ( $\tau_l$ ) :

$$\tau_l = \frac{3,6}{10^{-6}} \frac{\omega_L h_n}{P_0} \quad (3.1.25)$$

où  $h_n$  est la hauteur du nuage (en m) ;  $\omega_L$  est le contenu en eau liquide dans le nuage (en  $m_{eau}^3 \cdot m_{air}^{-3}$ ) ; et  $P_0$  l'intensité des précipitations (en  $mm \cdot h^{-1}$ ).

Dans le cas du lessivage des espèces particulaires par les précipitations, on utilise la même équation que pour les métaux lourds (chapitre 2, équation 2.2.2) proposée par Seinfeld & Pandis [1998].

### Lessivage dans la phase gazeuse

Pour le lessivage des espèces gazeuses par les nuages, on suppose que le transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase aqueuse n'est pas total, sous l'hypothèse d'un équilibre de Henry, et le coefficient est défini comme suit :

$$\lambda_{g_n} = \lambda_n \frac{\omega_L K'_H}{1 + \omega_L K'_H} \quad (3.1.26)$$

où  $\lambda_n$  est le coefficient de lessivage défini ci-dessus (équation 3.1.24) (en  $s^{-1}$ ) ;  $\omega_L$  est le contenu en eau liquide dans le nuage (en  $m_{eau}^3 \cdot m_{air}^{-3}$ ) ; et  $K'_H$  est la constante d'Henry « adimensionnée » dépendante du polluant et de la température (en  $m_{air}^3 \cdot m_{eau}^{-3}$ ), donnée en Annexe J.

Dans le cas du lessivage des espèces gazeuses par les précipitations, on quantifie la perte du polluant en fonction d'un coefficient de lessivage défini par Sportisse & Bois [2002] comme :

$$\lambda_{g_p} = \frac{6\omega_L D_g Sh}{D_d} \frac{Sh}{D_d} \exp\left(-\frac{6 D_g Sh z}{D_d^2 U K'_H}\right) \quad (3.1.27)$$

où  $D_d$  est le diamètre des gouttes d'eau (en m) ;  $U$  la vitesse de chute (en  $m \cdot s^{-1}$ ) ; et  $Sh$  le nombre de Sherwood.

### 3.1.5 Modèle atmosphérique de dépôt sec

En ce qui concerne les Polluants Organiques Persistants, la vitesse de dépôt sec aussi bien en phase aérosol que gazeuse dépend fortement du type de sol. La paramétrisation la plus connue pour le dépôt sec est celle proposée par Wesely [1989]. Elle considère que le dépôt peut être décomposé en trois grandes étapes successives : un processus de transport par diffusion turbulente dans la couche de surface vers le sol ; un processus de transport par diffusion brownienne à travers une fine couche laminaire et enfin, la captation par la surface ou des réactions chimiques en contact avec la surface. C'est cette dernière étape qui nous intéresse particulièrement ici car directement en lien avec les caractéristiques de la surface.

#### Dépôt sec particulaire dans POLAIR3D-POP

De manière générale, la vitesse de dépôt sec  $V_{daer}^{surf}$  à l'altitude de référence  $z_a$  est calculée suivant une analogie avec la loi d'Ohm en utilisant l'équation :

$$V_{daer}^{surf} = \frac{1}{Ra + R_{surf}} \quad (3.1.28)$$

où  $Ra$  est la résistance aérodynamique pour le transport turbulent d'un polluant de l'altitude  $z_a$  à la hauteur  $z_b$  (en  $\text{s.m}^{-1}$ ) et  $R_{surf}$  est la résistance de surface de hauteur  $z_b$  (en  $\text{s.m}^{-1}$ ).

La résistance aérodynamique est calculée selon l'équation de Tsyro & Erdman [2000] :

$$Ra = \frac{0,74}{\kappa u_*} \left[ \ln\left(\frac{z_a}{z_b}\right) - \Psi_h\left(\frac{z_a}{L}\right) + \Psi_h\left(\frac{z_b}{L}\right) \right] \quad (3.1.29)$$

où  $\kappa$  est la constante de Von Karman,  $\kappa = 0,4$  ;  $u_*$  la vitesse de frottement (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) ;  $L$  la longueur de Monin-Obukhov (en m) ; et  $\Psi_h$  la fonction pour la chaleur définie comme suit :

$$\Psi_h(\xi) = \begin{cases} -6\xi & \text{si } \frac{1}{L} \geq 0 \\ 2 \ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right) & \text{si } \frac{1}{L} < 0 \\ x = (1 - 9\xi)^{\frac{1}{4}}, \xi = \frac{z_a}{L} = \frac{z_0}{L} \end{cases} \quad (3.1.30)$$

où  $z_0$  est la hauteur de rugosité qui varie en fonction de la saison, définie à la section 3.3.4 (en m).

Les vitesses de dépôt sur la surface  $V_{daer}^{surf}$  sont calculées en fonction du type de sol et sont décrites à la section 3.2.

### 3.1.6 Modèle atmosphérique d'échange gazeux

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques et de leur temps de résidence dans l'atmosphère assez long, les POPs peuvent se revolatiliser dans l'atmosphère après un dépôt au sol et être transportés sur de longues distances par bonds successifs (voir chapitre 1, section 1.3) ; c'est ce qu'on appelle le transport « saut de sauterelle ». D'un point de vue de la modélisation, le dépôt sec gazeux est vu comme un puits pour l'atmosphère (et une source pour le sol) et les réémissions qui peuvent être générées par ces dépôts gazeux sont perçues comme des sources pour l'atmosphère (et un puits pour le modèle de sol).

Ces échanges gazeux se retrouvent dans les conditions aux limites au sol (équation 2.1.7) tels que :

$$(\mathbf{K} \cdot \nabla C^{air}) \cdot \mathbf{n} = E' - V_{daer}^{surf} C^{air} \quad (3.1.31)$$

$$\text{où } E' = E + V_{dg}^{surf} C_{gaz}^{air} \quad (3.1.32)$$

avec  $E'$  un terme représentant les nouvelles émissions surfaciques qui tiennent compte des réémissions (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );  $C_{gaz}^{air}$  la concentration atmosphérique gazeuse (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ); et  $V_{dg}^{surf}$  et  $V_{daer}^{surf}$  les vitesses d'échange gazeuse et de dépôt sec, respectivement (en  $\text{m.s}^{-1}$ ).

Ces réémissions sont une des clés pour la compréhension du devenir des POPs. Ce processus dépend du type de sol et des caractéristiques propres décrivant la surface (comme le LAI<sup>1</sup>) qui peuvent influencer la quantité disponible de polluant pour l'échange avec l'atmosphère.

Le flux d'échange gazeux entre l'atmosphère et la surface  $F_{dgaz}^{surf}$  est décrit comme :

$$F_{dgaz}^{surf} = V_{dg}^{surf} \left( C_{gaz}^{air} - \frac{C^{surf}}{K_{as}} \right) \quad (3.1.33)$$

où  $V_{dg}^{surf}$  est la vitesse d'échange gazeuse (en  $\text{m.s}^{-1}$ );  $C_{gaz}^{air}$  la concentration atmosphérique dans la phase gazeuse (en  $\text{ng.m}^{-3}$ );  $C^{surf}$  la concentration dans le sol (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ); et  $K_{as}$  le coefficient de partage air/sol du polluant.

Les vitesses d'échange et les coefficients de partition sont décrits à la section 3.2 en fonction du type de surface.

## 3.2 Modélisation de la surface

Dans ce sous-chapitre, nous distinguons les interactions avec le sol en fonction du type de surfaces rencontrées (sol nu, végétation, eau). En ce qui concerne la végétation, la différenciation des zones de prairie, de forêts caduque et persistante, de terres cultivées, se fera à travers un choix de constantes spécifiques dans le modèle de sol.

### 3.2.1 Le sol nu

Le sol est un mélange complexe constitué d'air, d'eau, de particules minérales et organiques. Ce compartiment est le réservoir terrestre principal et il peut aussi bien recevoir des Polluants Organiques Persistants de l'atmosphère, par le biais de dépôt sec en phase gazeuse et particulaire et de dépôt humide, que de la surface par l'application de pesticides tel que le lindane ou l'épandage de boues (Cousins *et al.* [1999], Meijer *et al.* [2003b]). Des études expérimentales in situ et en laboratoire montrent que pour les PCBs et le HCB, le coefficient de partage air/sol du polluant est fonction des propriétés du sol et des propriétés physiques du polluant. Ce coefficient dépend également de la température et de l'humidité relative (Hippelein & McLachlan [2000], Meijer *et al.* [2003a]).

<sup>1</sup>LAI : pourcentage de surface foliaire (Leaf Area Index)

Dans POLAIR3D-POP, le module de sol est basé sur celui du modèle DEHM-POP (Hansen *et al.* [2004]). On appelle sol « nu », une surface dénuée de végétation. Dans notre modèle, le sol est supposé être une couche homogène d'épaisseur 15 cm contenant un mélange d'air et d'eau en fraction constante. Les propriétés du sol, telles que le contenu en eau et la densité du sol, sont les propriétés standards suggérées par Jury *et al.* [1983]. La modélisation de ce sol « standardisé » est souvent utilisée dans différents modèles multi-milieux (Strand & Hov [1996], Wania & Mackay [1995], Mackay & McLachlan [2001], Hansen *et al.* [2004]).

L'équation d'évolution de la concentration du polluant  $C^{sol\_nu}$  dans le sol « nu » est la suivante :

$$\frac{\partial C^{sol\_nu}}{\partial t} = \frac{1}{z_s} (F_{daer}^{sol\_nu} + F_{dgaz}^{sol\_nu} + F_h - F_{ztransport}) - k_{sol\_nu} C^{sol\_nu} \quad (3.2.1)$$

où  $z_s$  est l'épaisseur de la couche de sol considérée (en m);  $F_{daer}^{sol\_nu}$  le flux de dépôt en phase particulaire sur le sol nu (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );  $F_{dgaz}^{sol\_nu}$  le flux d'échange gazeux entre l'air et le sol nu (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );  $F_h$  le flux de dépôt humide (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) décrit à la section 3.1.4;  $k_{sol\_nu}$  la constante de dégradation dans le sol nu (en  $\text{s}^{-1}$ ); et  $F_{ztransport}$  le flux de transport vertical dans le sol nu (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

### 3.2.1.1 Flux de dépôt sec particulaire

Le flux de dépôt sec est fonction de la vitesse de dépôt :

$$F_{daer}^{sol\_nu} = V_{daer}^{sol\_nu} \varphi C^{air} \quad (3.2.2)$$

où  $V_{daer}^{sol\_nu}$  est la vitesse de dépôt sec définie à l'équation 3.1.28 avec  $R_{surf}$  la résistance au sol nu (en  $\text{s.m}^{-1}$ ) selon Tsyro & Erdman [2000] :

$$\frac{1}{R_{sol\_nu}} = \begin{cases} (0,0002.u_*^2 + 0,0001)(z_0.10^3)^{0,33} & \text{pour } d_p = 0,55 \quad \mu\text{m} \\ 0,0004.u_*^2 + 0,0002 & \text{pour } d_p = 0,84 \quad \mu\text{m} \end{cases} \quad (3.2.3)$$

où  $u_*$  est la vitesse de frottement (en  $\text{m.s}^{-1}$ ); et  $z_0$  la hauteur de rugosité qui varie en fonction de la saison, définie à la section 3.3.4 (en m).

### 3.2.1.2 Flux d'échange gazeux

Le flux d'échange entre le sol et l'atmosphère s'écrit comme suit :

$$F_{dg}^{sol\_nu} = V_{dg}^{sol\_nu} \left( (1 - \varphi) C^{air} - \frac{C^{sol\_nu}}{K_{as}} \right) \quad (3.2.4)$$

où

$\varphi$  est la fraction du POP adsorbée sur les particules atmosphériques définie à l'équation 3.1.2;  $V_{dg}^{sol\_nu} \left( \frac{C^{sol\_nu}}{K_{as}} \right)$  est le terme de réémissions avec  $K_{as}$  le coefficient de partage air/sol du polluant; et  $V_{dg}^{sol\_nu}$  la vitesse d'échange gazeux entre l'atmosphère et le sol (en  $\text{m.s}^{-1}$ ).

Cette vitesse traduit le transport par diffusion des polluants entre le sol et l'atmosphère aussi bien dans la phase gazeuse que dans la phase liquide (Strand & Hov [1996]) :

$$V_{dg}^{sol\_nu} = \frac{(D_g^{air} a^{10/3} + D_g^{eau} l^{10/3} K_{aw}) (1 - l - a)^{-2}}{z_s/2} \quad (3.2.5)$$

où  $D_g^{air}$  est le coefficient de diffusion dans l'air (en  $m^2.s^{-1}$ );  $D_g^{eau}$  le coefficient de diffusion dans l'eau (en  $m^2.s^{-1}$ ) donné en Annexe K;  $l$  et  $a$  les teneurs volumiques en eau et en air dans le sol, de valeur moyenne 0.3 et 0.2, respectivement (Jury *et al.* [1983]); et  $K_{aw}$  le coefficient de partage air/eau du polluant, défini comme la constante d'Henry adimensionnée et calculé en fonction des polluants (Annexe J). Les coefficients de diffusion dans l'air et dans l'eau sont dépendants de la température et sont calculés à partir d'une relation semi-empirique (Schwarzenbach *et al.* [1993]) dépendant du volume molaire et de la masse moléculaire de l'air et des polluants. Leurs valeurs sont données en Annexe K.

Le coefficient de partage air/sol du polluant  $K_{as}$  est donné par Strand & Hov [1996] :

$$K_{as} = \rho_{sol} f_{oc} K_{oc} K_{aw} + l K_{aw} + a \quad (3.2.6)$$

où  $\rho_{sol}$  est la masse volumique du sol (en  $kg.m^{-3}$ ) et est égale à  $1350 kg.m^{-3}$ ;  $f_{oc}$  la fraction de carbone organique; et  $K_{oc}$  le coefficient de partage du polluant entre le carbone organique et l'eau dans le sol (en  $m^3.kg^{-1}$ ). La fraction de carbone organique est prise comme constante pour le sol nu,  $f_{oc} = 0,02$  comme suggéré par Mackay & Paterson [1991]. Le coefficient de partage carbone organique/eau du polluant est proportionnel au coefficient de partage octanol/eau du polluant,  $K_{ow}$ . Seth *et al.* [1999] ont mis en évidence une corrélation entre  $K_{oc}$  et  $K_{ow}$  pour des polluants hydrophobes. Cette corrélation, dans un intervalle de confiance à 95%, est donnée par la régression linéaire moyenne suivante entre les deux coefficients :

$$\log(K_{oc}) = 1,03 \log(K_{ow}) - 0,61 \quad (3.2.7)$$

### 3.2.1.3 Flux vertical du polluant

Ce flux représente la diffusion et le transport convectif du polluant par l'eau. L'équation correspondante est définie selon Hansen *et al.* [2004] :

$$F_{z_{transport}} = P_0 \frac{K_{aw}}{K_{as}} C^{sol\_nu} \quad (3.2.8)$$

où

$P_0$  est le taux de précipitation (en  $mm.h^{-1}$ ).

### 3.2.1.4 Dégradation dans le sol

Le processus de dégradation est décrit comme un processus du premier ordre :

$$\frac{\partial C^{sol\_nu}}{\partial t} = -k_s C^{sol\_nu} \quad (3.2.9)$$

où  $k_s$  dépend du polluant choisi ( $s^{-1}$ ) (voir Annexe F).

## 3.2.2 La végétation

Malgré de nombreuses études sur les échanges entre la végétation et les Polluants Organiques Persistants, le rôle très complexe de la végétation dans le cycle des POPs n'est pas totalement maîtrisé (Barber *et al.* [2004]). Les plantes peuvent capter la pollution de l'air à travers la surface foliaire ou par captation racinaire suite à un transfert

de la pollution dans le sol. De plus, les POPs peuvent se revolatiliser dans l'atmosphère après dépôt ou interception par la végétation ; ces échanges gazeux dépendant de plusieurs paramètres tels que la température, les caractéristiques des plantes, et le taux d'évapotranspiration<sup>2</sup>.

Actuellement, la modélisation de cet écosystème suppose une captation des polluants par la cuticule, fine couche de nature lipidique recouvrant la face externe des feuilles empêchant ainsi les pertes d'eau. Récemment, des études mettent en évidence le rôle des stomates, orifice permettant les échanges gazeux entre la plante et l'air, dans les échanges gazeux avec les POPs (Barber *et al.* [2004]).

Dans notre modèle, nous supposons que la végétation est représentée par un réservoir dans lequel les échanges ont lieu. Le chemin principal décrit l'absorption en phase gazeuse des Polluants Organiques Persistants par les cuticules des feuilles. Par analogie électrique, le processus d'échange est décrit par une résistance aérodynamique, une résistance de surface et une résistance cuticulaire (Bacci *et al.* [1990a], Bacci *et al.* [1990b], McLachlan *et al.* [1995]).

Notre module végétation distingue quatre types de sol : prairie/herbage, cultures agricoles, forêt à feuilles caduques et forêt à feuilles persistantes.

L'équation d'évolution de la concentration du polluant  $C^{veg}$  est la suivante :

$$\frac{\partial C^{veg}}{\partial t} = \frac{1}{z_h} \left( F_{daer}^{veg} + F_{dg}^{veg} + f_{veg} F_h \right) - (k_{veg} + k_{defoliation} + k_{recolte}) C^{veg} \quad (3.2.10)$$

où  $z_h$  est l'épaisseur du couvert végétal (en m) ;  $F_{daer}^{veg}$  le flux de dépôt particulaire entre l'air et le végétal (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;  $F_{dg}^{veg}$  le flux d'échange gazeux entre l'air et le végétal (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;  $F_h$  le flux de dépôt humide décrit au 3.1.4, indépendant du type de sol (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;  $f_{veg}$  la fraction de pluie interceptée par le végétal ;  $k_{veg}$  la constante de dégradation dans la végétation (en  $\text{s}^{-1}$ ) ;  $k_{defoliation}$  la constante de défoliation dans la végétation (en  $\text{s}^{-1}$ ) ; et  $k_{recolte}$  la constante de dégradation due à la récolte (en  $\text{s}^{-1}$ ).

### 3.2.2.1 Flux de dépôt sec particulaire

Le flux de dépôt sec est fonction de la vitesse de dépôt :

$$F_{daer}^{veg} = V_{daer}^{veg} \varphi C^{air} \quad (3.2.11)$$

où  $V_{daer}^{veg}$  est la vitesse de dépôt sec, défini à l'équation 3.1.28. Nous distinguons la vitesse de dépôt sec sur les forêts de celle sur l'herbe et les cultures agricoles.

Pour l'herbe et les cultures agricoles, la résistance  $R_{herbe}$  (en  $\text{s.m}^{-1}$ ) est proposée par Wesely *et al.* [1985] pour des particules sub-microniques ( $d_p \simeq 0.5\mu\text{m}$ ) :

$$\frac{R_{herbe}^{-1}}{u_*} = \begin{cases} A & \text{pour } \frac{1}{L} \geq 0 \text{ (stratification stable)} \\ A \left[ 1 + \left( \frac{B}{-L} \right)^{\frac{2}{3}} \right] & \text{pour } \frac{1}{L} < 0 \text{ (stratification instable)} \end{cases} \quad (3.2.12)$$

où  $u_*$  est la vitesse de frottement (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) ;  $L$  la longueur de Monin-Obukhov (en m) ;  $A=0,002$  et  $B=300$  (Wesely *et al.* [1985]).

<sup>2</sup>Le phénomène de l'évapotranspiration se compose, d'une part, de l'évaporation directe qui s'effectue à partir des sols humides, mais aussi de la transpiration des végétaux.

Pour les forêts persistantes, la résistance  $R_{foret}$  (en  $s.m^{-1}$ ) est basée sur la paramétrisation de Ruijgrok *et al.* [1997] :

$$R_{foret}^{-1} = \frac{E u_*^2}{u_h} \quad (3.2.13)$$

où  $E$  est le coefficient de collection total pour les particules à l'intérieur du couvert végétal ; et  $u_h$  la vitesse du vent à la hauteur du couvert végétal estimée à 20 m (en  $m.s^{-1}$ ).

Le coefficient de collection total dépend du diamètre des particules, selon Tsyro & Erdman [2000] :

$$E = \begin{cases} 0,06 u_*^{0,3} & \text{pour } d_p = 0,55 \text{ } \mu m \\ 0,075 u_*^{0,3} & \text{pour } d_p = 0,84 \text{ } \mu m \end{cases} \quad (3.2.14)$$

La vitesse du vent est calculée selon la formule :

$$u_h = \frac{u_*}{\kappa} \left[ \ln\left(\frac{z_b - d_0}{z_0}\right) - \Psi_m\left(\frac{z_b - d_0}{L}\right) + \Psi_m\left(\frac{z_0}{L}\right) \right] \quad (3.2.15)$$

où  $\kappa$  est la constante de Von Karman,  $\kappa = 0,4$  ;  $d_0$  la hauteur de déplacement qui varie en fonction de la saison (en m) et définie à la section 3.3.4 ;  $z_b$  la hauteur du couvert végétal estimée à 20 m ;  $z_0$  la hauteur de rugosité qui varie en fonction de la saison, définie à la section 3.3.4 (en m) et  $\Psi_m$  la fonction pour les moments :

$$\Psi_m = \begin{cases} -\beta_m \xi, \quad \beta_m = 6 & \text{à } L > 0 \\ \ln\left(\frac{(1+x)^2}{4}\right) + \ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right) - 2\arctg(x) + \frac{\pi}{2} & \text{à } L < 0 \\ x = (1 - \gamma_m \xi)^{1/4}, \gamma_m = 16, \xi = \frac{z_b - d_0}{L} \text{ ou } \frac{z_0}{L} \end{cases} \quad (3.2.16)$$

Dans le cas de la forêt à feuilles caduques :

$$V_{daer}^{foret,cad} = \begin{cases} V_{daer}^{foret} & \text{de mai à septembre} \\ V_{daer}^{sol_nu} & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.2.17)$$

### 3.2.2.2 Flux d'échange gazeux

Le flux d'échange entre la végétation et l'atmosphère s'écrit comme suit :

$$F_{d_g}^{veg} = V_{d_g}^{veg} \left( (1 - \varphi) C^{air} - \frac{C^{veg}}{K_{va}} \right) \quad (3.2.18)$$

où  $\varphi$  est la fraction du POP adsorbée sur les particules atmosphériques ;  $V_{d_g}^{veg}$  la vitesse d'échange gazeux sur la végétation (en  $m.s^{-1}$ ) ; et  $K_{va}$  le coefficient de partage végétation/air du polluant.

Ce coefficient peut être décrit en fonction du coefficient octanol-air,  $K_{oa}$  (Thomas *et al.* [1998], Horstmann & McLachlan [1998]) :

$$K_{va} = m K_{oa}^n \quad (3.2.19)$$

où  $m$  et  $n$  sont les coefficients expérimentaux spécifiques aux plantes. Pour le module végétation, les coefficients sont référencés dans le tableau 3.3.

TAB. 3.3 – Coefficients expérimentaux pour chaque type de sol.

type de sol	m	n	Références
prairie	22.91	0.445	Thomas <i>et al.</i> [1998]
cultures agricoles	22.91	0.445	Thomas <i>et al.</i> [1998]
forêt-caducue	38	0.69	Horstmann & McLachlan [1998]
forêt-persistante	14	0.76	Horstmann & McLachlan [1998]

Pour le type de sol prairie/cultures agricoles, la vitesse d'échange gazeux est calculée comme l'inverse de la somme des résistances :

$$V_{d_g}^{veg} = \frac{1}{Ra + Rb + Rc} \quad (3.2.20)$$

avec  $Ra$  la résistance aérodynamique (en  $\text{s.m}^{-1}$ ) définie à la section 3.1.5 ;  $Rb$  la résistance de surface (en  $\text{s.m}^{-1}$ ) ; et  $Rc$  la résistance à la surface foliaire (en  $\text{s.m}^{-1}$ ). La résistance de la couche quasi-laminaire  $Rb$  est calculée classiquement comme une fonction de la vitesse de frottement telle que :

$$Rb = \frac{1}{\kappa u_*} \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad (3.2.21)$$

où  $Sc$  est le nombre de Schmidt, correspondant au rapport entre la viscosité cinématique de l'air et la diffusivité moléculaire du polluant ;  $Pr$  le nombre de Prandtl, égal à 0,74 ;  $\kappa$  la constante de Von Karman, égale à 0.4 ; et  $u_*$  la vitesse de frottement (en  $\text{m.s}^{-1}$ ). La résistance à la surface foliaire  $Rc$  est assimilée, dans le cas prairie/cultures agricoles, à une résistance cuticulaire. L'équation découle d'une étude (Tolls & McLachlan [1994]) menée sur un type d'herbe (Folium Multiflorum) et elle s'exprime comme le produit du coefficient de transfert de masse  $k$  (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) par le coefficient de partage octanol/air du polluant  $K_{oa}$  (McLachlan *et al.* [1995]) :

$$\log(Rc) = -\log(k) - \log(K_{oa}) \quad (3.2.22)$$

$$\text{avec } \log(k) = -5,29 \log(V_m) + 1,43 \quad (3.2.23)$$

où  $V_m$  est le volume molaire du polluant (en  $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ) (voir Annexe K).

Pour les deux types de forêt, trois paramétrisations ont été testées. La première (Horstmann & McLachlan [1998]) consiste à mettre en relation la vitesse de dépôt gazeux avec le coefficient de partage octanol/air du polluant  $K_{oa}$ , paramètre décrivant la partition d'un polluant entre l'air et les cuticules de la plante, de la manière suivante :

$$\log(V_{d_g}^{veg}) = \begin{cases} 0.76 \log(K_{oa}) - 6.97 & \text{pour un couvert végétal à feuilles caduques} \\ 0.68 \log(K_{oa}) - 7.39 & \text{pour un couvert végétal à feuilles persistantes} \end{cases} \quad (3.2.24)$$

La deuxième méthode, s'applique à la forêt à feuilles caduques. La vitesse est calculée selon la formulation de l'équation 3.2.20 où la résistance de surface foliaire  $Rc$

est la résistance équivalente correspondant aux résistance cuticulaire  $R_{cut}$  et résistance stomatique  $R_{st}$  selon Riederer [1990] (en  $\text{s.m}^{-1}$ ) :

$$R_c^{-1} = R_{cut}^{-1} + R_{st}^{-1} \quad (3.2.25)$$

La résistance stomatique dépend de la résistance pour la vapeur d'eau et de la masse molaire de l'eau et du polluant (Baldocchi *et al.* [1987]), soit :

$$R_{st} = R_{H_2O} \sqrt{\frac{M}{M_{H_2O}}} \quad (3.2.26)$$

où la résistance pour la vapeur d'eau est égale à  $2.10^3 \text{ s.m}^{-1}$  ; et les masses molaires sont données en Annexe K ( $M_{H_2O} = 18.015.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ ).

La résistance cuticulaire est déterminée selon Riederer [1990] :

$$R_{cut} \approx \frac{K_{aw}}{P_c 10^{-2}} \quad (3.2.27)$$

où  $K_{aw}$  est le coefficient de partage air/eau du polluant ; et  $P_c$  la perméance de la cuticule (en  $\text{m.s}^{-1}$ ). Ce paramètre décrit la captation d'un polluant dissous par la pluie, l'humidité ou l'irrigation, arrivant à la surface d'une feuille. Il est estimé expérimentalement pour la forêt dite caduque par Kerler & Schönherr [1988] :

$$\log(P_c) = \frac{238}{Vm} \log(K_{cw}) - 12.48 \quad \text{avec} \quad (3.2.28)$$

$$\log(K_{cw}) = 0.97 \log(K_{ow}) + 0.057 \quad (3.2.29)$$

où  $K_{cw}$  est le coefficient de partage cuticule/eau du polluant ; et  $K_{ow}$  est le coefficient de partage octanol/eau du polluant.

La dernière paramétrisation qui concerne la forêt dite persistante, est calculée de la même manière que pour la prairie et les cultures agricoles (équations 3.2.20 et 3.2.22). Hauk *et al.* [1994] définit un coefficient de transfert à partir de ses expériences sur des espèces « Epicea » :

$$\log(k) = -5,61 \log(Vm) + 2.94 \quad (3.2.30)$$

Ces différentes paramétrisations ont été comparées et donnent des résultats similaires pour la vitesse de dépôt en phase gazeuse sur la forêt. Nous avons privilégié la paramétrisation d'Horstmann & McLachlan [1998] pour réaliser les simulations présentées à la section 3.4. En effet, celle-ci a l'avantage de proposer le même formalisme pour les deux types de forêt (caduque et persistante), les deux autres paramétrisations étant spécifiques à un type de forêt.

### 3.2.2.3 Interception des précipitations par la végétation

Le dépôt humide sous forme de précipitations peut être intercepté par le couvert végétal : une fraction  $f_{veg}$  est absorbée par la végétation alors que le reste ( $1 - f_{veg}$ ) est supposé tomber directement ou indirectement au sol. Beaucoup de modèles de végétation utilisent une constante pour représenter la fraction d'interception : de 0.1 (Cousins & Mackay [2001]), à 0.35 (Wania & McLachlan [2001]). Toutefois, elle peut être également calculée en fonction du type de végétation (Wegmann *et al.* [2004]) ou en fonction

TAB. 3.4 – Fraction absorbée par la végétation lors du dépôt humide.

type de sol	$f_{veg}$
prairie	0.068
cultures agricoles	0.068
forêt-caduque	0.193
forêt-persistante	0.35

du LAI (Hansen *et al.* [2004]) ou ne pas être du tout incluse (Gusev *et al.* [2005], Severinsen & Jager [1998]). Dans notre modèle POLAIR3D-POP, nous utilisons une constante pour chaque type de végétation selon les données de Wegmann *et al.* [2004] (tableau 3.4).

### 3.2.2.4 Feuillaison, récolte et défoliation

La feuillaison permet la dilution de la masse de polluant dans le compartiment végétation. La récolte entraîne les polluants à l'extérieur du système. Le processus de défoliation entraîne le transport de polluants de la végétation vers le sol. En supposant que le volume de la végétation reste constant au cours du temps, les pertes dues à la récolte et à la défoliation sont supposées se compenser avec le phénomène de feuillaison (Severinsen & Jager [1998], Cousins & Mackay [2000]).

Dans POLAIR3D-POP, ces trois phénomènes sont décrits comme des processus du premier ordre tels que la somme des constantes de dégradation, due à la récolte et à la chute des feuilles, soit égale à la constante de feuillaison (Severinsen & Jager [1998]) :

$$k_{defoliation} + k_{recolte} = k_{feuillaison} \quad (3.2.31)$$

$$k_{feuillaison} = \frac{1}{T} \quad (3.2.32)$$

$$k_{recolte} = E k_{feuillaison} \quad (3.2.33)$$

$$k_{defoliation} = (1 - E) k_{feuillaison} \quad (3.2.34)$$

avec  $E$  l'efficacité à la récolte (rapport de la masse de végétal récoltée sur la masse de végétal produite) égale à 0.59 (Severinsen & Jager [1998]) pour les prairies et cultures agricoles et supposée nulle pour les forêts ; et  $T$  le temps de résidence dans la végétation (en jours). Ce paramètre correspond au temps de vie de la feuille dans le couvert végétal et dépend donc du type de végétation (tableau 3.5).

TAB. 3.5 – Temps de résidence dans la végétation (jours).

type de sol	Temps de résidence (jours)	Références
prairie	406	Wegmann <i>et al.</i> [2004]
cultures agricoles	91	Severinsen & Jager [1998]
forêt-caduque	406	Wegmann <i>et al.</i> [2004]
forêt-persistante	1825	Wania & McLachlan [2001]

### 3.2.2.5 Dégradation dans la végétation

Plusieurs mécanismes de dégradation ont été mis en évidence lors d'études expérimentales (Barber *et al.* [2004]). Ainsi, Schuler *et al.* [1998] suggèrent que les dioxines/furanes peuvent être sujets à la photodégradation à la surface foliaire ; et Kucerova *et al.* [2001] montrent que les PCBs et les HAPs peuvent se métaboliser à l'intérieur des plantes. Le problème majeur réside dans le fait qu'il est très difficile d'estimer ces phénomènes dans la nature. En effet, la plupart de ces études sont menées en laboratoire et la quantification des résultats expérimentaux est probablement artificielle comparée à la situation réelle.

Dans POLAIR3D-POP, le phénomène de dégradation dans la végétation est décrit comme un processus de premier ordre avec une constante de demi-vie  $t_{1/2}$  (tableau 3.6). Face au manque de mesures pour la prairie et les cultures agricoles, chaque famille de polluant est représentée par une seule valeur, tout en étant bien conscient de la grande variabilité des polluants à l'intérieur d'une même famille ; notamment pour les PCBs, dont la dégradation est proportionnelle au degré de chloration (Ayris & Harrad [1999], Sinkkonen & Paasivirta [2000]). De plus, faute de données disponibles sur la dégradation des HAPs dans la végétation, nous prenons le temps de demi-vie dans le sol du benzo[a]pyrène.

TAB. 3.6 – Constante de demi-vie dans la végétation  $t_{1/2}$  pour chaque famille de polluants (en jour).

Famille de polluant	Valeurs (en jours)	Références	Commentaires
HAP	709	Mackay <i>et al.</i> [1992]	$t_{1/2}$ dans le sol du B[a]P
HCB	6.7	Komossa <i>et al.</i> [1995]	
$\gamma$ -HCH	13	Komossa <i>et al.</i> [1995]	
PCB	708.3	Mackay & McLachlan [2001]	polluant étudié : PCB-206
PCDD/F	22.9	Mackay & McLachlan [2001]	polluant étudié : OCDD

Pour le type de végétation « forêt », le processus de dégradation est également introduit par une cinétique du premier ordre où la constante de dégradation est deux fois plus élevée que celle du sol nu (Gusev *et al.* [2005]) (Annexe F).

### 3.2.3 L'eau

Les principaux processus décrivant le devenir des Polluants Organiques Persistants dans l'océan sont le dépôt humide dans les deux phases du polluant (gaz et aérosol), le dépôt sec particulaire, les échanges secs gazeux à la surface, le transport des polluants par les courants marins, la sédimentation, la redistribution entre phase dissoute et particulaire et la dégradation dans l'océan. De plus, pratiquement les trois quarts du globe sont recouverts par les océans, ce qui en fait un compartiment majeur dans les échanges avec les POPs (Wania *et al.* [1998]). Dans la plupart des modèles, l'océan est décrit simplement comme un compartiment surfacique régional avec un modèle spécifique de profondeur variable (Wania & Mackay [1995] et Scheringer *et al.* [2000]) considéré comme un puits. Mais certaines modélisations affinent ce compartiment en

considérant le phénomène d'upwelling (remontée d'eau) dans les régions chaudes et le transport inter-régional (Strand & Hov [1996]) ou en prenant une paramétrisation dynamique de l'océan. C'est le cas du modèle MSCE (Gusev *et al.* [2005]) qui décrit les processus de transport à l'aide d'un modèle océanique tridimensionnel.

Dans POLAIR3D-POP, faute de modèle océanique et dans une première approche, nous adoptons la même paramétrisation simplifiée du DEHM-POP (Hansen *et al.* [2004]) qui considère l'océan comme un compartiment d'eau bien mélangé de 75 m de profondeur. D'importantes hypothèses sont faites telles que l'abstraction des phénomènes liés à la profondeur de l'eau (diffusion verticale et sédimentation), la diffusion de la pollution par les courants marins ou l'eau glacée.

Afin de minimiser les effets non négligeables de l'océan, nous essayons de nous en affranchir en limitant notre domaine européen : à l'Est au plus près des côtes irlandaises ; au Sud, au plus près des côtes espagnoles ; et au Nord, près des côtes norvégiennes. Ce nouveau domaine ne nous permet pas d'occulter toute surface océanique et nous prenons en compte l'océan Atlantique au nord-est du domaine et la mer Méditerranéenne au sud du domaine. De plus, le modèle ne distingue pas les eaux salées des eaux douces, bien qu'il y ait un effet de la salinité sur la solubilité (Xie *et al.* [1997]).

Les effets de l'océan sont donc en quelque sorte reportés aux conditions aux limites latérales dans notre modèle.

L'équation d'évolution de la concentration du polluant  $C^m$  dans l'eau est la suivante :

$$\frac{\partial C^m}{\partial t} = \frac{1}{z_m} \left( F_{d_g}^m + F_{d_{aer}}^m + F_h \right) - k_m C^m \quad (3.2.35)$$

où

$z_m$  est la profondeur de l'océan (en m) ;  $F_{d_g}^m$  le flux d'échange gazeux entre l'air et l'océan (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;  $F_{d_{aer}}^m$  le flux de dépôt en phase particulaire sur l'océan (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;  $F_h$  le flux de dépôt humide décrit au 3.1.4 (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ; et  $k_m$  la constante de dégradation dans l'océan (en  $\text{s}^{-1}$ ).

### 3.2.3.1 Flux de dépôt sec particulaire

Le flux de dépôt sec est fonction de la vitesse de dépôt :

$$F_{d_p}^m = V_{d_{aer}}^m \varphi C^{air} \quad (3.2.36)$$

où  $V_{d_{aer}}^m$  est la vitesse de dépôt sec, définie à l'équation 3.1.28.  $R_m$  est la résistance à l'eau (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) obtenue à partir des données de Lindfors *et al.* [1991] (Pekar [1996]) :

$$\frac{1}{R_m} = \begin{cases} 0.15 u_*^2 + 0.013 & \text{pour } d_p = 0,55 \quad \mu\text{m} \\ 0.15 u_*^2 + 0.023 & \text{pour } d_p = 0,84 \quad \mu\text{m} \end{cases} \quad (3.2.37)$$

### 3.2.3.2 Flux d'échange gazeux

Le flux sec gazeux à travers l'interface air/eau suit le modèle de « film organique » de Liss & Slater [1974] et Schwarzenbach *et al.* [1993] :

$$F_{d_g}^m = V_{d_g}^m \left( (1 - \varphi) \frac{C^{air}}{K_{wa}} - C^m \right) \quad (3.2.38)$$

où  $V_{d_g}^m$  est la vitesse d'échange gazeuse (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) ; et  $K_{wa}$  le coefficient de partage eau/air du polluant, défini en Annexe J.

La vitesse est calculée en utilisant la méthode des résistances de Whitman. Elle suppose que deux « films stagnants » se trouvent de part et d'autre de l'interface air/eau (Liss & Slater [1974], Schwarzenbach *et al.* [1993]). La vitesse est alors fonction de deux résistances, une au film d'air et l'autre au film d'eau telle que :

$$\frac{1}{V_{d_g}^m} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g K_{wa}} \quad (3.2.39)$$

où  $k_l$  est la résistance au film d'eau et  $k_g$  la résistance au film d'air (en  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Deux types de paramétrisations sont utilisés pour calculer les résistances. La première, proposée par Schwarzenbach *et al.* [1993], est basée sur la diffusion du polluant à l'interface air/eau :

$$k_l = (4.10^{-4} + 4.10^{-5} U^2) \left( \frac{D_g^{\text{eau}}}{D_g^{\text{eau}}(O_2)} \right)^{0.57} \quad (3.2.40)$$

$$k_g = (0.3 + 0.2 U^2) \left( \frac{D_g^{\text{air}}}{D_g^{\text{air}}(H_2O)} \right)^{0.61} \quad (3.2.41)$$

$$(3.2.42)$$

avec  $U$  la vitesse du vent (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ );  $D_g^{\text{air}}$  et  $D_g^{\text{air}}(H_2O)$  les coefficients de diffusion dans l'air (en  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour le polluant et pour  $H_2O$  ( $D_g^{\text{air}}(H_2O) = 0.256 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ );  $D_g^{\text{eau}}$  et  $D_g^{\text{eau}}(O_2)$  les coefficients de diffusion dans l'eau (en  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour le polluant et pour  $O_2$  ( $D_g^{\text{eau}}(O_2) = 2.3\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) donnés en Annexe K.

La deuxième paramétrisation, proposée par Ambrose *et al.* [1995], se base sur l'approche turbulente en faisant intervenir l'état de surface océanique et le gradient de vitesse de l'air dans la sous-couche visqueuse :

$$k_l = k_a \sqrt{(M(O_2)/M)} \quad (3.2.43)$$

$$k_g = u^* \frac{\kappa^{0.33}}{\lambda} Sc^{-0.67} \quad (3.2.44)$$

$$(3.2.45)$$

où  $k_a$  est la vitesse de ré-aération (échanges entre l'eau et l'air qui sont d'autant plus rapides que la surface de l'eau est agitée) (en  $\text{m}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) qui dépend de la profondeur de l'océan et de la vitesse du vent;  $M$  et  $M(O_2)$  les masses molaires du polluant et de l'élément  $O_2$  (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $\kappa$  la constante de von Karman;  $u^*$  la vitesse de cisaillement (en  $\text{m}\cdot\text{jour}^{-1}$ );  $\lambda$  l'épaisseur adimensionnée de la sous-couche visqueuse; et  $Sc$  le nombre de Schmidt.

Les deux paramétrisations ont été mises en oeuvre dans le modèle. On remarque des vitesses de dépôt supérieures dans le cas de la paramétrisation de Schwarzenbach *et al.* [1993] (pouvant atteindre un facteur  $10^3$ ). Aucune des paramétrisations n'a pu être objectivement privilégiée car il n'y a pas de station de mesures dans les mailles océaniques de notre domaine de simulation pour effectuer une validation. De plus, les concentrations atmosphériques et les flux de dépôt pour le domaine de simulation ne sont pas affectés par le choix de l'une ou l'autre des paramétrisations (biais inférieur à 1% sur le dépôt gazeux). La paramétrisation de Schwarzenbach *et al.* [1993] a finalement été choisie pour les simulations. Elle présente moins d'inconnues que la paramétrisation

d’Ambrose *et al.* [1995] (l’épaisseur adimensionnée de la sous-couche visqueuse ou la vitesse de ré-aération). De plus, notre modèle de sol étant relativement simplifié, nous privilégions l’approche par diffusion à celle par turbulence qui tient compte de l’état de la mer. La paramétrisation d’Ambrose *et al.* [1995] semble plus pertinente lors d’un couplage avec un modèle océanographique ou un modèle qui décrit l’état de surface de l’océan.

### 3.2.3.3 Dégradation dans l’eau

La dégradation à la surface de l’océan est due à de nombreux processus. Les plus significatifs sont les phénomènes d’hydrolyse, de photodégradation et de biodégradation (Harner *et al.* [1999], Strukov [2006]). Les Polluants Organiques Persistants peuvent également être entraînés vers le fond des océans par sédimentation de carbone organique particulaire (Wania *et al.* [1998]). Lors d’études menées sur l’importance des processus de perte en utilisant un modèle global multi-milieux, Scheringer *et al.* [2004] montrent que le transfert vers le fond de l’océan affecte l’équilibre et le transport transfrontière de certains composés hydrophobes tels que les PCBs.

Dans POLAIR3D-POP, le processus de perte à la surface du compartiment est modélisé par une cinétique du premier ordre :

$$\frac{dC^m}{dt} = -k_m C^m \quad (3.2.46)$$

où  $k_m$  est la constante de dégradation et dépend du polluant choisi (Annexe E).

### 3.2.4 La ville

Un film organique a été observé sur des surfaces urbaines imperméables, ce qui suggère que ce film peut constituer une surface d’échange pour les composés organiques semi-volatiles dans les environnements urbains (Diamond *et al.* [2000]). Des mesures de HAPs et de PCBs ont été faites sur des films organiques dans la ville de Toronto au Canada, qui ont permis de mettre en évidence une partition de la phase gazeuse des composés organiques semi-volatiles dans les films (Diamond *et al.* [2000]). Diamond *et al.* [2001] ont développé un modèle urbain multi-milieux (MUM) qui modélise le compartiment urbain par un film organique de surface. Les calculs effectués sur les HAPs et les dioxines montrent que ce compartiment permet d’augmenter les réémissions des composés les plus volatiles (Diamond *et al.* [2000]). Le principal mécanisme de dégradation du film organique de polluants ayant un coefficient de partage octanol/air du polluant ( $K_{oa}$ ) inférieur à  $10^{7.5}$  est la réémission, alors que pour des polluants avec  $K_{oa}$  supérieur à  $10^{7.5}$  le mécanisme est le lessivage et donc le transfert vers les eaux de surface (Priemer & Diamond [2002]). Dans POLAIR3D-POP, l’environnement urbain n’est pas actuellement modélisé bien qu’il soit une classe dans les données d’occupation du sol. Ce compartiment semble être un media important dans les échanges avec les Polluants Organiques Persistants et sera inclus dans une future version du modèle, surtout pour l’étude de polluants d’origine urbaine. Néanmoins, avec la résolution horizontale actuellement utilisée dans POLAIR3D-POP ( $1,125^\circ \times 1,125^\circ$ ), le milieu urbain est de toute façon peu représenté.

Après avoir abordé les différentes équations représentant l’atmosphère et le sol, la deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la validation du modèle atmosphérique

POLAIR3D-POP. Dans la section suivante (section 3.3), seront énoncées les différentes données d’entrée. Puis à la section 3.4, une validation sera menée en confrontant les résultats de notre modèle POLAIR3D-POP aux observations de concentration dans l’air et dans les précipitations et une comparaison qualitative avec un modèle de référence MSCE-POP sera finalement réalisée.

### 3.3 Données d’entrées

Afin de donner une vision claire mais concise des résultats du modèle POLAIR3D-POP, nous ne présentons dans cette partie que trois polluants sur les 21 modélisés, le benzo[a]pyrène, le lindane et le PCB28. Les raisons du choix de ces trois polluants sont multiples. Tout d’abord chacun d’entre eux présente un aspect diphasique différent. En effet, le benzo[a]pyrène est présent en grande majorité dans l’atmosphère sous la forme particulaire. A l’opposé, le lindane est connu pour être majoritairement à l’état gazeux dans l’air. Et enfin, le PCB28 a été retenu pour son aspect diphasique. Le tableau 3.7 présente les résultats du calcul de la moyenne annuelle de la partition gaz/aérosol de chaque polluant dans l’atmosphère au premier niveau pour l’année 2001.

TAB. 3.7 – Minimum et maximum de la partition atmosphérique gaz/aérosol moyennée spatio-temporellement au premier niveau pour le benzo[a]pyrène, le lindane et le PCB28 (en %).

	Polluant		
	benzo[a]pyrène	Lindane	PCB28
Minimum	8	0	0
Maximum	99.9	20	40

Un autre aspect qui motive notre choix est la disponibilité des mesures pour notre validation. En effet, comme nous allons le voir à la section 3.4, les stations de mesures pour Polluants Organiques Persistants sont assez peu nombreuses. Et enfin, chaque polluant retenu est représentatif de sa famille d’appartenance : le benzo[a]pyrène est le polluant le plus connu et le plus modélisé de la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) ; le PCB28 fait parti des 6 congénères les plus importants des PolyChloroBiphényle (PCBs) ; et enfin, le lindane est l’isomère  $\gamma$  – *HCH* le plus connu en tant que pesticide.

#### 3.3.1 Emissions

Comme nous l’avons vu à la section 1.3 du chapitre 1, les émissions des Polluants Organiques Persistants sont majoritairement d’origine anthropique (ex : combustion incomplète lors du raffinage du charbon, incinérateurs de déchets, industrie chimique liée au chlore).

### Distribution spatiale

La distribution spatiale des émissions est fournie par le MSC-E. Les cadastres sont produits pour la grille de calcul EMEP basée sur une projection stéréographique et à une résolution spatiale plus fine que la grille latitude/longitude utilisée dans POLAIR3D-POP. Il est donc nécessaire de les reprojeter. La figure 3.1 présente la distribution spatiale des émissions de benzo[a]pyrène, de PCB et de lindane en 2001.

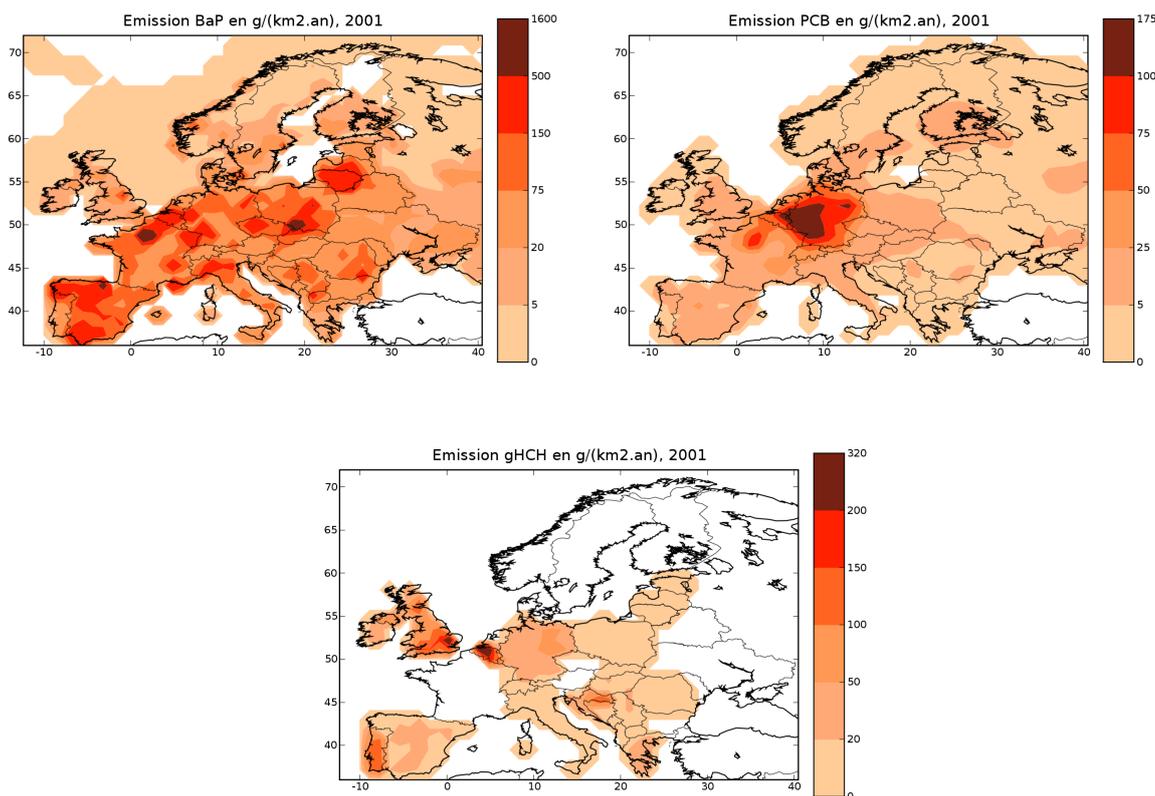


FIG. 3.1 – Distribution spatiale des émissions de benzo[a]pyrène, de PolyChloroBenzène et de lindane en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ .

### Répartition verticale

Actuellement, aucune information officielle sur la distribution verticale des émissions n’est disponible. Toutefois, il est possible de faire certaines suppositions quant à la répartition verticale en utilisant une contribution par pourcentage des émissions totales. On distingue deux niveaux, un niveau bas ( $< 100\text{m}$ ) et un niveau haut ( $> 100\text{m}$ ).

Pour le benzo[a]pyrène, en raisonnant à partir des données d’émissions, il est supposé que 90 % des émissions entrent dans l’atmosphère en deçà de 100m. Pour le PCB28, environ 90% des émissions de PCBs sont dues à la fuite de produits divers contenant des PCBs d’installations électriques (Pekar *et al.* [1999]). Donc, on suppose que 100% des émissions sont affectées au premier niveau.

En prenant en compte le type d'application du lindane (épandage d'insecticides), 100% des émissions sont supposées entrer au premier niveau.

### Distribution temporelle

Ces émissions, selon leurs origines, peuvent être soumises à des variations temporelles. Ainsi, l'utilisation du lindane varie au cours de l'année. Son utilisation est concentrée pendant la période de croissance des cultures. Cette variation temporelle est similaire sur les sites ruraux et urbains. Le printemps et l'été restent les saisons les plus chargées en produits phytosanitaires, avec une présence plus importante pour les insecticides durant la saison printanière. Selon Strand & Hov [1996], la variation saisonnière est plus caractéristique des moyennes latitudes où la période de croissance est courte et suit la fonction :

$$F(t) = \frac{F_{total}}{365} \left[ \sin \left( 2\pi \frac{t}{365} - \frac{\pi}{2} \right) + 1 \right] \quad (3.3.1)$$

où  $F(t)$  est l'émission journalière dans l'atmosphère ; et  $F_{total}$  le flux d'émissions annuel.

A l'instar du lindane, le benzo[a]pyrène suit une variation saisonnière. Par contre, ses émissions étant plus liées au secteur tertiaire et notamment à une mauvaise combustion (chauffage individuel...), son maximum est atteint en hiver. Ainsi Gusev *et al.* [2006] suppose que les émissions de benzo[a]pyrène sont trois fois plus élevées en hiver qu'en été. La figure suivante (3.2) présente la variation saisonnière du benzo[a]pyrène au cours de l'année.

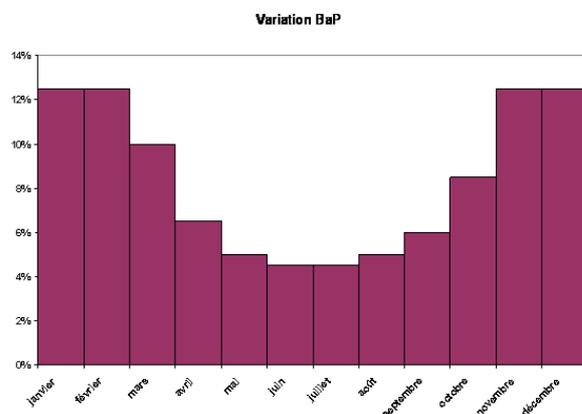


FIG. 3.2 – Distribution temporelle des émissions de benzo[a]pyrène d'après Shatalov *et al.* [2005b].

En ce qui concerne les PCBs, à cause d'importantes incertitudes sur les facteurs d'émissions ou l'absence d'information sur la variabilité des émissions (Shatalov *et al.* [2003]), aucune variation saisonnière ne sera modélisée ; les émissions restent donc constantes dans le temps.

## Incertitudes sur les émissions

### benzo[a]pyrène

Les données officielles d’incertitude sur les émissions de HAPs en 2003 montrent une grande variabilité entre les pays. Ainsi au Danemark, les incertitudes sont estimées à plus de 900% (Illerup *et al.* [2005]) contre 87% affichées en France (source du CITEPA<sup>3</sup>). Selon Pacyna *et al.* [1999] et Berdowski *et al.* [1997] (voir Shatalov *et al.* [2005b] pour les autres références), les incertitudes varient d’un facteur 2 à un facteur 5.

Une autre source non négligeable d’incertitude des émissions de HAPs est la redistribution de ces émissions entre les quatre congénères (benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et indeno(1,2,3-c,d)pyrène).

### PCB

Breivik *et al.* [2002] estime que l’incertitude liée aux données d’émissions est de l’ordre de grandeur des estimations. Par ailleurs, comme pour le benzo[a]pyrène, une source d’erreur vient de la redistribution entre les cinq congénères (PCB28, PCB105, PCB118, PCB153 et PCB180). La spéciation est ici uniforme.

### lindane

van Jaarsveld *et al.* [1997] estiment que les incertitudes dans les émissions varient d’un facteur 2 à 4.

## 3.3.2 Conditions aux limites et initiales

Afin de générer les conditions aux limites dans l’atmosphère, on utilise les résultats du modèle MSCE-POP pour l’année 2001. On suppose une distribution homogène des émissions dans la couche atmosphérique. Les concentrations dans le domaine au sommet de la couche sont égales à zéro.

Dans le sol, n’ayant aucune information sur les concentrations au sol ou dans l’océan, les conditions aux limites et les concentrations initiales sont prises par défaut comme nulles. L’impact de cette hypothèse sera présenté à la section 3.4.3.

## 3.3.3 Données météorologiques

Les champs de données météorologiques proviennent du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT). Ils sont donnés avec une résolution horizontale latitude/longitude de  $0,36^\circ \times 0,36^\circ$  et sur 60 niveaux verticaux hybrides (hauteur relative-pression, dits “ $\sigma - p$ ”). La résolution temporelle est de 3 h. Ils sont calculés à partir de prévisions sur 12 h initialisées avec des champs analysés. Ces champs sont interpolés sur la grille horizontale et verticale du modèle, le pas temporel étant conservé.

## 3.3.4 Données de sol

Le dépôt sec et les échanges gazeux entre l’atmosphère et les différentes surfaces dans POLAIR3D-POP sont calculés suivant les différents types de sol présents. Les données d’occupation de sol (LUC) appliquées au modèle, sont issues du modèle RDM

<sup>3</sup>Centre Interprofessionnel Technique d’Etude de la Pollution Atmosphérique, <http://www.citepa.org/>

(Routine Deposition Model) (Brook *et al.* [1999]), qui lui-même les dérive du modèle SiB1 (Simple Biosphere Model) (Sellers *et al.* [1986]). Les 14 types de sol sont condensés en six catégories : forêt à feuilles caduques, forêt à feuilles persistantes, cultures agricoles, prairies et surfaces aquatiques. Ces catégories sont utilisées dans le calcul du dépôt sec (voir les sections ci-dessus) avec des paramètres spécifiques (voir le tableau 3.8). Pour chaque cellule du domaine l'information fournie est le pourcentage de la surface occupée par LUC. Bien que les données d'occupation du sol originelles soient plus détaillées avec différents types de sol, il n'était pas possible de les appliquer en raison de la structure simple de notre modèle de sol.

TAB. 3.8 – Paramètres variant avec le type de sol et la saison, la hauteur de rugosité ( $z_0$ ) et la hauteur de déplacement ( $d_0$ ) sont donnés en m. Les valeurs de la saison "neige" sont utilisées lorsque la couverture neigeuse dépasse 1 cm. Ces valeurs des paramètres sont basées sur celles proposées dans Brook *et al.* [1999].

$z_0$	sol	forêt	forêt	prairie	culture	lac
$d_0$	nu	persistante	caduque		agricoles	/mer
	LUC 1	LUC 2	LUC 3	LUC 4	LUC 5	LUC 6
Hiver	2.0	1.57	0.875	0.05	0.320	0.0055
(Nov.,Dec., Jan.,Fev.)	0.0	5.67	5.0	0.0	0.300	0.0
Printemps	2.0	1.57	0.675	0.05	0.220	0.0055
(Mar.,Avr.)	0.0	6.67	6.0	0.300	0.750	0.0
Été	2.0	1.53	0.950	0.05	0.500	0.0055
(Mai,Juin,Jui.,Août)	0.0	8.0	8.0	0.550	1.25	0.0
Automne	2.0	1.57	0.975	0.05	0.500	0.0055
(Sep.,Oct.)	0.0	8.0	8.0	0.550	1.25	0.0
	2.0	1.58	0.550	0.05	0.150	0.0055
neige	0.0	5.67	5.0	0.0	0.300	0.0

## 3.4 Résultats et validation du modèle

Le coût numérique pour réaliser une simulation d'un an avec le modèle POLAIR3D-POP correspond à environ 24h de temps de calcul avec un processeur de 3,2GHz.

### 3.4.1 Mesures disponibles

Le modèle est évalué en se comparant aux observations des stations de mesures. Les données des stations sont mises à disposition par le *Chemical Coordinating Center* (EMEP) et les mesures utilisées concernent l'année 2001. Bien que le réseau de mesures EMEP soit de plus en plus complet, le nombre de stations de mesures est variable d'un polluant à l'autre. Ainsi, treize stations de mesures sont répertoriées pour les Polluants Organiques Persistants contre soixante-six pour les métaux lourds, pour l'année 2001. Le nombre de stations disponibles pour les comparaisons de concentrations dans l'air et dans les précipitations pour chaque Polluant Organique Persistant traité est indiqué dans le tableau 3.9 et la localisation des stations est présentée dans la figure 3.3.

TAB. 3.9 – Nombre de stations disponibles et fréquence des mesures pour les comparaisons de concentrations dans l’air et dans les précipitations pour le benzo[a]pyrène, le lindane et le PCB28.

Polluant	Stations pour les concentrations dans l’air	Stations pour les concentrations dans les précipitations
benzo[a]pyrène	FI96 : 1 semaine/mois	DE01 : mensuel
	SE02 : hebdomadaire	DE09 : mensuel
	SE12 : 1 semaine/mois	
	CZ03 : 1 jour/semaine	
$\gamma$ – HCH	LT15 : mensuel	
	CZ03 : 1 jour/semaine	IE02 : mensuel
	NO99 : 1 jour/semaine	SE02 : hebdomadaire
		SE12 : hebdomadaire
PCB28		CZ03 : journalier
		LT15 : mensuel
	FI96 : 1 semaine/mois	DE01 : mensuel
	SE02 : hebdomadaire	DE09 : mensuel
	SE12 : 1 semaine/mois	
	CZ03 : 1 jour/semaine	

On peut noter que le nombre de stations est largement insuffisant pour effectuer une validation complète du modèle.

Il existe différentes méthodes de comparaison entre les mesures et les résultats de modèle. Dans le cadre de l’étude des Polluants Organiques Persistants, l’évaluation est à la fois visuelle et statistique. En effet, les diagrammes de dispersion et le calcul de la corrélation à chaque station entre les séries temporelles des observations et des simulations des concentrations de polluants atmosphériques et dans les précipitations permettent une analyse.

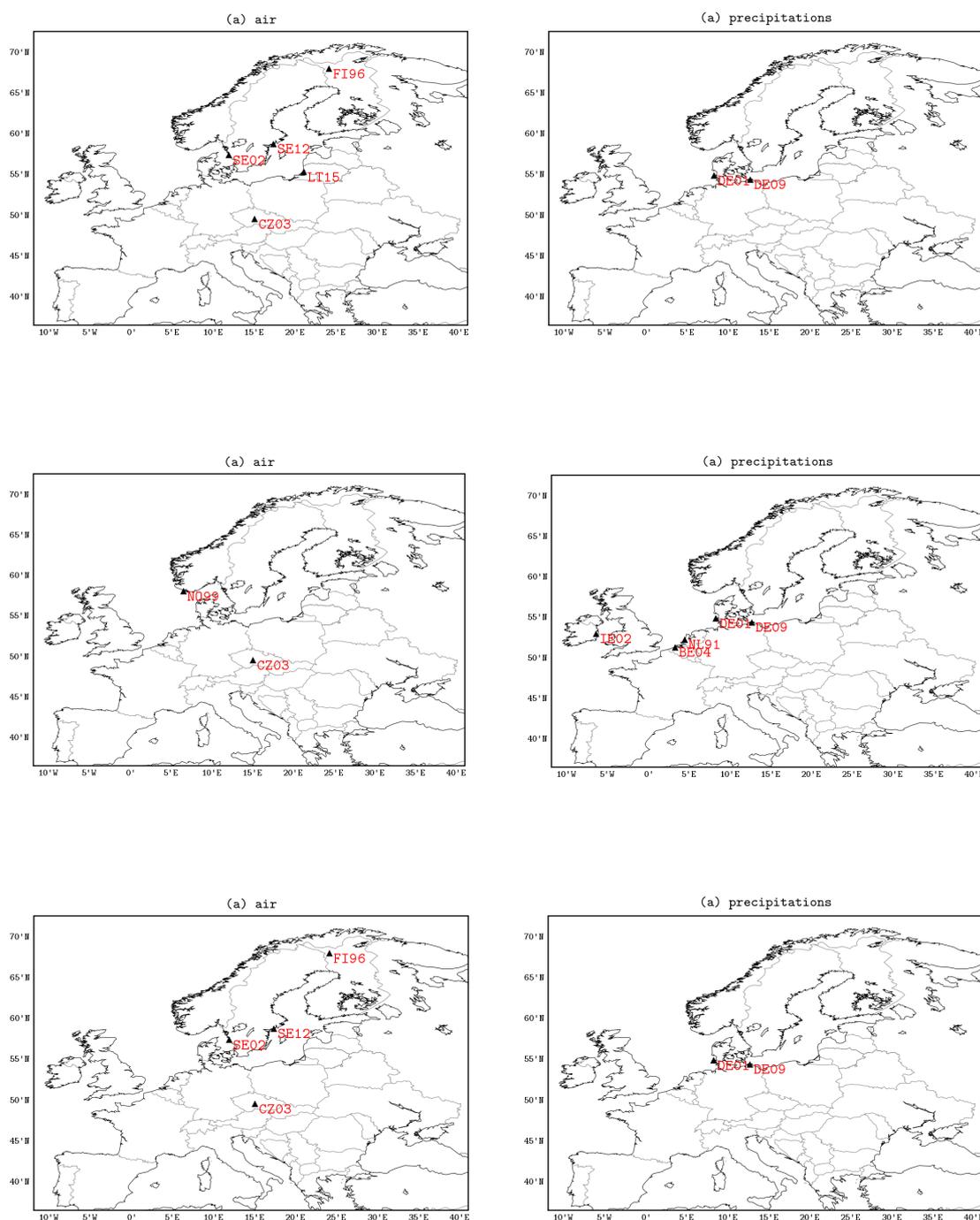


FIG. 3.3 – Localisation des stations de mesures de concentration dans l'air et dans les précipitations pour le benzo[a]pyrène (en haut), le lindane (au milieu) et le PCB28 (en bas).

### 3.4.2 Comparaison aux mesures

#### 3.4.2.1 benzo[a]pyrène

##### Concentrations dans l'air

La figure 3.4 représente les comparaisons aux mesures des valeurs de concentration dans

l'air pour le benzo[a]pyrène au premier niveau (0-100m) pour les cinq stations disponibles (figure 3.3).

En Finlande, la station FI96 est assimilée à une station « de fond ». C'est-à-dire que

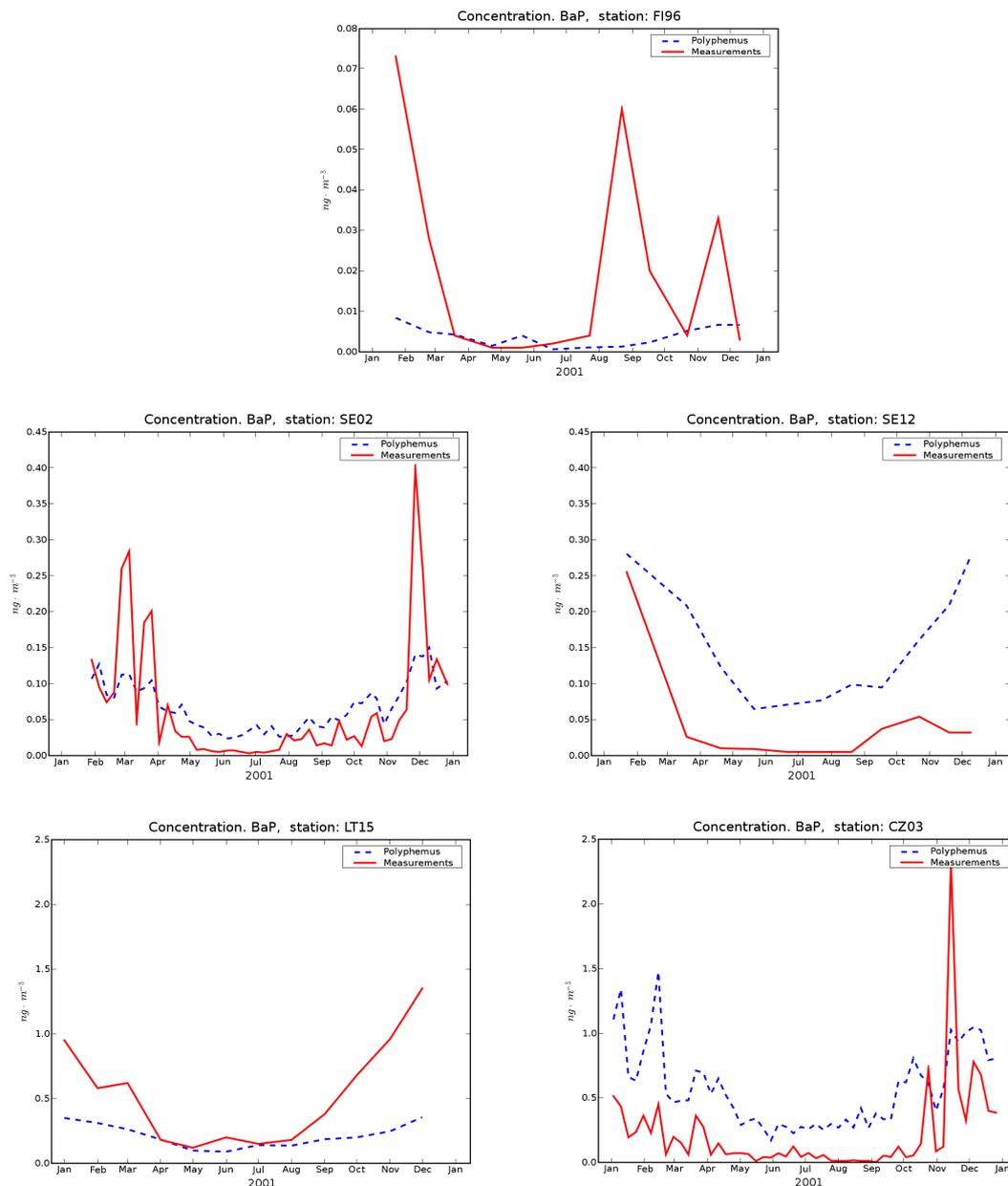


FIG. 3.4 – Comparaison temporelle mesure/modèle des concentrations dans l'air pour le benzo[a]pyrène en 2001 (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

le site est représentatif des régions les plus éloignées d'Europe avec des niveaux de concentration les plus faibles dans l'atmosphère (d'environ  $0.001$  à  $0.08 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Pour cette station, on observe une sous-estimation du modèle par rapport aux mesures. On peut l'expliquer par le fait que cette station se trouve à proximité de la bordure du

domaine et donc on ne peut pas prendre en compte les sources de pollution extérieures au domaine de simulation. Dans ce cas, on peut sous-estimer les conditions aux limites, ce qui peut avoir une influence sur les concentrations dans l'air. En Suède (stations SE02 et SE12), on remarque que la variation saisonnière des observations est assez bien modélisée. Cependant, à la station SE12, la comparaison montre que les concentrations simulées, basées sur les émissions issues des estimations d'expert, surestiment les concentrations observées. Ceci peut s'expliquer par la localisation de sources d'émissions locales à Stockholm, très proches de la station de mesures (figure 3.5). Malgré

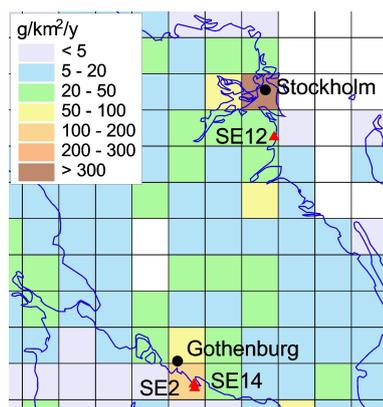


FIG. 3.5 – Distribution spatiale des émissions du benzo[a]pyrène au Sud de la Suède (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) et localisation des stations SE02 et SE12 (Shatalov *et al.* [2005b]).

cette surestimation, on retrouve bien la simulation des pics de concentration en hiver à la station SE12 et des valeurs proches entre observations et modèle ( $6.5\cdot 10^{-2}$  et  $6.7\cdot 10^{-2}$   $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour la concentration moyenne annuelle, respectivement) pour la station SE02. Les deux dernières stations sont représentatives de la pollution dans une partie de l'Europe la plus contaminée (figure 3.1). En République Tchèque, on remarque que la variation saisonnière des observations est assez bien représentée par le modèle. La surestimation observée tout au long de l'année pourrait être améliorée par une meilleure prise en compte de la phase aérosol du benzo[a]pyrène. En effet, une des causes possibles de cette différence peut être due à une dégradation atmosphérique insuffisante et met donc en évidence l'importance de décrire au mieux les phénomènes de dégradation dans l'atmosphère aussi bien en phase particulaire qu'en phase gazeuse.

En Lituanie (station LT15), on note que la variation saisonnière des concentrations modélisées est atténuée par les fortes valeurs de concentration observées en hiver. Ces différences entre les mesures et le modèle se retrouvent également dans les résultats du modèle MSCE-POP. Dans son rapport, Shatalov *et al.* [2005b] expliquent ces différences entre observations et modèle à la station LT15 par les incertitudes sur les données d'émissions et de mesures. Ainsi, il indique qu'une forte concentration de benzo[a]pyrène à la station LT15 peut être attribuée à l'influence du chauffage domestique dans les villages avoisinants et à l'augmentation du trafic routier (sources continue et ponctuelle) (Milukaite [2003]). Ainsi, la comparaison entre les concentrations atmosphériques simulées et observées à cette station est rendue difficile. Elle indique seulement un niveau de contamination similaire entre observation et modèle.

La figure suivante (figure 3.6) regroupe la comparaison aux mesures des valeurs de concentration (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) pour le benzo[a]pyrène au premier niveau pour toutes les stations et le tableau 3.10 synthétise les statistiques de la comparaison modèle/mesures pour les concentrations dans l'air. Les courbes en pointillées sont des concentrations dans un facteur 2 ou 3 entre simulations et observations. Les termes « Facteur 2 » et « Facteur 3 » dans le tableau ci-dessous correspondent à ces courbes en pointillées.

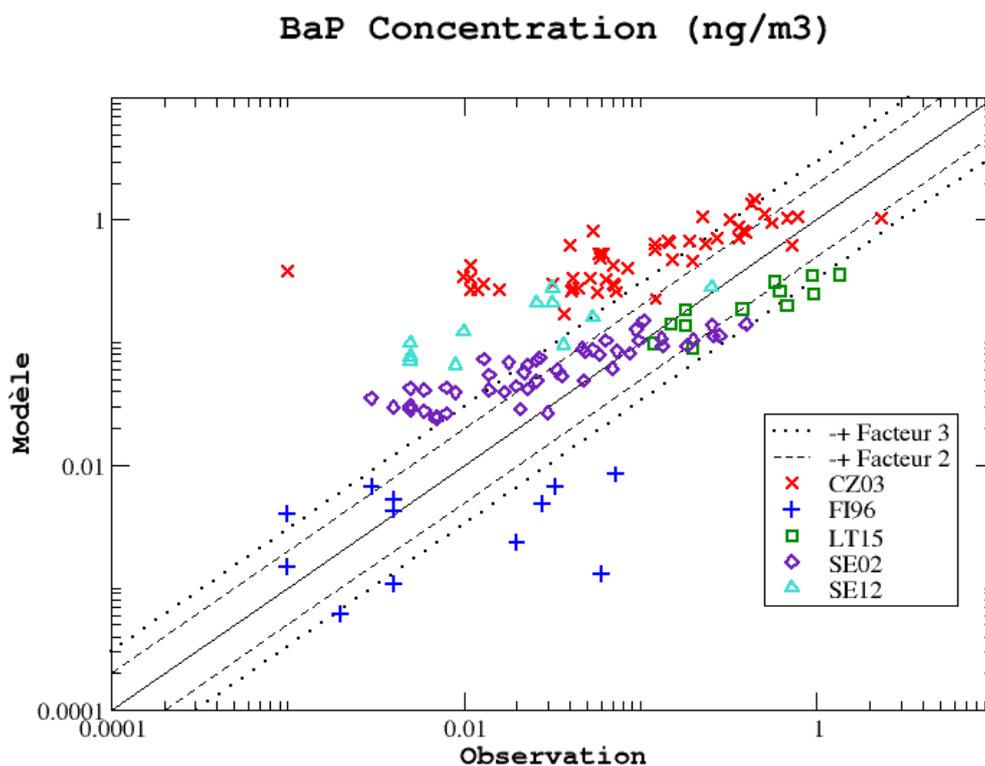


FIG. 3.6 – Comparaison mesure/modèle des concentrations dans l'air du benzo[a]pyrène dans les 5 stations de mesure en 2001 (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

Près de 50% des valeurs modélisées sont comprises dans un facteur 3 par rapport aux mesures. Dans l'ensemble, le modèle a tendance à surestimer les concentrations observées. Deux des causes possibles peuvent être une forte incertitude sur les émissions ( $\pm$  facteur 2 à 5) et une description pas assez fine de la phase particulaire du benzo[a]pyrène.

TAB. 3.10 – Statistiques des comparaisons modèle/mesures pour les concentrations dans l'air de benzo[a]pyrène. Les concentrations et les observations sont exprimées en  $\text{ng.m}^{-3}$ , les facteurs 2 et 3, la corrélation et le niveau de significativité en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en Annexe B.

	Stations EMEP					
	FI96	SE02	SE12	CZ03	LT15	ensemble
observation	0.019	0.065	0.043	0.22	0.53	0.18
modèle	0.0039	0.067	0.15	0.57	0.21	0.2
facteur 2	25	47.9	9.1	13.5	41.7	27.4
facteur 3	33.3	68.8	27.3	26.9	75	46.3
corrélation	36.1	78.4	62.6	58.7	87.1	64.6
niveau de significativité	75.1	100	96.1	100	100	

### Concentrations dans les précipitations

La figure 3.7 montre la comparaison aux mesures des valeurs de concentration dans les précipitations (en  $\text{ng.L}^{-1}$ ). Ces concentrations modélisées ont été obtenues en « remplaçant » les données d'entrée de pluies du modèle par les pluies observées aux stations (Roustan [2005]) afin de s'affranchir des erreurs de prévision sur les précipitations du modèle du CEPMMT<sup>4</sup>. Pour les deux stations les valeurs des concentrations modélisées surestiment les observations. Cela peut s'expliquer par la forte corrélation du dépôt humide aux concentrations atmosphériques. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, le modèle a tendance à surestimer les concentrations de benzo[a]pyrène, pouvant entraîner ainsi une surestimation du flux de dépôt.

En revanche, on note une corrélation élevée avec 80.4% pour la station DE09 et une corrélation de 38.7% pour la station DE01. Ces corrélations ont un niveau de significativité de 99.8% et 78.5 %, respectivement (tableau 3.11). Le modèle rend donc bien compte des évolutions temporelles des concentrations dans les précipitations. Cette dynamique est mise en évidence dans la figure suivante (figure 3.8), par la normalisation - par rapport au minimum et au maximum - des séries temporelles des concentrations dans les précipitations aux stations DE01 et DE09 ( $C_{norm} = \frac{C - \min(C)}{\max(C) - \min(C)}$ ).

<sup>4</sup>Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme

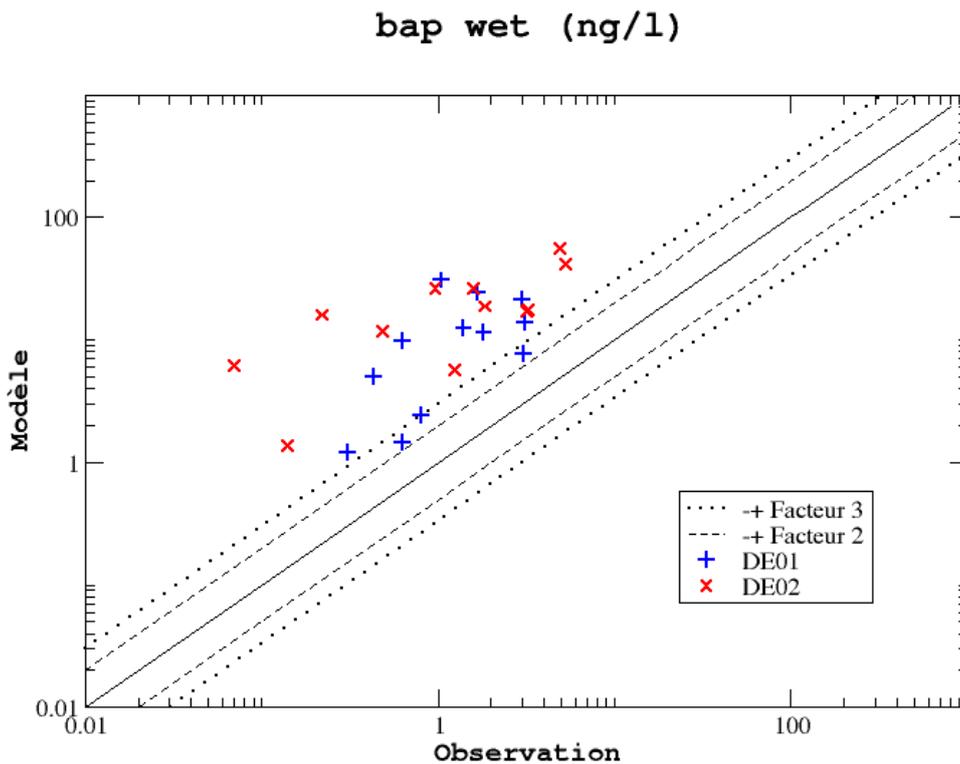


FIG. 3.7 – Comparaison mesure/modèle des concentrations dans les précipitations du benzo[a]pyrène dans les 2 stations de mesure en 2001 (en  $\text{ng.L}^{-1}$ ).

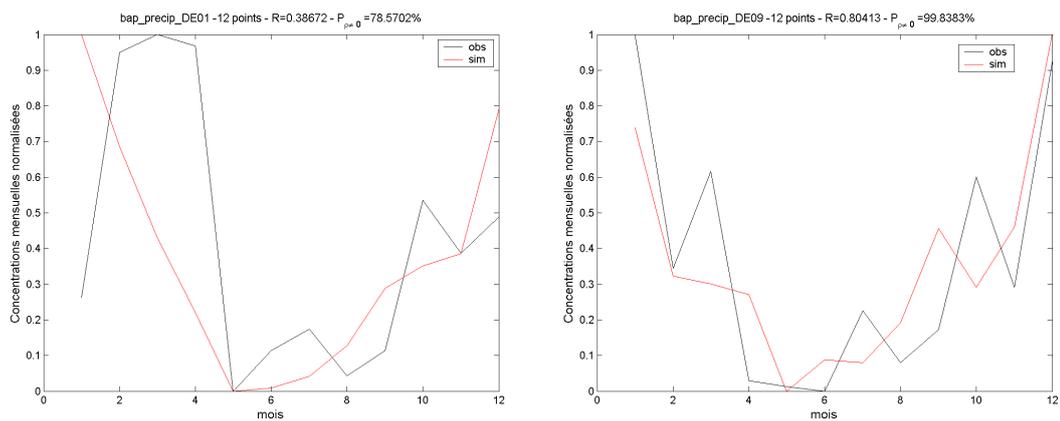


FIG. 3.8 – Comparaison mesure/modèle des concentrations normalisées par rapport au minimum et au maximum dans les précipitations pour le benzo[a]pyrène aux stations DE01 et DE09.

Le tableau 3.11 récapitule les données « statistiques » de la comparaison modèle/mesures.

TAB. 3.11 – Statistiques des comparaisons modèle/mesures pour les concentrations dans les précipitations de benzo[a]pyrène. Les concentrations et les observations sont exprimées en  $\text{ng.L}^{-1}$ , les facteurs 2 et 3, la corrélation et le niveau de significativité en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en Annexe B.

	Stations EMEP		
	DE01	DE09	ensemble
observation	1.5	1.9	1.7
modèle	12	20	16
facteur 2	-	-	-
facteur 3	16.7	-	8.3
corrélation	38.7	80.4	59.5
niveau de significativité	78.5	99.8	

### 3.4.2.2 lindane

#### Concentrations dans l'air

La figure 3.9 représente les comparaisons aux mesures des valeurs de concentration dans l'air pour le lindane au premier niveau (0-100m) pour les deux stations disponibles (figure 3.3).

Pour les deux stations, NO99 en Norvège et CZ03 en République Tchèque, on remarque

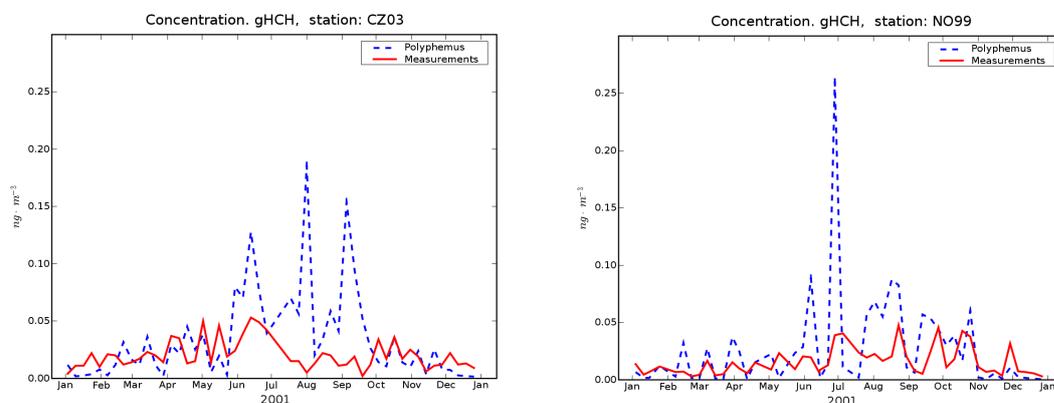


FIG. 3.9 – Comparaison temporelle mesures/modèle des concentrations dans l'air du lindane en 2001 (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

que les variations saisonnières des concentrations observées sont relativement bien représentées par le modèle. Par contre, le modèle a tendance à surestimer les pics pendant la période estivale (jusqu'à quatre fois plus élevé). Cette trop forte variation en été peut être due à la distribution temporelle des émissions du lindane (équation 3.3.1).

La figure suivante (figure 3.10) regroupe la comparaison aux mesures des valeurs de concentration (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) pour le lindane au premier niveau pour les deux stations et

le tableau 3.12 synthétise les statistiques de la comparaison modèle/mesures pour les concentrations dans l'air.

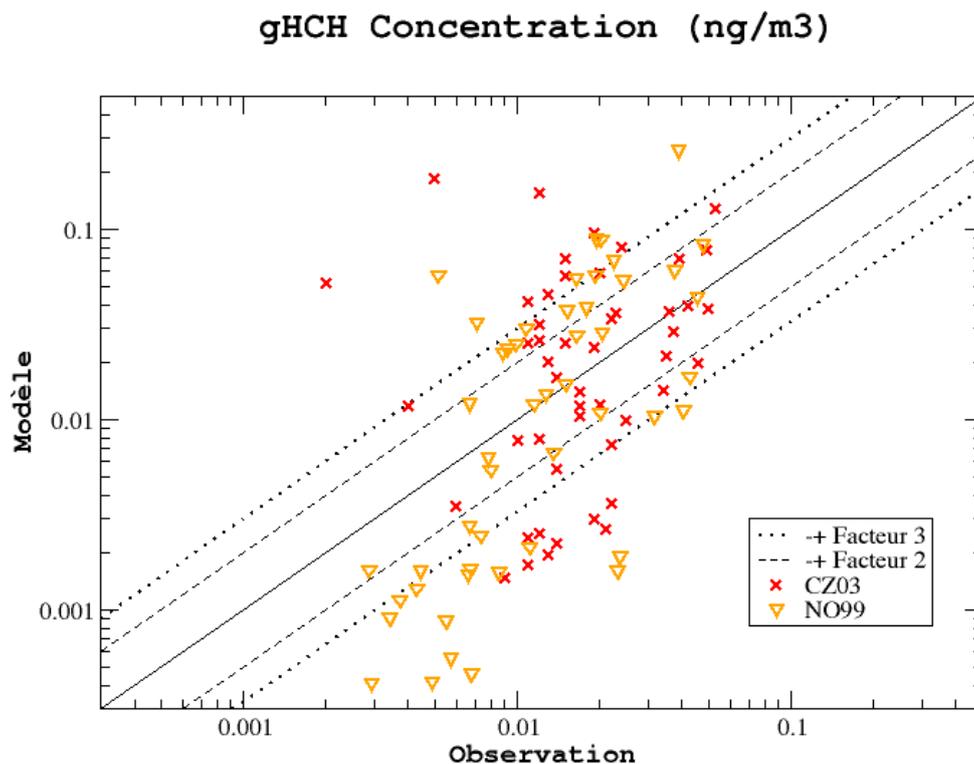


FIG. 3.10 – Comparaison mesure/modèle des concentrations dans l'air du lindane dans les 2 stations de mesure en 2001 (en ng.m<sup>-3</sup>).

Plus d'un tiers des valeurs modélisées est compris dans un facteur 2 par rapport aux mesures et plus de la moitié dans un facteur 3 (tableau 3.12). Sur l'ensemble des deux stations, on ne peut pas donner de tendance claire quant au comportement du modèle par rapport aux observations. La sous-estimation en Norvège (station NO99) peut s'expliquer par le fait que ce site est une station côtière. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, le lindane a une volatilisation active sur l'eau et notre module d'océan, de par sa simplicité, peut expliquer cette sous-estimation.

Toutefois, il est important de nuancer ces résultats car les deux stations disponibles pour la comparaison aux mesures ne peuvent pas permettre une validation du modèle. En effet, en raison du faible nombre de stations et de leur localisation en Europe, une située près des côtes et l'autre loin des émissions, cela ne permet pas une bonne représentativité de la pollution du lindane dans l'atmosphère en Europe (figures 3.3 et 3.1).

TAB. 3.12 – Statistiques des comparaisons modèle/mesures pour les concentrations dans l'air du lindane. Les concentrations et les observations sont exprimées en  $\text{ng.m}^{-3}$ , les facteurs 2 et 3, la corrélation et le niveau de significativité en %. Les indicateurs statistiques utilisés sont définis en Annexe B.

	Stations EMEP		
	CZ03	NO99	ensemble
observation	0.02	0.016	0.018
modèle	0.034	0.027	0.03
facteur 2	42	26.5	34.3
facteur 3	62	51	56.5
corrélation	16.5	50.9	33.7
niveau de significativité	74.7	99.9	

### Concentrations dans les précipitations

La figure 3.11 montre la comparaison aux mesures des valeurs de concentration dans les précipitations (en  $\text{ng.L}^{-1}$ ). On remarque qu'en moyenne le modèle sous-estime les

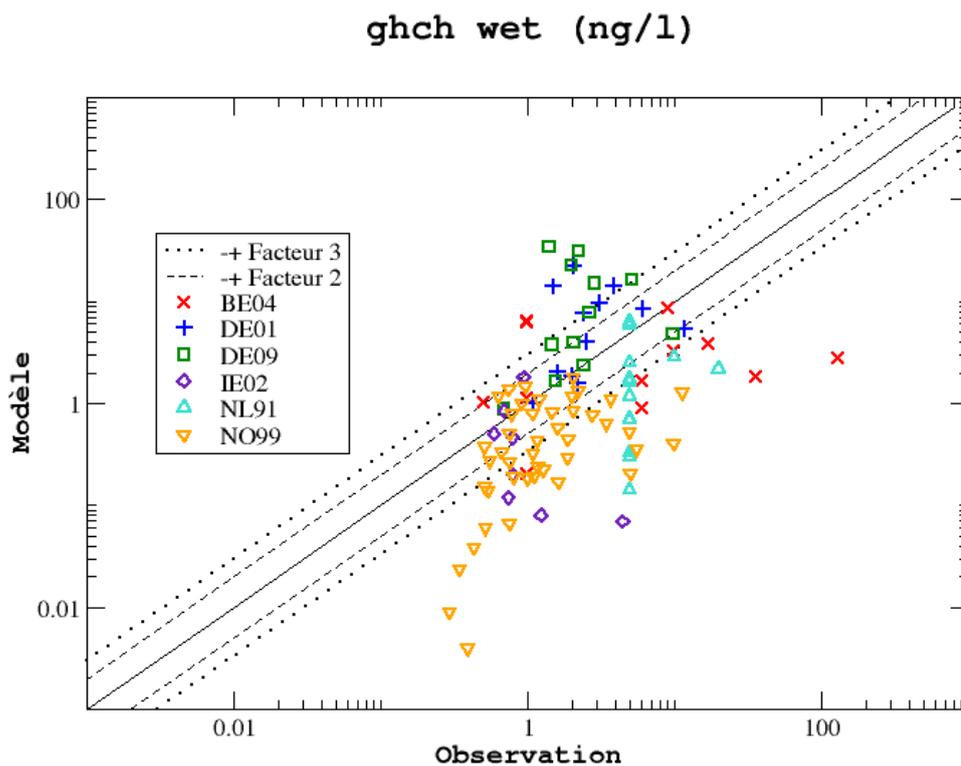


FIG. 3.11 – Comparaison mesure/modèle des concentrations dans les précipitations du lindane dans les 6 stations de mesure en 2001 (en  $\text{ng.L}^{-1}$ ).

concentrations dans les précipitations. Dans cette comparaison, l'ensemble des stations

se situe sur ou à proximité de la mer. Cette sous-estimation tend à confirmer l'explication donnée pour les concentrations dans l'air, à savoir une description trop grossière du module océan qui conduit à sous-estimer les réémissions du lindane et ainsi affecter le dépôt humide. Presque la moitié des concentrations modélisées se trouve dans un facteur 3 par rapport aux mesures (voir tableau 3.13)

TAB. 3.13 – Statistiques des comparaisons modèle/mesures pour les concentrations dans les précipitations du lindane. Les concentrations et les observations sont exprimées en  $\text{ng.m}^{-3}$ , les facteurs 2 et 3, la corrélation et le niveau de significativité en %.

	Stations EMEP						ensemble
	IE02	NO99	DE09	DE01	NL91	BE04	
observation	1.3	1.9	2.9	3.4	6.4	18	5.7
modèle	0.56	0.58	13	8.3	2.7	3.9	4.8
facteur 2	37.5	34.1	33.3	50	28.6	16.7	33.4
facteur 3	50	43.2	50	58.3	42.9	41.7	47.7
corrélation	-30.4	22.3	-10.4	-0.8	0.9	-6.7	-4.2
niveau de significativité	53.6	85.1	24.9	1.4	0.4	13.7	

### 3.4.2.3 PCB28

#### Concentrations dans l'air

La figure 3.12 représente les comparaisons aux mesures des valeurs de concentration dans l'air pour le PCB28 au premier niveau (0-100m) pour les quatre stations disponibles (figure 3.3) sur l'année 2001. Bien qu'il n'y ait aucune distribution temporelle modélisée, Breivik *et al.* [2002] met en évidence que la variation peut avoir un impact important sur la modélisation des concentrations et des flux de dépôt. En effet, les PCB sont supposés varier saisonnièrement suivant un pic en été du à une réémission plus active à cette période pour les congénères les plus volatiles.

En Finlande, la station FI96 est assimilée à une station « de fond » par rapport aux 3 autres stations, avec un maximum de concentration de  $4.10^{-3} \text{ ng.m}^{-3}$ . On peut remarquer une variation saisonnière des observations que l'on ne retrouve pas dans les résultats du modèle, ceci s'expliquant par l'absence de distribution temporelle des émissions dans la modélisation. Malgré ce point, les concentrations modélisées sont du même ordre de grandeur que les observations avec une concentration moyenne de  $1, 5.10^{-3} \text{ ng.m}^{-3}$  pour le modèle et de  $1, 7.10^{-3} \text{ ng.m}^{-3}$  pour les observations.

Pour la Suède (station SE02 et SE12), tout comme pour les résultats du benzo[a]pyrène, les valeurs modélisées surestiment les observations. La localisation de sources d'émissions locales très proches des stations de mesures (figure 3.13) est mise en avant pour expliquer cette différence. La valeur des émissions est 9 fois plus forte dans la cellule contenant la station SE02 et 8 fois plus forte dans la cellule contiguë à la station SE12 comparée au niveau des émissions dans les cellules avoisinantes. Par ailleurs, pour la station SE12, on peut noter que la variation temporelle des observations est assez bien reproduite par le modèle.

A la station CZ03, en République Tchèque, on observe une légère sous-estimation du modèle par rapport aux observations, avec une concentration moyenne de  $2.10^{-2} \text{ ng.m}^{-3}$  pour le modèle contre  $2.6.10^{-2} \text{ ng.m}^{-3}$  pour les observations. Cette sous-estimation

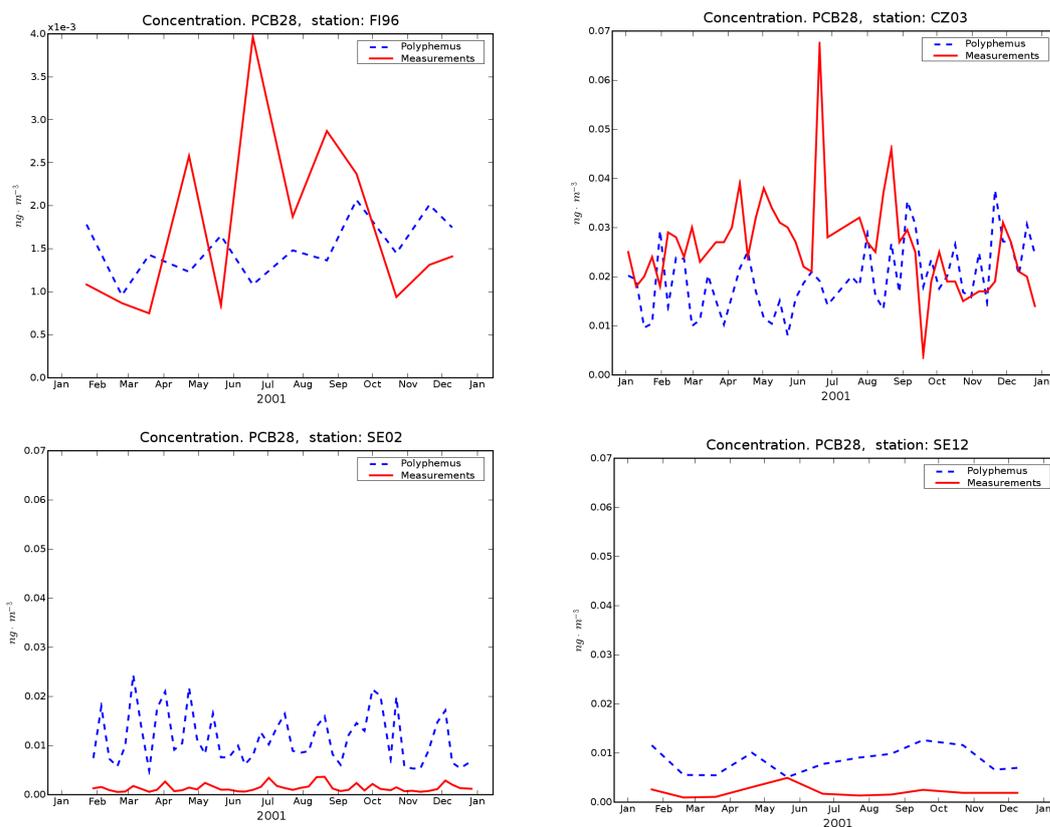


FIG. 3.12 – Comparaison temporelle mesure/modèle des concentrations dans l'air du PCB28 en 2001 (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

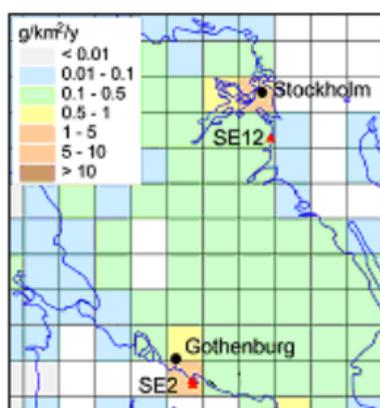


FIG. 3.13 – Distribution spatiale des émissions de PCB au Sud de la Suède (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) et localisation des stations SE02 et SE12 (Shatalov *et al.* [2005b]).

peut s'expliquer par une sous-estimation des émissions dans les pays de l'Est (Breivik *et al.* [2002]) et est confirmée par une campagne de mesures en République Tchèque montrant des niveaux de concentration élevés par rapport aux autres régions (Jaward

*et al.* [2004]). Par ailleurs, la variation saisonnière de la concentration modélisée est relativement proche de celle observée excepté pour les pics d'été. Une des explications possibles est à connecter au fait que le modèle n'applique pas de distribution temporelle aux émissions de PCB.

### Concentrations dans les précipitations

La figure 3.14 montre la comparaison aux mesures des valeurs de concentration dans les précipitations (en  $\text{ng.L}^{-1}$ ). On remarque que le modèle a une légère tendance à sures-

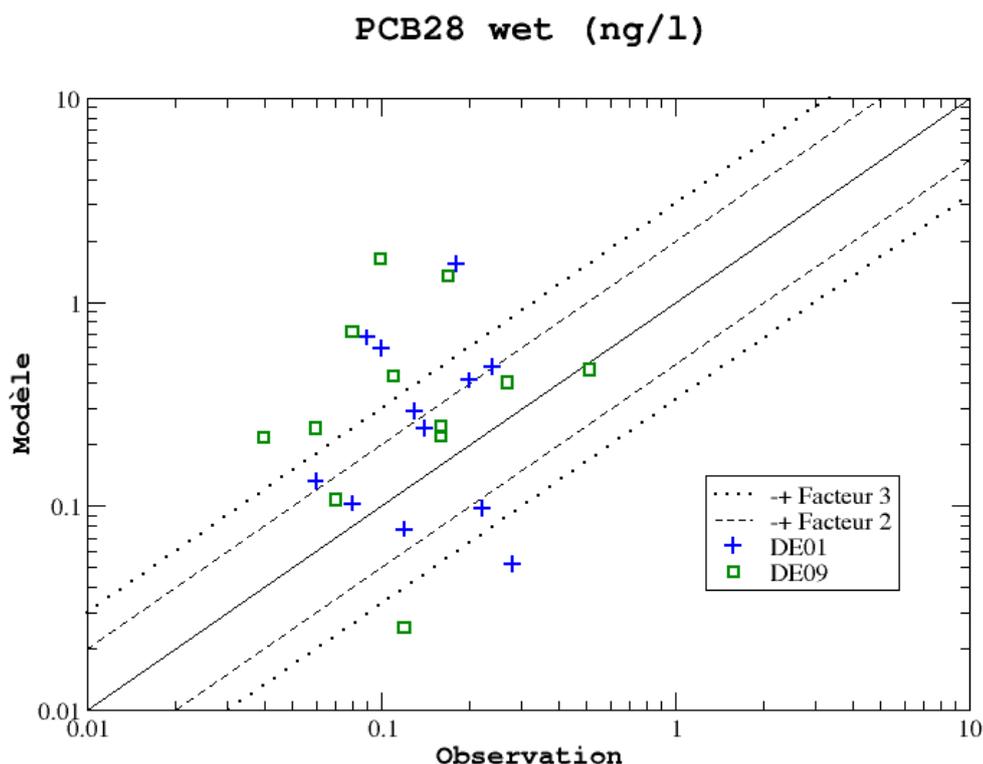


FIG. 3.14 – Comparaison mesure/modèle des concentrations dans les précipitations du PCB28 dans les 2 stations de mesure en 2001 (en  $\text{ng.L}^{-1}$ ).

timer les concentrations dans les précipitations. Toutefois pour l'ensemble des stations, plus de 50% des valeurs modélisées restent dans un intervalle d'un facteur 2 par rapport aux mesures (voir tableau 3.14).

TAB. 3.14 – Statistiques des comparaisons modèle/mesures pour les concentrations dans les précipitations du PCB28. Les concentrations et les observations sont exprimées en  $\text{ng.L}^{-1}$ , les facteurs 2 et 3, la corrélation et le niveau de significativité en %.

	Stations EMEP		
	DE01	DE09	ensemble
observation	0.15	0.15	0.15
modèle	0.39	0.5	0.45
facteur 2	25	41.7	33.3
facteur 3	66.7	41.7	54.2
corrélation	2.6	2.7	2.6
niveau de significativité	6.3	6.7	

### 3.4.3 Distribution spatiale des champs

#### Concentrations dans l'air

Les champs de concentration annuels moyens au premier niveau illustrés sur la figure 3.15 font naturellement ressortir les principales zones d'émissions.

Par ailleurs, la distribution spatiale des concentrations de polluants est en bon accord avec les observations. Ainsi, on retrouve bien les régions éloignées de la pollution, avec des concentrations très faibles, dans le nord de l'Europe et notamment en Finlande (station de « fond » FI96). De la même manière, les régions peu polluées comme le sud de la Suède et de la Norvège sont bien restituées dans la distribution spatiale des concentrations (stations SE02, SE12 et NO99). Et enfin, les régions les plus polluées en Europe de l'Est (stations CZ03 et LT15), celles où les observations donnent des mesures très élevées sont bien représentées par les simulations (voir figure 3.15).

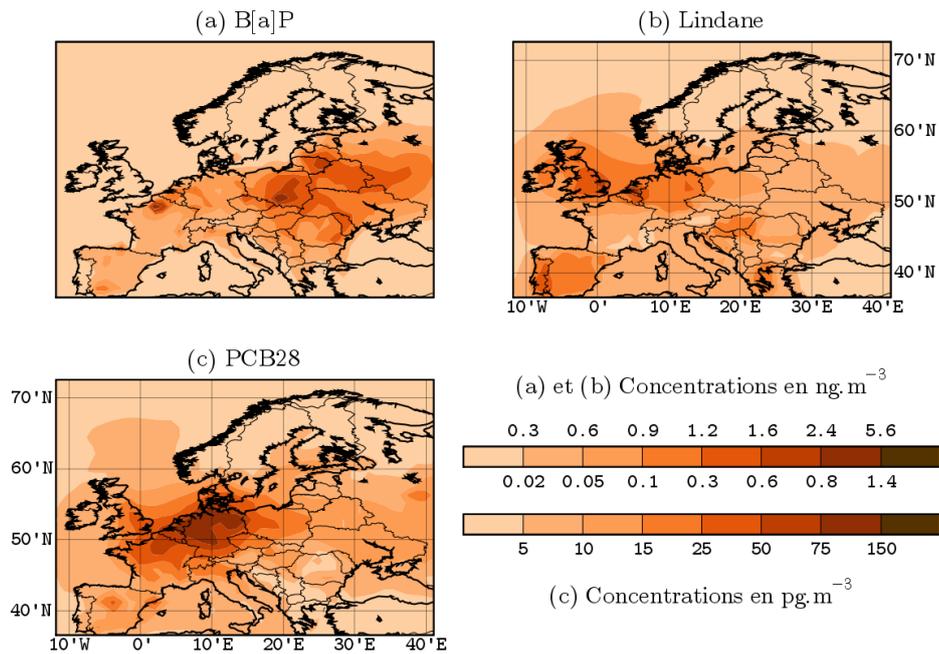


FIG. 3.15 – Distribution spatiale des concentrations annuelles moyennes au premier niveau du modèle du benzo[a]pyrène, du lindane en  $\text{ng.m}^{-3}$  et du PCB28 en  $\text{pg.m}^{-3}$ . Les chiffres au-dessus de l'échelle de couleur supérieure correspondent à la concentration du benzo[a]pyrène (a) et du lindane (b) : ceux situés au-dessous, à la concentration du PCB28 (c).

### Flux de dépôt et de réémissions

En règle générale, le flux de dépôt sec représente la majeure partie du flux de dépôt total par rapport au dépôt humide (pouvant atteindre un facteur 13). Par ailleurs, l'ordre de grandeur du flux de réémission semble équivalent à celui du flux de dépôt humide voire supérieur pour certains polluants (tableau 3.15). Nous nous intéressons à la distribution spatiale de ces flux par rapport aux flux de dépôt. Les questions que l'on peut se poser sont les suivantes : les flux de réémission se distribuent-ils de la même manière que les flux de dépôt ? Y a-t-il une différence suivant les polluants ? Les réémissions ont-elles tendance à avoir les mêmes caractéristiques spatiales que le flux de dépôt sec ou le flux de dépôt humide ?

Les réponses sont illustrées par les figures suivantes qui permettent d'appréhender d'une part la fraction relative du dépôt humide (a) par rapport au dépôt sec (b) et d'autre part de mettre en parallèle les flux de dépôt et de réémission (c).

Pour le benzo[a]pyrène (figure 3.16), le flux sec est nettement supérieur au flux humide et se répartit surtout à proximité des principales zones d'émissions (France, Espagne, Pologne, Lituanie). Ce comportement de forts dépôts autour des sources d'émissions peut s'expliquer par la faible volatilité du benzo[a]pyrène et son comportement principalement en phase particulaire dans l'atmosphère. Pour ce qui est des réémissions, on observe des pics de réémission également dans les zones d'émissions, ceux-ci ayant localement des valeurs deux fois plus élevées que les flux de dépôt sec. On trouve des corrélations spatiales avec les flux de dépôt élevées, supérieures à 77 %. Ces valeurs

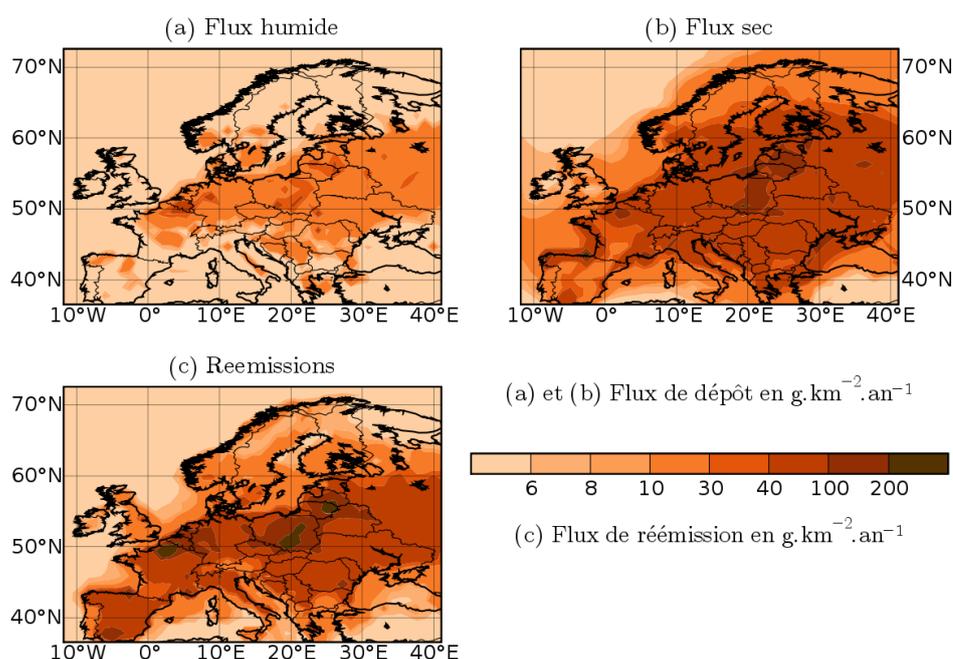


FIG. 3.16 – Distribution spatiale des flux de dépôt et de réémission annuels moyens de benzo[a]pyrène pour l'année 2001.

soulignent qu'en moyenne les flux de dépôt et de réémissions se distribuent de façon semblable, notamment autour des sources d'émissions.

Pour le lindane (figure 3.17), malgré le fait que le dépôt sec soit prédominant sur l'ensemble du domaine, on peut noter que le dépôt humide devient comparable voire supérieur au flux de dépôt sec près des côtes d'Europe du Nord. On remarque que les plus fortes émissions de lindane se situent également près de ces côtes (Angleterre et Belgique, figure 3.1). Les zones principales de réémissions, quant à elles, correspondent également aux lieux d'émissions. Le dépôt humide et les réémissions présentent une corrélation spatiale de 83.2%, celle-ci est nettement plus marquée que la corrélation de 43.5% entre le dépôt sec et les réémissions. Cette spécificité peut être expliquée par les précipitations (flux de dépôt humide) qui déposent le lindane à proximité des zones d'émissions. Par ailleurs, on remarque que le flux de dépôt humide, beaucoup plus important en mer du Nord que le flux de dépôt sec ( $0.4 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour le flux sec contre 3 à  $6.5 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  pour le flux humide), favorise également les réémissions sur l'océan. Par contre, le flux de dépôt sec peut présenter de fortes valeurs dans des zones non ou peu émettrices, qui sont également des zones de plus fortes réémissions. Ceci semble lié au caractère gazeux et volatil de ce polluant qui évolue au gré des masses d'air et est réémis là où il est déposé.

Enfin, pour le PCB28 (figure 3.18), on remarque qu'en plus de la prédominance du dépôt sec sur le flux de dépôt humide, celui-ci est distribué de façon très forte autour des sources d'émissions (Allemagne). Le dépôt sec se fait également aux endroits où il n'est pas émis (Europe du Nord). Ceci peut souligner le comportement diphasique de ce polluant dans l'atmosphère, dépôt important autour de sources d'émissions (phase particulaire) et dépôt non négligeable dans des pays non émetteurs (phase gazeuse). Concernant les réémissions, le PCB28 ne présente pas de corrélation particulière avec

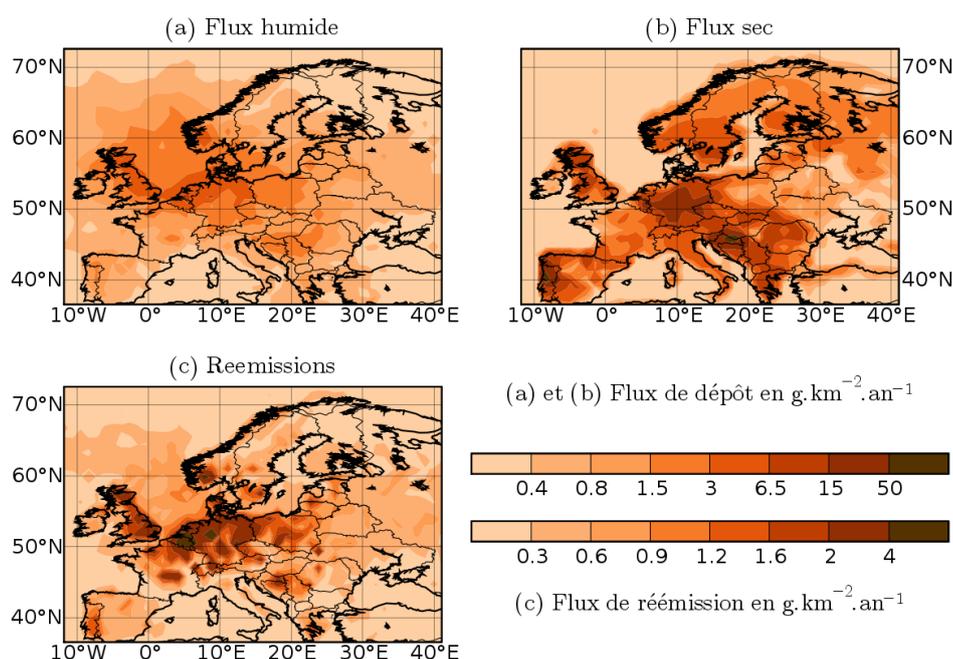


FIG. 3.17 – Distribution spatiale des flux de dépôt et de réémission annuels moyens du lindane pour l'année 2001.

un des deux flux de dépôt. Les corrélations spatiales entre les réémissions et le flux de dépôt humide sont de 55.9% et entre les réémissions et le flux de dépôt sec de 57.9% (tableau 3.15). Pour le PCB28, les zones de réémission correspondent aux zones de flux de dépôt total.

TAB. 3.15 – Statistiques des comparaisons pour les moyennes spatiales annuelles des flux de dépôt et de réémission. La corrélation entre dépôt sec/réémission et dépôt humide/réémission est donnée en %.

	Moyennes annuelles			Corrélation	
	dépôt humide	dépôt sec	réémissions	humide	sec
	(en $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )			/réémis	/réémis
B[a]P	6.87	36.7	29.7	79.0	77.4
lindane	0.85	2.3	0.5	83.2	43.5
PCB28	0.05	0.67	0.03	55.9	57.9

D'une manière générale, on peut relier les réémissions aux flux de dépôt total. Cependant pour le benzo[a]pyrène et le PCB28, on ne peut pas mettre en évidence de corrélations privilégiées entre les réémissions et un type de dépôt particulier (humide ou sec). Par contre, ce n'est pas le cas pour le lindane, les réémissions de ce polluant suivent plutôt le dépôt humide, ces deux flux présentent des caractéristiques spatiales communes.

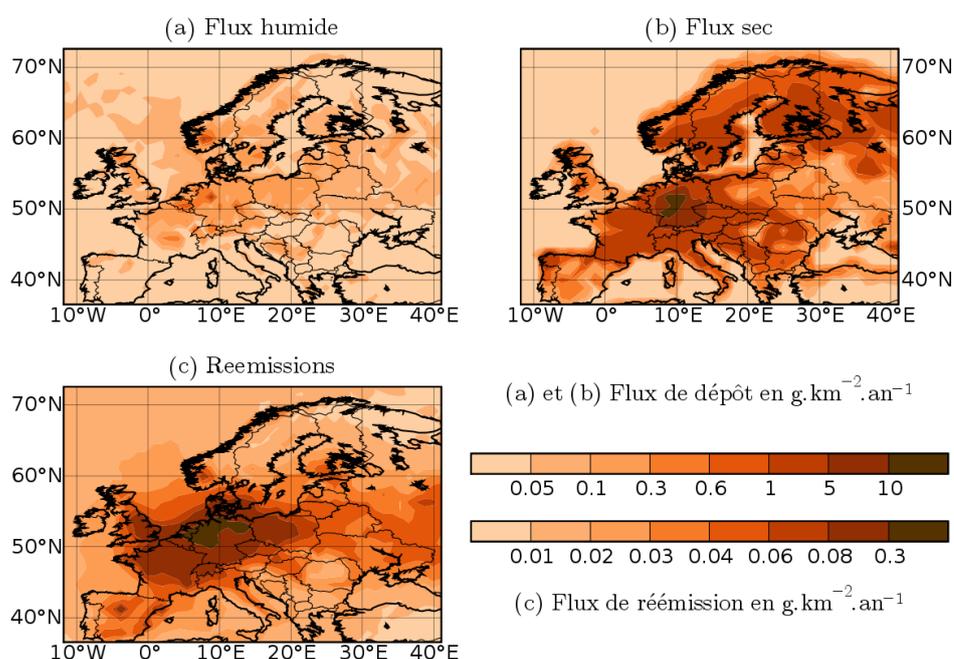


FIG. 3.18 – Distribution spatiale des flux de dépôt et de réémission annuels moyens de PCB28 pour l'année 2001.

### Concentrations dans le sol

Faute d'observations disponibles, les concentrations au sol modélisées ne peuvent pas être validées. Par ailleurs, la paramétrisation simplifiée du module de sol, qui utilise des propriétés physico-chimiques de surface moyennées, ne permettrait pas de validation rigoureuse. La figure suivante (figure 3.19) présente la distribution spatiale des concentrations de benzo[a]pyrène dans le sol nu, la végétation et l'océan. On remarque que les pics de concentration dans le sol correspondent aux principales sources d'émissions (figure 3.1). Les mêmes caractéristiques se retrouvent pour les deux autres polluants, le PCB28 et le lindane, et ne sont pas présentées.

Il convient de rappeler que les concentrations dans le sol ne sont pas forcément représentatives de la réalité du fait des conditions initiales nulles. De plus, l'évolution de ces concentrations n'est pas toujours compatible avec la durée de simulation (1 an). Celle-ci peut, en effet, être nettement inférieure aux constantes de dégradation dans le sol, la végétation ou l'océan pour certains polluants (jusqu'à 16 ans pour le lindane dans l'océan). Le tableau 3.16 présente les constantes de dégradation pour les trois types de surface présentées ici.

TAB. 3.16 – Constantes de dégradation dans le sol, la végétation et l'océan pour les benzo[a]pyrène, le lindane et le PCB28, utilisées dans le modèle (pour les références, voir section 3.2.2 et les annexes F et E).

	benzo[a]pyrène	lindane	PCB28
sol nu	2.8 ans	8 mois	4 ans
végétation	2.8 ans	13 jours	2 ans
océan	3.5 mois	16 ans	3 mois

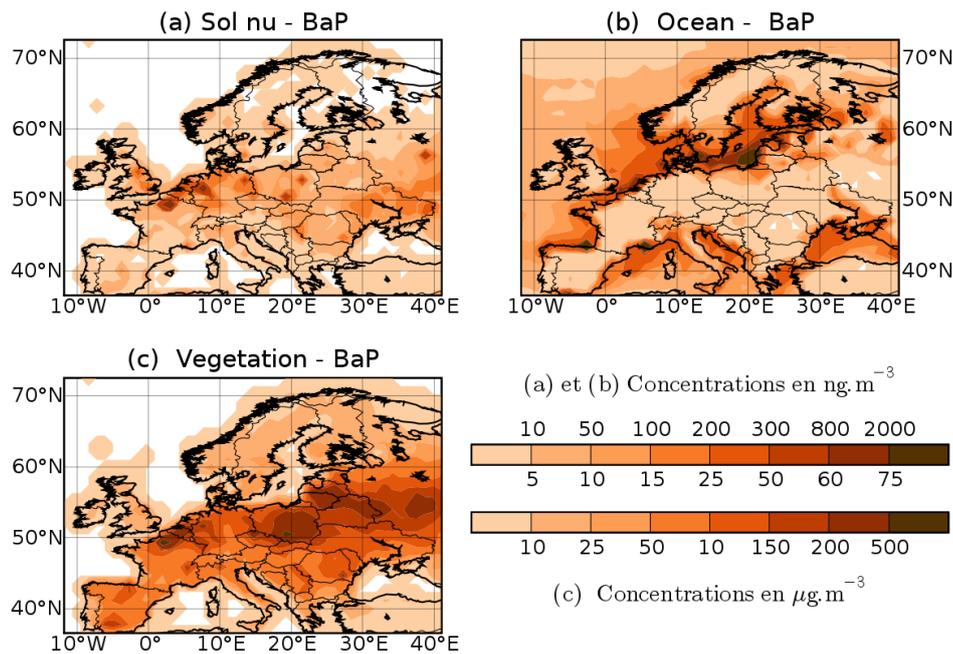


FIG. 3.19 – Distribution spatiale des concentrations de benzo[a]pyrène dans le sol nu, la végétation et l'océan pour l'année 2001 en  $\text{ng.m}^{-3}$  pour le sol nu et l'océan et en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour la végétation. Les chiffres au-dessus de l'échelle de couleur supérieure correspondent à la concentration dans le sol nu (a) et l'océan (b) ; ceux situés au-dessous, à la concentration dans la végétation (c).

Nous discutons, ci-dessous, la validité de l'hypothèse de concentrations initiales nulles. Les courbes suivantes présentent l'évolution temporelle des concentrations des trois polluants dans les trois grands types de surface avec des concentrations initiales nulles (figures 3.20, 3.21 et 3.22). Ces concentrations correspondent à des concentrations en moyenne spatiales sur l'Europe et représentent l'évolution pour un type de surface en Europe. Par ailleurs, le type « végétation » regroupe la modélisation sur les prairies/herbages, les cultures agricoles, les forêts caduques et les forêts persistantes. Des explications peuvent être avancées pour l'évolution temporelle de ces 3 polluants.

Les concentrations du benzo[a]pyrène dans les différents types de surface n'atteignent pas d'équilibre au bout d'une année de simulation ; en moyenne, on remarque une évolution constante au cours du temps pour les trois surfaces. Les légères diminutions pendant les mois d'été peuvent être dues aux variations des émissions de ce polluant qui présentent une diminution en été. Pour le sol nu, cette variation peut être renforcée par le champ de vent qui est plus fort en hiver qu'en été, ce qui favorise le dépôt.

Pour le lindane, on observe, dans le sol et la végétation, une hausse moyenne des concentrations pendant l'été suivi d'une diminution de celles-ci pendant l'hiver. Ceci peut s'expliquer par les émissions du polluant qui présentent un maximum en été, renforcé par le dépôt qui est plus important pendant l'été. Par contre, pour l'océan, on remarque que la concentration n'est pas en équilibre et ne fait qu'augmenter au cours de l'année. Ceci est à relier au fait que la dégradation dans ce milieu est de 16 ans, donc très lente, et qu'il n'y a donc aucun phénomène pour contrebalancer l'apport atmosphérique.

Les concentrations du PCB28 dans l'océan et dans la végétation n'atteignent pas

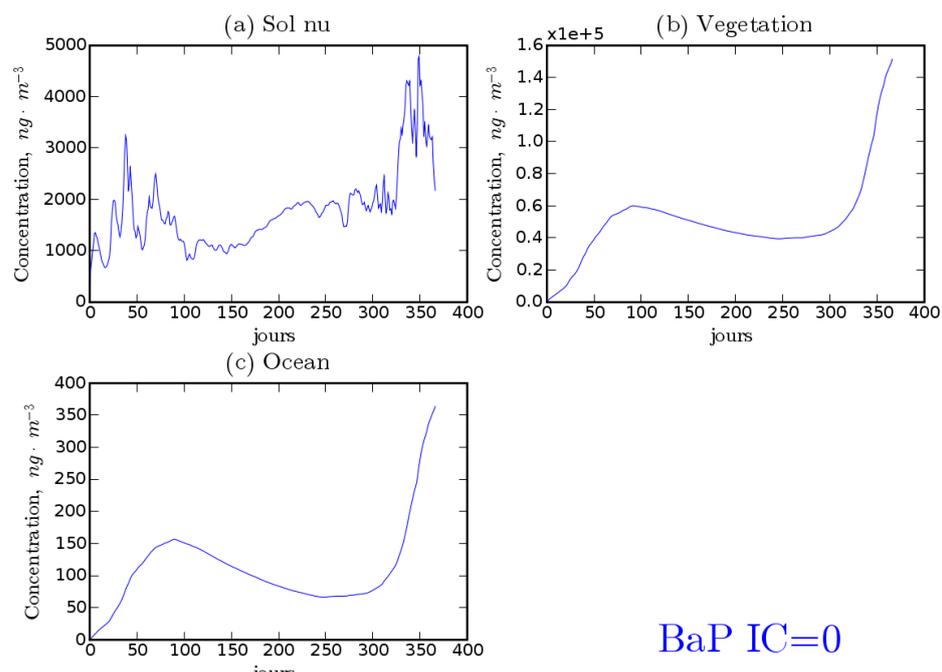


FIG. 3.20 – Evolution temporelle des concentrations en moyenne spatiales pour l'Europe du benzo[a]pyrène dans le sol nu, la végétation et l'océan pour l'année 2001 avec des conditions initiales nulles (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

d'équilibre pendant l'année et on remarque une augmentation constante des concentrations au cours du temps dans les trois surfaces. Seul le sol nu présente un pic de concentration pendant l'été qui peut être dû à un dépôt plus important en été et non contrebalancé par la dégradation car lente (4 ans).

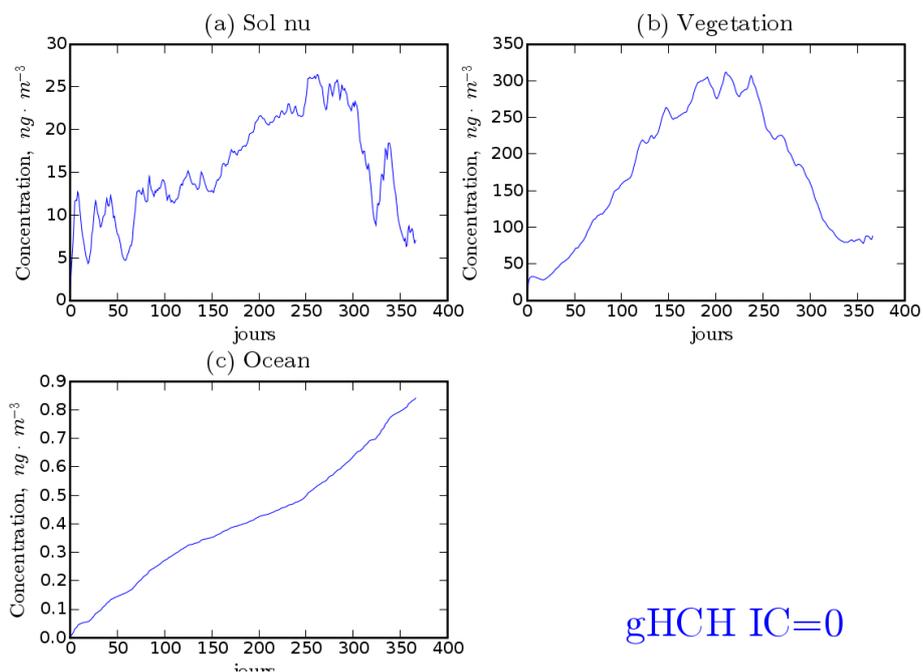


FIG. 3.21 – Evolution temporelle des concentrations en moyenne spatiales pour l'Europe du lindane dans le sol nu, la végétation et l'océan pour l'année 2001 avec des conditions initiales nulles (en  $ng \cdot m^{-3}$ ).

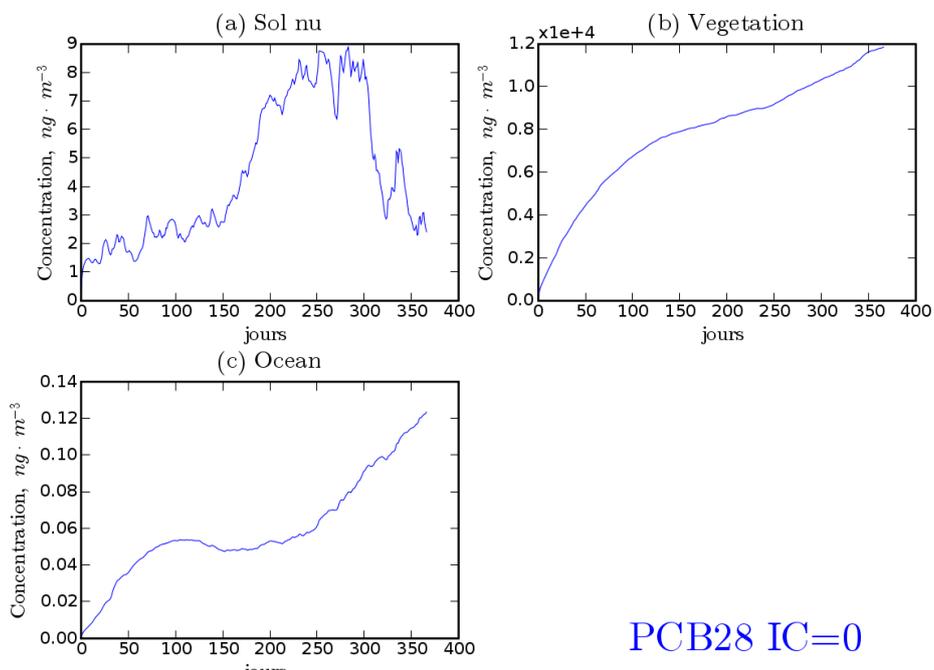


FIG. 3.22 – Evolution temporelle des concentrations en moyenne spatiales pour l'Europe du PCB28 dans le sol nu, la végétation et l'océan pour l'année 2001 avec des conditions initiales nulles (en  $ng \cdot m^{-3}$ ).

Nous réalisons des tests de sensibilité afin de discuter la validité de l'hypothèse de concentrations initiales nulles. Nous comparons l'évolution temporelle des concentrations atmosphériques en moyenne spatiales sur l'Europe lors de deux types simulations différentes ; la simulation de référence correspondant à des concentrations initiales nulles dans les différentes surfaces ( $IC=0$ ). La première consiste à prendre les concentrations des surfaces du dernier jour de la simulation de référence (au 31/12/2001) comme concentrations initiales ( $IC=IC_0$ ). Les concentrations initiales de la seconde simulation, quant à elles, sont les concentrations des surfaces du dernier jour de la simulation de référence multipliées par 10 ( $IC=10.IC_0$ ).

Les figures suivantes présentent l'évolution temporelle des concentrations en moyenne spatiales du lindane lors des deux nouvelles simulations (figures 3.23 et 3.24). Une première remarque générale est que l'évolution temporelle semble similaire dans les trois simulations, avec des pics en été pour le sol et la végétation et une augmentation constante pour l'océan au cours de l'année.

Dans la première figure (figure 3.21), nous remarquons que les concentrations pour le sol nu et la végétation semblent peu influencées par les conditions initiales. En effet, les concentrations pour ces surfaces sont du même ordre de grandeur que les conditions initiales soient nulles ou égales à  $IC_0$  ( $\sim 25 \text{ ng.m}^{-3}$  pendant le pic estival pour le sol nu et  $300 - 350 \text{ ng.m}^{-3}$  pendant le pic estival pour la végétation). Ce faible impact pour le sol nu est également observé dans la seconde simulation (figure 3.24), où les concentrations initiales sont égales à  $10.IC_0$ . En effet, les concentrations dans le sol nu diminuent dès le début de l'année pour retrouver le même ordre de grandeur que dans les précédentes simulations ( $\sim 15 \text{ ng.m}^{-3}$  en moyenne annuelle) et la concentration à la fin de l'année est également la même que pour les autres simulations ( $\sim 8 \text{ ng.m}^{-3}$  en moyenne). Dans la végétation, le même schéma semble se produire, avec une chute des concentrations de lindane dès le début de l'année (figure 3.24) mais ces dernières ne retrouvent pas le même ordre de grandeur que dans les précédentes simulations ( $\sim 600 \text{ ng.m}^{-3}$  contre  $300 - 350 \text{ ng.m}^{-3}$  pendant le pic d'été et  $\sim 450 \text{ ng.m}^{-3}$  contre  $\sim 180 \text{ ng.m}^{-3}$  en moyenne annuelle). On voit donc un impact des concentrations initiales au-delà d'un certain niveau.

Par contre, les deux simulations montrent que les concentrations dans l'océan n'atteignent pas d'équilibre au bout de l'année et que des concentrations initiales non nulles ne font que renforcer l'augmentation de la concentration dans l'océan ( $0.5 \text{ ng.m}^{-3}$  pour des conditions initiales nulles,  $1.2 \text{ ng.m}^{-3}$  dans le cas  $IC=IC_0$  et  $8.8 \text{ ng.m}^{-3}$  pour  $IC=10.IC_0$ ).

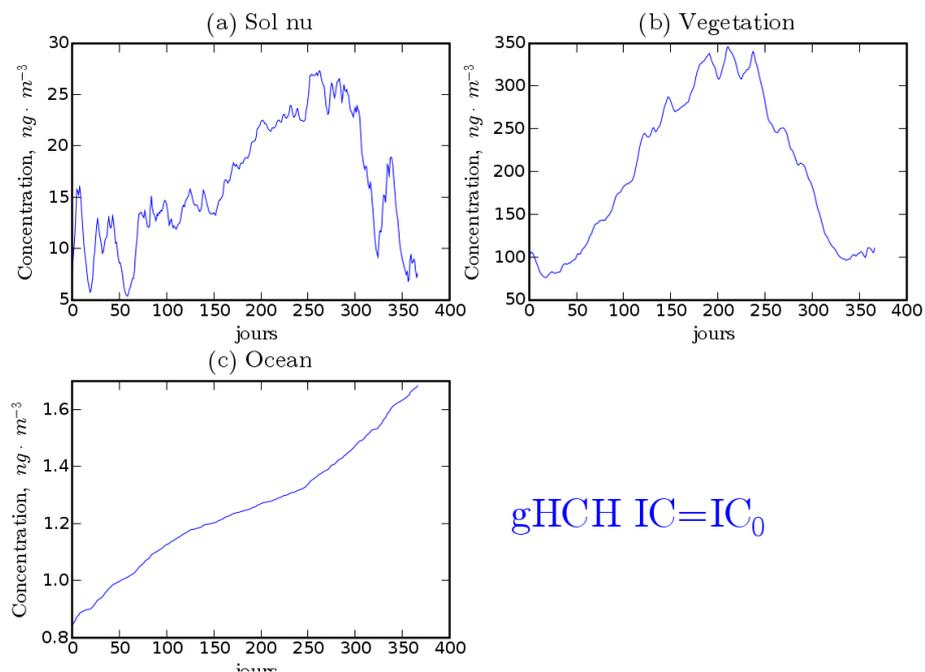


FIG. 3.23 – Evolution temporelle des concentrations en moyenne spatiales pour l'Europe du lindane dans le sol nu, la végétation et l'océan pour l'année 2001 avec des conditions initiales  $IC_0$ .

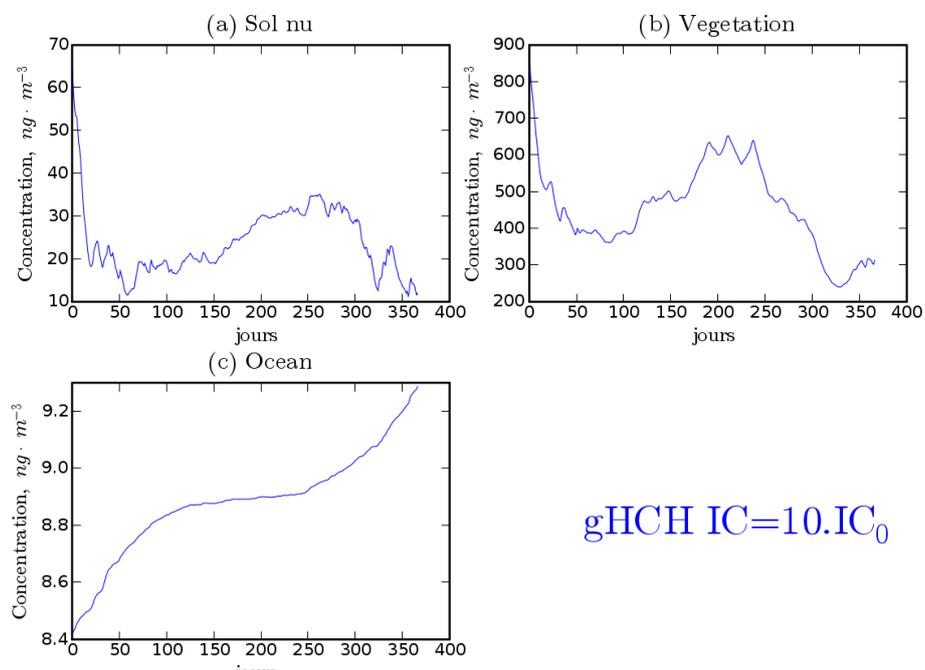


FIG. 3.24 – Evolution temporelle des concentrations en moyenne spatiales pour l'Europe du lindane dans le sol nu, la végétation et l'océan pour l'année 2001 avec des conditions initiales  $10.IC_0$ .

### 3.4.4 Comparaison de modèles

En l'absence d'un nombre suffisant de mesures pour une validation complète, une comparaison avec un autre modèle peut apporter quelques informations supplémentaires. Le modèle développé par le MSCE (Gusev *et al.* [2005]) a été évalué avec des mesures couvrant plusieurs années (Shatalov *et al.* [2005b]). Les résultats relativement positifs de cette évaluation laissent penser qu'il constitue un point de repère acceptable pour le modèle développé dans cette thèse.

Pour information, le modèle MSCE-POP ne présente que les résultats du groupe PCB. Afin de confronter les simulations du modèle POLAIR3D-POP et celles du MSCE-POP, nous sommes les concentrations des cinq congénères modélisés (PCB28, PCB105, PCB118, PCB153 et PCB180) pour la comparaison MSCE-POP/POLAIR3D-POP des distributions spatiales des concentrations atmosphériques et des flux de dépôt total.

Pour les besoins de la comparaison, les résultats du modèle MSCE-POP sont interpolés sur la grille de calcul employée pour les simulations de POLAIR3D-POP.

#### Concentrations dans l'air

Les figures 3.25, 3.26 et 3.27 présentent la comparaison des distributions spatiales des concentrations dans l'air du benzo[a]pyrène, du lindane et du PCB.

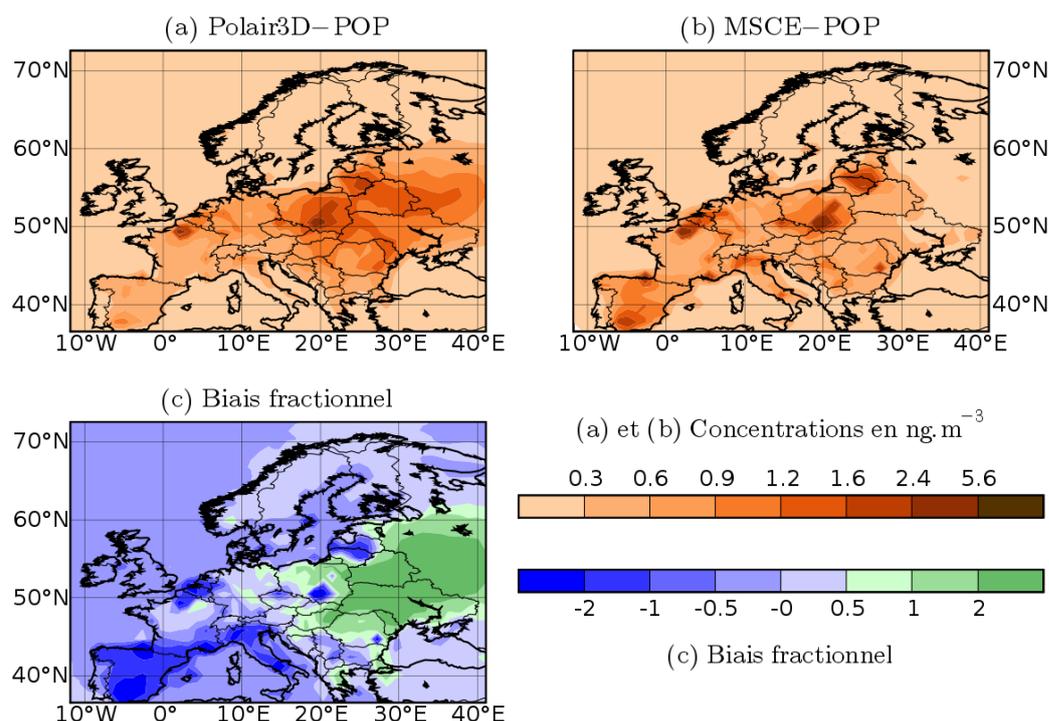


FIG. 3.25 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations dans l'atmosphère pour le benzo[a]pyrène pour l'année 2001, le modèle MSCE-POP servant de référence.

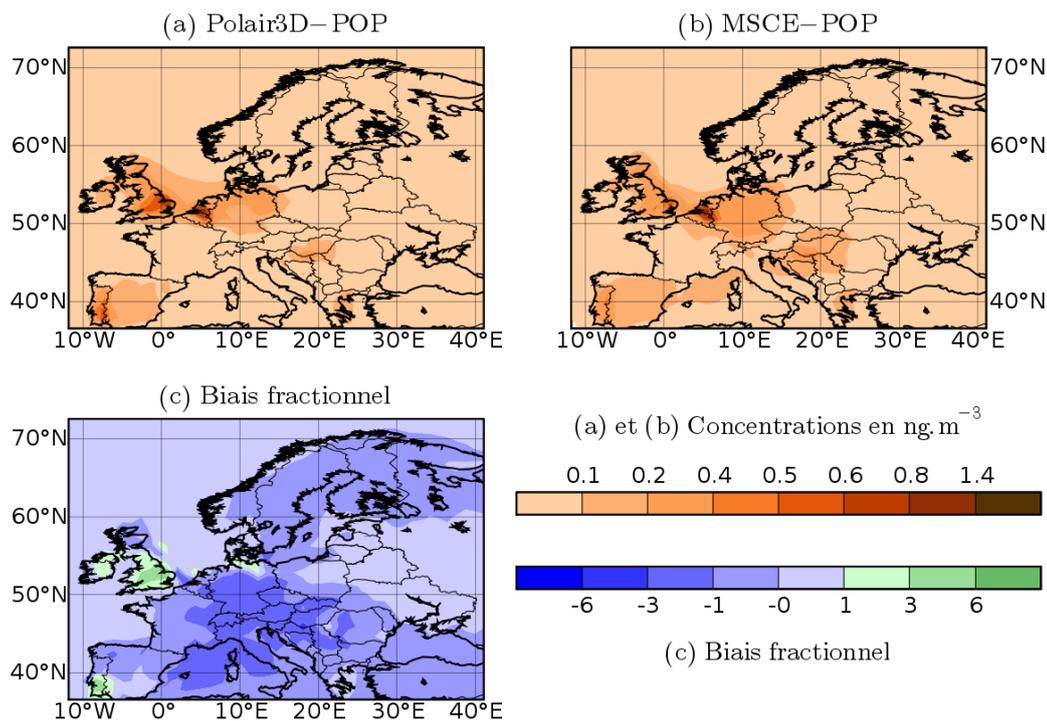


FIG. 3.26 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations dans l’atmosphère pour le lindane pour l’année 2001, le modèle MSCE-POP servant de référence.

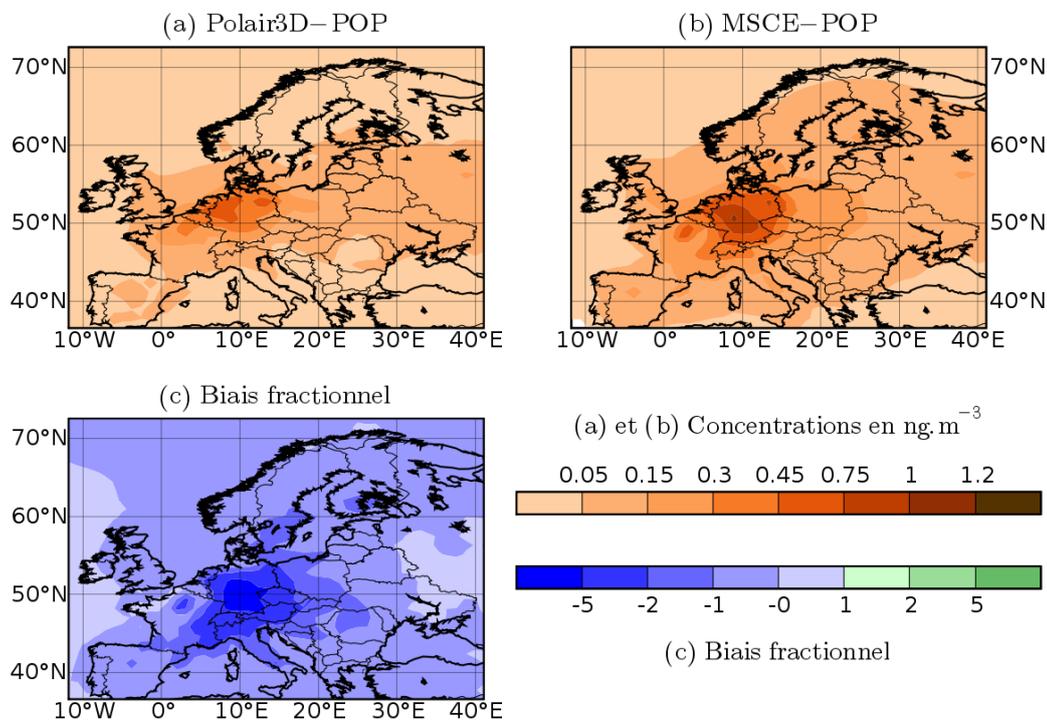


FIG. 3.27 – Comparaison des distributions spatiales des concentrations dans l’atmosphère pour le PCB pour l’année 2001, le modèle MSCE-POP servant de référence.

Pour les trois polluants considérés (benzo[a]pyrène, lindane et PCB), les résultats entre MSCE-POP et POLAIR3D-POP sont similaires, on retrouve les sources d'émission. Néanmoins, on observe ponctuellement un biais fractionnel très fort pour les concentrations des trois polluants, notamment au niveau des zones de concentration les plus fortes. La corrélation spatiale de plus de 75% (tableau 3.17) montre que les deux modèles sont en accord sur la description spatiale du champ de concentration atmosphérique annuelle.

TAB. 3.17 – Statistiques des comparaisons MSCE-POP/POLAIR3D-POP pour les concentrations atmosphériques spatiales en moyenne annuelle du benzo[a]pyrène, du lindane et du PCB. Les concentrations et le biais sont exprimés en  $\text{ng.m}^{-3}$ , la corrélation spatiale en %.

	Polluants		
	benzo[a]pyrène	lindane	PCB
MSCE-POP	0.25	0.05	0.09
POLAIR3D-POP	0.30	0.04	0.05
biais	-0.04	0.004	0.04
corrélation spatiale	75.0	90.4	89.5

### Flux de dépôt

Les figures 3.28, 3.29 et 3.30 présentent la comparaison des distributions spatiales de la somme du flux de dépôt sec et humide du benzo[a]pyrène, du lindane et du PCB.

Les résultats entre MSCE-POP et POLAIR3D-POP sont également comparables. Tout comme pour la concentration, on observe ponctuellement des biais fractionnels très élevés aux niveaux des sources d'émissions. La corrélation spatiale est moins bonne que pour les concentrations atmosphériques (tableau 3.18). Des réserves sont à apporter pour le lindane, pour lequel la corrélation ne dépasse pas 56% et pour le benzo[a]pyrène avec un flux de dépôt total nettement supérieur à celui simulé par le modèle MSCE-POP.

Ces différences plus importantes que pour les concentrations atmosphériques peuvent s'expliquer par une paramétrisation différente du flux de dépôt humide. Le modèle MSCE-POP utilise des constantes pour les coefficients de lessivage. De plus, la sous-estimation des flux de dépôt du lindane dans POLAIR3D-POP comparée au modèle MSCE-POP est marquée au niveau de l'océan. Celle-ci coïncide avec les bordures du domaine et la paramétrisation simplifiée de notre module d'océan comparée à celle du modèle MSCE-POP peut en être la cause.

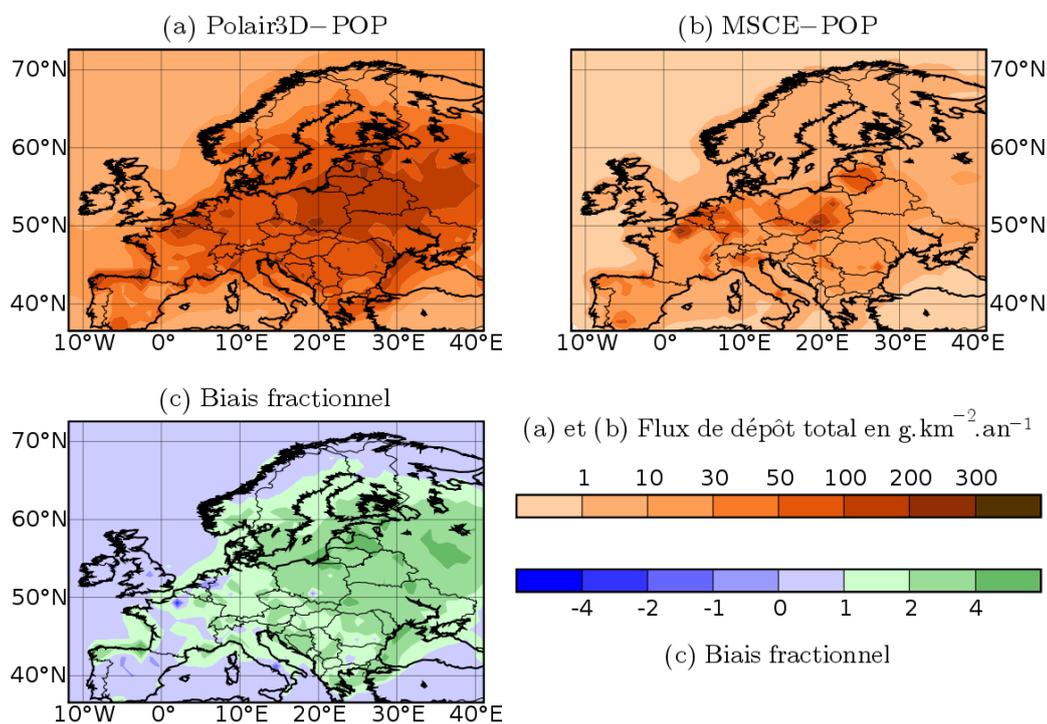


FIG. 3.28 – Comparaison des distributions spatiales des flux de dépôt total pour le benzo[a]pyrène pour l'année 2001, le modèle MSCE-POP servant de référence.

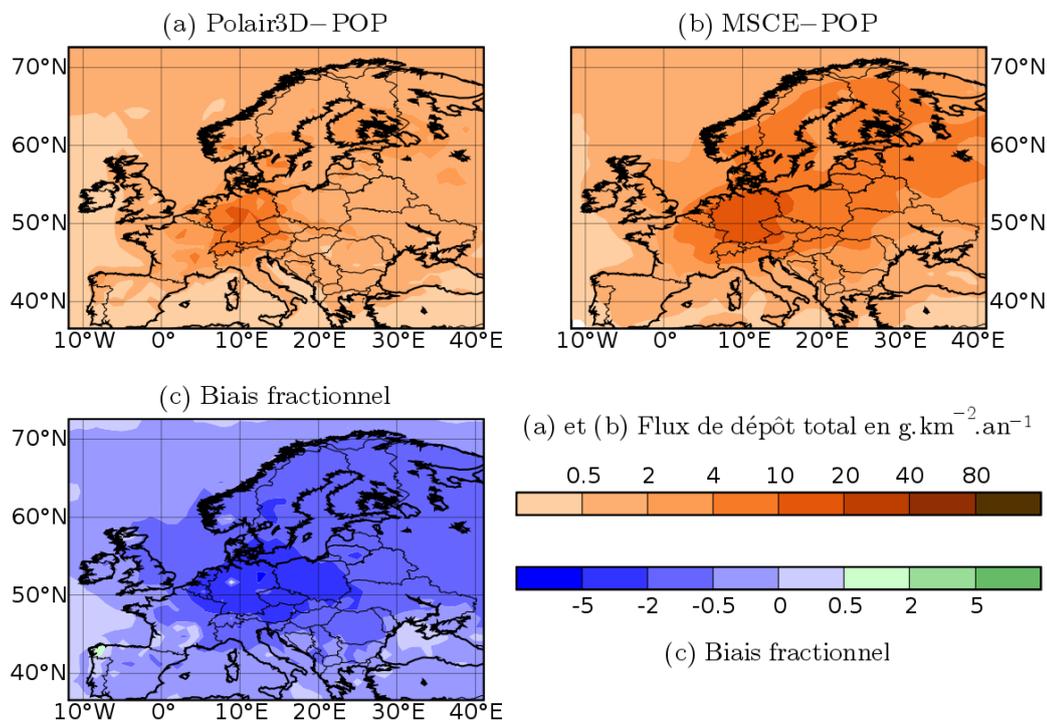


FIG. 3.29 – Comparaison des distributions spatiales des flux de dépôt total pour le PCB pour l'année 2001, le modèle MSCE-POP servant de référence.

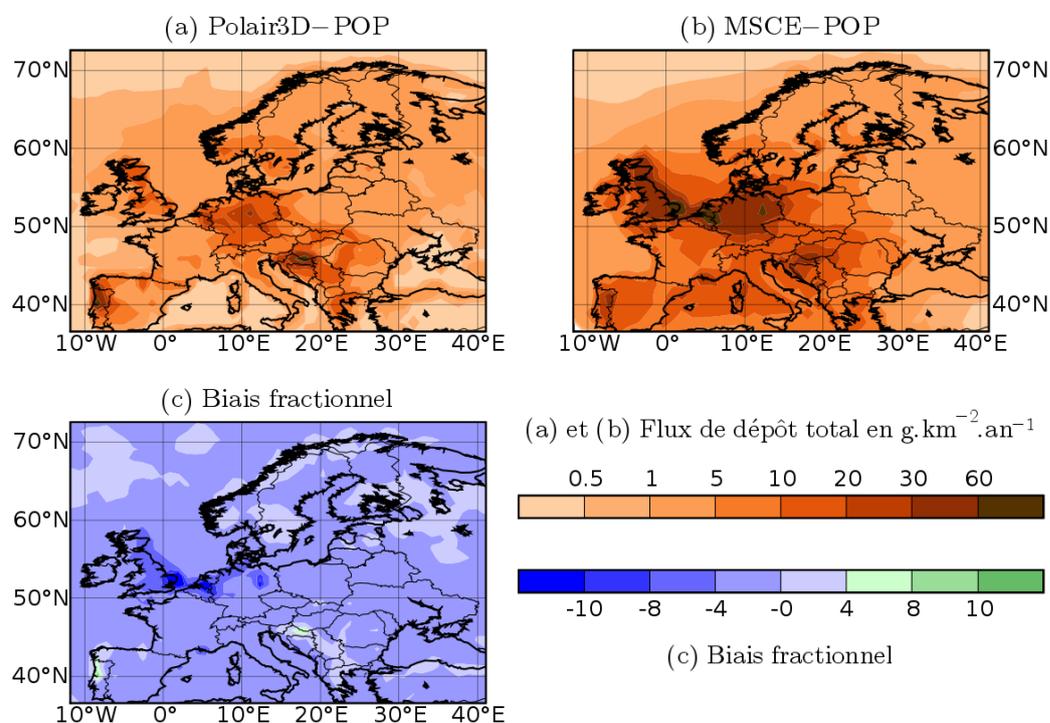


FIG. 3.30 – Comparaison des distributions spatiales des flux de dépôt total pour le lindane pour l'année 2001, le modèle MSCE-POP servant de référence.

TAB. 3.18 – Statistiques des comparaisons MSCE-POP/POLAIR3D-POP pour le flux de dépôt total du benzo[a]pyrène, du lindane et du PCB. Les concentrations et le biais sont exprimés en  $\text{g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ , la corrélation en %.

	Polluants		
	benzo[a]pyrène	lindane	PCB
MSCE-POP	9.39	7.44	2.72
POLAIR3D-POP	43.5	3.17	0.72
biais	-34.1	4.2	1.9
corrélation	63.0	56.2	79.5

## Conclusion

Nous avons donc développé un nouveau modèle, POLAIR3D-POP, pour la modélisation atmosphérique des Polluants Organiques Persistants. Celui-ci a été confronté aux observations disponibles pour les concentrations dans l'air et dans les précipitations pour le benzo[a]pyrène, le lindane et le PCB28. De grandes lignes peuvent être dégagées grâce à la comparaison aux observations.

Pour le benzo[a]pyrène, les résultats sont relativement satisfaisants pour la variation saisonnière des concentrations modélisées aussi bien dans l'atmosphère que dans les précipitations par rapport aux mesures. En règle générale, le modèle a tendance à surestimer ces concentrations atmosphériques et les flux de dépôt. Ceci peut s'expliquer par une insuffisance de la prise en compte de l'aspect aérosol du polluant. En effet, ce composant est majoritairement présent dans l'atmosphère sous forme particulaire. Or, la description de la partition atmosphérique dépend d'une surface spécifique des aérosols prise comme constante dans notre modèle. Une description plus fine de ce paramètre ainsi que la prise en compte de la granulométrie permettrait peut-être d'améliorer les concentrations atmosphériques, la dégradation atmosphérique en phase particulaire et par conséquent les dépôts, via les vitesses de dépôt.

Pour le lindane, les résultats de la comparaison des concentrations atmosphériques montrent une assez bonne représentativité de la variation saisonnière malgré une légère surestimation pendant l'été et une sous-estimation en moyenne des flux de dépôt humide. Du fait de sa grande réactivité avec l'eau, et au vu de ces comparaisons, il semble important de mieux prendre en compte le module océan.

Enfin, pour le PCB28, la comparaison aux concentrations atmosphériques montre que le modèle donne des valeurs du même ordre de grandeur que les observations. Cependant, elle fait apparaître une variation saisonnière du PCB qui n'a pas été prise en compte dans le modèle et qui pourrait, le cas échéant, corriger la légère surestimation des concentrations dans les précipitations.

Pour les concentrations au sol, faute d'observations, la validation n'est pas possible. Des tests de sensibilité sur les conditions initiales ont toutefois permis de mettre en évidence que celles-ci ont un impact dans notre modèle pour le sol nu, la végétation et surtout pour l'océan. Ainsi, une prise en compte des concentrations de fond dans les surfaces est essentielle pour une meilleure description de l'évolution des polluants dans le sol.

La comparaison avec un modèle de référence a permis de s'assurer du bon comportement du modèle sur l'étendue du domaine. Il faut toutefois nuancer ces conclusions. Si le modèle semble donner un bon ordre de grandeur pour les polluants présentés, les données disponibles pour la validation sont trop peu nombreuses et pas toujours bien localisées (zone côtière et zone éloignée des sources d'émissions) pour valider le modèle, d'autant qu'une incertitude très importante est attachée aux émissions. Ainsi, il semble indispensable d'étendre la validation sur plusieurs années pour conforter ces premiers résultats. Par ailleurs, ceci aurait l'avantage de mieux prendre en compte le temps d'accumulation des polluants dans les surfaces afin que les processus de dégradation puissent avoir lieu.

Bien que le travail de validation soit difficile pour cette étude, du fait d'émissions et de données expérimentales trop lacunaires, nous pouvons tout de même estimer un ordre de grandeur pour les polluants considérés. Les résultats sont donc plus vraisemblablement utilisables en valeur relative.



# Chapitre 4

## Modélisation des milieux agricoles

### Contents

---

<b>4.1</b>	<b>Présentation générale du modèle OURSON</b>	<b>114</b>
4.1.1	Mode de fonctionnement	114
4.1.2	Contraintes et limites	115
4.1.3	Adaptation d'OURSON à l'atmosphère	115
<b>4.2</b>	<b>Compartiments d'OURSON</b>	<b>115</b>
4.2.1	Sol superficiel	118
4.2.2	Zone racinaire	119
4.2.3	Surface foliaire	120
4.2.4	Parties comestibles des légumes	121
<b>4.3</b>	<b>Processus</b>	<b>123</b>
4.3.1	Dissolution dans les précipitations	123
4.3.2	Interception par les feuilles	123
4.3.3	Action du climat	124
4.3.4	Percolation	124
4.3.5	Translocation	125
4.3.6	Captation racinaire	125
<b>4.4</b>	<b>Paramétrisation du modèle OURSON pour les métaux lourds</b>	<b>125</b>
4.4.1	Paramètres indépendants du polluant	128
4.4.2	Paramètres dépendants du polluant	133
<b>4.5</b>	<b>Paramétrisation des Polluants Organiques Persistants</b>	<b>144</b>
4.5.1	Sol superficiel	144
4.5.2	Parties comestibles des légumes	145
4.5.3	Processus et paramétrisation	146

---

## Introduction

La voie atmosphérique de contamination pour les milieux agricoles peut être une voie majeure dans la contamination des sols et des végétaux. Ce problème a été identifié dans plusieurs régions industrialisées et cette contamination met en avant des effets sanitaires pour l'homme lors de l'ingestion de végétaux contaminés (voir chapitre 1 et Voutsas *et al.* [1996], Glorennec *et al.* [2005], Vidovic *et al.* [2005]). Ainsi, une meilleure compréhension du système d'exposition atmosphère-sol- plante est essentielle pour une évaluation des risques sanitaires.

De plus, le couplage d'un modèle de dispersion atmosphérique et d'un modèle multi-milieux n'ont été que très peu mené par le passé. Actuellement, il existe deux guides concernant les principes et la méthodologie générale pour mener à bien des études d'impact, disponibles au niveau national : le projet de guide méthodologique de l'INERIS (INERIS [2003]) et le guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact de l'Institut National de Veille Sanitaire (InVS [2000]). En revanche, concernant les estimations des expositions et au-delà, les modèles de dispersion permettant d'évaluer les concentrations de polluants dans l'air, il n'existe pas au niveau national de recommandations et d'outils clairement identifiés pour évaluer l'ensemble des expositions générées par les émissions atmosphériques des installations industrielles. Actuellement une des approches plus couramment utilisée pour la réalisation de ces évaluations de risque consiste à utiliser localement un modèle de dispersion atmosphérique pour estimer les concentrations de polluants dans l'air et les vitesses de dépôt de polluants. Puis ces données sont entrées dans un logiciel conçu pour le calcul des expositions liées aux sols pollués afin d'estimer les risques par les voies d'exposition indirectes.

D'un point de vue atmosphérique, les modèles gaussiens sont les plus couramment utilisés. Ces modèles sont surtout employés pour calculer un impact de sources d'émissions ponctuelles et à une échelle locale. Ils ont certes l'avantage d'avoir un faible coût calcul mais ils représentent l'atmosphère de manière très simplifiée et ne sont pas adaptés à des sources d'émissions plus diffuses (voir section 2). C'est le cas du couplage mené par Glorennec *et al.* [2005] qui étudient l'exposition d'un incinérateur en couplant un modèle atmosphérique gaussien et un modèle d'impact multi-milieux.

L'originalité de mon travail consiste à coupler le modèle atmosphérique eulérien POLAIR3D avec le modèle multi-milieux OURSON. Ce couplage permet d'étudier l'impact des rejets atmosphériques non plus à partir d'une source ponctuelle mais en tenant compte de toutes les sources d'émissions présentes. Ensuite, nous menons une étude d'impact en comparant les effets locaux d'une pollution atmosphérique par rapport à ceux à plus grande échelle (chapitre 5).

La figure 4.1 présente le schéma simplifié du couplage que nous avons développé et mis en oeuvre dans le cadre de cette thèse.

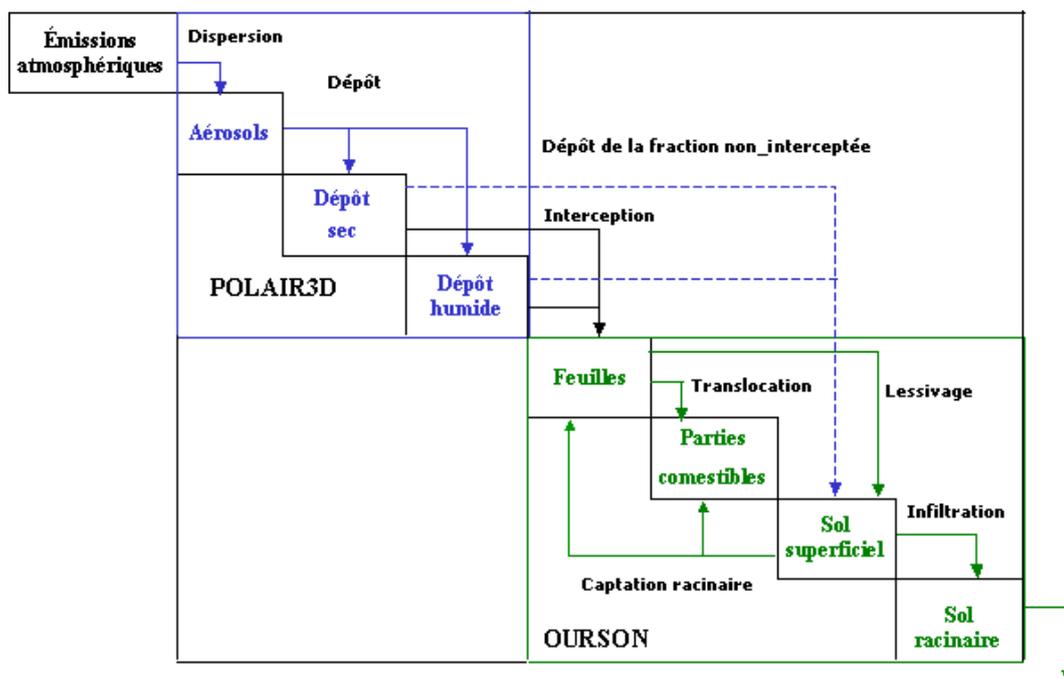


FIG. 4.1 – Principe schématique du couplage entre le modèle atmosphérique POLAIR3D et le modèle multi-milieu OURSON

Dans le cadre du couplage, nous avons donc besoin de deux modèles, un modèle atmosphérique CTM et un modèle multi-milieu. Les modèles atmosphériques ayant été abordés, je présente ici le modèle d'impact OURSON, et plus spécifiquement le module adapté aux métaux lourds et aux POPs dans le système sol-végétation. Ce modèle a pour but de modéliser les transferts de polluants dans l'environnement aquatique (eaux continentales) et terrestre afin d'évaluer une dose d'exposition. Dans le cadre de la thèse, mon travail a consisté à adapter ce modèle à une source de contamination atmosphérique (prise en compte des rejets de cheminées industrielles) afin de réaliser le couplage entre le modèle atmosphérique POLAIR3D et OURSON.

Après un bref état de l'art sur la modélisation multi-milieu et la présentation générale d'OURSON, je présente (sections 4.2 et 4.3) les équations régissant les transferts de polluants dans les différents compartiments du sol et des végétaux, puis les processus mis en jeu lors de ces transferts. La section 4.4 traite de la paramétrisation des métaux lourds dans OURSON et la section 4.5 introduit le modèle adapté pour les Polluants Organiques Persistants.

Le développement de ce type de modèles est assez récent. Il correspond à la préoccupation relativement nouvelle de prendre en compte les expositions et donc les risques cumulés que subit l'environnement ou une population au travers des différentes voies d'exposition. La première évaluation de risque réalisée par l'US-EPA (U.S. Environmental Protection Agency) prenant en compte les différentes voies d'exposition à partir d'une source de pollution date de 1987.

Un tel modèle subdivise l’environnement en plusieurs compartiments, supposés avoir des caractéristiques environnementales homogènes, et dans lesquels une concentration en polluants peut être simulée. Le modèle calcule la distribution du polluant au sein du système. La distribution, et donc la concentration qui est simulée dans chaque compartiment, est influencée par les propriétés intrinsèques du polluant, les types d’émissions, les caractéristiques des média dans lesquels le polluant est relâché et les transferts de masse entre compartiments.

Le modèle à compartiments permet ainsi d’acquérir une compréhension qualitative et quantitative du comportement des polluants dans les différents compartiments environnementaux.

## 4.1 Présentation générale du modèle OURSON

OURSON est un modèle multimédia d’exposition développé par EDF R&D au département LNHE (Laboratoire National d’Hydraulique et Environnement) dans le but de modéliser les transferts de polluants dans l’environnement aquatique (eaux continentales) et terrestre afin d’évaluer une dose d’exposition à l’homme.

Le modèle OURSON est composé d’éléments intégrés dans une même plate-forme logicielle :

- *une série de modèles mathématiques*, basés sur des équations de bilan de masse dans chacun des compartiments du système. Dans le cadre de ce travail de thèse, deux modèles seront présentés : un modèle applicable aux métaux lourds rejetés dans l’atmosphère ; et un modèle pour les Polluants Organiques Persistants (substances non dissociées) rejetés également dans l’atmosphère ;
- *une base de données*, fournissant pour chaque paramètre une valeur de meilleure estimation et une Fonction de Densité de Probabilité (Probability Density Function, PDF) adaptée aux analyses d’incertitudes ultérieures (section 4.4) ;
- *une IHM*, une Interface Homme Machine, servant à renseigner la base de données et à configurer le modèle ;
- *des utilitaires optionnels*, qui permettent d’effectuer des analyses d’incertitudes ou des analyses de sensibilité.

### 4.1.1 Mode de fonctionnement

OURSON permet de réaliser deux types de calcul :

- des calculs de meilleure estimation. Dans ce cas, les paramètres de calcul sont entrés sous forme d’une valeur de meilleure estimation, correspondant au mode des PDFs. Le résultat obtenu est représentatif d’un niveau « meilleure estimation ».
- des analyses d’incertitude. Dans ce cas, les paramètres de calcul sont décrits par une PDF et une procédure de propagation des incertitudes doit permettre d’estimer un intervalle de confiance du résultat recherché. Cette démarche est décrite en section 4.4.

### 4.1.2 Contraintes et limites

Les équations mathématiques traduisant les transferts de contaminants répondent aux deux contraintes de construction suivantes :

- Lorsque les modèles mécanistiques et les données disponibles le permettent, les transferts de contaminant entre compartiments ne sont pas considérés « à l'équilibre » mais, au contraire, ils sont modélisés de façon à pouvoir traiter des chroniques de rejets variables dans le temps. OURSON est donc un modèle dynamique.
- Le pas de temps numérique doit correspondre au pas de temps du processus représenté. Par exemple, les transferts liés aux pratiques agricoles sont simulés au pas de temps mensuel, afin de respecter l'échelle saisonnière des calendriers agricoles.

Par contre, le modèle ne permet pas d'assurer une parfaite conservation de la masse du polluant. Certains transferts sont négligés par rapport à la masse totale du polluant présent dans un compartiment.

Le modèle n'étant pas spatialisé, on considère que toutes les expositions se font au niveau d'un même point virtuel. Ainsi, lors du couplage avec POLAIR3D, on extrait les sorties du modèle atmosphérique sur une maille pour les utiliser comme données d'entrée dans OURSON.

### 4.1.3 Adaptation d'OURSON à l'atmosphère

Dans le cadre de la thèse, un modèle spécifique a été développé au sein du système de modélisation d'OURSON afin de traiter le cas des métaux lourds rejetés dans l'atmosphère (le cas des métaux lourds rejetés en rivière existant déjà).

Cette adaptation OURSON à l'atmosphère s'est faite à plusieurs niveaux. Tout d'abord, il a fallu créer de nouveaux termes sources, correspondant aux flux de dépôt atmosphérique sec et humide et aux concentrations atmosphériques de polluants pour les compartiments en interaction directe avec l'air (section 4.2) mettant en place de nouveaux transferts. Ensuite, dans les processus participant à la contamination, nous avons introduit de nouveaux processus spécifiques à la pollution atmosphérique (section 4.3) ou utilisé des processus déjà existants mais avec une paramétrisation différente pour les métaux lourds (section 4.4.2).

Pour la modélisation des Polluants Organiques Persistants, nous avons cherché et adapté un modèle multi-milieux pour les POPs qui sera introduit ultérieurement dans OURSON (section 4.5).

## 4.2 Compartiments d'OURSON

Le modèle est structuré en cascade, le calcul de la concentration en polluant dans un compartiment donné résultant d'une équation de bilan de masse considérant les apports et les pertes depuis et vers les compartiments adjacents, ainsi que les transformations internes au compartiment. Dans le cadre de la thèse, nous présenterons le modèle développé pour deux types de cultures : les légumes-feuilles tels que la salade et les légumes-fruits tels que les haricots. Les transferts vers d'autres compartiments (comme les légumes-racines, le lait, les animaux...) ont également fait l'objet de développements mais ne seront pas détaillés ici.

La figure 4.2 représente la matrice des compartiments et des transferts liés aux jeux d'équations modélisés dans le modèle OURSON « métaux lourds » / « atmosphère ». Les compartiments considérés sont listés, en gras, sur la diagonale du tableau ; les transferts d'un compartiment  $i$  à un compartiment  $j$  sont listés dans la cellule  $ij$ .



A chaque début de section, sont schématisés les compartiments et les transferts associés.

### 4.2.1 Sol superficiel

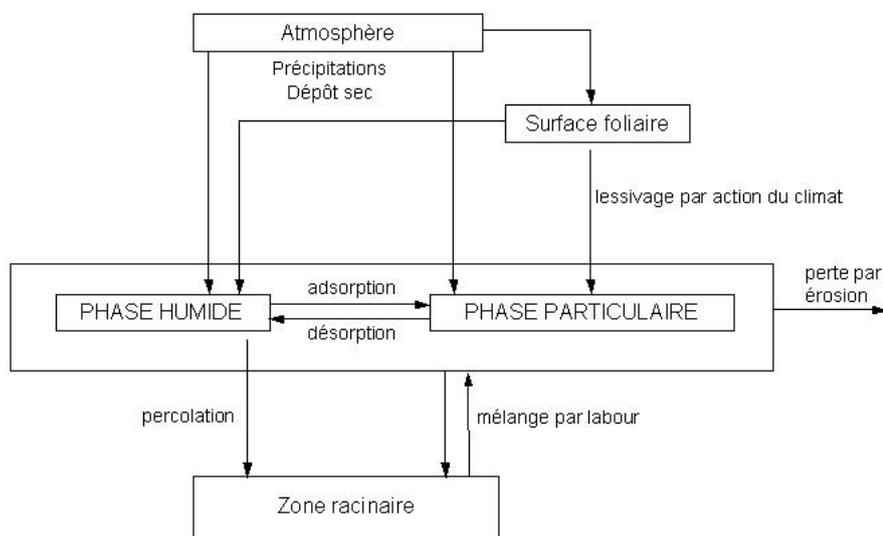


FIG. 4.2 – Voies de transfert associées au sol superficiel

Le sol constitue un élément majeur de l'écosystème puisqu'il est le siège de nombreux transferts, en particulier avec la pollution atmosphérique et le milieu végétal. Ce compartiment peut être subdivisé en plusieurs sous-compartiments en distinguant :

- La phase humide du sol, qui peut être contaminée par le dépôt humide issu d'une pollution atmosphérique (dépôt d'éléments dissous lors d'une précipitation) ou par l'apport d'eau d'irrigation contaminée. Ces polluants dissous peuvent, par infiltration d'eau, atteindre les couches plus profondes.
- La phase particulaire, qui peut être contaminée par dépôts sec ou humide d'aérosols contenus dans l'atmosphère, par l'apport de particules contenues dans l'eau d'irrigation ou par épandage de sédiments, boues ou fumiers contaminés. Dans notre cas, nous nous intéressons qu'aux dépôts atmosphériques sec et humide d'aérosols. Contrairement à la première phase, cette dernière ne permet pas aux particules déposées d'atteindre la zone racinaire du sol, sauf lors d'opérations de labour.

En outre, il peut y avoir contamination sur l'ensemble de la couche de surface, par lessivage de la surface des végétaux ayant préalablement interceptée une fraction du dépôt.

L'équation de bilan permettant de calculer la pollution contenue dans le sol superficiel est établie en supposant les hypothèses suivantes :

- Les apports directs depuis l'atmosphère (sec et humide) sont subdivisés en deux parties : une partie interceptée par la surface foliaire des végétaux recouvrant le sol, et une partie atteignant directement le sol. La dynamique des apports dépend donc du couvert végétal à la date considérée ;

- La fraction interceptée par les feuilles rejoint le sol selon un coefficient de retard (action du vent, de la pluie,...) ;
- Des pertes par percolation interviennent pour la fraction dissoute du polluant, lorsque la teneur en eau du sol est excédentaire et provoque un écoulement gravitaire.

En dehors des périodes de labour, la concentration du sol superficiel est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = & \underbrace{F_d(1-f_p)}_{\text{apport direct de pollution par dépôt sec}} + \underbrace{F_h(1-f_d)}_{\text{apport direct de pollution par dépôt humide}} \\ + & \underbrace{\lambda_w C_{sf}}_{\text{lessivage de la surface foliaire}} - \underbrace{\lambda_e C_{ss}}_{\text{perte par érosion}} - \underbrace{\lambda_{pss} C_{ss}}_{\text{perte par percolation}} \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

où :

- $C_{ss}$  est la concentration du sol superficiel (en  $\mu\text{g.m}^{-2}$ ) ;
- $C_{sf}$  est la concentration sur la surface foliaire (en  $\mu\text{g.m}^{-2}$ ) ;
- $\lambda_{pss}$  est la constante de perte par percolation dans le sol superficiel (en  $\text{j}^{-1}$ ) ;
- $\lambda_w$  est la constante de perte par action du climat à la surface des feuilles (en  $\text{j}^{-1}$ ) ;
- $F_d$  est le flux de dépôt sec calculé en sortie du modèle POLAIR3D (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) ;
- $F_h$  est le flux de dépôt humide calculé en sortie du modèle POLAIR3D (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) ;
- $f_d$  est le rapport de captation foliaire de la phase dissoute de l'eau de pluie sur le végétal ;
- $f_p$  est le rapport de captation foliaire de la phase particulaire de l'eau de pluie sur le végétal ;
- $\lambda_e$  est la constante d'érosion du sol (en  $\text{j}^{-1}$ ) et se définit selon :

$$\lambda_e = \frac{Q_{er}}{h_{ss}\rho_{sol}}$$

- $Q_{er}$  est le taux moyen d'érosion (en  $\text{kg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) ;
- $\rho_{sol}$  est la masse volumique du sol (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;
- $h_{ss}$  est la hauteur du sol superficiel (en m) ;

#### 4.2.2 Zone racinaire

La zone racinaire est définie comme le compartiment du sol contenant les éléments susceptibles d'être transférés aux végétaux par prélèvement racinaire. Ce compartiment peut être contaminé par l'infiltration de l'eau entraînant les polluants dissous de la phase humide de la couche de surface. La percolation, qui décrit le mouvement vertical de l'eau infiltrée vers les couches plus profondes du sol, contribue à la perte de polluants dans la zone racinaire.

En dehors des périodes de labour, la concentration dans la zone racinaire du sol est donnée par la relation suivante :

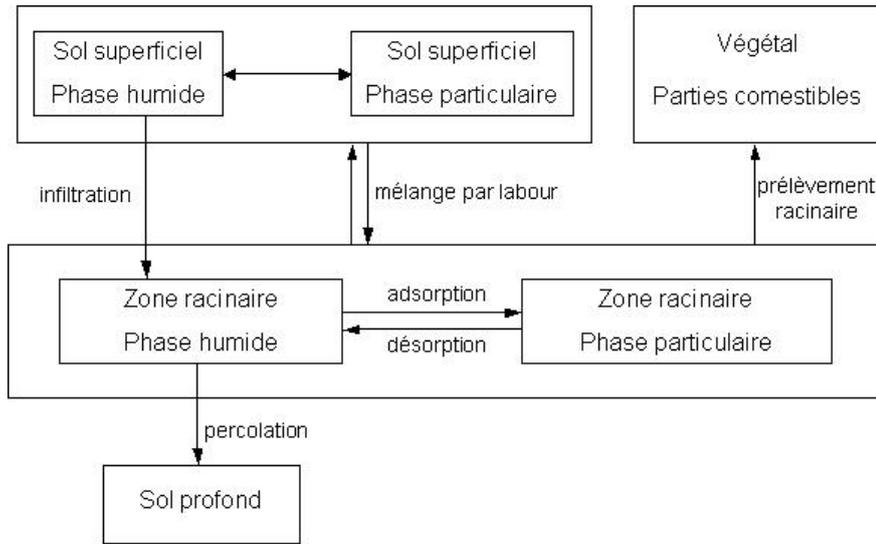


FIG. 4.3 – Voies de transfert associées à la zone racinaire

$$\frac{\partial C_{zr}}{\partial t} = \underbrace{\frac{\lambda_w}{(h_{zr} - h_{ss}) \rho_{sol}} C_{sf}^d}_{\text{lessivage de la surface foliaire}} - \underbrace{\lambda_{p_{zr}} C_{zr}}_{\text{perte par percolation}} \quad (4.2.2)$$

où :

- $C_{zr}$  est la concentration de la zone racinaire (en  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ );
- $C_{sf}^d$  est la concentration dissoute sur la surface foliaire (en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ );
- $\lambda_{p_{zr}}$  est la constante de perte par percolation dans la zone racinaire (en  $\text{j}^{-1}$ );
- $h_{zr}$  est la hauteur de la zone racinaire (en m);

### 4.2.3 Surface foliaire

Ce compartiment peut être contaminé par interception d'une fraction de polluants déposée par dépôts sec et humide. Sous l'action du climat (précipitations, vent...), la contamination interceptée par les feuilles peut être évacuée vers le sol superficiel.

Par ailleurs, par un processus de translocation, les polluants présents sous forme dissoute à la surface foliaire peuvent être transférés vers les parties comestibles du légume-fruit. Ce phénomène est plus intense pendant la maturation du végétal (formation des fruits).

L'évolution de la concentration de polluants dissous déposés sur la surface foliaire des légumes-feuilles et des légumes-fruits se différencie par un processus de translocation supplémentaire pour les légumes-fruits, migration du polluant dissous dans les parties comestibles et est déterminée par les équations suivantes :

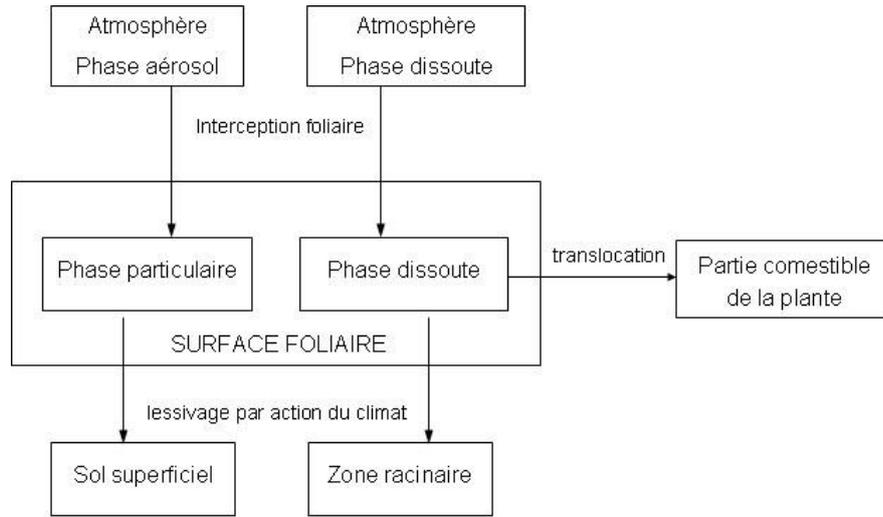


FIG. 4.4 – Voies de transfert associées à la surface foliaire

– pour les légumes feuilles

$$\frac{\partial C_{sf}^d}{\partial t} = \underbrace{F_h f_d f_{labile}}_{\text{interception foliaire}} - \underbrace{\lambda_w C_{sf}^d}_{\text{lessivage de la surface foliaire}} \quad (4.2.3)$$

– pour les légume-fruits

$$\frac{\partial C_{sf}^d}{\partial t} = \underbrace{F_h f_d f_{labile}}_{\text{interception foliaire}} - \underbrace{f_{tr} F_h f_d f_{labile}}_{\text{translocation}} - \underbrace{\lambda_w C_{sf}^d}_{\text{lessivage de la surface foliaire}} \quad (4.2.4)$$

L'évolution de la pollution particulaire déposée sur la surface foliaire des légumes-feuilles et des légumes-fruits, qui est supposée ne pas être impliquée dans les processus de translocation, est déterminée par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C_{sf}^p}{\partial t} = \underbrace{F_d f_p (1 - f_{labile})}_{\text{interception foliaire}} - \underbrace{\lambda_w C_{sf}^p}_{\text{lessivage de la surface foliaire}} \quad (4.2.5)$$

où :

- $C_{sf}^d$  est la concentration dissoute sur la surface foliaire (en  $\mu\text{g.m}^{-2}$ ) ;
- $C_{sf}^p$  est la concentration particulaire sur la surface foliaire (en  $\mu\text{g.m}^{-2}$ ) ;
- $f_{tr}$  est le rapport de translocation moyen du végétal ;
- $f_{labile}$  est le facteur de dissolution dans les précipitations ;

#### 4.2.4 Parties comestibles des légumes

Plusieurs chemins sont responsables de la contamination des parties comestibles. En fonction du type de plantes, les processus varient. En effet, les légumes-feuilles sont

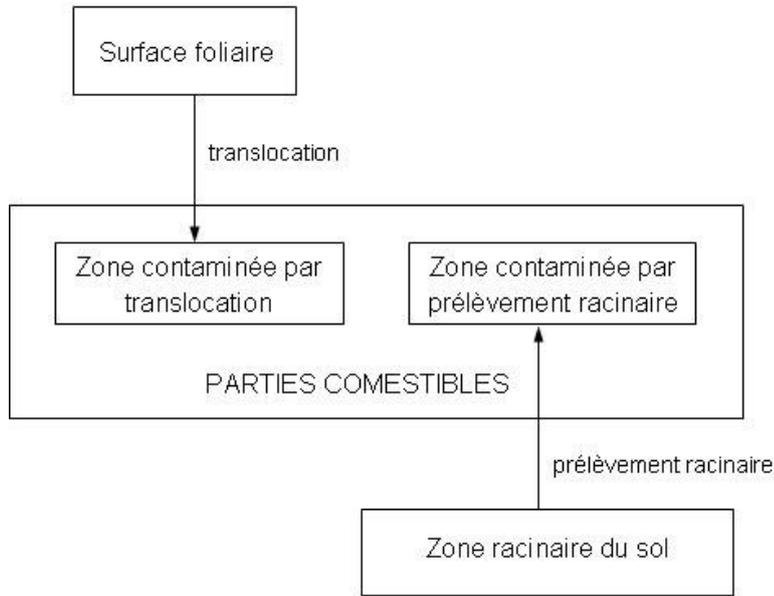


FIG. 4.5 – Voies de transfert associées aux parties comestibles des légumineuses

exclusivement contaminés par l'interception du polluant à la surface des plantes ainsi que le prélèvement par les racines, alors que pour les légumes-fruits, l'interception foliaire est suivie de la translocation du polluant dissous dans le fruit, ce qui s'ajoute au prélèvement racinaire.

Pour une date comprise entre le semis et la récolte du végétal  $t_{germ} \leq t \leq t_{rec}$ , la concentration des parties comestibles du légume feuille  $C_{comes}$  à la date de récolte est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_{comes}}{\partial t} = \underbrace{\frac{C_{sf}^d}{Y_{rec}}}_{\text{interception foliaire}} + \underbrace{B_v \overline{C_{zr}}}_{\text{captation racinaire}} \quad (4.2.6)$$

où :

- $C_{sf}^d$  est la concentration en phase dissoute sur la surface foliaire (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) ;
- $B_v$  est le facteur de transfert sol-plante (en  $\text{kgsol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{MS}$ ) ;
- $Y_{rec}$  est le rendement de la culture à la récolte (en  $\text{kgMS}\cdot\text{m}^{-2}\text{sol}$ ) ;
- $\overline{C_{zr}}$  est la concentration moyenne de la zone racinaire sur la période comprise entre le semis et la récolte du végétal (en  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{MS}$ ) ;

Pour le légume-fruit, nous rajoutons le phénomène de translocation à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_{comes}}{\partial t} = \underbrace{B_v \overline{C_{zr}}}_{\text{captation racinaire}} + \underbrace{\frac{1}{Y_{rec}} \sum_{t=t_{germ}}^{t_{rec}} [f_{labile} f_d F_h f_{tr}]}_{\text{interception foliaire + translocation}} \quad (4.2.7)$$

où :

- $f_{tr}$  est le rapport de translocation moyen du végétal ;
- $F_h$  est le flux de dépôt humide calculé en sortie du modèle POLAIR3D (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) ;
- $f_d$  est le rapport de captation foliaire de la phase dissoute de l'eau de pluie sur le végétal ;
- $f_{labile}$  est le facteur de dissolution dans les précipitations ;

### 4.3 Processus

Afin de simuler la dynamique des métaux lourds aussi bien dans le sol, dans la surface foliaire que dans les parties comestibles du végétal, il est nécessaire de modéliser et paramétrer les processus mentionnés précédemment.

#### 4.3.1 Dissolution dans les précipitations

La spéciation du polluant (forme particulaire ou dissoute) est supposée avoir une influence sur les transferts aux compartiments biologiques. Plus précisément, on estime que seul le polluant sous forme dissoute dans les précipitations est capable de transloquer à l'intérieur du végétal alors que la forme particulaire du polluant dans le dépôt sec et humide est interceptée seulement par la surface du végétal. C'est pourquoi la partition aérosol/dissous du polluant à l'intérieur des précipitations est prise en compte dans le modèle.

Ainsi, une partie du polluant présent dans le dépôt humide est supposée être transférée d'une forme aérosol vers une forme dissoute au sein de la goutte de pluie. Ce processus de dissolution dans les précipitations est donc incorporé au modèle via un paramètre spécifique : le pourcentage de dissolution,  $f_{labile}$ , adimensionné.

#### 4.3.2 Interception par les feuilles

Au cours du dépôt humide, donné par le modèle POLAIR3D, une fraction d'eau est interceptée par les feuilles des végétaux. Le phénomène d'interception est classiquement modélisé par un coefficient noté  $f_v$  et dénommé « rapport de captation foliaire » ; ce coefficient représente le pourcentage d'eau précipitante transitant par la surface des feuilles avant son lessivage vers le sol, sa translocation vers les parties internes du végétal ou son évaporation.

Le rapport de captation foliaire dépend essentiellement de la croissance du végétal et, en particulier, de la surface des parties foliaires du végétal par unité de surface du sol. Afin de modéliser cette dépendance, Chamberlain [1970] a proposé la relation suivante :

$$f_v(t) = 1 - \exp(-\mu B(t)) \quad (4.3.1)$$

Dans notre modèle, nous distinguons une fraction interceptée pour les phases dissoute et aérosol, respectivement :

$$f_d(t) = 1 - \exp(-\mu_d B(t)) \quad (4.3.2)$$

$$f_p(t) = 1 - \exp(-\mu_p B(t)) \quad (4.3.3)$$

où :

- $\mu_d$  est le coefficient d'interception foliaire de la phase dissoute (en  $\text{m}^2\text{sol.kg}^{-1}\text{MS}$ ) ;
- $\mu_p$  est le coefficient d'interception foliaire de la phase particulaire (en  $\text{m}^2\text{sol.kg}^{-1}\text{MS}$ ) ;
- $B$  est la biomasse foliaire du végétal (en  $\text{kgMS.m}^{-2}\text{sol}$ ).

Il est à noter que la biomasse foliaire est supposée suivre une croissance linéaire entre les dates de germination  $t_{germ}$  et de récolte  $t_{rec}$  selon la loi suivante :

$$B(t) = B_{rec} \left( 1 - \frac{t_{rec} - t}{t_{rec} - t_{germ}} \right) \quad (4.3.4)$$

où  $B_{rec}$  est la biomasse du végétal à la récolte définie à la section 4.4 (en  $\text{kg.m}_{\text{sol}}^{-2}$ ).

Les coefficients d'interception foliaire des phases dissoute et particulaire sont également définis à la section 4.4.

### 4.3.3 Action du climat

Sous l'action du vent, de la pluie et de la croissance de la plante, une fraction de polluant déposé sur les feuilles est évacuée vers le sol.

Classiquement, nous considérons que l'ensemble des pertes imputables à l'environnement climatique du végétal est représenté par une constante de disparition du premier ordre, notée  $\lambda_w$  (en  $\text{j}^{-1}$ ) (Miller & Hoffman [1983]).

### 4.3.4 Percolation

Le phénomène de percolation correspond à une lente infiltration des eaux (eaux de pluie, d'irrigation...) dans les couches du sol.

La vitesse de percolation de l'eau est calculée en considérant le bilan des réserves en eau au sein de la zone racinaire. Plusieurs principes permettent le calcul de cette vitesse (Maraux *et al.* [1998]), tels que :

- le contenu en eau dans le sol se situe entre le point de flétrissement (correspondant à la valeur limite de l'eau liée dans le sol ; cette fraction de l'humidité du sol ne participe donc pas aux échanges) et le point à la capacité au champ (correspond à l'eau retenue par le sol après une période de pluie et un ressuyage, le sol étant protégé contre l'évaporation). L'humidité à la capacité au champ est donc l'humidité maximale contenue dans le sol après élimination de l'eau de gravité à écoulement rapide ;
- la vitesse de percolation dans le sol dépend du bilan en eau dans le sol, lequel est contrôlé par des entrées d'eau provenant des précipitations et de l'irrigation et des sorties dues à l'évapotranspiration ;
- la perte d'eau peut survenir seulement si la saturation, c'est-à-dire la teneur en eau à sa capacité au champ, est dépassée.

Le bilan d'eau dans le sol est calculé à chaque pas de temps en accord avec les principes énumérés ci-dessus (Ciffroy *et al.* [2006]).

Par ailleurs, seule la forme dissoute du polluant est supposée suivre le mouvement de l'eau ; la percolation du polluant dépend donc de la distribution entre les particules et l'eau interstitielle du sol. La percolation est simulée par une constante dépendante du temps, dénommée « constante de perte par percolation » et définie par la relation

suivante :

$$\lambda_p(t) = \frac{v_{perc}(t)}{h_{sol} (\theta(t) + K_{d,sol} \rho_{sol})} \quad (4.3.5)$$

où :

- $v_{perc}$  est la vitesse de percolation de l'eau du sol, dépendante de la dynamique du bilan en eau dans le sol (en  $\text{m.j}^{-1}$ );
- $\theta$  est l'humidité du sol (en  $\text{m}_{\text{eau}}^3 \cdot \text{m}_{\text{sol}}^{-3}$ );
- $h_{sol}$  est la hauteur de la couche de sol (soit la hauteur de la couche superficielle, soit la différence de hauteur entre la zone racinaire et le sol superficiel) (en m);
- $K_{d,sol}$  est le coefficient de distribution du polluant dans le sol (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ );
- $\rho_{sol}$  est la masse volumique du sol sec (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

### 4.3.5 Translocation

La contamination des parties comestibles du végétal peut se produire par translocation dans la structure interne de la plante après interception par les surfaces foliaires.

Ce phénomène est généralement modélisé par un coefficient, dénommé « facteur de translocation » et noté  $f_{tr}$ ; ce coefficient représente la fraction de polluants sous forme dissoute présente sur les feuilles ayant atteint les parties comestibles du végétal.

### 4.3.6 Captation racinaire

La captation racinaire du polluant à partir du sol et sa redistribution ultérieure à l'intérieur des parties internes du végétal sont classiquement simulées par un « facteur de transfert sol-plante », noté  $B_v$ , qui représente le rapport entre la concentration de polluant dans la plante à la récolte et la concentration moyenne dans le sol pendant la période de culture.

## 4.4 Paramétrisation du modèle OURSON pour les métaux lourds

A chacune des voies de transfert considérées est associée des équations permettant de calculer le niveau de contamination de chaque compartiment au pas de temps choisi. Chaque équation suppose divers paramètres connus représentatifs des transferts physico-chimiques.

Les utilitaires disponibles dans OURSON permettent de faire des analyses d'incertitude et de sensibilité. Ce type d'analyse est primordial dans le cas des modèles d'exposition car il n'y a pas ou que très peu de mesures pour valider le modèle. L'étude de la variabilité des sorties en fonction des entrées est donc de premier intérêt. Les résultats de modélisation dépendent, en effet, des valeurs des paramètres d'entrée du modèle. De plus, ces valeurs sont associées à des erreurs ou des incertitudes (variabilité naturelle, incomplétude...) et leur répercussion sur la chaîne de calculs du modèle doit être analysée. A défaut de validation, l'étude et l'estimation des incertitudes des entrées du modèle et leur propagation ainsi que l'étude de sensibilité des sorties du modèle aux variables d'entrée doivent reposer sur des méthodes robustes et fiables pour mener à

bien ces deux types d'analyse.

L'objectif de l'analyse de sensibilité est d'identifier les paramètres qui ont le plus d'influence sur le résultat de la modélisation, afin de décrire plus finement ces paramètres prépondérants et de réduire ainsi l'incertitude sur le résultat. Dans ce cas, on utilise une technique dite multi-régressions. Cette méthode consiste à réaliser  $n$  régressions sur la variable de sortie  $Y$  en retirant à chaque fois une des variables d'entrée  $X_i$ , et à calculer pour chacune le coefficient de détermination  $R^2(X_i)$  associé. Ce coefficient représente la part de variation de  $Y$  expliquée par la régression pour les variables d'entrée restantes prises en compte. Plus cette part est faible, c'est-à-dire moins la régression explique les variations de  $Y$ , plus la variable d'entrée  $X_i$  o mise peut être considérée comme influente. On définit l'indice de sensibilité de la variable  $X_i$ ,  $IS_{X_i}$ , de la façon suivante :

$$IS_{X_i} = R_{tot}^2 - R_{x_i}^2 \quad (4.4.1)$$

où :

- $R_{tot}^2$  est le coefficient de détermination de la régression réalisée avec l'ensemble des variables d'entrée ;
- $R_{x_i}^2$  est le coefficient de détermination de la régression réalisée sans la variable d'entrée  $X_i$  ;

Plus l'indice de sensibilité d'une variable d'entrée est important, plus cette variable est influente sur la variable de sortie analysée.

Le coût numérique pour réaliser 5000 simulations de 40 ans avec le modèle OURSON correspond à environ 1 heure de temps de calcul avec un processeur classique.

L'objectif de cette section est de présenter comment chaque paramètre du modèle OURSON est paramétré afin de mettre en oeuvre des analyses d'incertitude fournissant un intervalle de confiance pour les sorties du modèle. Pour cette raison, chaque paramètre est décrit par une Fonction de Densité de Probabilité (Probability Density Function, PDF) qui représente l'échelle des valeurs possibles et leur probabilité d'occurrence. Pour propager les incertitudes propres aux variables d'entrée au sein du modèle, nous utilisons une méthode d'échantillonnage de type Monte-Carlo.

Cette méthode est fondée sur l'évaluation des variables de sortie à partir d'un ensemble de  $X$  combinaisons de variables d'entrée sélectionnées aléatoirement. Elle permet à la fois de déterminer l'incertitude globale sur les variables de sorties  $Y_i$ , à travers l'estimation d'une moyenne  $m_{Y_i}$ , de son écart-type  $\sigma_{Y_i}$  ainsi que d'un intervalle de confiance associé, de déterminer une probabilité de dépassement de seuil ou un quantile et enfin d'évaluer la contribution de chacun des facteurs d'entrée sur les variables de sortie. Elle est applicable quel que soit le modèle employé et le nombre  $N$  de simulations conditionne la qualité des résultats. Ainsi, le niveau de confiance accordé aux estimations de  $m_{Y_i}$  et  $\sigma_{Y_i}$  augmente-t-il proportionnellement à  $\sqrt{N}$  alors que l'évaluation d'une probabilité de dépassement de seuil peut nécessiter une valeur de  $N$  très élevée. Dans notre cas, nous considérons 5000 simulations ce qui fait que l'estimateur statistique  $\sigma_{Y_i}$  est peu biaisé. L'US-EPA a également émis nombre de recommandations sur la démarche à suivre dans le cadre d'application de cette méthode, par exemple à travers USEPA [1997]. La méthode que l'on met en place, comporte les étapes suivantes :

- la sélection des variables d'entrée et des PDFs associées. Dans notre cas, tous les paramètres d'entrée liés aux compartiments étudiés varient et la détermination

des PDFs fait l'objet d'un paragraphe ci-dessous (section 4.4.2).

- La génération d'un ensemble  $N$  de combinaisons de  $N_x$  variables d'entrée. Celle-ci consiste à réaliser  $N$  tirages de  $N_x$  variables d'entrée tirées aléatoirement, dans l'espace des valeurs possibles, selon leurs distributions associées (ou PDFs). Dans notre cas, l'échantillonnage de cet espace suit la technique Hypercube Latin (Latin Hypercube Sampling, LHS). Cette technique consiste à décomposer en  $N$  intervalles d'égale probabilité  $1/N$ , les valeurs d'entrée  $X_i$ ,  $i = \{1, \dots, N_x\}$ . Un tirage est alors opéré dans chaque intervalle pour chacun des paramètres produisant  $N_x$  vecteurs  $X_k^i$ ,  $k = \{1, \dots, N\}$ . La combinaison aléatoire sans remise des composantes des vecteurs  $X_k^i$  permet ainsi de générer  $N$  combinaisons de  $N_x$  variables d'entrée.
- La propagation des incertitudes. C'est l'analyse des incertitudes sur les variables de sortie en rapport avec l'incertitude sur les paramètres d'entrée pour estimer comment se propage les incertitudes.

Deux types de paramètres se distinguent : les paramètres pour lesquels des PDFs ont déjà été proposées par d'autres auteurs dans la littérature après une bibliographie exhaustive, et les paramètres pour lesquels aucune PDF n'a été trouvée dans la littérature. Pour la première catégorie de paramètres, le travail permettant la construction des PDFs n'est pas répété et nous utilisons les PDFs les plus pertinentes en fonction des études menées. Ces paramètres ainsi que leurs sources sont présentés à la section 4.4.1. Pour la deuxième catégorie de paramètres, un travail de bibliographie approfondi a été mené afin de déterminer des PDFs les plus pertinentes.

Les sections suivantes permettent de recenser l'ensemble des paramètres associés aux voies de transfert, et donc à la résolution du modèle. Chaque paramètre est donné avec sa fonction de densité de probabilité, et le cas échéant, en présentant la démarche suivie. Le tableau suivant 4.2 récapitule les paramètres modélisés dans *OURSON*.

TAB. 4.2 – Paramètres d'entrée dans le modèle OURSON adapté à l'atmosphère

<b>air</b>	$\mu_p \mu_d B_{rec}$			$\mu_p \mu_d B_{rec}$ $f_{labile}$	$\mu_d B_{rec}$ $f_{labile}$
$Q_{er}$	<b>sol superficiel</b>				
		<b>zone racinaire</b>	$K_{d_{sol}}$		$B_{v_{plante}}$
			<b>zone profonde</b>		
	$\lambda_w$	$\rho_{sol} h_{ss} h_{zr}$ $\lambda_w$		<b>surface foliaire</b>	$Y_{rec} \mu_d$ $B_{rec} f_{labile}$ $f_{tr}$
					<b>parties comestibles</b>

$f_{labile}$  : facteur de dissolution dans les précipitations;  $B_{rec}$  : biomasse à la récolte;  $\mu_p$  : facteur d'interception foliaire des particules contenues dans les précipitations;  $\mu_d$  : facteur d'interception foliaire des polluants sous forme dissoute contenus dans les précipitations;  $B_{v_{plante}}$  : Coefficient de transfert sol-plante;  $Q_{er}$  : taux moyen d'érosion;  $\theta_{fl}$  : taux d'humidité au point de flétrissement;  $\theta_{cc}$  : taux d'humidité à la capacité au champ;  $\lambda_w$  : constante de perte par action du climat sur les feuilles;  $\rho_{sol}$  : masse volumique du sol;  $h_{ss}$  : hauteur du sol superficiel;  $h_{zr}$  : hauteur de la zone racinaire;  $K_{d,sol}$  : coefficient de distribution liquide-solide dans le sol;  $f_{tr}$  : facteur de translocation;  $Y_{rec}$  : rendement à la récolte.

#### 4.4.1 Paramètres indépendants du polluant

Cette partie énonce les différents paramètres indépendants des métaux lourds. Il s'agit de paramètres caractérisant les différentes surfaces et ils sont regroupés en fonction du type de compartiment dans les tableaux suivants :

- Tableau 4.3 pour les caractéristiques du sol indépendantes du polluant,
- Tableau 4.4 pour les caractéristiques des plantes indépendantes du polluant.

L'origine des constantes est donnée dans les références bibliographiques.

TAB. 4.3 – Paramètres caractéristiques du sol, indépendants du polluant.

Paramètre	Notation	Unité	Valeur de meilleure estimation	Loi de distribution	Valeur maximale	Valeur minimale	Remarque	Références bibliographiques
hauteur du sol superficiel	$h_{ss}$	m	0.0055	Uniforme	0.01	0.001		Whicker & Kirchner [1987]; Muller & Prohl [1983]; Abbott [1994]; Simmons [1995]
hauteur de la racinaire	$h_{zr}$	m	0.225	Uniforme	0.3	0.15		Soltner [1994]
densité apparente du sol	$\rho_{sol}$	kg.m <sup>-3</sup>	1400	Uniforme	1800	1000		Soltner [1994]
taux moyen d'érosion	$Q_{er}$	kg.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup>	7.75.10 <sup>-5</sup>	log-Uniforme	3.10 <sup>-6</sup>	0.002		Soltner [1995]
taux d'humidité au point de flétrissement	$\theta_{fl}$	m <sup>3</sup> <sub>eau</sub> .m <sup>-3</sup> <sub>sol</sub>	0.165	Uniforme	0.27	0.06	tous types de sol	Baes & Shinn [1983]
taux d'humidité à la capacité au champ	$\theta_{cc}$	m <sup>3</sup> <sub>eau</sub> .m <sup>-3</sup> <sub>sol</sub>	0.34	Uniforme	0.47	0.22	tous types de sol	Baes & Shinn [1983]

TAB. 4.4: Paramètres caractéristiques des plantes, indépendants du polluant.

Paramètre	Notation	Unité	Valeur de meilleure estimation	Loi de distribution	Valeur maximale	Valeur minimale	Références bibliographiques
biomasse aérienne à la récolte des légumes-feuilles	$B_{rec,feuille}$	$\text{kgMS}\cdot\text{m}^{-2}_{\text{sol}}$	0.9	Uniforme	1	0.8	Soltner [1990]
biomasse aérienne à la récolte des légumes-fruits	$B_{rec,fruit}$	$\text{kgMS}\cdot\text{m}^{-2}_{\text{sol}}$	0.775	Uniforme	0.8	0.75	Soltner [1990]
rendement à la récolte pour le fruit	$Y_{rec}$	$\text{kgfruit,sec}\cdot\text{m}^{-2}_{\text{sol}}$	0.06	Triangulaire	0.1	0.01	Soltner [1990]
date de germination des légumes-feuilles pour le 1er cycle de plantation de l'année	$t_{germ,feuille,1}$		90	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]
date de germination des légumes-feuilles pour le 2eme cycle de plantation de l'année	$t_{germ,feuille,2}$		151	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]
date de germination des légumes-feuilles pour le 3eme cycle de plantation de l'année	$t_{germ,feuille,3}$		211	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]

TAB. 4.4: Paramètres caractéristiques des plantes, indépendants du polluant.

Paramètre	Notation	Unité	Valeur de meilleure estimation	Loi de distribution	Valeur maximale	Valeur minimale	Références bibliographiques
date de germination des légumes fruit pour le 1er cycle de plantation de l'année	$t_{germ,fr}$		135	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]
date de récolte des légumes-feuilles pour le 1er cycle de plantation de l'année	$t_{rec,feuille,1}$		150	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]
date de récolte des légumes-feuilles pour le 2eme cycle de plantation de l'année	$t_{rec,feuille,2}$		210	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]
date de récolte des légumes-feuilles pour le 3eme cycle de plantation de l'année	$t_{rec,feuille,3}$		270	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]
date de récolte des légumes fruit pour le 1er cycle de plantation de l'année	$t_{rec,fr}$		240	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]

TAB. 4.4: Paramètres caractéristiques des plantes, indépendants du polluant.

Paramètre	Notation	Unité	Valeur de meilleure estimation	Loi de distribution	Valeur maximale	Valeur minimale	Références bibliographiques
date de labour des légumes-feuilles	$t_{labour,feuille}$		150	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]
date de labour des légumes fruit	$t_{labour,fruit}$		315	Constante			Ciffroy <i>et al.</i> [2005]

#### 4.4.2 Paramètres dépendants du polluant

Dans cette partie, nous nous focalisons sur les paramètres qui dépendent du type de polluant. On distingue ceux déjà existants, de ceux spécifiques à l'adaptation d'OURSON à l'atmosphère. Un tableau récapitulatif des paramètres déjà existants pour les métaux lourds est présenté ci-dessous (tableau 4.5).

##### Rapport de translocation

Comme nous l'avons énuméré à la section 4.3.5, la translocation décrit la distribution du métal à l'intérieur du végétal après le dépôt du polluant à la surface foliaire. Comme les données sont généralement rares pour une majorité d'éléments, Shinonaga *et al.* [2001] ont proposé de classer ces polluants suivant leur mobilité (mobile, semi-mobile et immobile). Dans le cas du cadmium, Fismes *et al.* [2005] ont mené des expériences afin d'étudier la distribution de l'isotope radioactif de ce polluant à l'intérieur de trois types de plantes, le radis, la laitue (légume-feuille) et le haricot (légume-fruit). Ils ont observé que le cadmium migre très peu, que la majorité de ce polluant est trouvée à la récolte seulement dans les organes de la plante proches de la contamination initiale et que le facteur de translocation est inférieur à 10 %. Aarkrog [1972], Aarkrog [1983] et Page & Feller [2005] confirment ces résultats. Ils ont observé une faible mobilité du cadmium dans le phloème<sup>1</sup> et donc une faible translocation à partir des feuilles ou des racines. Dans le cas du plomb, Aarkrog & Lippert [1971] ont collecté des données expérimentales pour le plomb radioactif. En considérant le stade de développement du grain et le temps de contamination, ils ont classé les radionucléides en fonction de leur aptitude à transloquer (du plus mobile au moins mobile) :  $Zn \geq Fe \geq Cs \geq Co \geq Mn \geq Na \geq Cd \geq Sb \geq Cr \geq Sr \sim Ce \sim Ru \geq Ba \sim Hg \sim Pb$ .

Nous pouvons donc conclure que le cadmium et le plomb peuvent être classés comme « semi-mobile » et « immobile », respectivement (Colle *et al.* [2008]). Dans notre étude, nous utilisons les distributions de Colle *et al.* [2008] pour la description de la translocation d'éléments semi-mobile et immobile pendant la croissance d'un grain. Nous considérons des PDFs log-Uniforme pour le cadmium et le plomb, LU(0.0046 ; 0.086) et LU(0.0007 ; 0.078), respectivement (tableau 4.5).

##### Coefficient de distribution du contaminant dans le sol

Comme nous avons pu le voir à la section 4.3.4, la vitesse de percolation dépend de la mobilité des polluants dans le sol et des propriétés physico-chimiques du sol. Afin de caractériser au mieux le coefficient de distribution  $K_{d_{sol}}$  du plomb dans le sol, nous utilisons les résultats de Carlon *et al.* [2004] qui ont construit une base de données à partir de plusieurs jeux de données et proposé un modèle régression pour estimer ce paramètre. Ils ont identifié que le pH est un paramètre significatif pour la prédiction du  $K_{d_{sol}}$  du plomb dans le sol selon l'équation de régression :

$$\log(K_{d_{sol}}) = 1.99 + 0.42 pH \pm 2 . SDEP$$

où SDEP est l'erreur de prédiction pour le plomb (Standard Deviation Error of Prediction) et vaut 0.48. Nous utilisons cette équation pour une gamme de pH dans le sol

<sup>1</sup>Le phloème est un vaisseau qui conduit la sève élaborée (composée d'eau, de sel minéraux, d'acides aminés et de sucre) vers les organes demandeurs en énergie tels que les bourgeons, les racines, les tubercules, les fleurs, les fruits...

comprise entre 6 et 8 suivant une distribution log-Normale (tableau 4.5). L'ordre de grandeur de notre coefficient de distribution du plomb dans le sol est cohérent avec les valeurs mentionnées dans Sauvé *et al.* [2000].

Pour le coefficient de distribution du cadmium dans le sol, nous considérons l'étude de Sauvé *et al.* [2000]. Ils ont analysé 830 valeurs de  $K_{d_{sol}}$  et ont défini un modèle de régression à n variables. Ils proposent une équation de régression pour le cadmium en fonction du pH de la forme :

$$\log(K_{d_{sol}}) = 0.49 \pm 0.02 pH - 0.6 \pm 0.49$$

Nous appliquons cette équation dans la même gamme de valeur de pH que le plomb (6-8) en suivant une distribution log-Normale afin de définir une PDF pour le coefficient de distribution du cadmium dans le sol (tableau 4.5).

TAB. 4.5 – Paramètres dépendant du polluant.

Paramètre	Notation	Unité	Valeur de meilleure estimation	Loi de distribution	Valeur maximale	Valeur minimale	Références bibliographiques
Coefficient de distribution du contaminant dans le sol	$K_{d_{sol}}$	$m^3 \cdot kg^{-1}$	Cd : 0.68 Pb : 84.5	log-Uniforme log-Uniforme	Cd : 9.3 Pb : 2040	Cd : 0.05 Pb : 3.5	Carlou <i>et al.</i> [2004], Sauvé <i>et al.</i> [2000]
Rapport de translocation	$f_{tr}$	-	Cd : 0.019 Pb : 0.007	log-Uniforme log-Uniforme	Cd : 0.086 Pb : 0.078	Cd : 0.0046 Pb : 0.0007	Colle <i>et al.</i> [2008]
facteur de transfert sol-plante pour la plante	$B_{v_{plante}}$	$kg_{sol} \cdot kg_{MS}^{-1}$	Cd : 0.781 Pb : 0.083	log-Normale log-Normale	Cd : 7.4 Pb : 1.7	Cd : 0.083 Pb : 0.0041	Eyfromson <i>et al.</i> [2001], Bechtel [1998]
constante de perte par action du climat sur les feuilles	$\lambda_w$	$j^{-1}$	0.04	log-Normale	0.1	0.02	Miller & Hoffman [1983]

Je présente maintenant les paramètres qui ont nécessité une étude bibliographique afin de construire les Fonctions de Densité de Probabilité les plus pertinentes pour le plomb et le cadmium.

### Facteur de dissolution dans les précipitations

La distribution du cadmium et du plomb entre les formes dissoute et particulaire dans les précipitations dépend de la dissolution du polluant associé aux particules dans les pluies. Dans OURSON, le processus de dissolution est exprimé comme le pourcentage de métaux lourds transférés à leur forme dissoute. Comme aucune PDF n'a été trouvée dans la littérature, une bibliographie approfondie de ces valeurs a été entreprise et les données collectées sont regroupées dans le tableau donné en Annexe L. Par ailleurs, il apparaît que la qualité et la pertinence des données pour le facteur de dissolution dans les précipitations sont assez hétérogènes suivant les sources. Par conséquent, pour créer une PDF adaptée, il apparaît nécessaire d'affecter un score à chaque donnée pour la description de ses qualités intrinsèques. Plusieurs critères ont été définis afin de déterminer pour chaque donnée un score qui varie de 1 à 100. Nous retenons deux grands critères pour classer les données.

Le premier critère concerne l'origine des aérosols dissous dans les précipitations. En effet, si la solubilité d'un élément dépend des propriétés chimiques de l'aérosol primaire, alors la solubilité d'un métal dans les précipitations peut être reliée à la source d'aérosols lessivés par les pluies (Lim & Jickells [1990]). Dans les données répertoriées, nous distinguons les études menées en Europe des autres continents, notamment l'Afrique centrale et de l'ouest (Freydier & Dupré [1999]), qui présentent des masses d'air peu comparables à celles d'Europe (forte présence de poussière minérale désertique). De même, les concentrations de plomb dissous en Afrique sont 1.5 à 20 fois plus faibles qu'en Europe (Freydier & Dupré [1999]). Dans notre cas, nous attribuons le score le plus élevé à la classe considérant les aérosols anthropiques d'origine européenne et le score le plus bas pour les aérosols issus d'environnement « naturel ».

Le deuxième critère est lié au premier car il définit les sources d'émissions. En effet, la solubilité des métaux lourds liés aux aérosols atmosphériques est fortement dépendante des lieux d'émissions. Ainsi, le cadmium semble plus labile dans des sites urbains que dans les sites industrialisés (Voutsas & Samara [2002]). De même, le plomb est mesuré comme plus soluble dans des zones continentales européennes (Gatz & Chu [1986]) à cause des émissions industrielles et du trafic routier que dans des zones océaniques (Freydier & Dupré [1999]).

Par conséquent, nous considérons cinq classes de types d'émissions représentatives des origines majeures des métaux lourds : industrielle, urbaine, mélange industrielle-urbaine, régions de « fond » (c'est-à-dire les régions qui se trouvent éloignées des sources d'émissions) et une dernière classe regroupant les données qui n'ont pas mentionné leur type d'émissions. Dans notre étude de cas (chapitre 5), nous cherchons à évaluer l'impact de la pollution de métaux lourds dans une région urbaine mais fortement industrialisée. Donc la classe privilégiée pour les scores les plus forts concerne celle du mélange d'origine industrielle-urbaine, alors que la plus éloignée de notre cas est celle se référant aux régions éloignées.

Le score global de chaque donnée référencée est la moyenne des scores individuels obtenus dans les deux critères. La génération de la PDF est ensuite effectuée par une

procédure « bootstrap ». C'est une méthode basée sur des simulations pour réaliser de l'inférence statistique quand la distribution des données n'est pas connue. Cette technique est utilisée pour construire des échantillons dans lesquels les données étudiées sont pondérées par leur propre score. Par ailleurs, la robustesse et la pertinence de notre PDF ainsi créée dépendent du nombre de valeurs dans la base de données (Durrieu *et al.* [2006]).

La base de données ainsi construite donne les PDFs suivantes, pour le cadmium et plomb :  $LT(0.26 ; 0.98 ; 1)$  et  $LT(0.1 ; 0.93 ; 1)^2$ , respectivement. Les PDFs obtenues pour le cadmium et le plomb à partir de la bibliographie sont présentées dans les figures suivantes (figures 4.6 et 4.7). Elles soulignent la prédominance des valeurs fortes. Les figures 4.7 et 4.6 montrent que plus de 50% des valeurs sont supérieures à 0,65 dans le cas du plomb et supérieures à 0,8 pour le cadmium. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Gatz & Chu [1986] qui mettent en évidence que le potentiel de dissolution des métaux, en ordre décroissant, est le suivant :  $Cd \sim Zn > Cu > Pb$ .

---

<sup>2</sup>les PDF sont présentées au format suivant :  $LT(X_1 ; X_2 ; X_3)$  signifie une distribution logTriangulaire, où  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représentent le minimum, le mode et le maximum, respectivement

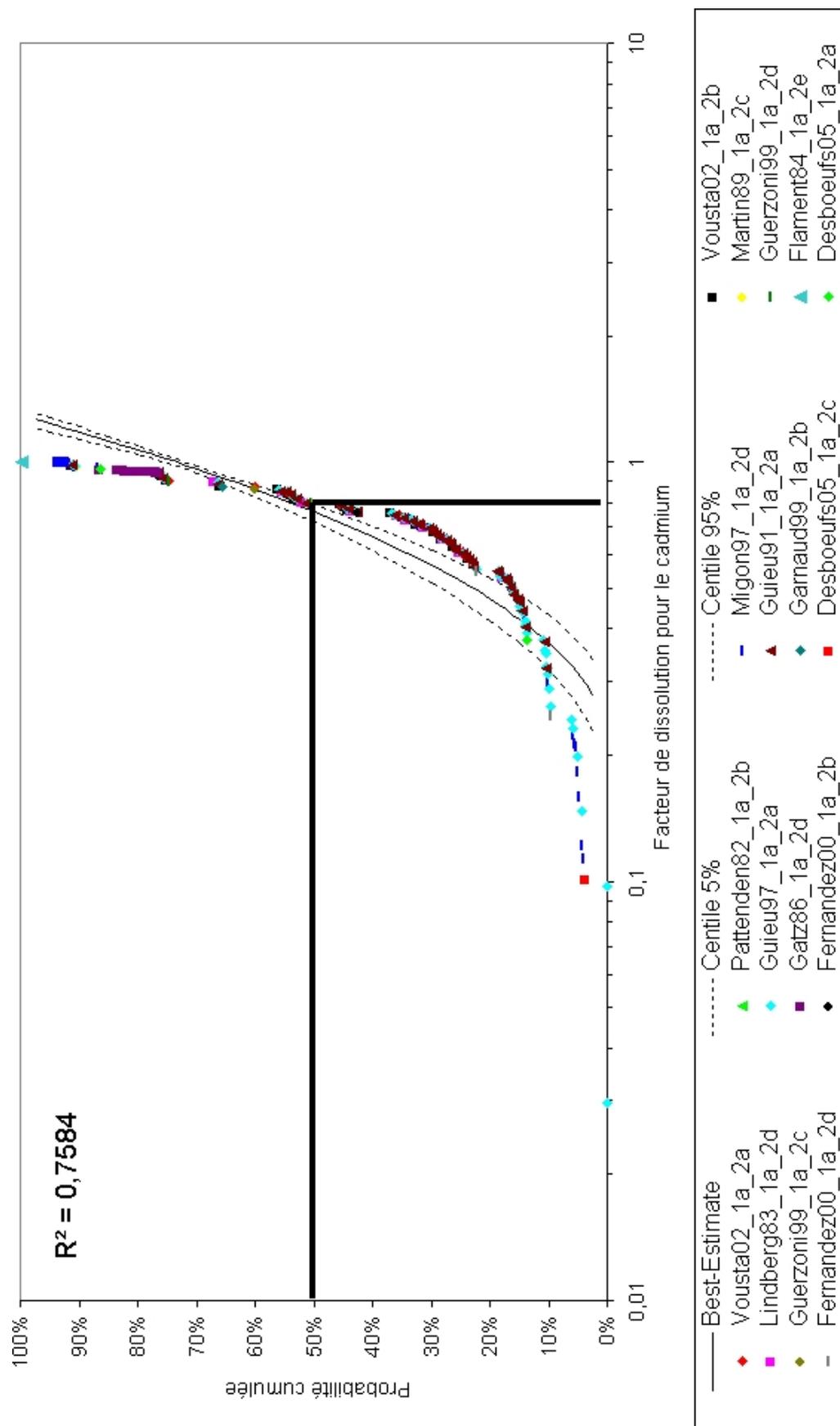


Fig. 4.6 – PDF créée pour le facteur de dissolution pour le cadmium à partir de 297 valeurs

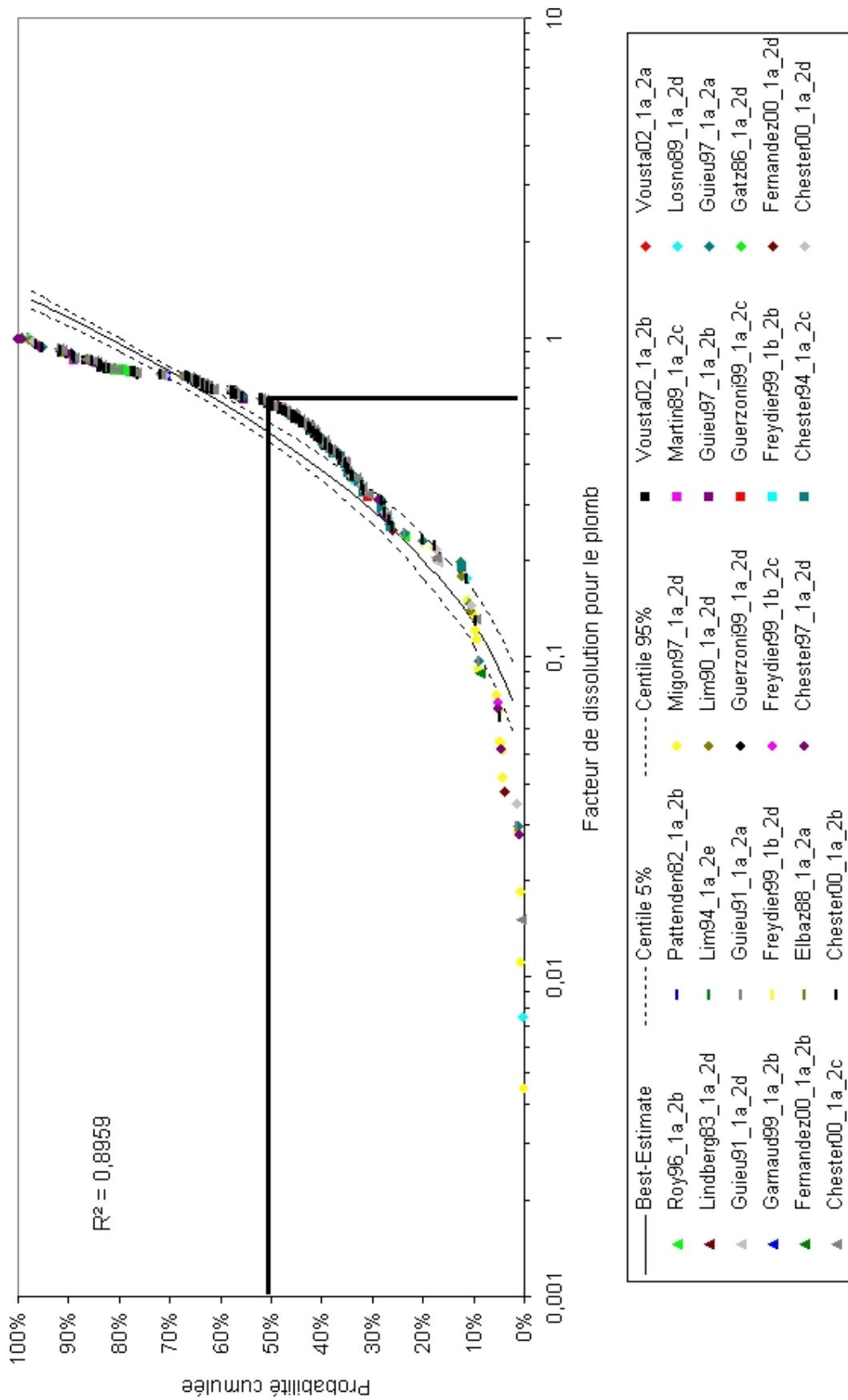


FIG. 4.7 – PDF créée pour le facteur de dissolution pour le plomb à partir de 504 valeurs

## Facteur de captation foliaire en phase dissoute et particulaire

Comme nous l'avons vu précédemment, l'interception des dépôts sec et humide dépend entre autres de deux paramètres ; le coefficient de captation pour la phase dissoute des polluants et celui en phase particulaire. Comme pour le paramètre précédent, les données obtenues dans la littérature sont assez hétérogènes. En effet, on trouve des données avec ou sans réplifications, des données pour des diamètres d'aérosols variables, des types de plantes différents, or encore des types de contamination différents. Ainsi, nous procédons à une classification des données en définissant des critères et en attribuant un score à chaque donnée. Par manque de données plus approfondies, aucune distinction n'a pu être faite entre le plomb et le cadmium. Les critères retenus sont donc définis pour les deux polluants.

Le premier critère retenu est le diamètre de l'aérosol déposé. En effet, plusieurs données ont été trouvées aussi bien pour des métaux dissous que des métaux liés à une phase particulaire. Les diamètres d'aérosol de la phase particulaire peuvent varier de 2 à 200  $\mu m$ . Par conséquent, quatre classes sont considérées : une classe « dissous » ; une avec un diamètre d'aérosol inférieur à 1  $\mu m$  ; une autre pour des diamètres compris entre 1  $\mu m$  et 3  $\mu m$  ; et enfin, la dernière classe concerne les particules de diamètre supérieur à 3  $\mu m$ . Pour définir une PDF pertinente du coefficient de captation foliaire dissous,  $\mu_d$ , les plus faibles scores sont attribués aux données appartenant à la classe dont le diamètre est supérieur à 3  $\mu m$ . Au contraire, pour le coefficient de captation foliaire particulaire,  $\mu_p$ , les scores les plus bas sont décernés à la classe « dissous ».

Le deuxième critère retenu concerne le type de plante étudiée. En effet, plusieurs espèces de plantes ont été étudiées telles que la laitue, l'herbe, les céréales, les arbres, les buissons ou encore la végétation désertique. Notre étude d'impact se focalisant sur les légumes, une classe « légume » a été définie et correspond à la classe au score le plus élevé, alors que la classe la moins pertinente concerne la « végétation désertique ».

Le troisième critère est l'espèce chimique étudiée. En effet, les études montrent que l'interception dépend de l'état ionique du polluant (Madoz-Escande *et al.* [2004]). Hoffman *et al.* [1995] mettent en évidence que les cations sont interceptés et retenus à la surface du végétal de manière plus significative lors de précipitations à cause de la charge négative présente à la surface des feuilles. Nous avons donc proposé quatre types de classe : les « cations monovalents », les « cations divalents », les « anions » et une classe pour les polluants sous forme non ionique. L'état ionique du plomb et du cadmium correspond à la deuxième classe et c'est tout naturellement les données avec des polluants étudiés dans cet état ionique, appartenant donc à cette classe, à qui on va attribuer les scores les plus forts.

Enfin, le dernier critère se consacre au type de dépôt. En effet, l'interception des métaux lourds dissous est dominée par le flux de dépôt humide, après dissolution dans les précipitations. Ainsi, les données obtenues sous des conditions humides, pluies ou arrosages, sont préférées pour la paramétrisation du coefficient de captation foliaire dissous,  $\mu_d$ . A l'opposé, la paramétrisation du coefficient de captation foliaire particulaire,  $\mu_p$ , est caractérisée par des données étudiées lors d'un dépôt sec ou dans des conditions « sèches ».

Le score global est donc obtenu de la même manière que le paramètre précédent. Une base de données contenant les valeurs des coefficients de captation foliaire dissous

et particulaire est ainsi créée (donnée en Annexe L), chaque donnée étant associée à un score.

Ainsi, les PDFs correspondant au coefficient de captation foliaire dissous et particulaire ont été construites et définies telles que :  $\text{LN}(1.68; [0.25-11.5])$  et  $\text{LN}(1.51; [0.16-14])$ <sup>3</sup>, respectivement et s'appliquent donc de la même manière pour les deux polluants. Les figures 4.8 et 4.9 présentent le résultat des PDFs créées pour les coefficients de captation foliaire dissous et particulaire, respectivement.

---

<sup>3</sup>les PDF sont présentées au format suivant :  $\text{LN}(X_1; [X_2; X_3])$  signifie une distribution logNormale, où  $X_1$  représente la valeur moyenne et  $X_2$  et  $X_3$  sont les 5ème et 95ème percentile, respectivement

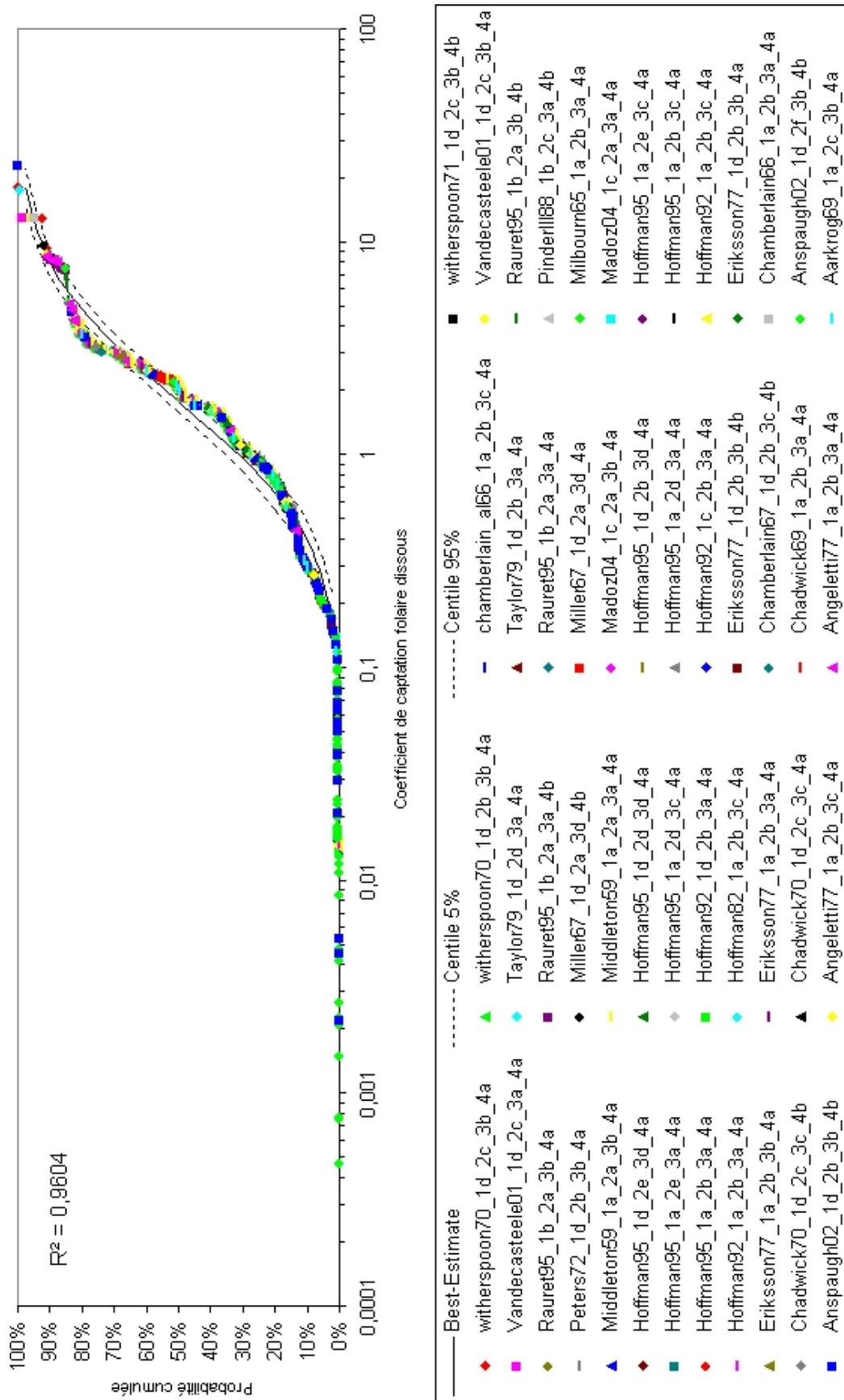


FIG. 4.8 – PDF créée pour le coefficient de captation foliaire dissous à partir de 1070 valeurs

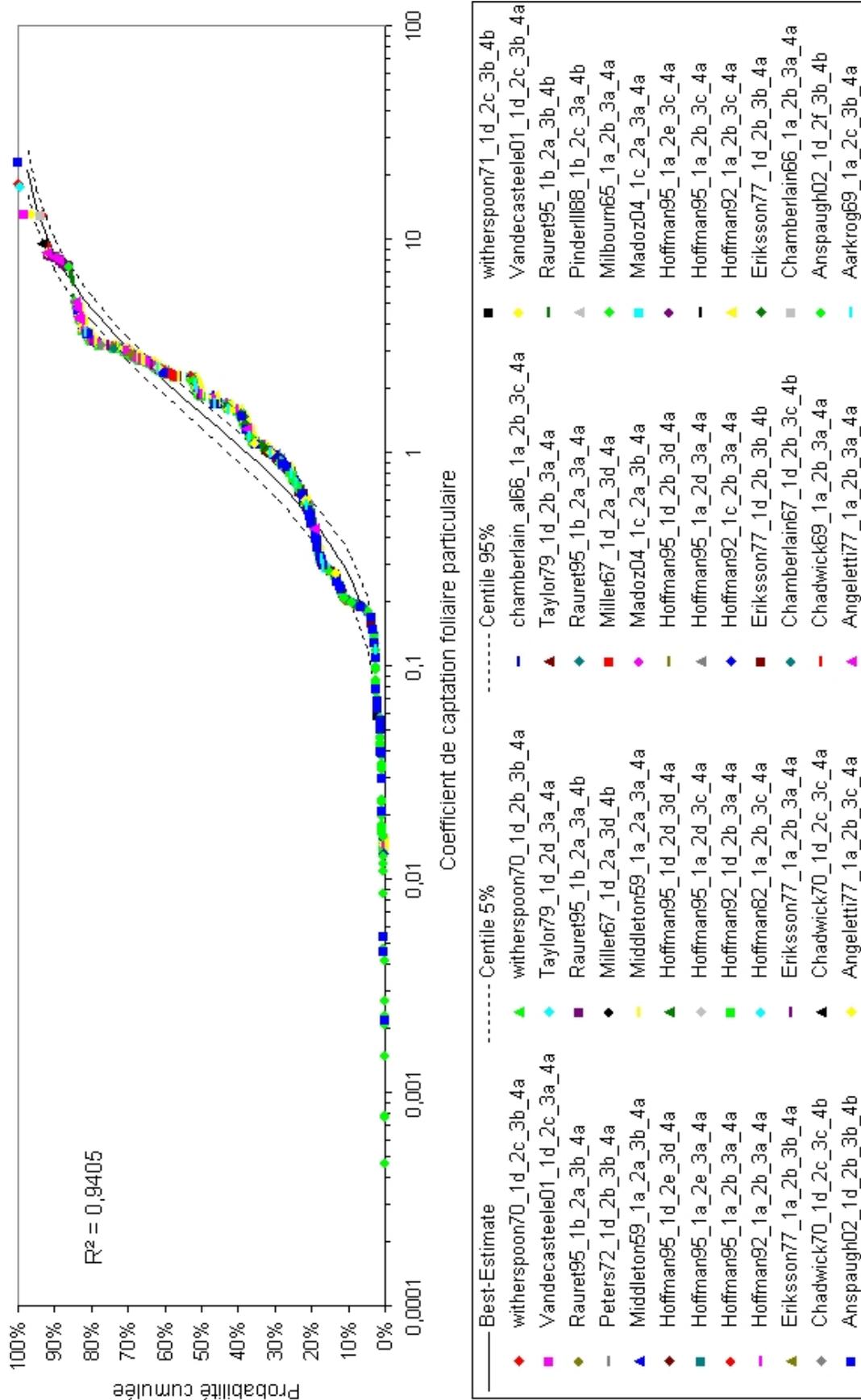


FIG. 4.9 – PDF créée pour le coefficient de captation foliaire particulaire à partir de 1070 valeurs

Cette section nous a permis de paramétrer au mieux les paramètres d'entrée spécifiques ou non aux métaux lourds. La création et l'utilisation des fonctions de densité de probabilité pour chaque paramètre permet de mener des analyses d'incertitude et de sensibilité sur le modèle. Par ailleurs, une application concrète est faite au chapitre 5 en menant une étude d'impact sur les légumes-feuilles et les légumes-fruits pour le cadmium et le plomb. Le deuxième type de polluant qui nous intéresse sont les Polluants Organiques Persistants et la section suivante y est consacrée.

## 4.5 Paramétrisation des Polluants Organiques Persistants

Dans cette section, je présente les processus et les paramètres nécessaires à la modélisation des Polluants Organiques Persistants dans le milieu agricole et notamment au niveau des légumes-feuilles. Je me suis inspirée à la fois du modèle de laitue de Legind & Trapp [Communication personnelle] pour les POPs et de la paramétrisation du modèle de végétation de POLAIR3D-POP développée au chapitre 3. A la différence des métaux lourds, les POPs sont présents aussi bien en phase particulaire que gazeuse dans l'atmosphère. Cet aspect diphasique doit être nécessairement modélisé dans les milieux agricoles car la forme gazeuse du polluant réagit avec le sol ou les végétaux en s'absorbant et en se volatilissant sur ou à partir de la surface.

### 4.5.1 Sol superficiel

Contrairement à Legind & Trapp [Communication personnelle] qui utilisent une valeur moyenne pour la concentration de polluant dans le sol superficiel, nous modélisons ce compartiment en nous basant sur l'équation développée pour les métaux lourds. En plus, des apports de la pollution atmosphérique dans la phase particulaire, nous considérons également ceux en phase gazeuse. De plus, les pertes de polluants dans le sol sont dues à la dégradation du polluant, à la percolation ainsi qu'aux réémissions gazeuses à partir du sol.

L'équation de bilan permettant de calculer la pollution contenue dans le sol superficiel est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_{ss}}{\partial t} = & \underbrace{\frac{(1-f_{veg})}{h_{ss} \rho_{sol}} V_{dg}^{sol} C_{air} (1-\varphi)}_{\text{apport direct par dépôt sec gazeux}} + \underbrace{\frac{(1-f_{veg})}{h_{ss} \rho_{sol}} F_h}_{\text{apport direct par dépôt humide}} + \underbrace{\frac{(1-f_{veg})}{h_{ss} \rho_{sol}} V_{daer}^{sol} C_{air} \varphi}_{\text{apport direct par dépôt sec particulaire}} \\
 & - \underbrace{\lambda_{deg_{ss}} C_{ss}}_{\text{perte par dégradation}} - \underbrace{\lambda_p C_{ss}}_{\text{perte par percolation}} - \underbrace{V_{dg}^{sol} \frac{C_{ss}}{K_{sa}}}_{\text{perte par réémission}}
 \end{aligned}
 \tag{4.5.1}$$

où :

- $C_{ss}$  est la concentration du sol superficiel (en  $\text{ng.kg}^{-1}$ );
- $h_{ss}$  est la hauteur du sol superficiel (en m);
- $\rho_{sol}$  est la masse volumique du sol (en  $\text{kg.m}^{-3}$ );
- $C_{air}$  est la concentration de l'air à la surface calculée en sortie du modèle POLAIR3D-POP (en  $\text{ng.m}^{-3}$ );
- $\varphi$  est la fraction de polluant adsorbé sur les particules dans l'atmosphère;

- $V_{d_g}^{sol}$  est la vitesse de dépôt sec en phase gazeuse sur le sol (en  $\text{m.j}^{-1}$ );
- $V_{d_{aer}}^{sol}$  est la vitesse de dépôt sec en phase particulaire sur le sol (en  $\text{m.j}^{-1}$ );
- $F_h$  est le flux de dépôt humide calculé en sortie du modèle POLAIR3D (en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ );
- $f_{veg}$  est la fraction de pluie interceptée par le végétal;
- $K_{sa}$  est le coefficient de partage sol/air du polluant;
- $\lambda_p$  est la constante de perte par percolation dans le sol (en  $\text{j}^{-1}$ );
- $\lambda_{deg_{ss}}$  est la constante de dégradation dans le sol (en  $\text{j}^{-1}$ ).

### 4.5.2 Parties comestibles des légumes

Pour les légumes-feuilles, plusieurs mécanismes entrent en jeu. Les sources de ce milieu sont le dépôt sec en phase gazeuse et en phase particulaire et la translocation depuis les racines par transpiration dans les tiges. Les pertes de polluants sont représentées par la réémission du polluant en phase gazeuse et la dégradation dans la végétation.

Pour une date comprise entre le semis et la récolte du végétal  $t_{germ} \leq t \leq t_{rec}$ , la concentration des parties comestibles du légume-feuille  $C_{comes}$  à la date de récolte est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_{comes}}{\partial t} = & \underbrace{\frac{A_L}{M_L} f_{veg} V_{d_g}^{veg} C_{air} (1 - \varphi)}_{\text{apport direct par}} + \underbrace{\frac{A_L}{M_L} F_h f_{veg}}_{\text{dépôt sec gazeux}} + \underbrace{\frac{A_L}{M_L} F_h f_{veg}}_{\text{apport direct par}} \\
 & + \underbrace{\frac{A_L}{M_L} f_{veg} V_{d_{aer}}^{veg} C_{air} \varphi}_{\text{dépôt humide}} + \underbrace{\frac{K_c . TSCF . ETP}{B} C_w}_{\text{apport direct par}} \\
 & - \underbrace{\frac{A_L}{V_L} V_{d_g}^{veg} \frac{C_{comes}}{K_{va}}}_{\text{dépôt sec particulaire}} - \underbrace{C_{comes} \lambda_{deg_{veg}}}_{\text{translocation par transpiration}} \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{perte par réémission} \qquad \qquad \qquad \text{perte par dégradation}
 \end{aligned} \tag{4.5.2}$$

où :

- $C_{comes}$  est la concentration des parties comestibles du légume-feuille (en  $\text{ng.kg}^{-1}$ );
- $C_{air}$  est la concentration de l'air à la surface calculée en sortie du modèle POLAIR3D-POP (en  $\text{ng.m}^{-3}$ );
- $\varphi$  est la fraction de polluant adsorbé sur les particules dans l'atmosphère;
- $V_{d_g}^{veg}$  est la vitesse de dépôt en phase gazeuse sur les légumes-feuilles (en  $\text{m.j}^{-1}$ );
- $V_{d_{aer}}^{veg}$  est la vitesse de dépôt en phase aérosol sur les légumes-feuilles (en  $\text{m.j}^{-1}$ );
- $F_h$  est le flux de dépôt humide calculé en sortie du modèle POLAIR3D-POP (en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ );
- $f_{veg}$  est la fraction de pluie interceptée par le végétal;
- $A_L$  est la superficie de la feuille (en  $\text{m}^2$ );
- $M_L$  est la masse des feuilles (en  $\text{kg}$ );
- $V_L$  est le volumes des feuilles (en  $\text{m}^3$ );
- $TSCF$  est le facteur de concentration du flux transpiratoire;
- $ETP$  est l'évapotranspiration potentielle (en  $\text{m.j}^{-1}$ );
- $B$  est la biomasse aérienne du végétal (en  $\text{kg}_{MS}.\text{m}^{-2}\text{sol}$ );

- $C_w$  est la concentration dans l'eau du sol (en  $\text{ng.m}^{-3}$ );
- $K_c$  est le coefficient cultural du végétal;
- $K_{va}$  est le coefficient de partage végétation/air du polluant;
- $\lambda_{degveg}$  est la constante de dégradation dans le végétal (en  $\text{j}^{-1}$ );

La paramétrisation des processus mentionnés précédemment est présentée dans la partie qui suit.

### 4.5.3 Processus et paramétrisation

#### Échanges atmosphériques

Dans notre modèle, nous considérons le dépôt sec et le dépôt humide. Le dépôt sec gazeux et particulaire est pondéré par la fraction de polluants adsorbés sur les particules dans l'atmosphère ( $\varphi$ ). En fonction des polluants et de leur affinité dans une des formes (gazeuse ou aérosol), l'effet de chaque dépôt sera en conséquence affecté. Bien que Legind & Trapp [Communication personnelle] ne considèrent pas le dépôt humide, nous l'avons inclus dans notre modèle car ce dernier peut avoir un effet significatif pour les POPs ayant une faible volatilité (Trapp & Matthies [1995]). Ces dépôts sont pondérés par une fraction de pluie interceptée par le végétal  $f_{veg}$ . Dans notre modèle, nous utilisons la même constante que dans POLAIR3D-POP, suggérée par Wegmann *et al.* [2004] et égale à 0.068.

Le processus d'échange gazeux entre l'atmosphère et le sol et entre l'atmosphère et la végétation est un processus essentiel dans la modélisation des Polluants Organiques Persistants. En effet, les polluants en phase gazeuse réagissent avec la surface, et après leur dépôt, ils sont réémis dans l'atmosphère. Ce processus est à la fois une source de contamination pour le sol et la végétation lors du dépôt mais aussi une perte lors de la réémission vers l'atmosphère :

$$F_{d_g}^{sol} = V_{d_g}^{sol} \left( \frac{1}{h_{ss} \rho_{sol}} (1 - \varphi) C_{air} - \frac{C_{ss}}{K_{sa}} \right) \quad (4.5.3)$$

$$F_{d_g}^{veg} = V_{d_g}^{veg} \left( \frac{A_L}{M_L} (1 - \varphi) C_{air} - \frac{A_L}{V_L} \frac{C_{comes}}{K_{va}} \right) \quad (4.5.4)$$

Cet échange dépend d'un coefficient de partage entre le sol et l'air et entre la végétation et l'air pour chaque polluant ( $K_{sa}$  et  $K_{va}$ , respectivement) et d'une vitesse de dépôt sec gazeux qui dépend du type de surface. Ces deux paramètres sont paramétrés de la même façon que dans le modèle de sol de POLAIR3D-POP.  $K_{sa}$  est décrit selon Strand & Hov [1996] et la description de Thomas *et al.* [1998] est appliquée pour  $K_{va}$  (chapitre 3, section 3.2.1.2, page 65 et section 3.2.2.2, page 68). Pour la vitesse de d'échange gazeux, la méthode de Strand & Hov [1996] est utilisée pour le sol superficiel et celle de McLachlan *et al.* [1995] pour la végétation (chapitre 3, section 3.2.1, page 3.2.1 et section 3.2.2, page 3.2.2).

#### La percolation

Tout comme pour les métaux lourds, la percolation est un processus de perte par infiltration des eaux dans les couches du sol. Ce processus est traité de la même manière que pour les métaux lourds (section 4.3.4) et la constante de percolation dans la zone

superficielle du sol est calculée comme :

$$\lambda_p(t) = \frac{v_{perc}(t)}{h_{sol} (\theta(t) + K_{P,sol} \rho_{sol})} \quad (4.5.5)$$

où :

- $v_{perc}$  est la vitesse de percolation de l'eau du sol, dépendante de la dynamique du bilan en eau dans le sol (en  $\text{m.j}^{-1}$ ), calculé à la section 4.3.4 ;
- $\theta$  est l'humidité du sol (en  $\text{m}_{\text{eau}}^3 \cdot \text{m}_{\text{sol}}^{-3}$ ) ;
- $h_{sol}$  est la hauteur de la couche de sol (soit la hauteur de la couche superficielle, différence de hauteur entre la zone racinaire et le sol superficiel) (en m) ;
- $K_{P,sol}$  est le coefficient de partage du polluant entre les phases solide et dissoute du sol (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ;
- $\rho_{sol}$  est la masse volumique du sol sec (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Le coefficient  $K_{P,sol}$  est un indicateur des capacités d'adsorption du polluant sur des substrats solides qui dépend des propriétés du polluant et de celles du sol. Pour un polluant non ionisé, il est calculé selon :

$$K_{P,sol} = f_{oc} K_{oc} \quad (4.5.6)$$

où  $f_{oc}$  est la fraction de carbone organique dans le sol et  $K_{oc}$  est le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau dans le sol pour chaque polluant (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ), défini par Seth *et al.* [1999] (chapitre 3, section 3.2.1.2, page 3.2.1.2).

### Translocation par transpiration

Ce processus est modélisé dans le calcul de la concentration des parties comestibles des légumes. Les racines captent de l'eau ainsi que des polluants dissous. Cette contamination est transportée jusqu'aux feuilles par un phénomène de translocation par transpiration. La sève est amenée des racines vers les feuilles par le tissu xylémien. La translocation du polluant vers les feuilles est simulée par un « facteur de concentration du flux transpiratoire », qui est défini comme le rapport de concentrations entre la sève et l'eau du sol à l'extérieur de la plante. Ce facteur est relié au coefficient de partage octanol/eau du polluant selon la relation de Briggs *et al.* [1982] qui ont mené des études sur un type d'herbe :

$$TSCF = 0,784 \exp \left[ \frac{-(\log(K_{ow}) - 1,78)^2}{2,44} \right] \quad (4.5.7)$$

Il est à noter qu'en se comparant à des valeurs expérimentales, Trapp & Matthies [1995] ont pu remarquer que ce facteur est un paramètre incertain, en particulier, pour les espèces chimiques très lipophiles.

En supposant l'équilibre, la concentration dans l'eau du sol (en  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ) peut être définie comme suivant (Legind & Trapp [Communication personnelle]) :

$$C_w = \frac{C_{ss}}{K_{P,sol}} \quad (4.5.8)$$

où  $C_{ss}$  est la concentration du sol superficiel (en  $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), calculée à la section 4.5.1 et  $K_{P,sol}$  est le coefficient de partage entre les phases solide et dissoute dans le sol du polluant (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ), défini ci-dessus.

## Dégradation et croissance

La photodégradation est le phénomène de dégradation principal puisque le végétal est exposé à la lumière. La dégradation étant très difficile à estimer dans la nature, peu de valeur existe dans la littérature. Nous utilisons les constantes de dégradation prises dans POLAIR3D-POP. De la même manière, nous utilisons une constante de dilution lors de la croissance du végétal qui dépend du type de végétal. Cette constante est la même que dans POLAIR3D-POP.

## Conclusion

Dans le cas des métaux lourds, nous avons adapté le modèle OURSON à notre problématique de pollution atmosphérique. Notre nouveau modèle permet de prendre en compte les rejets atmosphériques et de modéliser ce type de pollution dans les milieux agricoles, et notamment dans les légumes-feuilles et légumes-fruits. Une étude bibliographique approfondie a été nécessaire pour introduire de nouveaux paramètres d'entrée spécifiques à la pollution atmosphérique et pour adapter les paramètres déjà existants aux métaux lourds.

En ce qui concerne les Polluants Organiques Persistants, nous avons développé un modèle multi-milieux pour étudier la contamination des légumes-feuilles par une pollution atmosphérique. Nous nous sommes basés sur le modèle de Legind & Trapp [Communication personnelle] et nous avons utilisé les paramétrisations du modèle de sol du modèle atmosphérique POLAIR3D-POP. Nous avons enrichi notre modèle par rapport à celui de référence, en développant un calcul de concentration au sol au lieu de prendre une constante. Ce modèle est une première étape car il ne tient compte que des compartiments sol superficiel et parties comestibles des légumes-feuilles et ne permet le calcul qu'en meilleure estimation.

Nous avons ainsi créé le couplage d'un modèle de dispersion atmosphérique avec un modèle multi-milieux, qui permet de modéliser la dispersion de polluants atmosphériques et l'impact de cette pollution dans les milieux agricoles. Le chapitre suivant permet de mettre en application notre couplage dans le cas d'une pollution atmosphérique par les métaux lourds et par les Polluants Organiques Persistants.

# Chapitre 5

## Etudes de cas

### Contents

---

<b>5.1</b>	<b>Multimedia modelling of the exposure to cadmium and lead released in the atmosphere- Application to industrial releases in a Mediterranean region and uncertainty/sensitivity analysis . . . . .</b>	<b>151</b>
5.1.1	Introduction . . . . .	151
5.1.2	Materials and methods . . . . .	152
5.1.2.1	Study area and input data . . . . .	152
5.1.2.2	The POLAIR3D model . . . . .	155
5.1.2.3	The OURSON model . . . . .	156
5.1.2.4	Methods for uncertainty and sensitivity analysis . . . . .	158
5.1.2.5	Error functions of the POLAIR3D outputs . . . . .	160
5.1.2.6	Foliar uptake coefficients for dissolved and particulate phases . . . . .	160
5.1.2.7	Dissolution factor of cadmium and lead in the precipitation . . . . .	164
5.1.2.8	Translocation to edible parts of fruit vegetables . . . . .	167
5.1.2.9	Distribution coefficients in soil . . . . .	167
5.1.3	Results and discussion . . . . .	167
5.1.3.1	Kinetic evolution of cadmium and lead in the environment . . . . .	167
5.1.3.2	Wet and dry deposition . . . . .	168
5.1.3.3	Concentration in soil . . . . .	171
5.1.3.4	Concentration in plants . . . . .	171
5.1.3.5	Uncertainty and sensitivity analysis . . . . .	173
5.1.4	Conclusion . . . . .	177
<b>5.2</b>	<b>Etude d'impact des POPs sur les légumes feuilles . . . . .</b>	<b>177</b>
5.2.1	Données d'entrées . . . . .	177
5.2.2	Résultats et analyses . . . . .	178
5.2.2.1	Apports atmosphériques . . . . .	178
5.2.2.2	Concentrations dans le sol superficiel . . . . .	182
5.2.2.3	Concentrations dans les légumes-feuilles . . . . .	184

---

Le chapitre est constitué de l'article :  
Quéguiner S., P. Ciffroy, Y. Roustan and L. Musson-Genon (2008). Multimedia modelling of the exposure to cadmium and lead released in the atmosphere- Application

to industrial releases in a Mediterranean region and uncertainty/sensitivity analysis.  
*Accepté pour publication dans Water, Air and Soil Pollution.*

## Introduction

Après avoir décrit le modèle atmosphérique POLAIR3D et POLAIR3D-POP et le modèle multi-milieux OURSON nécessaires au couplage et avoir déterminé les différentes paramétrisations nécessaires des métaux lourds et des Polluants Organiques Persistants, je présente dans ce chapitre les études d'impact menées dans le cadre de cette thèse. La première partie de ce chapitre est dédiée à l'impact du cadmium et du plomb sur les légumes-feuilles et les légumes-fruit dans le département des Bouches-du-Rhône (France) pendant une période de 40 ans. Une première étape a permis d'étudier l'impact de la pollution locale par rapport à celle plus globale, au niveau de l'Europe et dans une seconde étape des analyses d'incertitude et de sensibilité ont été menées afin de connaître les paramètres d'entrée des modèles les plus sensibles.

La deuxième partie présente une étude des Polluants Organiques Persistants sur les légumes-feuilles dans la même région et présente l'impact de la pollution locale par rapport à celle de l'Europe sur 40 ans.

## 5.1 Multimedia modelling of the exposure to cadmium and lead released in the atmosphere- Application to industrial releases in a Mediterranean region and uncertainty/sensitivity analysis

### 5.1.1 Introduction

Atmospheric inputs of heavy metals to agriculture systems can be a significant contributor to metal contamination in soil and plants. This problem was identified in several industrial areas (e.g. Hovmand *et al.* [1983]; Larsen *et al.* [1992]; Voutsas *et al.* [1996]; Vidovic *et al.* [2005]). Because potential health effects of heavy metals on human health are well recognized and because the intake of contaminated foodstuffs (e.g. vegetables, milk) can be the main exposure pathway for humans (Sapunar-Postruznik *et al.* [1996]; Glorennec *et al.* [2005]; Voutsas *et al.* [1996]; Vidovic *et al.* [2005]), a better understanding of the full-chain exposure system (point source(s)-atmosphere-soil-plant) is essential for future health risk assessments. However, the coupling of atmospheric dispersion models and food-chain multimedia models was scarcely conducted in the past. Besides, when such integrated approaches were conducted (e.g. Glorennec *et al.* [2005]), only point sources (with a Gaussian atmospheric model) were considered and not multiple sources. Furthermore, parametric uncertainties were not explicitly quantified and sensitive parameters of the full-chain modelling system were not identified.

The objectives of this paper were :

- to couple two advanced models that respectively simulate the transport of heavy metals in the atmosphere at continental and regional scale and the transfer of contaminants in the air-soil-plant system. The atmospheric model, POLAIR3D, is designed to handle a wide range of applications : passive transport at European and regional scales for heavy metals and chemically-coupled transport for mercury ; photochemistry ; aerosol modeling (Mallet *et al.* [2007]) ; air quality forecasting at both continental (Europe) and regional scales. The food-chain multimedia model, OURSON, was already used for simulating the transfers of metals in terrestrial ecosystems in an other context (Ciffroy *et al.* [2006]). These models

were preferred to existing modelling systems such as CalTox because POLAIR3D is a Eulerian 3D model allowing to model the transport of pollutants in the atmosphere at regional scale in a more realistic way, while a specific module was designed in OURSON for heavy metals in agrosystems ;

- to conduct an uncertainty analysis. Parameters describing transfer of metals in the terrestrial environments are generally highly uncertain, and, as a consequence, it is important to know the uncertainty on the simulation output due to the propagation of parametric uncertainties. A useful method to account for parametric uncertainty is to represent the investigated parameters by Probability Density Functions (PDFs) rather than by best estimate values. Indeed, such PDFs give information on the most probable value of the parameter, but allow also accounting for all the range of potential values, with an indication of their probability of occurrence. In this paper, error functions for the outputs of the POLAIR3D model and PDFs for the main parameters used in the OURSON model were proposed and confidence intervals for some endpoints (concentration in leafy vegetables and fruit vegetables) were calculated ;
- to test the full-chain modelling system on a case study related to cadmium and lead released both at continental and regional scales. A region situated in South-East of France was chosen as a case study because of the presence of industrial activities potentially releasing heavy metals in the atmosphere. Contamination of leafy and fruit vegetables were calculated taking into account atmospheric emissions at the continental scale, with and without contributions of regional emissions. Such simulations allowed thus to quantify the relative contribution of global and regional atmospheric sources respectively to the contamination of food products. Obviously, such results are not sufficient to conduct a complete human risk assessment because all the sources of metallic contamination (e.g. past background concentration in soils, sludge, fertilizers, etc) are not taken into account. Therefore, this paper focuses only on the contribution of industrial atmospheric emissions and must be seen as a modelling exercise aiming at identifying the main requirements for a full-chain assessment system in this field. For concluding on the actual risk, the incorporation of other local sources should obviously be added.

## 5.1.2 Materials and methods

### 5.1.2.1 Study area and input data

Input data used for running the POLAIR3D model are originated from the EMEP and IREP (i.e. French Pollutant Emission Register which collects data for 50 pollutants related to emissions from industrial facilities into air and waters, [www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php](http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php)) emission inventories over the period 2001-2004 for global and regional atmospheric emissions respectively . Actual meteorological data for the period 2001-2004 (wind module, temperature, pressure, surface temperature, surface pressure, rain, cloud height, cloud liquid water content, vertical diffusion coefficient, humidity, snow depth) are provided by ECMWF (European Center for Medium- Range Weather Forecasts - [www.ecmwf.int/](http://www.ecmwf.int/)) at the following spatial and temporal resolutions :  $0.36^{\circ} \times 0.36^{\circ}$ , every 3 h.

To calculate contamination levels in food products relevant for future human health risk assessments, it was nevertheless necessary to extend the simulation over a longer period, e.g. some tenths of years. Consequently, the investigated period covered in this

study is 2001-2041, and thus based on actual retrospective data (for the period 2001-2004) and assumptions for the future. For each year of the period 2005-2041, emission and meteorological data are randomly sampled in those collected for the period 2001-2004, assuming thus that industrial emissions will not significantly change in the future. It must be underlined that potential socio-economic evolutions (e.g. more drastic regulation, evolution in the energy production, climate change) were not taken into account in the construction of future scenarios.

Over the 2001-2041 period, POLAIR3D calculated daily averaged heavy metal concentrations in the atmosphere, as well as dry and wet deposition fluxes. The spatial resolution for POLAIR3D outputs is governed by those of meteorological input data and, as a consequence, grids scale was 50 x 50  $km^2$  in our study. Inside each grid, 24 lands use coverage, corresponding to the USGS classification (US Geological Survey - <http://edc.sns17.cr.usgs.gov/glcc/>), were considered. Dry deposition flux was distributed among these land use coverage types according to their respective presence within the grid.

Outputs from the POLAIR3D model (i.e dry and wet deposition fluxes) were entered as input data of the multi-media model OURSON. Two types of locally produced agriculture products were considered in the present study : leaf vegetables (e.g. lettuce) and fruit vegetables (e.g. bean).

As a case study, a region situated in the South-East for France and centered around the Martigues city ("Bouches du Rhône" Department) was selected (see Fig. 1). It is characterized by strong industrialization, with industries potentially releasing cadmium and lead (e.g. chemical, oil refinery, power and steel industries) but also intensive agricultural activity, occupying 41% of the department.

The figure 2 shows the coupling skeleton outline of atmospheric dispersion model POLAIR3D and food-chain multimedia model OURSON. The diagonal represents the principal compartments and the arrow on both sides indicates the various processes of contamination.

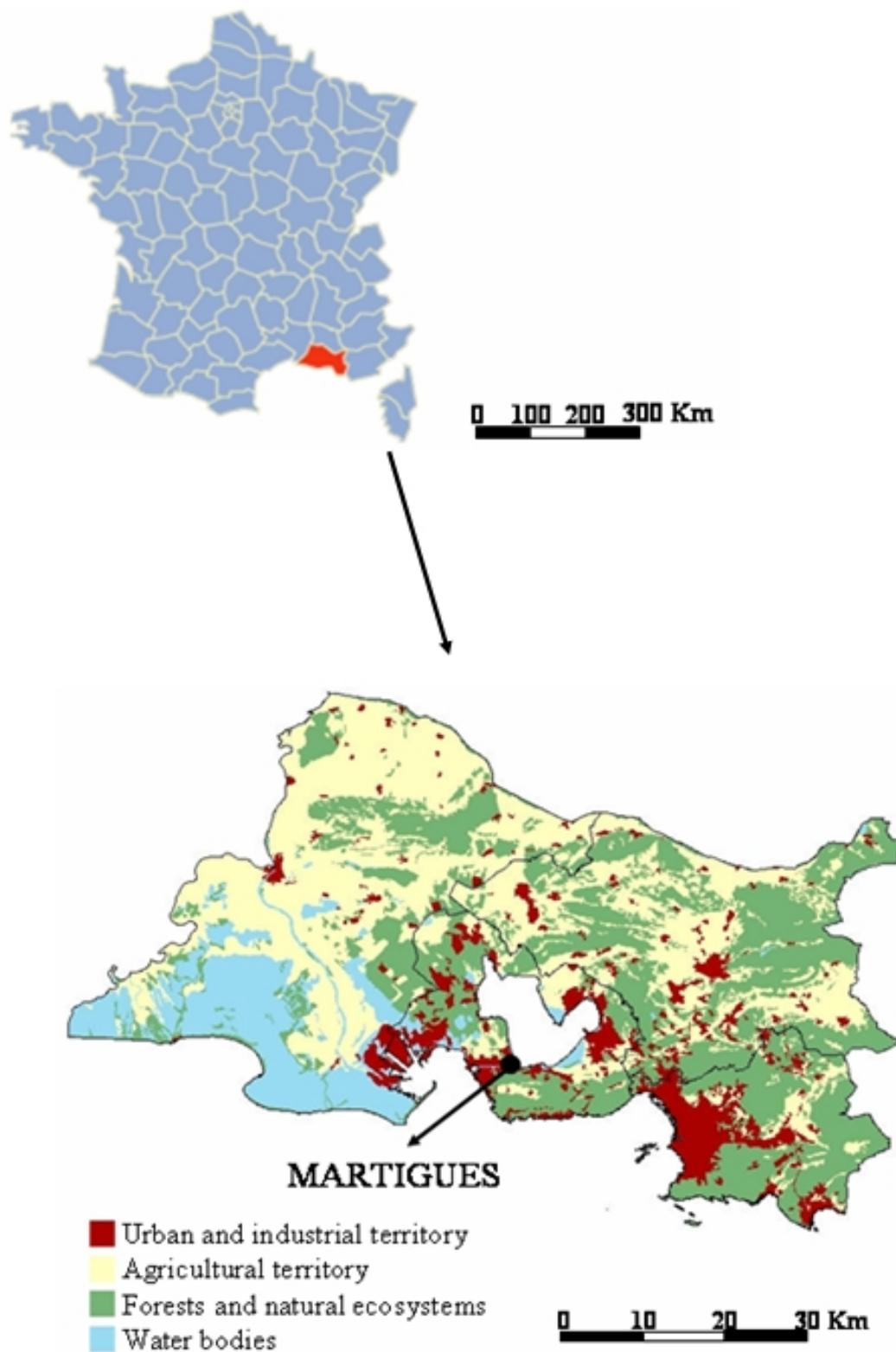


FIG. 5.1 – Location map of the studied region and the land use categories.

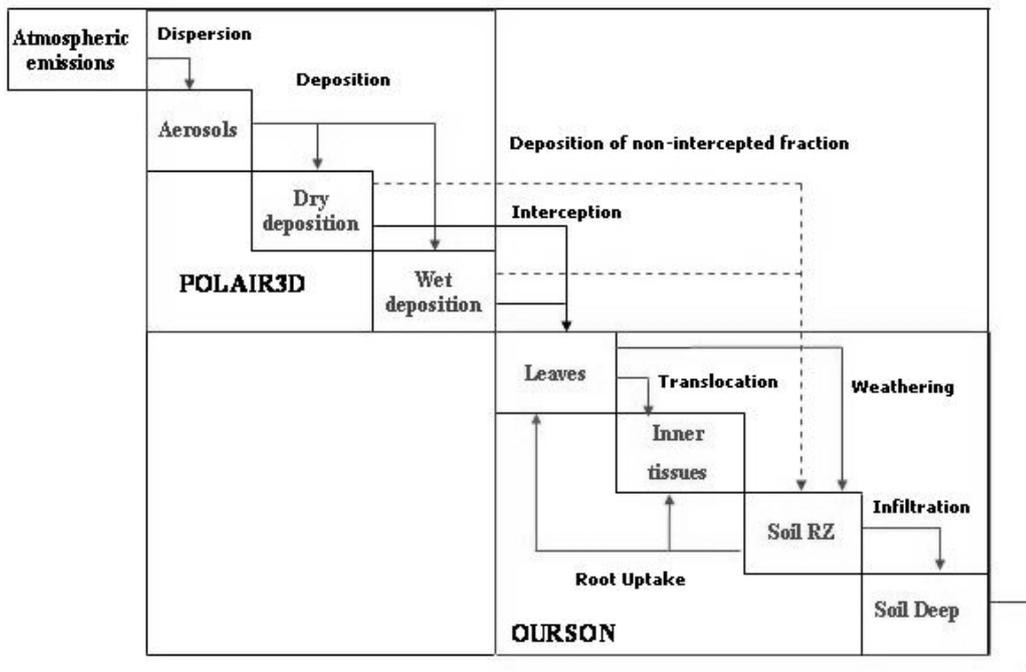


FIG. 5.2 – Features, Events and Processes taken into account in the POLAIR3D and OURSON models.

### 5.1.2.2 The POLAIR3D model

POLAIR3D is an eulerian three-dimensional chemistry-transport model developed at CERE (Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, [www.enpc.fr/cere/fr](http://www.enpc.fr/cere/fr)). It is a multiscale model (from continental scale to regional scale) and it is designed to handle a wide range of applications. Thus, it has been used for the dispersion of gas-phase photochemistry, mercury and heavy metals, aerosols and radionuclides.

In the application presented in this paper, the processes taken into account in the POLAIR3D model are :

- advection/dispersion of aerosols, leading to the calculation of atmospheric cadmium and lead concentration in the atmosphere ;
- dry deposition of aerosols, the deposition velocity being governed by particles diameters, aerodynamic resistance, quasi-laminar surface boundary layer resistance, surface resistance, gravitational settling velocity, 2D meteorological fields (wind module, specific, temperature, surface temperature, pressure, surface pressure, snow height ; Zhang *et al.* [2001]) ;
- wet deposition of aerosols, governed by both in-cloud and below-cloud washout.

The numerical code is based on a first order time splitting algorithm allowing to separate temporally chemistry (when relevant), advection and diffusion. The advection scheme is a third-order Direct Space Time (DST) scheme. The diffusion scheme is a spatially centered three-point scheme. For a more detailed description of the model, one can consult Roustan [2005].

### 5.1.2.3 The OURSON model

Features, Events and Processes (FEPs) taken into account in the OURSON model are defined in an Interaction Matrix (BIOMOVs II, 1996 ; Watkins *et al.* [1999] ; Fig. 2) : the main compartments of the biosphere system are identified and listed in the leading diagonal elements (LDEs) of the matrix ; the interactions between the LDEs are listed in the off-diagonal elements. In the further sections, all the compartments, the FEPs, as well as the dynamic equations developed for simulating the metallic contamination level of environmental compartments, are detailed.

#### The OURSON compartments

- *Soil surface layer and root zone*

Soil surface layer is defined as the soil sub-compartment which is in direct interaction with atmosphere because of dry and wet deposition. Inputs of metals to the soil surface layer are : (1) dry deposition of metals not intercepted by leaves ; (2) wet deposition of metals not intercepted by leaves ; (3) delayed weathering of metals initially intercepted by plants. Outputs of metals from the soil surface layer are percolation of dissolved metals to the deeper zone (the "root" zone). The "root" zone of the soil is defined as the soil sub-compartment in which plants may take up water and associated trace elements via root transfer. Dissolved metals that percolates from the upper zone (i.e. the "soil surface" layer) and that are weathered from leaves reach the "root" zone. As for the upper layer, dissolved metals can be removed through vertical percolation processes. Besides, at ploughing dates, "soil surface" and "root zone" layers are mixed.

- *Plant leaves*

Calculation of the contamination of plants must distinguish between plants which are totally ingested (leafy vegetables) and those which are only partly consumed (e.g. fruit vegetables). However, for all plants, input of cadmium and lead on foliar surface is due to interception of dry and wet deposition of metal by the leaves, while output is due to weathering to the soil surface. For fruit vegetables, translocation of intercepted dissolved cadmium and lead to inner parts of the plant may also be considered as an output from the foliar surface.

- *Edible parts of plants (i.e. leaves for leafy vegetables, fruits for "fruit" vegetables)*

Several pathways are responsible for the contamination of consumable parts of plants : (1) for leafy vegetables : root uptake of cadmium and lead and interception on foliar surface ; (2) for fruit vegetables : root uptake of metals, interception on foliar surface followed by translocation of dissolved cadmium and lead.

#### The processes included in the OURSON modelling system

As a consequence of the compartments previously described, to be able to simulate the dynamics of metals within the soil layers, the plant leaves, as well as the edible parts of the plants, it is necessary to specifically model and parameterise the following processes :

- interception of metals by leaves : the fraction of atmospheric deposits (given by the POLAIR3D model) onto the foliar surfaces was quantified by the Chamberlain's relationship, commonly used in radioecological models (Chamberlain [1970] ; Thiessen *et al.* [1999] ; Ciffroy *et al.* [2006]). This latter considers that the inter-

cepted fraction depends on the aerial biomass and on a foliar uptake coefficient. In our model, we distinguished an interception fraction for dissolved and particulate phases respectively :

$$f_{interception_{dis}}(t) = 1 - \exp(-\mu_{dis} B(t)) \quad (5.1.1)$$

$$f_{interception_{part}}(t) = 1 - \exp(-\mu_{part} B(t)) \quad (5.1.2)$$

where :  $f_{interception_{dis}}(t)$  and  $f_{interception_{part}}(t)$  (undimensional) are the interception fractions onto leaves for dissolved and particulate phases at time t (i.e. the percentage of deposits intercepted by leaves) ;  $B(t)$  ( $\text{kgDW} \cdot \text{m}^{-2} \text{soil}$ ) is the aerial biomass of the plant at time t ;  $\mu_{dis}$  and  $\mu_{part}$  ( $\text{m}^2 \text{soil} \cdot \text{kg}^{-1} \text{DW}$ ) are the foliar uptake coefficients for dissolved and particulate phases respectively. It must be noted that the aerial biomass of the plant  $B(t)$  is a time-dependent variable ; in our model, it is considered that it linearly increases from the germination to the harvest dates respectively ;

- weathering of metals from leaves. A fraction of the atmospheric depositions are intercepted by leaves and, as a consequence, reaches soil after a retardation time, when weathering of intercepted metals from leaves occurs. Loss of contamination from the foliar surface has several origins, such as wind removal, water removal and plant growth. All these losses are represented by a global loss constant for foliar surface  $\lambda_w$  ( $\text{day}^{-1}$  ; Miller & Hoffman [1983]) ;
- dissolution of cadmium and lead in the precipitations. As the speciation of metal (i.e. particulate vs dissolved forms) is expected to influence the further transfer to biological compartments, the fraction of cadmium and lead that potentially dissolve within wet deposits is taken into account by the OURSON model. Thus, a fraction of cadmium and lead present in the wet deposits is assumed to be transferred from particulate forms to dissolved ones. The process of metal dissolution in the precipitation was thus incorporated in the model via a specific parameter, i.e. the dissolution percentage  $f_{wet\_labile}$  (undimensional) ;
- percolation of dissolved cadmium and lead contained in the soil to deeper zones. The velocity of percolation water is calculated taking into account several principles (Maraux *et al.* [1998]) : (1) water content in the soil always ranges between wilting point and field capacity ; (2) velocity of percolation water in soil depends on water budget in the soil, which is controlled by water inputs from rainfall and irrigation and outputs due to evapotranspiration ; (3) loss of water may occur only if saturation (i.e. water content at field capacity) is exceeded. The water budget in the soil was calculated at each time step according to these principles (see Ciffroy *et al.* [2006]). Furthermore, because only dissolved forms of trace elements are supposed to follow water movement, percolation of metals depends also on their distribution between particles and porewater. The percolation of metals was thus simulated by a time-dependent constant called "percolation elimination rate", according to the following relationship :

$$\lambda_{perc}(t) = \frac{v_{perc}(t)}{h_{soil\_layer} (\theta(t) + K_{d,soil} \rho_{soil})} \quad (5.1.3)$$

where :  $\lambda_{perc}(t)$  is the time-dependent "percolation elimination rate" ( $\text{d}^{-1}$ ) ;  $v_{perc}(t)$  and  $\theta(t)$  are the water percolation velocity and soil water content at time t, depending on water budget dynamics in the soil ( $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$  and undimensional respectively) ;  $h_{soil\_layer}$  is the soil layer height (m) ;  $K_{d,soil}$  is the cadmium or lead

- distribution coefficient in the soil ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $\rho_{soil}$  is the bulk density of dry soil ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ );
- Translocation from leaves to edible parts. Contamination of edible parts of the plant may occur by translocation within internal structures after interception by exposed leaves surfaces. This process is classically modelled through a mean "leaf-to-organ" translocation factor  $f_{trans}$  that describes the fraction of metals present onto leaf surface that is incorporated within plant structure, particularly those of edible parts;
  - Transfer of metals from soil to plant via root uptake. The root uptake of metals from soil and the further redistribution into inner parts of the plant is classically simulated by a mean "soil-to-plant transfer factor", which represents the ratio between the metal concentration in plant at harvest and the mean soil concentration during the cultivation period.

#### 5.1.2.4 Methods for uncertainty and sensitivity analysis

Uncertainty and sensitivity analysis were performed on some endpoints (maximum concentration in vegetables over the simulation period). For such analysis, each uncertain parameter is described by a Probability Density Function and random samplings were performed on each of these PDFs by Monte Carlo (Latin Hypercube) procedures. The uncertainty analysis was based on the interpretation of the fifth and 95th percentiles and on the fit to typical distributions (e.g. log-normal).

The sensitivity analyses were based on the interpretation of regression calculations. In other words, a regression between the output of the calculation on one part and the input parameters on the other part is calculated as follows :  $Y = a_0 + \sum_i a_i \cdot X_i + \varepsilon$ . Several indicators were used to control the quality of the regression (determination coefficient  $r^2$  of the regression ; normality of residues  $\varepsilon$  ; identification of outliers). When the quality of the regression is not good enough, some adaptations may be tested : (1) log transformations on the output and/or some input parameters ; (2) rank transformation on the input parameters (when the relations are not linear) ; (3) introduction of interactions between input parameters. The hierarchy in the sensitivity of the investigated input parameters was established according a "Multi-regression" analysis described in Ciffroy *et al.* [2006]. Briefly, a sensitivity index  $Sens_{X_j}$  was determined for each parameter  $X_j$ , measuring the "loss" of correlation between the output Y and the input parameters when the parameter  $X_i$  is ignored in the analysis. In further applications, the maximum number of sensitive terms graphically described is limited to the five most sensitive terms.

#### Parameterisation of the OURSON model for conducting uncertainty analysis

The objective of this section is to present how each time-dependent input variable and parameter of the OURSON model was parameterized for allowing further uncertainty analysis, i.e. allowing to provide confidence intervals for the model outputs. For this reason, error functions were defined for the POLAIR3D outputs and each parameter of the OURSON model was described by a Probability Density Function (PDF) that represents the range of possible values and their probability of occurrence. Two types of parameters were distinguished in the OURSON model and the present application : parameters for which PDFs were already proposed by other authors in the literature after an exhaustive review, and parameters for which no PDFs were found available in the

literature. For the first category of parameters, the work leading to the construction of PDFs was not repeated, nor criticized, in the present study and we therefore considered relevant PDFs already available elsewhere. These parameters and the sources of PDFs are presented in Table 1. In this section, we therefore focused on the derivation of error functions of the POLAIR3D model and on parameters for which a specific work was undertaken for the determination of relevant PDFs.

Symbol	Unit	Definition	PDF	Reference
$\theta_{fl}$	-	Water content at wilting point	U(0.06;0.27)	Baes & Shinn [1983]
$\theta_{cc}$	-	Water content at field capacity	U(0.22;0.47)	Baes & Shinn [1983]
$\rho_{soil}$	kg.m <sup>-3</sup>	Bulk density of dry soil	U(1000;1800)	Soltner [1994]
$h_{ss}$	m	Height of the soil surface zone	U(0.001;0.01)	Whicker & Kirchner [1987]; Muller & Prohl [1983]; Abbott [1994]; Simmons [1995]
$h_{pl}$	m	Height of root zone of the soil (for leaf and fruit vegetables)	U(0.15;0.3)	Soltner [1994]
$K_{d_{soil}}$	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>	Distribution coefficient in the soil	Cd : LU(0.05;9.3) Pb : LU(3.5;2040)	Carlson <i>et al.</i> [2004], Sauv�e <i>et al.</i> [2000]
$B_{vi,har}$	kgDM.m <sup>-2</sup> <sub>soil</sub>	Aerial biomass of the plant at harvest	Leaf : U(0.8;1) Fruit : U(0.75;0.8)	Personal communication (expert judgment from National Institute of Agronomy)
$\lambda_w$	day <sup>-1</sup>	Weathering constant for foliar surface	LN(0.02;0.1)	Miller & Hoffman [1983]
$B_{vleaf}$	kg <sub>soil</sub> .kg <sup>-1</sup> <sub>DM</sub>	Soil-to-plant transfer factor for plant	Cd : LN(0.083;7.4) Pb : LN(0.0041;1.7)	Eyfromson <i>et al.</i> [2001], Bechtel [1998]
$Y_{harv}$	kgDM.m <sup>-2</sup> <sub>soil</sub>	Biomass of the consumable part of the plant at harvest	Fruit : T(0.01;0.06;0.1)	Soltner [1990], Anonymous [2002]

Table 1 : PDFs found in the literature for parameters used in the OURSON model

### 5.1.2.5 Error functions of the POLAIR3D outputs

OURSON used as input data results provided by the POLAIR3D for the concentrations of cadmium and lead in atmospheric deposits. To be able to conduct an uncertainty analysis over the full-chain system, error functions were defined for the POLAIR3D outputs through a comparison between measured and simulated concentrations respectively. The POLAIR3D error function was assumed to follow a normal distribution, parameterized by taking into account monitoring data at 27 stations in Europe. The mean value of the error PDF was given by the bias value between the simulation and monitoring series and the Standard Deviation Error of Prediction was also calculated.

For further uncertainty analysis, an error value was randomly sampled in the normal PDF previously determined and added up to the original lead/cadmium concentration time series.

### 5.1.2.6 Foliar uptake coefficients for dissolved and particulate phases

As previously indicated, the interception of dry and wet deposits partly depends on two parameters : the foliar uptake coefficient for dissolved metals, and the foliar uptake coefficient for particulate metals. As no PDFs were found in the literature, an exhaustive review of values was undertaken (Table 2). However, it appeared that the quality and relevance of data for representing interception of cadmium or lead to vegetables was quite heterogeneous according to the source (e.g. data with or without replicates, diameters of deposited aerosols, type of studied plants, type of contaminant, etc). As a consequence, in the frame of the statistical analysis presented in this paper, it appeared necessary to affect a score to each data for describing its intrinsic quality. Some objective criteria were defined in order to determine for each data such scores (varying from 1 to 100) :

- criteria 1 : diameter of deposited metals. Data were found for dissolved metals as well as for metals bound to more or less large particles (aerosol diameters varying from 0 to 200  $\mu\text{m}$ ). Consequently, four classes were considered : "dissolved metals", "diameter of aerosols < 1  $\mu\text{m}$ ", "1  $\mu\text{m}$  < diameter of aerosols < 3  $\mu\text{m}$ ", "diameter of aerosols > 3  $\mu\text{m}$ ". To define a relevant PDF for  $\mu_{dis}$  (foliar uptake coefficients for dissolved metals), low scores were affected to data obtained with large diameters. On the contrary, to define a relevant PDF for  $\mu_{part}$  (foliar uptake coefficients for particulate metals), low scores were affected to data obtained with dissolved metals ;
- criteria 2 : type of plants. Data were found for different classes of plants : "lettuce", "grass", "cereals", "tree", "shrub", "desert vegetation". As the present study focuses on vegetables, the "lettuce" class was obviously preferred to data obtained on "desert vegetation" and relevant scores were thus distributed among the previous classes.
- Criteria 3 : Studied chemicals. Some studies demonstrated that the interception of chemicals partly depends on the ionic state of the chemical (Madoz-Escande et al., 2004). Thus, it was proposed to classified chemicals according to different classes : "monovalent cations", "divalent cations", "anions", "others (e.g. aerosols)". Dissolved cadmium and lead belonging to the second class, data obtained with divalent cations were considered as more relevant for our study and higher scores were affected to such data.
- Criteria 4 : Dry vs wet deposition. The interception of dissolved cadmium and

lead occurring through wet deposition (after dissolution within the rain), data obtained under wet conditions were preferred for parameterisation of  $\mu_{dis}$ . On the contrary, for simulating the interception of aerosols ( $\mu_{part}$ ), data obtained under dry conditions were preferred.

The global score of each data point is the mean of the individual scores obtained for the criteria 1 to 4. A database containing  $\mu_{dis}$  and  $\mu_{part}$  values was thus built, each data being associated with a score. The generation of PDFs was then provided through a direct weighted bootstrap procedure. The detailed procedure was described in Durrieu *et al.* [2006]. Briefly, the weighted bootstrap method is used to construct samples in which the proportions of data among referenced studies depend on their respective score previously defined. In such a way, "relevant" data points are more represented in the bootstrap sample than poorly relevant data points. Relevant PDFs for our study were thus built.

The following PDFs were obtained for  $\mu_{dis}$  and  $\mu_{part}$  respectively : LN(1.68 ; [0.25-11.5]) et LN(1.51 ; [0.16-14])<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>In the present section, PDFs are presented in the following format : LN( $X_1$  ; [ $X_2$  ;  $X_3$ ]) means a log-normal distribution,  $X_1$  being the mean value and  $X_2$  and  $X_3$  being the 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles respectively.

Reference	Studied elements	Studied plants	Experimental conditions
Aarkrog [1964]	$^{85}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{54}\text{Mn}$ , $^{141}\text{Ce}$	rye, barley, wheat, oats	In situ; in solution; spraying
Angeletti & Levi [1977]	$\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{O}$	grass, clover	In situ; in solution; rain
Anspaugh <i>et al.</i> [2002]	radionuclides	desert vegetation, pasture	In situ; $d_p \leq 44\mu\text{m}$ ; dry deposition
Chadwick & Chamberlain [1970]	$^{85}\text{Sr}$ , $^{51}\text{Cr}$ , $^{210}\text{Pb}$	grassland	In solution and $d_p = 1\mu\text{m}$ for $^{51}\text{Cr}$ ; rain
Chamberlain [1966]	$^{212}\text{Pb}$	artificial grassland	Vapour
Eriksson [1977]	$^{59}\text{Fe}$ , $^{89}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$	grassland	In situ; solution and $d_p = 43 - 200\mu\text{m}$ ; wet and dry deposition
Hoffman <i>et al.</i> [1982]	$\text{TcO}_4^{2-}$	fescue grass, lespedeza	In situ; solution; rain
Hoffman <i>et al.</i> [1992]	$^{131}\text{I}$ , $^7\text{Be}$ , $^{141}\text{Ce}$ , $^{95}\text{Nb}$ , $^{85}\text{Sr}$	clover, fescue, mix of old vegetation	In situ; $^{131}\text{I}$ , $^7\text{Be}$ in solution; $d_p = 3\mu\text{m}$ for $^{141}\text{Ce}$ ; $d_p = 9\mu\text{m}$ for $^{95}\text{Nb}$ ; $d_p = 25\mu\text{m}$ for $^{85}\text{Sr}$ ; rain
Hoffman <i>et al.</i> [1995]	$^{131}\text{I}$ , $^7\text{Be}$ , $^{141}\text{Ce}$ , $^{51}\text{Cr}$ , $^{109}\text{Cd}$ , $^{35}\text{S}$ , $^{85}\text{Sr}$	clover, fescue, conifer, broad-leaved tree, goldenrod	Labo; in solution and $d_p = 9\mu\text{m}$ for $^{141}\text{Ce}$
Madoz-Escande <i>et al.</i> [2004]	$^{137}\text{Cs}$ , $^{85}\text{Sr}$ , $^{133}\text{Ba}$ , $^{123m}\text{Te}$	agricultural land	Labo; $d_p = 3.5\mu\text{m}$ ; dry processes and washout
Milbourn & Taylor [1965]	$^{89}\text{Sr}$	pasture	In situ; solution; rain
Peters & Witherspoon [1972]	$^{134}\text{Cs}$	4 types of pasture grass	In situ; in solution; spray
Pinder III & Mcleod [1988]	$^{238}\text{Pu}$	corn	In situ; $id_p = 1\mu\text{m}$ ; dry deposition
Rauret <i>et al.</i> [1995]	$^{134}\text{Cs}$ , $^{85}\text{Sr}$ , $^{110m}\text{Ag}$	bare soil with lettuce seeds, lettuce seedlings, young lettuce, mature	Labo; in solution and $d_p = 0.65\mu\text{m}$ ; sprinkling
Taylor <i>et al.</i> [1979]	$\text{Cr}^{2+}$	fescue, yellow poplar, loblolly pine	Labo; in solution and $d_p = 100 - 1300\mu\text{m}$ ; spray

Reference	Studied elements	Studied plants	Experimental conditions
Vandecasteele <i>et al.</i> [2001]	$^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$	Spring wheat	In situ ; in solution and $d_p = 3.5\mu\text{m}$ ; dry deposition and washout
Witherspoon & Taylor [1970]	$^{86}\text{Rb}$	squash, sorghum, peanut, clover	Labo; in solution and $d_p = 44 - 88\mu\text{m}$ and $d_p = 85 - 175\mu\text{m}$ ; spray of quartz particles
Witherspoon & Taylor [1971]	$^{134}\text{Cs}$	Soybean, grain sorghum	Labo; in solution and $d_p = 1 - 44\mu\text{m}$ ; spray of siliceous

Table 2 : Review of values found in the literature for foliar uptake coefficients of dissolved and particulate phases

### 5.1.2.7 Dissolution factor of cadmium and lead in the precipitation

The distribution of Cd and Pb between dissolved and particulate forms in the wet deposits depends on the lability of the metals associated to aerosols within the rain. In the OURSON model, the dissolution process is expressed as a percentage of metals transferred to dissolved forms,  $f_{wet\_labile}$  and is determined from measurements of both dissolved and particulate metal concentrations in precipitations.

A review of values available in the literature was also undertaken (Table 3). As for the foliar uptake coefficients, data obtained from the literature were heterogeneous and, as a consequence, some quality criteria were defined in order to determine for each data scores (varying from 1 to 100) that can be taken into account in the statistical procedure :

- Criteria 1 : Type of aerosols. For some data, the type of aerosols is indicated (e.g. anthropogenic vs crustal aerosols). In the present study, crustal aerosols which are typical of "natural" environments rather than industrial ones were affected with low scores.
- Criteria 2 : Types of emissions. The solubility of cadmium and lead bound to atmospheric particles is strongly dependent upon its chemical speciation. Since atmospheric particles at a given receptor site are usually originating from different sources with various mineralogical composition and relative contribution, the solubility of metals is expected to vary among sites. Consequently, five classes of emissions were considered : "industrial", "urban", "mix industrial/urban", "remote regions", and "others". The case study presented in this paper referring to urban zone with intensive industrial activities, the "mix industrial/urban" class was preferred to the "remote regions".

The global score of each data point is the mean of the individual scores obtained for the criteria 1 to 2. A database containing  $f_{wet\_labile}$  values was thus built, each data being associated with a score. The generation of PDF was provided according to the same procedure as described in the previous section. The PDFs obtained for cadmium and for lead are  $LT(0.26;0.98;1)$  and  $LT(0.1;0.93;1)$ <sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>In the present section, PDFs are presented in the following format :  $LT(X_1;X_2;X_3)$  means a log-triangular distribution,  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  being the minimum, the mode and maximum values respectively.

Reference	Studied elements	Types of emission	pH of rain	Diameter of aerosol	Experimental conditions
Chester <i>et al.</i> [1994]	Cu, Zn, Pb	urban	4		In situ
Chester <i>et al.</i> [1997]	Al, Co, Ni, Cu, Pb		4-7		In situ
Chester <i>et al.</i> [2000]	Pb	urban, remote region, mix	4-5.5		In situ
Colin & Jaffrezo [1990]	Cl, S, K, Ca, Zn, Al, Fe	Remote regions			In situ
Desboeufs <i>et al.</i> [2001]	Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Sr	Crustal, anthropogenic	0.5-4-7	< 20 $\mu\text{m}$ < 100 $\mu\text{m}$	Labo
Desboeufs <i>et al.</i> [2005]	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Zn	Crustal, anthropogenic	4.7	30 nm-10 $\mu\text{m}$ , 0.6-12 $\mu\text{m}$ , 2-20 $\mu\text{m}$ , <100 $\mu\text{m}$ , 2-100 $\mu\text{m}$	Labo
Fernandez <i>et al.</i> [2000]	Fe, Zn, Pb, Cu, Ni, Mn, Co, Cr, Cd, Al	farming and urban			In situ
Fernandez <i>et al.</i> [2002]	Fe, Pb, Cu, Mn, Co, Cr, Cd, Mg, Ti, Ca, V	farming and urban	7.4	<0.61 $\mu\text{m}$	In situ
Freydier & Dupré [1999]	Pb, Al	Crustal and anthropogenic	4-5.72	<0.22 $\mu\text{m}$	In situ
Garnaud <i>et al.</i> [1999]	Cd, Cu, Pb, Zn	urban	4.5	<7.2 $\mu\text{m}$	In situ
Gatz & Chu [1986]	Zn, Cu, Cd, Pb, Fe, Al	urban	4.4	<0.4 $\mu\text{m}$	In situ
Golomb <i>et al.</i> [1997]	Co, Cr, Fe, Zn, As, Sb, Se, Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb	urban		<2 $\mu\text{m}$ <0.4 $\mu\text{m}$	In situ

Reference	Studied elements	Types of emission	pH of rain	Diameter of aerosol	Experimental conditions
Guernozi <i>et al.</i> [1999]	Al, Ca, Cd, Cr, K, Na, Fe, Mg, Si, Pb	crustal	5-5.5	<0.2 $\mu m$	In situ
Guieu <i>et al.</i> [1991]	Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	Mix (crustal and urban)	3-7.5	<0.4 $\mu m$	In situ
Guieu <i>et al.</i> [1997]	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	anthropogenic		<0.4 $\mu m$	In situ
Lim & Jickells [1994]	Al, Pb, Cu, Zn	crustal	3.46-6.88	<0.2 $\mu m$	<0.4 $\mu m$ In situ
Lim & Jickells [1990], Lim & Jickells [1994]	Al, Pb	crustal	4.59-5.65	<0.2 $\mu m$	In situ
Lindberg & Hariss [1983]	Zn, Mn, Cd, Pb	Mix (crustal and urban)	5.6	<0.4 $\mu m$	In situ
Migon <i>et al.</i> [1993]	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Mix (crustal and urban)	3.1-7.1	<0.45 $\mu m$	In situ
Voutsas & Samara [2002]	Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Urban, Industrial	7.4	<7.2 $\mu m$	In situ

Table 3 : Review of values found in the literature for the dissolution factor of cadmium and lead in the precipitation

#### 5.1.2.8 Translocation to edible parts of fruit vegetables

Translocation describes the distribution of the metal within the plant after foliar deposition and allows to predict the contamination of edible parts of the plant. As the data are generally scarce for a majority of elements, some authors proposed to classify metals according three categories, i.e. mobile, semi-mobile and immobile elements (e.g. Shinonaga *et al.* [2001]). Using data available for Cd and Pb allowed to include these elements into one of these three categories. Thus, Fismes *et al.* [2005] experimentally studied the distribution of radioactive isotope of Cd within three different vegetables, including lettuce and bean. They observed that Cd migrated slightly and that the translocation factor was lower than 10%. These results confirm those of Aarkrog [1972], Aarkrog [1983] and Page & Feller [2005] who observed a low mobility of Cd in the phloem and thus a low translocation from leaves or root. Aarkrog & Lippert [1971] also collected experimental data for radioactive Pb and, considering radionuclide levels in grain in relation to time of contamination, they ordered the elements according the following range of translocation :  $Zn \geq Fe \geq Cs \geq Co \geq Mn \geq Na \geq Cd \geq Sb \geq Cr \geq Sr, Ce, Ru \geq Ba, Hg, Pb$ . It may thus be concluded that Cd and Pb can be classified as "semi-mobile" and "immobile" elements respectively (Colle *et al.* [2008]). In our study, we then used the range proposed by Colle *et al.* [2008] for describing translocation of semi-mobile and immobile elements during grain growth period, i.e. log-uniform distributions LU(0.0046;0.086) and LU(0.0007;0.078).

#### 5.1.2.9 Distribution coefficients in soil

For deriving a PDF for lead coefficient distribution in soil, we considered the analysis proposed by Carlon *et al.* [2004]. They indeed combined several existing databases to build a master data set and defined a multivariate regression prediction model. They identified that pH is a good predictor for Pb K<sub>d</sub>s in soil ( $\log K_d = 1.99 + 0.42 \cdot \text{pH}$ ) and defined the Standard Deviation Error of Prediction (SDEP=0.48). We used this equation and the SDEP for a classical range of soil pH (6-8) for deriving a log-uniform PDF (Table 1). The orders of magnitude of this PDF are also coherent with those derived from Sauvé *et al.* [2000].

For deriving a PDF for cadmium coefficient distribution in soil, we considered the analysis proposed by Sauvé *et al.* [2000]. They analysed 830 K<sub>d</sub> values for cadmium and defined multivariate regression prediction models. They proposed in particular a regression against soil solution pH. As for lead, we used this regression to derive a log-uniform PDF over a classical range of pH (Table 1).

### 5.1.3 Results and discussion

#### 5.1.3.1 Kinetic evolution of cadmium and lead in the environment

The POLAIR3D and OURSON models were first used with best estimate parameters to evaluate the kinetic evolution of cadmium and lead concentrations in several environmental compartments over the period 2001-2041. It must be underlined that these simulations do not account for all potential sources (e.g. direct deposition of metals on soils by sludge, fertilizers, etc) and therefore are not relevant for a complete human risk assessment.

### 5.1.3.2 Wet and dry deposition

The dry and wet deposition of cadmium and lead released at continental and regional scales (EMEP + IREP inventories) were simulated by POLAIR3D, describing the particulate deposition and the below-cloud and in-cloud washout, respectively. Monthly variations of cadmium and lead dry and wet deposition fluxes for the Martigues region in the period 2001-2004 are shown in Figs. 3 and 4 (only the period 2001-2004 is shown here because it corresponds to actual meteorological and emission conditions and allowed to visualize seasonal variations).

It may be noted that wet and dry depositions show inversed seasonal patterns : the peaks of dry deposition are observed in summer while wet deposition is more important in winter. Wet and dry deposition fluxes show high kinetic fluctuations for both cadmium and lead, with variations which can exceed one order of magnitude among some weeks. This seasonal patterns can be explained by different sources of variations :

- emissions are assumed to show temporal variations, represented in our study by a sinusoidal function, in agreement with simulations conducted in the frame of the EMEP program (Ryaboshapko *et al.* [1999]) (i.e.

$$E(t) = \bar{E} + \epsilon \bar{E} \sin(\omega t + \rightarrow_0$$

), where  $\bar{E}$  is the mean annual emission ;  $\epsilon$  is the amplitude of the variation ;  $\rightarrow_0$  : a phase parameter determining the date of maximum emission). Dry deposition being directly related to emissions, it shows a seasonal pattern reflecting their temporal variations ;

- wet deposition is related to emissions, but also on rainfall regime, showing a maximum during winter periods.

These observations stress the importance of a dynamic model for simulating the transfer of metals in agrosystems. Transfer to plants is indeed maximized during short periods, i.e. when leaf area index is high enough to intercept a significant fraction of deposited metals and during linear grain growth stage. A coupling with a dynamic model like OURSON (rather than with a steady-state model) is then justified to study the transfer to plants in such a case study.

Moreover, to show the relative contribution of continental and regional atmospheric sources respectively on metallic deposition in the investigated region, a simulation was also conducted by taking into account only continental emissions (provided by the EMEP inventory without regional releases). The comparison between this latter simulation and those previously presented, which accounts for both continental and regional sources, allowed to quantify the relative contribution of global and regional emissions in the contamination of environmental compartments (air, soil, plants). Results presented in Fig. 5 showed that about half of the lead concentration in air is originated from regional sources and half from continental ones.

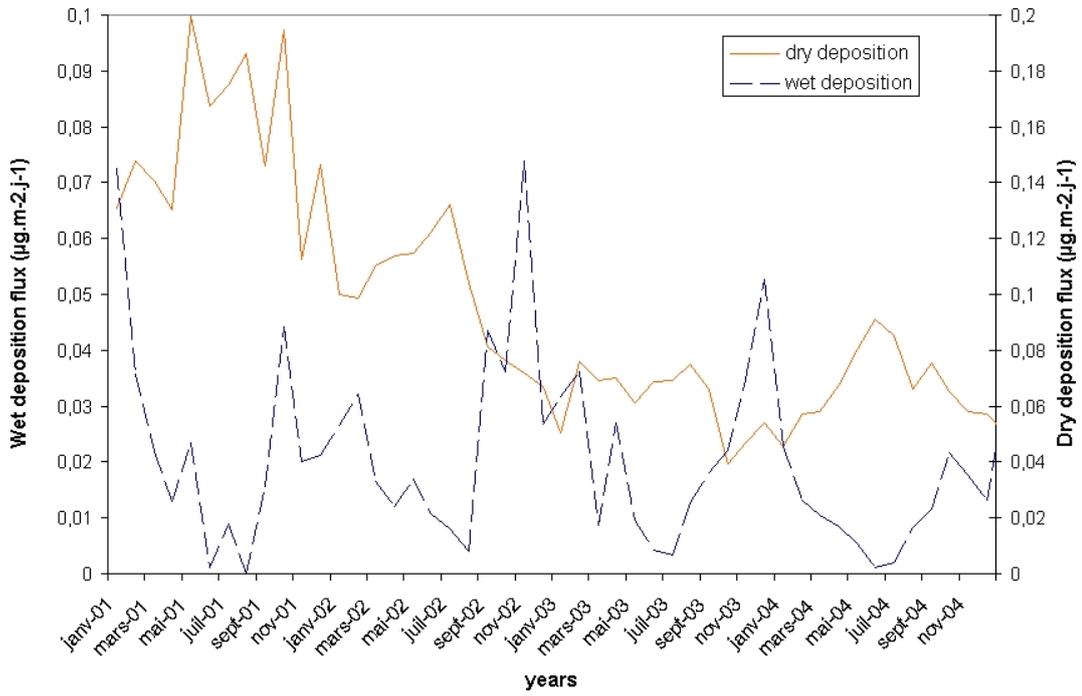


FIG. 5.3 – Monthly fluctuation of wet and dry deposition fluxes for the cadmium

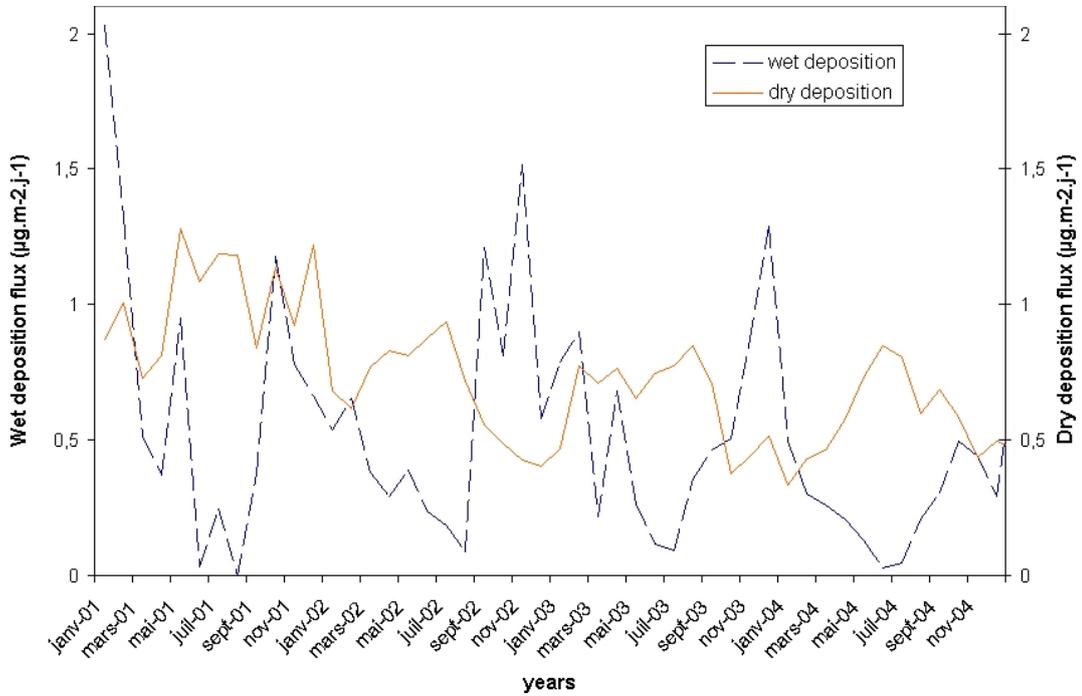


FIG. 5.4 – Monthly fluctuation of wet and dry deposition fluxes for the lead.

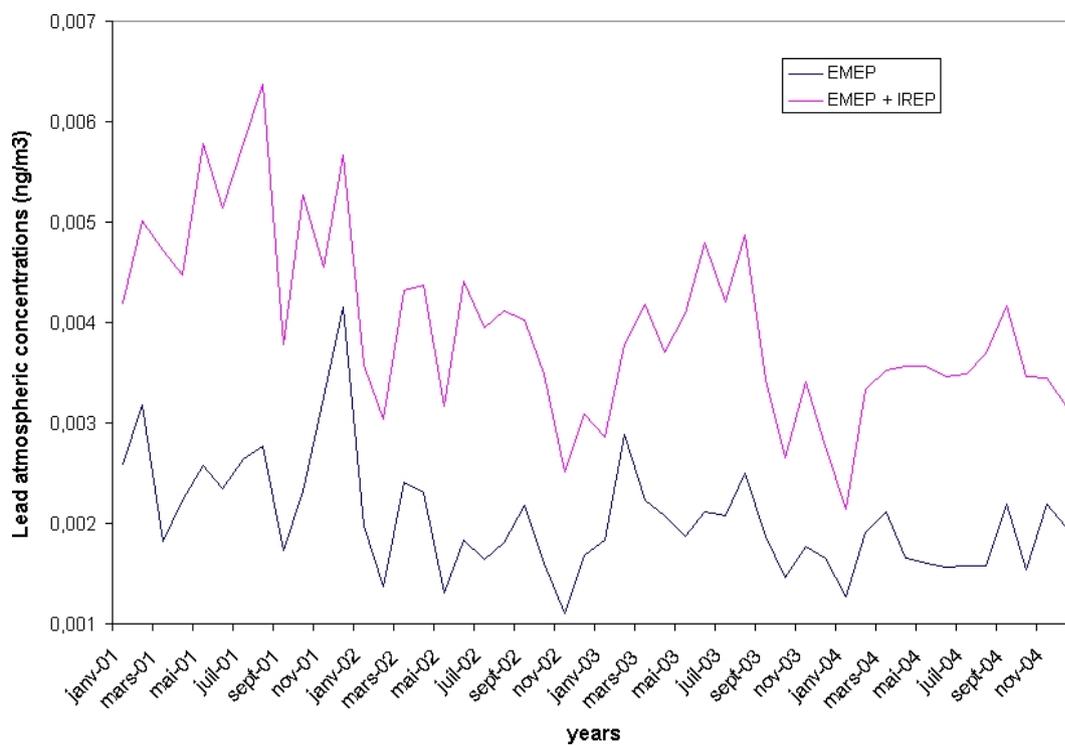


FIG. 5.5 – Lead atmospheric concentration calculated by accounting for both continental and regional discharges (EMEP+IREP) and for continental discharges only (EMEP) respectively.

### 5.1.3.3 Concentration in soil

The concentration of cadmium and lead in the "soil surface" zone where vegetables are cultivated (the "soil surface" zone, assumed to be in direct interaction with atmosphere, corresponding to the depth 0-0.5 cm) is showed in Fig. 6.

Several processes control the metal concentration in this zone : (1) atmospheric deposition, showing time-dependent patterns (Fig. 3 and 4) ; (2) ploughing events. In the scenario presented in this paper, it is supposed that the "surface" zone (0-0.5 cm), where particulate metals from dry and wet deposits are directly supplied to the soil, is mixed once a year with the "root" zone (0.5-30 cm) ; (3) percolation processes, occurring only when there is a large excess of water in the soil (i.e. rainfall period). If percolation is observable, it was expected to observe it during winter periods.

Results presented in Fig. 6 showed that the concentration of cadmium and lead in soil surface regularly increases over the investigated period. Thus, the percolation processes appeared to be limited and insufficient to counterbalance the continuous inputs from the atmosphere. This result may be explained by the high distribution coefficient  $K_{d,soil}$  used for cadmium and lead, describing a high association with soil particles and thus a low mobility in soil. The metal concentration in soil surface showed nevertheless a discontinuous decrease once a year at the date of ploughing event. The soil surface zone is indeed mixed with a less contaminated layer. Obviously, such results highly depend on the assumptions chosen in the scenario for simulating soil management (regular ploughing, absence of runoff). They provide however useful indications for studying the effect of soil management strategies on the contamination levels of potentially cultivated soils.

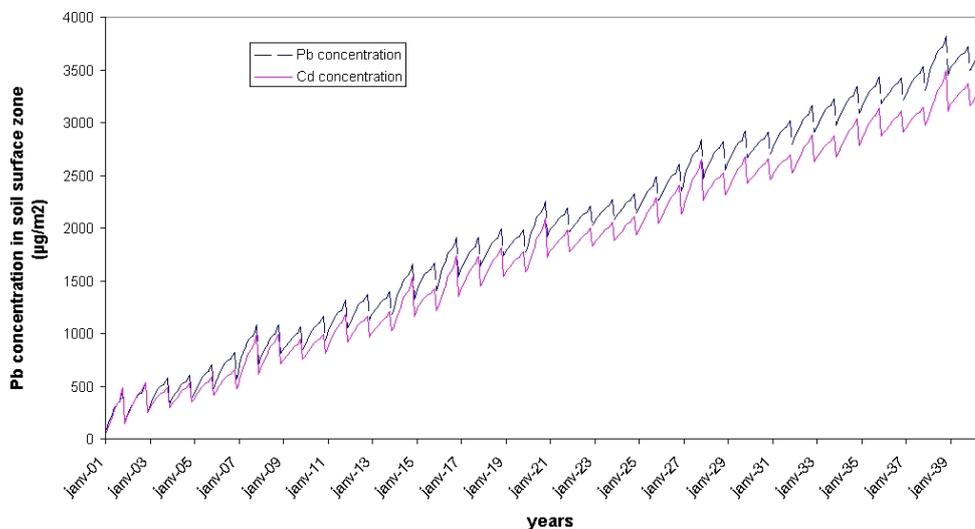


FIG. 5.6 – Concentration of cadmium and lead in "soil surface" zone ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ).

### 5.1.3.4 Concentration in plants

The concentration in plants was calculated for two types of plants : leaf vegetables, for which translocation does not occur, and fruit vegetables, for which both pathways interception-translocation and root uptake are considered. The figures 7 and 8 represent

the cadmium and lead concentration in edible parts of leaf and fruit vegetable over the 40 simulation years. It must however be noted that these results are based on conservative assumptions because several processes potentially leading to a reduction in the bioaccumulation were not taken into account :

- ageing effects are often referred to explain a decrease in the bioavailability of metals present in soils. Ageing effects describe the sequestration of metals under non-exchangeable forms onto the soil particles, leading to an increase of  $K_d$  values and a decrease of root-to-plant transfer factors ;
- some potential loss processes of metals from the soil (e.g. runoff, soil erosion, aeolian erosion) were not considered in the model ;
- the capacity of plants for regulating the metal uptake (adaptation processes potentially modifying the response to polluted loads) could lead to a reduction of bioaccumulation over the long term.

If compared to standards found in European regulations (EC Directive 466/2001), maximum cadmium and lead concentrations calculated in leaf and fruit vegetables (3.3 and 3.2  $\text{mg.kg}^{-1}$  DW for Cd, and 20.6 and 4.9  $\text{mg.kg}^{-1}$  DW for Pb) are significantly lower than acceptable limits for food consumption (for leaf vegetables, 2000 and 3000  $\text{mg.kg}^{-1}$  DW for Cd and Pb respectively ; for other vegetables, 250 and 500  $\text{mg.kg}^{-1}$  DW for Cd and Pb respectively). It must however be reminded that only atmospheric industrial sources are considered in this study and that other metal sources should be added to conduct a complete health risk assessment. The comparison with standards must thus be considered with cautious and gives just an indication of the potential contribution of atmospheric sources on the contamination of vegetables.

To discriminate the relative contribution of aerial processes (interception and foliar translocation) and root uptake respectively, simulations were also conducted assuming no root uptake ("soil-to-plant transfer factor" put to zero in the model). The results are presented on Figs. 7 and 8 for Cd and Pb respectively.

Different kinetic patterns were observed according to vegetables and metals. Except for Pb in leaf vegetables, a continuous increase of plant contamination at harvest was calculated over the 40 years of simulation. The contribution of aerial processes on the contamination of Cd in fruit vegetables is negligible (except for the first years when soil contamination is negligible), while it represents in average about 20% for Cd in leaf vegetables and Pb in fruit vegetables. On the contrary, the Pb concentration in edible parts of leaf vegetables does not show significant increase over the simulation period. In this latter case, the contamination level of vegetables follows the kinetic pattern of atmospheric wet deposition (result not shown) ; the bioaccumulation pathway associated to soil contamination and root uptake represents about 15-20% of the total bioaccumulation at the end of the 40 years period. The contrasting kinetic pattern previously indicated result from different behaviors of cadmium and lead in soil and plants, represented by different soil  $K_d$ s, translocation factors and soil-to-plant root transfer factors.

It may also be observed that, for lead, calculated concentrations for fruits are generally lower than those for leaf vegetables : for leaf vegetables, aerial interception was observed as a predominant process, while only a small part (about 1%) of Pb deposited on leaves migrate to grain, leading to smaller concentrations in fruit vegetables. On the contrary, for Cd, root uptake was identified as the predominant process for both types of plants ; as this latter process was assumed to be similar for leaves and grain, the contamination of the two types of vegetables is analogue. This assumption should howe-

ver be discussed more in detail in future improvements of multi-media models because translocation from root to leaves and grain respectively can be different and a more detailed compartmentation of the model could therefore be requested (e.g. Brennan & Shelley [1999] ; Page & Feller [2005]).

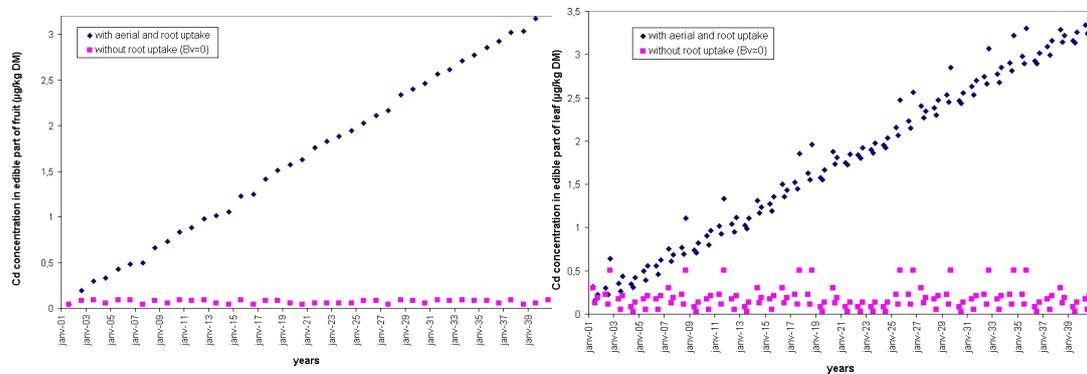


FIG. 5.7 – Cadmium concentration in edible parts of vegetables (fruit and leaf vegetables respectively) at harvest - For simulation 1 (unfilled diamond symbol), all transfer processes (aerial and root uptake) are taken into account ; for simulation 2 (filled square symbol), only aerial transfer are taken into account

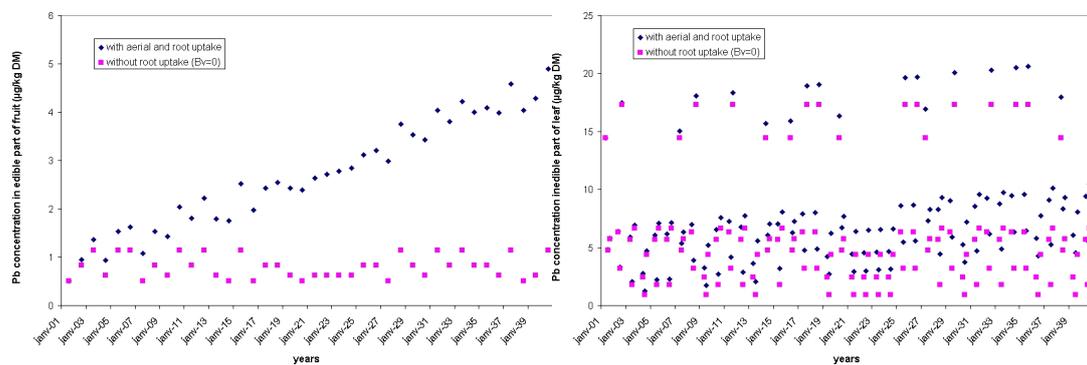


FIG. 5.8 – Lead concentration in edible parts of vegetables (fruit and leaf vegetables respectively) - For simulation 1 (unfilled diamond symbol), all transfer processes (aerial and root uptake) are taken into account ; for simulation 2 (filled square symbol), only aerial transfer are taken into account

### 5.1.3.5 Uncertainty and sensitivity analysis

The modeling system presented in this paper is based on many parameters which were shown to be highly uncertain, especially when local soil conditions (e.g. soil pH, organic matter, etc) are not taken into account during the parameterization process (e.g. for  $K_d$  values or soil-to-plant transfer factor). An uncertainty analysis completed therefore the best estimate calculations previously described to provide confidence intervals for the maximum concentration in vegetables at harvest. Sensitivity analysis was also conducted to identify the parameters responsible for the uncertainty of the assessment,

according to the methodology described in Ciffroy *et al.* [2006].

The uncertainty analysis was based on the interpretation of the modelling outputs PDFs (i.e. maximum concentration in leaf and fruit vegetables for Pb and Cd respectively) and on the fit to typical distributions (in our case log-normal distributions). Results are synthesised in Fig. 9. The distance between the fifth and 95th percentiles respectively was about : 1 orders of magnitude for Pb in leaf vegetables and 1.5 orders of magnitude for Pb in fruit vegetables and for Cd in leaf and fruit vegetables.

The results of the sensitivity analysis is presented in Fig. 10, where the five most sensitive parameters are listed for each output. Different results were obtained for Cd and Pb respectively : for Cd, the soil-to-plant transfer factor is the most sensitive parameter, confirming that root uptake is the predominant process for plant contamination in all cases ; for Pb, the soil-to-plant transfer factor is also the most sensitive parameter, but its sensitivity index is close to those of parameters involved in the modelling of aerial transfers (i.e. the dissolution factor and the foliar uptake coefficient for leaf and fruit, and the translocation factor for fruit vegetables). Thus, for Pb, the assessment could be improved not only by a better parameterization of root uptake, but also of interception-translocation by foliar surfaces. This observation can be explained by the low mobility of Pb from soil to plant ; as a consequence, for some combinations of parameters, aerial processes may become important pathways. It may also be noted that soil distribution coefficients are not represented in the list of sensitive parameters, although their PDFs cover several orders of magnitude. This observation can be explained as follows : even for the lowest limit of  $K_{ds}$ , a high fraction of metals is associated to particles and not available for mobility processes (e.g. loss by infiltration) ; increasing  $K_{ds}$  does not modify significantly the budget of metals in soils, explaining why it does not appear in the most sensitive parameters.

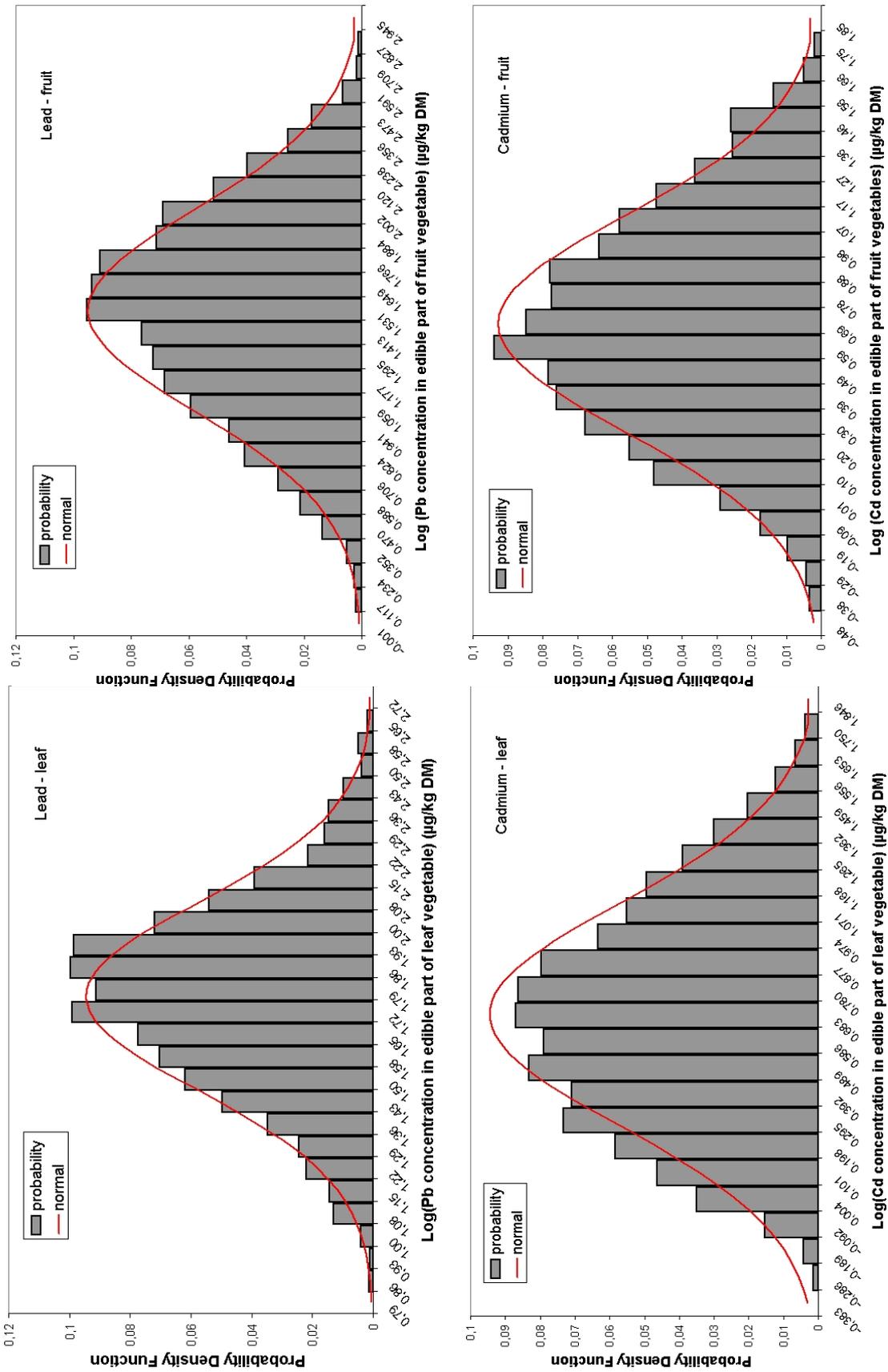


FIG. 5.9 – Probabilities of maximal metal concentrations in leaf and fruit vegetables

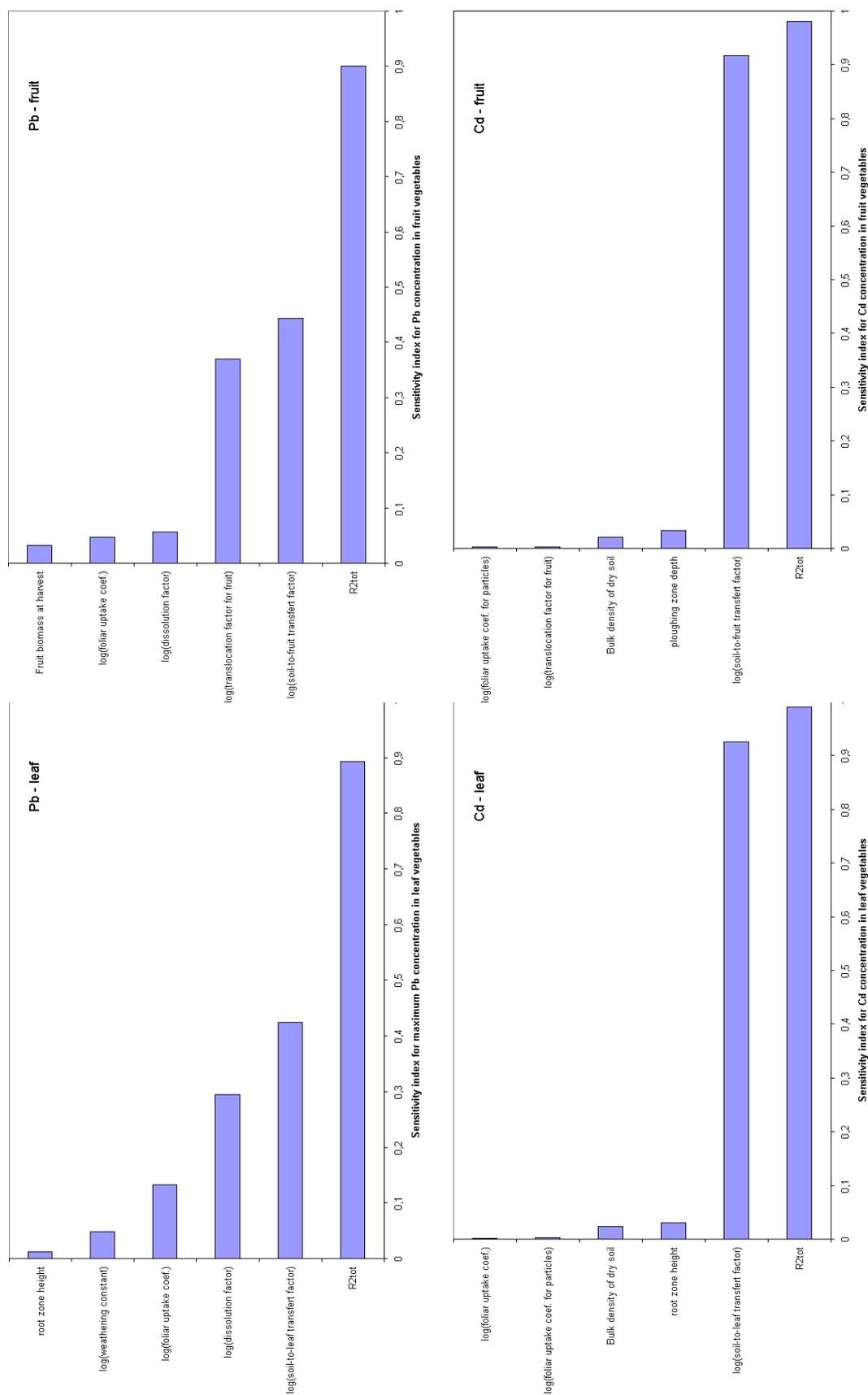


FIG. 5.10 – Sensitivity index of the most sensitive parameters involved in the calculation of the maximal metal concentrations in leaf and fruit vegetables - R2tot is the determination coefficient when all the parameters are taken into account in the regression analysis - The Sensitivity index  $SensX_i$  for the parameter  $i$  measures the loss of correlation when it is ignored in the regression analysis

### 5.1.4 Conclusion

Time-dependent atmospheric releases of metals at continental and regional scales required the coupling of dynamic models to conduct a full-chain assessment of health risks caused by indirect exposure pathways. This study showed the capabilities of two complementary models, simulating the transport of atmospheric pollutants, the interactions at the atmosphere-soil interface and the physical, chemical and biological processes leading to metal accumulation in foodstuffs, for estimating potential metallic levels in leaf and fruit vegetables specifically discharged in the atmosphere. Kinetic best estimate calculations, as well as uncertainty/sensitivity analysis, allowed to discriminate the relative importance of continental and regional sources respectively, and the relative contribution of aerial processes and root uptake on the contamination of two types of plants.

Obviously, the approach presented in this paper is only a focused contribution for studying the contamination of metals in the environment : only atmospheric discharges were considered and other sources of metallic contamination (e.g. metal background, sludge, fertilizers) should be taken into account to conduct a complete health risk assessment ; moreover, potential local hot points were not studied. Local soil conditions (e.g. pH, organic matter, etc) were also not introduced in the parameterization of some processes of the multi-media model, while they could allow a reduction of parametric uncertainty. Further improvements would thus be necessary to assess multi-source contamination contexts with the incorporation of local sources of contamination and realistic field conditions.

## 5.2 Etude d’impact des POPs sur les légumes feuilles

Dans cette partie, je présente les résultats du couplage « POLAIR3D-POP/OURSON » pour une étude de cas menée sur les Polluants Organiques Persistants dans le département des Bouches-du-Rhône. Il s’agit de la même zone d’étude que pour les métaux lourds (voir ci-dessus).

### 5.2.1 Données d’entrées

Les données d’entrée du modèle multi-milieux sont entrées sous forme de chroniques à un pas de temps mensuel. Tout comme pour les métaux lourds, le modèle a besoin de différentes chroniques d’entrée. Celles-ci correspondent aux sorties du modèle atmosphérique (concentrations et flux de dépôt) et aux champs météorologiques (utilisés en amont dans POLAIR3D-POP ou directement dans le modèle multi-milieux). Pour ces derniers, nous utilisons les mêmes données que pour les métaux lourds, issues du Centre Européen de Prévision Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT). Ces champs ont une résolution horizontale  $0,36^\circ \times 0,36^\circ$  et une résolution temporelle tri-horaire.

Le modèle multi-milieux requiert des concentrations atmosphériques ainsi que des flux de dépôt humide, calculés en sortie du modèle POLAIR3D-POP. Le modèle atmosphérique a permis de simuler les concentrations et les flux sur 4 ans, de 2001 à 2004. Les émissions utilisées dans le modèle atmosphérique sont issues du cadastre d’émissions donné par Gusev *et al.* [2007]. Cependant un apport atmosphérique sur 4 ans n’est pas suffisant pour appréhender un impact sanitaire de la pollution, par accumulation dans le sol ou dans les légumes, adapté à une étude d’exposition humaine ultérieure. Toutefois,

des simulations sur une plus grande échelle de temps sont difficiles à réaliser à cause d'un manque de données et d'un temps calcul coûteux. Ainsi, pour pallier à ce problème de durée d'exposition, nous appliquons la même méthode que pour l'étude sur les métaux lourds. Pour chaque année dans la période 2005-2041, les sorties de POLAIR3D-POP (concentration atmosphérique et flux de dépôt humide) et les données météorologiques sont tirées aléatoirement dans celles de la période simulée 2001-2004, en supposant que les émissions industrielles ne changent pas significativement pendant les 40 prochaines années.

Nous présentons dans la section suivante les résultats du modèle pour les trois types de polluants présentés dans le chapitre 3 : le benzo[a]pyrène, le lindane et le PCB28.

## 5.2.2 Résultats et analyses

### 5.2.2.1 Apports atmosphériques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les POPs peuvent être à la fois en phase gazeuse et particulaire. Les figures suivantes présentent les différents apports atmosphériques sur les légumes-feuilles pour les trois polluants : le flux de dépôt sec particulaire, le flux net de dépôt sec gazeux (dépôt gazeux - réémissions gazeuses) et le flux de dépôt humide. Ce dernier dépôt représente la somme du dépôt humide en phase gazeuse et particulaire.

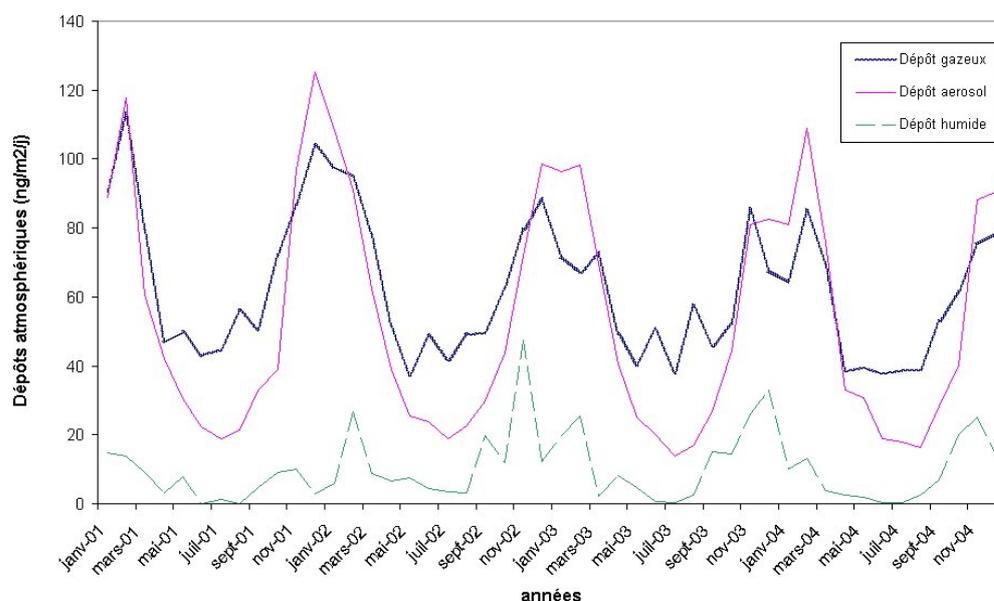


FIG. 5.11 – Apport atmosphérique pour le benzo[a]pyrène sur les légumes-feuilles en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  de 2001 à 2004 sur Martigues.

La contribution des dépôt sec et humide, gazeux et particulaire, dépend respectivement de la distribution des polluants entre phase particulaire et phase gazeuse dans l'atmosphère, ainsi que du régime des précipitations. En effet, pour le benzo[a]pyrène (figure 5.11), le dépôt sec particulaire est en moyenne légèrement supérieur au dépôt sec gazeux, lui-même plus élevé que le dépôt humide ( $62 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le dépôt sec particulaire contre  $53 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le dépôt sec gazeux et  $10.2 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le

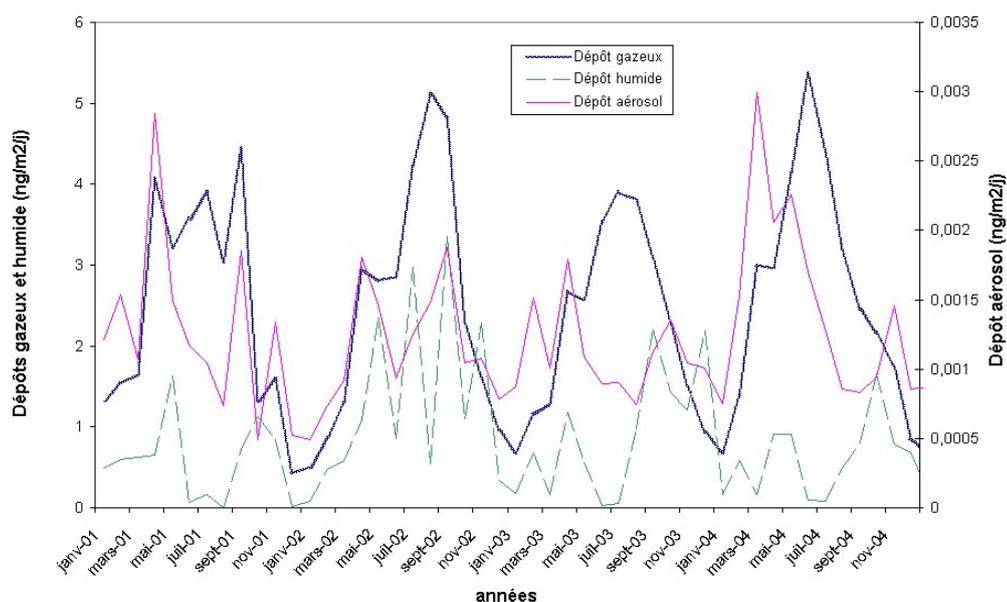


FIG. 5.12 – Apport atmosphérique pour le lindane sur les légumes-feuilles en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  de 2001 à 2004 sur Martigues.

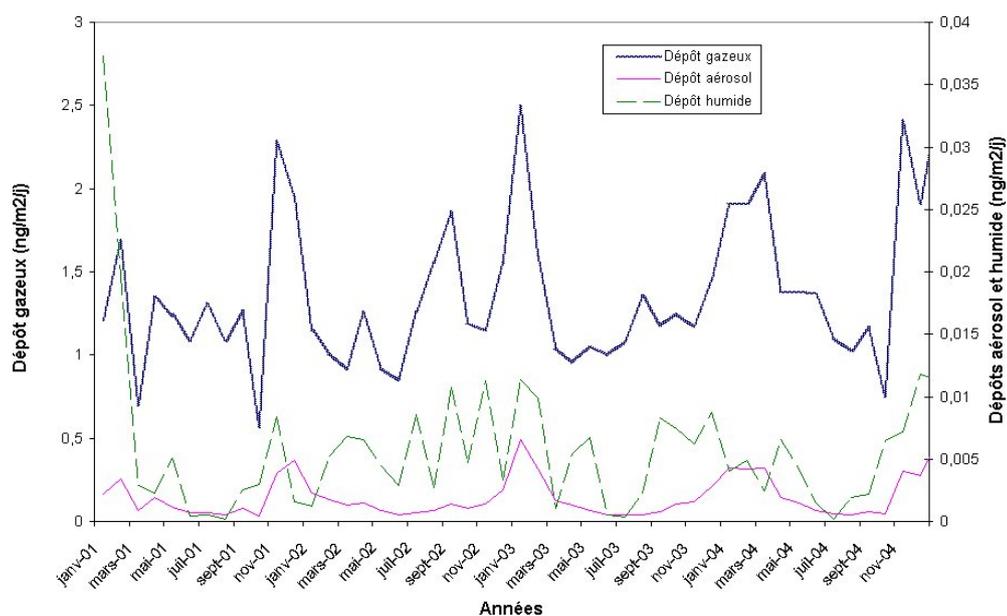


FIG. 5.13 – Apport atmosphérique pour le PCB28 sur les légumes-feuilles en  $\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  de 2001 à 2004 sur Martigues.

dépôt humide, moyennes sur 4 ans), ce qui est en adéquation avec son comportement atmosphérique majoritairement en phase particulaire. Le lindane étant connu pour son comportement quasi-gazeux dans l'atmosphère, la figure 5.12 met bien en évidence en moyenne la prédominance du dépôt sec gazeux par rapport au flux de dépôt sec particulaire et au dépôt humide ( $2,5 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le dépôt sec gazeux contre  $1,2 \cdot 10^{-3}$

$\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le dépôt sec particulaire et  $0.8 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le dépôt humide, moyennes sur 4 ans). Pour le PCB28 (figure 5.13), le dépôt gazeux est plus élevé que le dépôt sec particulaire et le dépôt humide ( $1.3 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le dépôt sec gazeux contre  $1.810^{-3}$  pour le dépôt sec particulaire et  $5.710^{-3} \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour le dépôt humide, moyennes sur 4 ans).

Des variations saisonnières dans les dépôts sont toutefois observées : pour le benzo[a]pyrène, on remarque des pics de flux de dépôt sec et humide pendant l’hiver, ce qui semble lié aux variations temporelles des émissions de ce polluant qui sont plus fortes pendant l’hiver. De même, pour le lindane, on observe un schéma inverse avec des pics de flux de dépôt pendant l’été, ce qui coïncide aussi avec les émissions de ce polluant plus importantes pendant les mois d’été. Pour le PCB28, malgré l’absence de variation temporelle des émissions du polluant, on remarque toutefois une augmentation du dépôt sec (gazeux et particulaire) pendant l’hiver. Ceci peut s’expliquer par le champ de vent qui est plus fort en hiver qu’en été, ce qui favorise le dépôt.

Par ailleurs, afin de mettre en évidence la pollution locale par rapport à celle globale (Europe) dans notre région d’étude, nous avons simulé deux types de cas. Tout d’abord, une simulation en tenant compte du cadastre d’émission EMEP sans les émissions de la zone étudiée (émissions nulles) nous donne un impact de la pollution globale. Puis une simulation a été réalisée en tenant compte des émissions globales et régionales. Cette comparaison entre les deux simulations permet de quantifier la contribution relative des émissions globales et régionales de la pollution dans les différents compartiments (air, sol et plantes). Les figures suivantes présentent les concentrations atmosphériques des trois polluants sur la région lors des deux simulations.

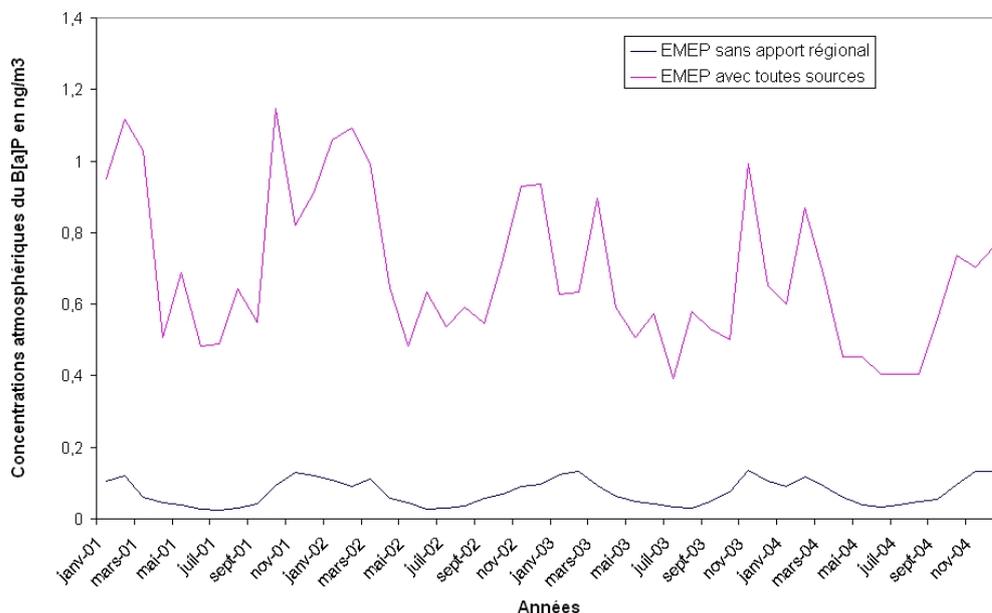


FIG. 5.14 – Concentrations atmosphériques du benzo[a]pyrène en  $\text{ng.m}^{-3}$  calculées en tenant compte des émissions régionales et continentales (EMEP avec toutes sources) et seulement des émissions continentales (EMEP sans apport régional) de 2001 à 2004 sur Martigues.

On remarque dans la figure 5.14 que la concentration atmosphérique du benzo[a]pyrène

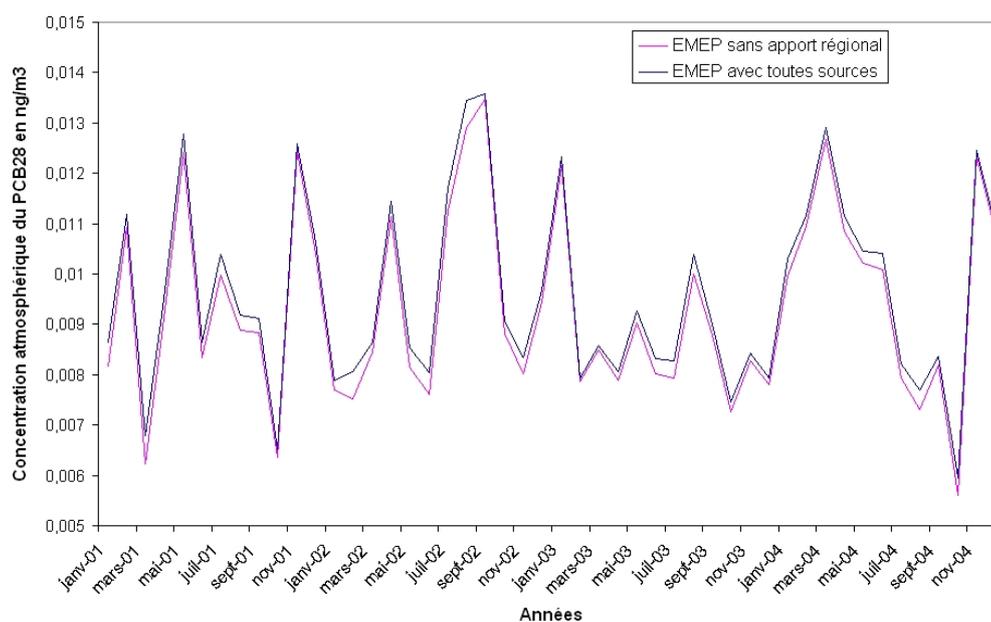


FIG. 5.15 – Concentrations atmosphériques du PCB28 en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  calculées en tenant compte des émissions régionales et continentales (EMEP avec toutes sources) et seulement des émissions continentales (EMEP sans apport régional) de 2001 à 2004 sur Martigues.

qui tient compte des émissions locales et continentales peut être jusqu'à 10 fois supérieure à celle ne tenant compte que des émissions continentales. Du fait de sa faible volatilité, le benzo[a]pyrène a tendance à se déposer près des sources d'émissions. On peut donc supposer que le benzo[a]pyrène, émis localement, contribue fortement à la contamination locale de l'atmosphère. Le PCB28 (figure 5.15) montre un faible impact des émissions locales par rapport à celles continentales. Pour le lindane (figure 5.16), on ne remarque aucun effet des émissions. Ceci s'explique par le fait que le cadastre d'émissions EMEP initial ne considère aucune émission sur la cellule contenant Martigues. Le niveau de concentration dans les légumes du lindane est donc uniquement dû à la contribution de la pollution globale (apports extérieurs à la cellule).

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons les concentrations atmosphériques ainsi que les dépôts issus de la simulation qui tient compte des émissions régionales et continentales. Ce choix permet d'inclure l'ensemble des sources (régionales et continentales) dans le calcul des concentrations dans le sol superficiel et dans les légumes-feuilles.

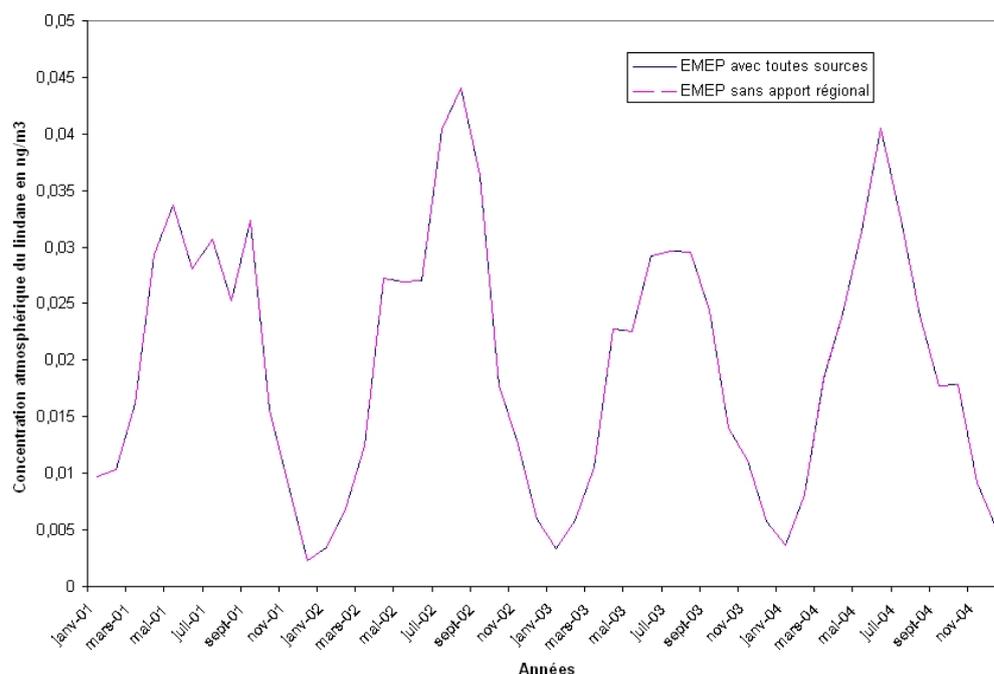


FIG. 5.16 – Concentrations atmosphériques du lindane en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  calculées en tenant compte des émissions régionales et continentales (EMEP avec toutes sources) et seulement des émissions continentales (EMEP sans apport régional) de 2001 à 2004 sur Martigues.

### 5.2.2.2 Concentrations dans le sol superficiel

Contrairement au modèle proposé par Legind & Trapp [Communication personnelle] qui utilise une concentration dans le sol constante, nous avons modélisé l'évolution de la concentration dans le sol. Les figures suivantes présentent l'évolution de cette concentration pour les trois polluants pendant une durée de 40 ans.

La contamination du sol par ces polluants est due à un apport atmosphérique, sec et humide des phases gazeuse et particulaire du polluant. La perte dans le sol est due, quant à elle à une dégradation des polluants dans le sol, un processus de percolation et aux réémissions de polluants en phase gazeuse.

La concentration dans le sol du lindane ne présente pas d'augmentation sur le long terme dans le sol (figure 5.18). Les résultats présentées dans les figures 5.17 et 5.19 montrent que la concentration de benzo[a]pyrène et de PCB28 dans le sol croît puis se stabilise assez rapidement pour le benzo[a]pyrène (au bout de 3 ans à environ  $25 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et plus lentement pour le PCB28 (au bout de 13 ans avec une concentration de  $0.3 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Dans le cas d'une forte rétention dans la phase particulaire du sol, le processus de percolation peut apparaître comme négligeable pour contrebalancer un apport atmosphérique constant comme dans le cas du benzo[a]pyrène et du PCB28. Le comportement de ces deux polluants peut s'expliquer par le fait que leur coefficient de partage entre les phases dissoute et solide dans le sol est très élevé. Celui-ci dépend du coefficient  $K_{ow}$  qui décrit un fort potentiel de bioconcentration des polluants dans le sol et donc une faible mobilité dans le sol ( $1.10^6$  et  $6.10^5 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$  pour le benzo[a]pyrène

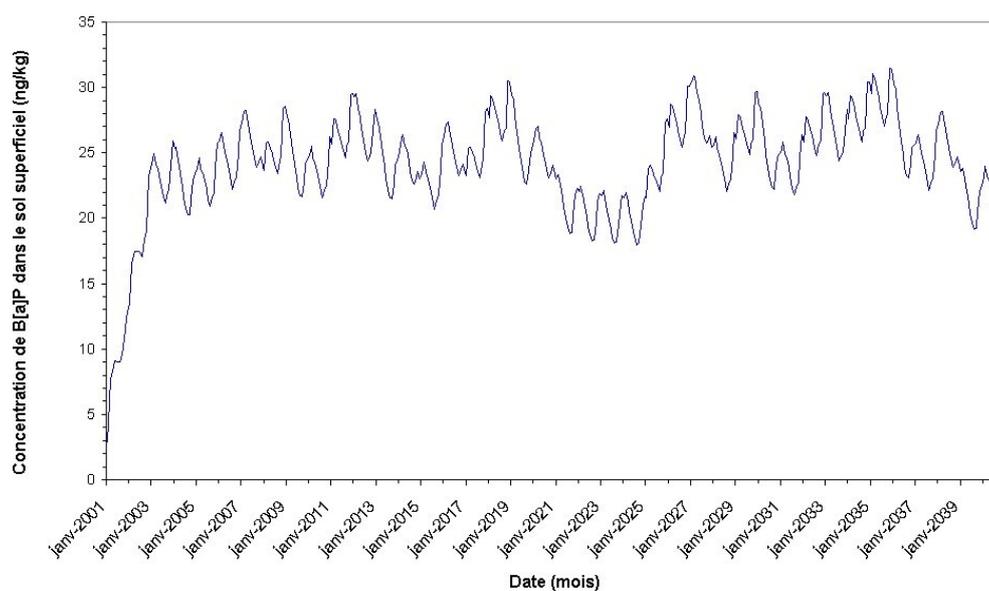


FIG. 5.17 – Évolution de la concentration dans le sol pour le benzo[a]pyrène en  $\text{ng.kg}^{-1}$  pendant 40 ans sur Martigues.

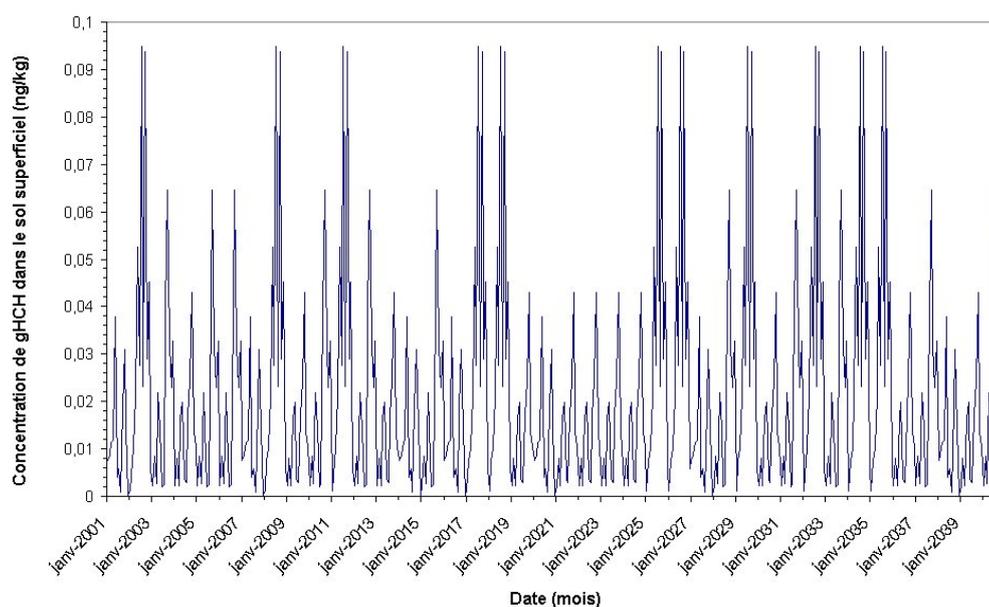


FIG. 5.18 – Évolution de la concentration dans le sol pour le lindane en  $\text{ng.kg}^{-1}$  pendant 40 ans sur Martigues.

et le PCB28). A l'opposé, pour le lindane, la percolation peut être un processus non négligeable du fait d'une faible valeur de  $K_{ow}$  ( $7.10^3 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ ).

Ces résultats attestent de la dynamique des concentrations de benzo[a]pyrène et de PCB28 dans le sol superficiel et il semble donc important de modéliser l'évolution temporelle de ce compartiment.

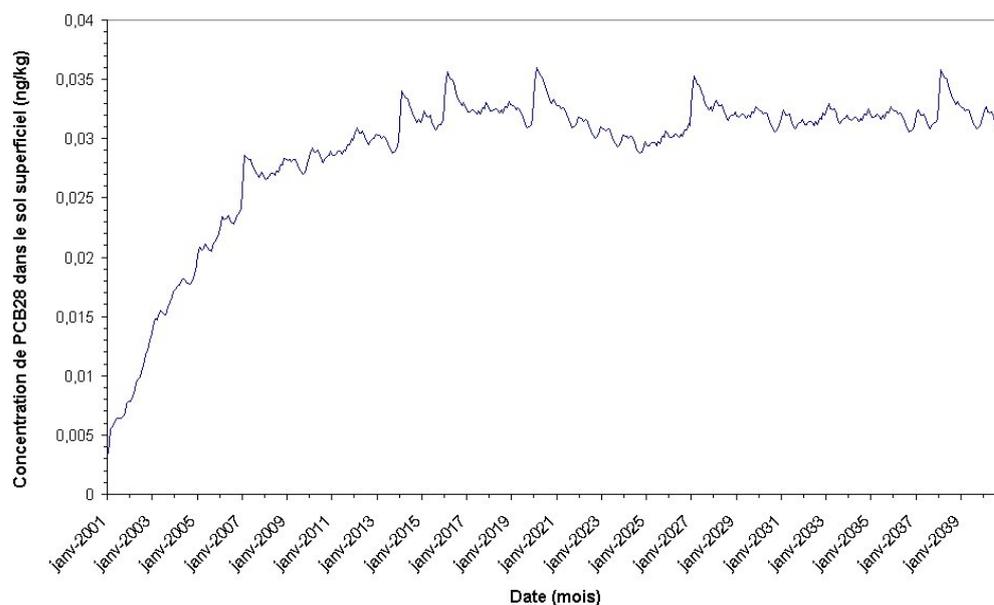


FIG. 5.19 – Évolution de la concentration dans le sol pour le PCB28 en  $\text{ng.kg}^{-1}$  pendant 40 ans sur Martigues.

### 5.2.2.3 Concentrations dans les légumes-feuilles

La contamination des légumes-feuilles tient compte d'un apport par la pollution atmosphérique directe (dépôt sec et humide) et par un flux transpiratoire depuis les racines vers les parties internes de la plante. Les pertes se font par dégradation dans le végétal, dilution du polluant pendant la croissance de la plante et réémissions gazeuses à partir du végétal vers l'atmosphère.

Les figures suivantes montrent les concentrations de benzo[a]pyrène, de lindane et de PCB28 dans les légumes-feuilles à la récolte sur 40 ans de simulations suite à une contamination atmosphérique.

On ne remarque aucune augmentation sur le long terme des concentrations des légumes pendant la période simulée. Cette observation permet de supposer que le niveau de contamination dans les légumes est très influencé par le dépôt atmosphérique et que l'évolution de la concentration dans le sol, observée dans les figures précédentes, ne semble pas avoir d'influence significative sur la contamination des légumes à la récolte. Nos résultats semblent similaires à ceux de différents auteurs. En effet, dans les travaux de Wild & Jones [1991] et Wild & Jones [1992], la contamination des HAPs à partir du sol semble être faible par rapport à d'autres voies de contamination atmosphérique. Nakajima *et al.* [1995] mettent aussi en évidence que la concentration de benzo[a]pyrène sur les feuilles est fortement liée à la concentration totale des aérosols en suspension dans l'atmosphère. Par ailleurs, des études sur la contamination des aiguilles d'Épicéa par le PCB ont été menées par Umlauf & McLachlan [1994a]. Ces derniers trouvent que le dépôt sec gazeux, le dépôt sec particulaire et le dépôt humide contribuent chacun de manière significative aux concentrations trouvées dans les aiguilles. Des recherches plus approfondies (Umlauf *et al.* [1994b]) leur ont permis de conclure que le dépôt sec gazeux était dominant dans la contamination atmosphérique par rapport au dépôt sec particulaire et au dépôt humide. Ce résultat conforte nos résultats pour le PCB28 (figure

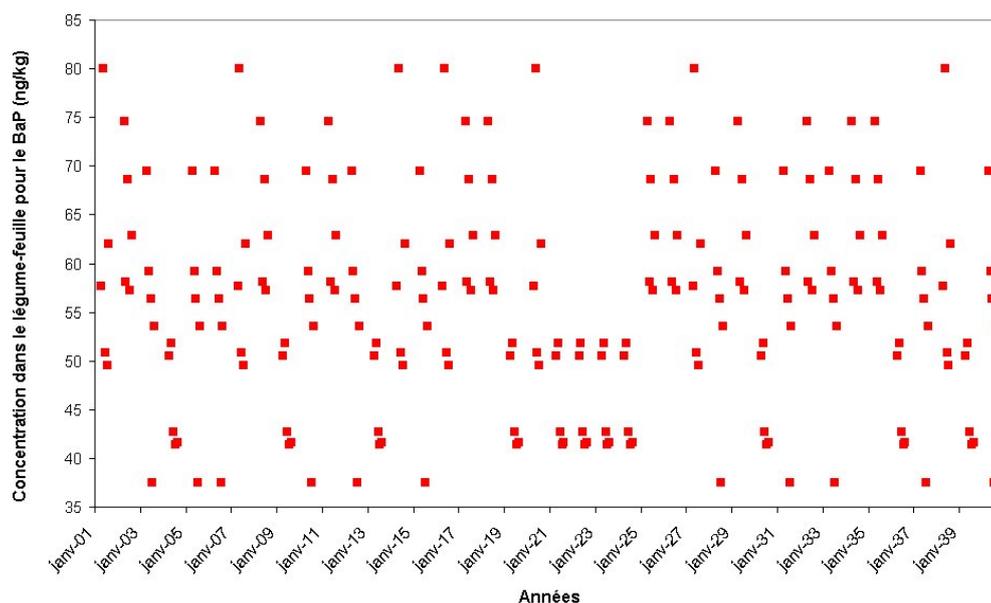


FIG. 5.20 – Concentrations sur le légume-feuille du benzo[a]pyrène en  $\text{ng.kg}^{-1}$  pendant 40 ans sur Martigues.

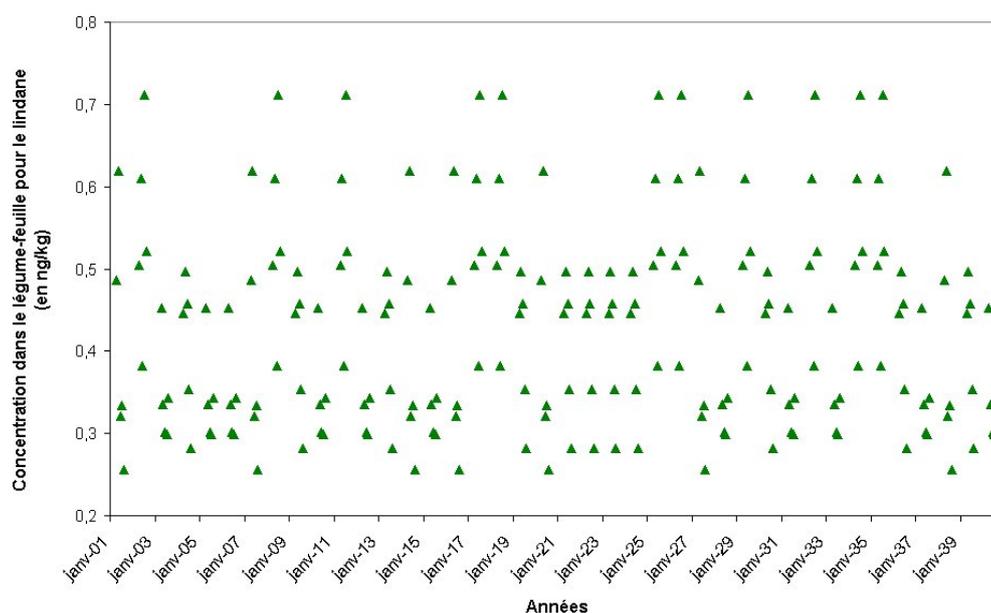


FIG. 5.21 – Concentrations sur le légume-feuille du lindane en  $\text{ng.kg}^{-1}$  pendant 40 ans sur Martigues.

5.13) qui présente la même tendance.

Par ailleurs, le benzo[a]pyrène est également un polluant modélisé par Legind & Trapp [Communication personnelle] et nous avons donc comparé notre modèle au leur. La concentration de benzo[a]pyrène dans les légumes-feuilles calculée par leur modèle donne une valeur de  $7.2 \mu\text{g.kg}^{-1}$  à la récolte alors que notre modèle estime une concen-

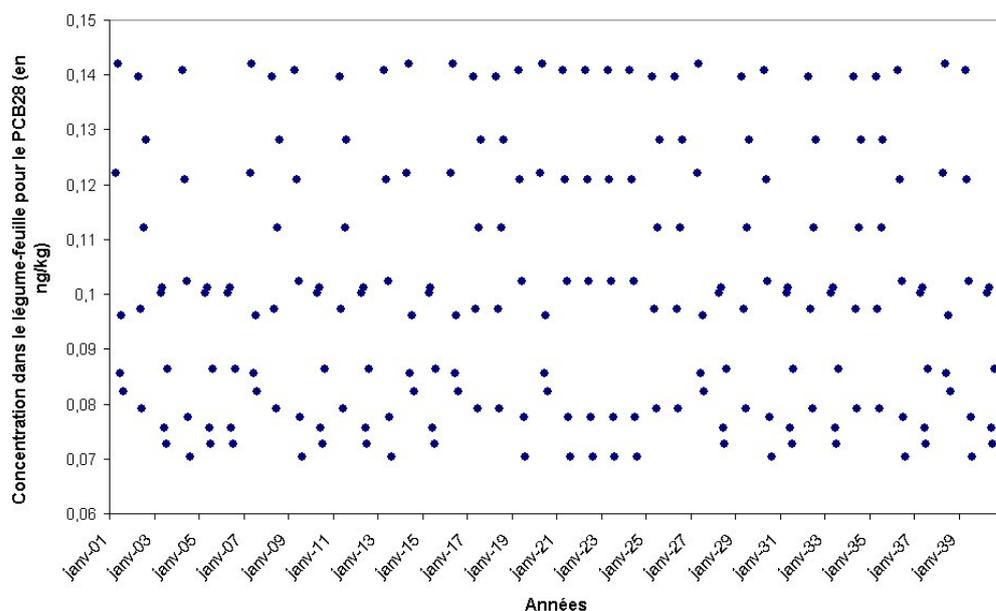


FIG. 5.22 – Concentrations sur le légume-feuille du PCB28 en  $\text{ng.kg}^{-1}$  pendant 40 ans sur Martigues.

tration de  $0.06 \mu\text{g.kg}^{-1}$  à la récolte. Des concentrations de benzo[a]pyrène sont mesurées dans des légumes verts, pommes de terre, fruits et autre végétaux en Angleterre en 2000 (Food Standards Agency [2002]) et celles-ci sont toutes inférieures à  $0.04 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Ces résultats sont concordants avec notre modèle mais d'autres mesures, notamment sur la zone d'étude, sont nécessaires pour valider notre modèle. De plus, des données pour les autres polluants sont essentielles pour conforter ce résultat.

Les résultats de cette application du couplage POLAIR3D-POP/OURSON sont relativement satisfaisants même si ce n'est qu'une étape préliminaire dans le couplage. En effet, seul un calcul en meilleure estimation n'est actuellement possible et des analyses d'incertitude et de sensibilité permettraient de renforcer la solidité du modèle. Par ailleurs, il apparaît qu'un tel couplage « atmosphère-légumes » pour les Polluants Organiques Persistants est essentiel car la contribution atmosphérique semble être un processus dominant dans la contamination moyenne des milieux agricoles, excepté lors de contamination ponctuelle telle que l'épandage de boues contaminées.

## Conclusion et Perspectives

Mon travail de thèse a eu pour objectif le développement d'un couplage entre un modèle de dispersion atmosphérique POLAIR3D et un modèle multi-milieux OURSON. Ce travail s'inscrit dans une problématique d'étude d'impact des rejets industriels en lien avec une réglementation mondiale définie par le protocole d'Aarhus et la convention de Stockholm. A l'échelle nationale la mise en application de cette réglementation est de plus en plus stricte puisqu'elle impose aux industriels un contrôle et des études d'impact environnementaux systématiques.

L'étude menée ici concerne deux types de pollution : les métaux lourds et les Polluants Organiques Persistants. Ces polluants sont essentiellement rejetés par l'activité anthropique et en partie par les industries de combustion.

Le choix des polluants modélisés - dépendant du cadre réglementaire - nécessite d'analyser leurs propriétés physico-chimiques pour déterminer les processus dans lesquels ils interviennent. L'objectif étant de comprendre et de représenter leurs impacts sur la santé humaine, et donc de simuler leurs transferts dans des compartiments environnementaux d'intérêt pour l'homme.

En ce qui concerne les métaux lourds, le cadmium et le plomb ont été pris en compte. Le mercure dont les interactions chimiques sont multiples et complexes n'a pas été modélisé dans cette première étape mais devrait faire partie des prolongements naturels de cette thèse. Dans l'atmosphère, ces métaux ont la propriété de se trouver uniquement en phase particulaire et sont supposés de ne pas avoir de dégradation chimique. Pour les compartiments sol et végétation, la contamination par le dépôt atmosphérique est une voie privilégiée pour ces polluants. Le couplage entre le modèle multi-milieux et le modèle de dispersion atmosphérique prend donc en compte l'apport par précipitation et par dépôt sec.

Nous avons restreint le nombre de Polluants Organiques Persistants pris en compte pour la modélisation. Ce choix repose sur une simple classification. Nous avons, d'une part, considéré le caractère mono ou multiphasique (particulaire ou gazeux) de ces polluants pour représenter l'ensemble des comportements. La disponibilité des émissions et des observations en Europe a aussi amené à restreindre le choix. Finalement, 21 polluants répartis en 5 familles ont été retenus pour la modélisation :

- les Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques, associés à 90% à la phase particulaire (liés aux particules de combustion) dans l'atmosphère et possédant, du fait de leur faible volatilité, un fort potentiel d'accumulation dans les végétaux et les sols ;
- les dioxines/furanes, se retrouvant associés en général aux particules de combustion mais présentant un comportement monophasique variable d'un congénère à l'autre. La mobilité de ces polluants dans les sols est, par ailleurs, extrêmement faible ;

- les PolyChloroBiphényles se trouvant dans les deux phases particulaire et gazeuse, le degré de chloration des polluants influençant leur proportion en phase gazeuse. Les PCBs sont faiblement mobiles dans les sols et les végétaux et sont par conséquent persistants ;
- l’HexaChloroBenzène, retenu pour son comportement transfrontière du fait de sa grande volatilité. Il se trouve sous forme gazeuse et particulaire dans l’atmosphère et s’accumule dans les sols où il se dégrade très difficilement ;
- le lindane, également volatil et participant donc au transport longue distance. Il est présent à plus de 90% sous forme gazeuse et sa volatilisation à partir du sol est très active aussi bien sur terre que sur mer. Le lindane est peu mobile dans les sols.

L’ensemble de ces comportements est décrit et modélisé par trois coefficients de partage entre l’air, l’eau et la phase organique.

Les simulations des modèles de chimie-transport atmosphérique et multi-milieux sont réalisées sur la période 2001-2004 sur laquelle les cadastres d’émission de polluants sont disponibles.

Le chapitre sur la modélisation atmosphérique des métaux lourds nous a permis, comme attendu, de mettre en évidence spatialement un lien entre les dépôts sec et humide de plomb et de cadmium avec leurs émissions respectives et avec les précipitations. Actuellement, dans chaque cellule du domaine, le dépôt est réparti sur chaque type de sol pondéré par le pourcentage d’occupation du type de sol dans la cellule. Une perspective à court terme serait de modéliser pour chaque type de sol, un dépôt spécifique afin de mener des études d’impact pour une surface donnée de manière plus rigoureuse.

La modélisation atmosphérique des POPs a requis le développement d’un nouveau modèle CTM, POLAIR3D-POP, que j’ai proposé puis mis en oeuvre sur la période 2001-2004 à l’échelle européenne.

L’analyse des résultats de simulation est présentée pour trois polluants représentatifs de l’ensemble des comportements rencontrés (monophasique, multiphasique sous forme particulaire et gazeuse) pour lesquels nous disposons d’observations.

Le benzo[a]pyrène, appartenant aux HAPs et présent majoritairement sous forme particulaire, a des concentrations atmosphériques et des flux de dépôt surestimés par le modèle. La non prise en compte de la granulométrie des aérosols liés à ce polluant pourrait expliquer ce résultat. Cette lacune pourrait être comblée, dans les développements futurs, en incluant un module d’aérosol dans le modèle POLAIR3D-POP. La variation saisonnière des concentrations est par contre relativement bien représentée par le modèle.

Le lindane, principalement présent en phase gazeuse, montre une assez bonne représentativité de la variation saisonnière mais une sous-estimation en moyenne des flux de dépôt humide. Du fait sa grande réactivité avec l’eau, il semble important de mieux prendre en compte le module océan. Le modèle européen MSCE-POP utilise d’ailleurs un modèle océanographique couplé à son modèle CTM ce qui semble améliorer les résultats. Une perspective à moyen terme pourrait être d’envisager ce type de couplage, ou de façon plus réaliste, de détailler le module océan en se basant sur un modèle océanographique mais cela nécessitera des développements conséquents.

Le PCB28, présent à la fois en phase gazeuse et particulaire, a des concentrations atmosphériques du même ordre de grandeur que les observations. La variation saison-

nière du PCB n'a pas été prise en compte dans le modèle, celle-ci pourrait cependant corriger la surestimation des concentrations dans les précipitations.

Pour l'ensemble des polluants, il convient toutefois de rappeler que les incertitudes liées aux émissions d'entrée du modèle sont conséquentes et peuvent varier d'un facteur 2 à 5 (pour le benzo[a]pyrène et le lindane) à un ordre de grandeur (pour le PCB28). De plus, la validation du modèle POLAIR3D-POP est rendue difficile due au faible nombre de stations de mesures et à leur localisation spatialement irrégulière sur le domaine européen. Dans une optique de validation, - la majeure partie des POPs participant au transport grande distance -, il serait intéressant, pour la suite du travail, d'augmenter la taille du domaine de simulation du modèle (en passant à un modèle hémisphérique par exemple). Il semble aussi indispensable d'étendre la validation à plusieurs années pour conforter les résultats. Ceci aurait l'avantage de mieux décrire l'accumulation des polluants dans les surfaces en accord avec leurs constantes de dégradation.

Par ailleurs, une perspective intéressante serait de mener une analyse de sensibilité pour POLAIR3D-POP afin de quantifier l'impact respectif des différents forçages utilisés et des choix de paramétrisation. En effet, malgré quelques tests de sensibilité menés sur différents paramètres dans notre modèle, il serait intéressant d'étendre ces tests sur le choix des différentes paramétrisations.

Actuellement, des techniques utilisant un modèle adjoint, couramment utilisées en modélisation inverse (Roustan & Bocquet [2006a], Roustan & Bocquet [2006b], par exemple), permettent de réaliser ces analyses de sensibilité et d'optimiser les conditions aux limites latérales au regard de l'écart modélisation/observation. Dans le cas de notre modèle, l'application de cette technique demande à être investiguée plus en détail du fait des processus de réémissions de polluants qui sont liés à la fois aux concentrations atmosphériques et aux concentrations dans le sol.

D'autres méthodes, suivant une approche stochastique, pourraient aussi être envisagées pour mener une analyse de sensibilité du type de ce qui est réalisé dans OURSON, celles-ci étant en général plus simples à mettre en oeuvre que les techniques adjointes, mais plus coûteuses en temps calcul.

En ce qui concerne le modèle d'impact OURSON, j'ai élargi la modélisation à une source de contamination atmosphérique pour la prise en compte de rejets atmosphériques en incluant l'impact de ce type de pollution sur les milieux agricoles et plus particulièrement sur les légumes feuilles et fruits. L'adaptation de ce modèle a nécessité la création de nouveaux termes sources, correspondant aux flux de dépôt atmosphérique sec et humide et aux concentrations atmosphériques de polluant pour les compartiments en interaction directe avec l'air, mettant en jeu de nouveaux transferts. Ensuite, parmi les processus participant à la contamination, nous avons introduit de nouveaux processus spécifiques à la pollution atmosphérique tels que la dissolution des métaux dans les précipitations et la captation foliaire du polluant lors des dépôts sec et humide (interception du polluant en phase particulaire et dissoute). Une fois les processus bien identifiés, de nouveaux paramètres spécifiques à la pollution atmosphérique (facteur de dissolution, rapport de captation foliaire) ont été introduits en les adaptant aux métaux lourds. Des études bibliographiques approfondies ont permis de constituer des bases de données pour chaque paramètre et construire ainsi des Fonctions de Densité de Probabilité pour chaque paramètre d'entrée.

Pour les Polluants Organiques Persistants, nous avons développé un modèle multi-

milieux en utilisant les paramétrisations du modèle de végétation inclus dans le modèle atmosphérique POLAIR3D-POP. Nous avons ainsi modélisé la contamination des légumes-feuilles par une pollution atmosphérique. Ce modèle est une première étape car il ne permet le calcul qu'en meilleure estimation. A court terme, ce modèle sera développé pour les autres compartiments et introduit dans le modèle OURSON. Par ailleurs, la création de nouvelles bases de données sera nécessaire pour caractériser les paramètres d'entrée liés à une pollution atmosphérique de POPs et définir les PDFs associées aux paramètres. Ainsi, des analyses d'incertitude et de sensibilité pourront être menées sur le modèle afin de déterminer les paramètres les plus sensibles.

La voie atmosphérique de contamination pour les milieux agricoles pouvant être une voie majeure dans la contamination des sols et des végétaux, une meilleure compréhension du système d'exposition atmosphère-sol- plante est essentielle pour l'évaluation des risques sanitaires liés à l'ingestion de végétaux contaminés. Le modèle couplé (CTM et multi-milieux) a donc été mis en application lors d'études de cas pour les métaux lourds et les Polluants Organiques Persistants. Pour ces études, les simulations sont réalisées sur 40 ans sur les légumes-feuilles et/ou les légumes-fruits en comparant l'impact de la pollution atmosphérique locale par rapport à celle plus globale, à l'échelle de l'Europe. Des analyses d'incertitudes et de sensibilité, dans le cas des métaux lourds, ont permis de déterminer les paramètres d'entrée des modèles les plus sensibles. Les calculs en meilleure estimation et l'analyse d'incertitude ont permis de vérifier que la limite acceptable de concentration de polluants dans les aliments n'était pas dépassée. Une perspective consisterait à étudier l'impact de contaminations multi-sources telles que l'irrigation des légumes par de l'eau contaminée, l'épandage de boues contaminées. Cette approche multi-sources permettrait de mettre en évidence un type de pollution par rapport à un autre et de les classer.

Une deuxième étude de cas a été menée pendant 40 années de simulation sur la contamination d'un légume-feuille par les Polluants Organiques Persistants en comparant l'impact de la pollution atmosphérique locale par rapport à celle plus globale, à l'échelle de l'Europe. Les résultats obtenus sont assez concordants pour les rares mesures disponibles. Ce modèle est beaucoup plus simple car il ne permet actuellement qu'un calcul en meilleure estimation, mais il permet néanmoins de mettre en évidence le rôle dominant de la voie atmosphérique pour ce type de polluant. Une perspective à court terme serait de développer ce modèle multi-milieux à d'autres compartiments comme les aliments comestibles mais aussi à d'autres types de contamination comme les boues d'épandage ou l'irrigation, et de l'inclure dans le modèle OURSON. Des analyses d'incertitudes et de sensibilité étant essentielles pour ce type de modèle, l'introduction de PDFs pour les paramètres d'entrée (constantes et sorties du modèle atmosphérique) est donc une suite logique dans le développement de ce modèle.

La nécessité de disposer d'un grand nombre de données spatialisées de concentration des polluants dans l'atmosphère et en surface (sols et couverts végétaux) est un enjeu important pour mieux évaluer et valider le modèle couplé. Actuellement, il existe quelques campagnes de mesures de concentration atmosphérique comme le projet POPCYCLING-Baltic qui fournit des concentrations de POPs près de la mer Baltique (Pacyna [1999]) ou le projet germano-canadien de campagne de mesures sur l'Atlantique du Nord-Est (Gusev *et al.* [2005b]). De telles campagnes ainsi que le développement du

---

réseau de mesures EMEP (homogénéisation des stations de mesures) sur le domaine européen permettraient une confrontation mesures/observation et une utilisation des mesures plus pertinente. Pour les milieux agricoles, la validation du modèle est impossible faute de mesures disponibles. Il serait intéressant de promouvoir des sites de mesures pilotes en équipant des parcelles agricoles expérimentales proches d'une industrie polluante afin de collecter régulièrement des données d'observations.

En ce qui concerne les incertitudes liées à la modélisation, on peut distinguer les incertitudes liées aux variables et paramètres d'entrée et celles liées à la formulation même du modèle (choix des paramétrisations). Dans l'étude d'impact menée sur les métaux lourds, nous avons défini des Fonctions de Densité de Probabilité liées aux variables de sorties du modèle atmosphérique (concentration dans l'air et flux de dépôt) à partir des comparaisons aux mesures. Ces PDFs ont permis de faire des analyses d'incertitude et de sensibilité rigoureuses dans le modèle multi-milieux car elles se basent sur une incertitude réaliste sur les sorties du modèle atmosphérique. Il y aurait un intérêt d'adapter les calculs de PDFs aux données d'entrée du modèle atmosphérique, mais il faudrait trouver un compromis entre le coût calcul de la simulation et le coût calcul des PDFs. Par ailleurs, les incertitudes liées au choix des paramétrisations dans le modèle peuvent également être importantes. Actuellement, pour la modélisation en chimie atmosphérique, l'incertitude due à la formulation du modèle est estimée par des simulations d'ensemble, plus précisément par des ensembles de simulations avec des modèles différents (Mallet [2004b]). La perspective d'inter-comparaison de modèles est alors à envisager (Shatalov *et al.* [2005a]) afin de mieux apprécier les choix de paramétrisation aussi bien au niveau du modèle atmosphérique que du modèle multi-milieux.



## Bibliographie

- AARKROG, A. 1964. On the direct contamination of rye, barley, wheat and oats with  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  and  $^{141}\text{Ce}$ . *Radiat. Bot.*, **9**, 357–366.
- AARKROG, A. 1972. *Direct contamination of barley with  $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{115}\text{Cd}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{133}\text{Ba}$* . Tech. rept. Risoe report No. 256. Danish Atomic Energy Commission.
- AARKROG, A. 1983. *Translocation of radionuclides in cereal crops. ecological aspects of radionuclides releases*. Oxford Blackwell scientific Publishers.
- AARKROG, A., & LIPPERT, J. 1971. Direct contamination of barley with  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{203}\text{Hg}$  and  $^{210}\text{Pb}$ . *Radiat. Bot.*, **11**, 463–472.
- ABBOTT. 1994. COMIDA : a radionuclide food chain model for acute fallout deposition. *Health Phys*, **66**, 17–29.
- AFINOGENOVA, O., DUTCHAK, S., & ILYIN, I. 2006. *EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on heavy metals*. Tech. rept. 6/2006. EMEP/MSC-E.
- ALLEN, J.O., NEMITZ, E., SHI, J.P., HARRISON, R.M., & GREENWOOD, J.C. 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the united kingdom. *Atmos. Environ.*, **35**, 581–591.
- AMAP. 2004. *Persistent Organic Pollutants in the Artic*. Tech. rept. AMAP Assessment 2002. Artic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).
- AMBROSE, R.B., WOOL, T.A., & MARTIN, J.L. 1995. *The Water quality Analysis Simulation Program, WASP5. Part A : model documentation*. US-EPA.
- ANDERSON, P.N., & HITES, R.A. 1996. Oh radical reactions : the major pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1756–1763.
- ANGELETTI, L., & LEVI, E. 1977. *Etude comparative des fractures de transfert d'eau, de l'iode et du strontium sur le ray-grass et le trèfle*. Tech. rept. CEA-R-4860. CEA.
- ANONYMOUS. 2002. *Analyse de sensibilité de d'incertitude sur le risque de leucémie attribuable aux installations nucléaires du nord-cotentin. Distribution de probabilité des paramètres*. Tech. rept. 2eme mission, Annexe 1. Rapport du Groupe Radioécologie Nord-Cotentin.

- ANSPAUGH, L.R., SIMON, S.L., GORDEEV, K.I., LITKHTAREV, I.A., MAXWELL, R.M., & SHINKAREV, S.M. 2002. Movement of radionuclides in terrestrial ecosystems by physical process. *Health Phys*, **82**, 669–679.
- ATKINSON, R., GUICHERIT, R., HITES, R.A., PALM, W-U, SEIBER, J.N., & DE VOOGT, P. 1999. Transformations of pesticides in the atmosphere : a state of the art. *Water Air Soil Poll.*, **115**, 219–243.
- AYRIS, S., & HARRAD, S. 1999. The fate and persistence of polychlorinated biphenyls in soil. *J. Environ. Monit.*, **1**, 395–401.
- BACCI, E., CEREJEIRA, M.J., GAGGI, C., CHEMELLO, G., CALAMARI, D., & VIHGI, M. 1990a. Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves : the azalea model. *Chemosphere*, **21**, 525–535.
- BACCI, E., CALAMARI, D., GAGGI, C., & VIHGI, M. 1990b. Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves : Experimental measurements and correlation. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 885–889.
- BAES, C.F., & SHINN, R.D. 1983. A proposal for estimating of soil leaching and leaching constants for use in assessment models. *J. Environ. Qual.*, **12**.
- BALDOCCHI, D.D., HICKS, B.B., & CAMARA, P. 1987. A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces. *Atmos. Environ.*, **21**, 91–101.
- BARBER, J.L., THOMAS, G.O., KERSTIENS, G., & JONES, K.C. 2004. Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within-plant processing of pops. *Environ. Pollut.*, **128**, 99–138.
- BECHTEL. 1998. *Empirical models for the uptake of inorganic chemicals from soil by plants*. Tech. rept. BJC/OR-133. Bechtel Jacobs Company.
- BEDOS, C., CELLIER, P., CALVET, R., BARRIUSO, E., & GABRIELLE, B. 2002. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants. *Agronomie*, **22**, 21–33.
- BERDOWSKI, J.J.M, BAAS, J., BLOOS, J.P.J., VISSCHEDIJK, A.J.H., & ZANDVELD, P.Y.J. 1997. *The european emission inventory of heavy metals and persistent organic pollutants for 1990*. Tech. rept. UBA-FB 104 02 672/03. TNO, Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation.
- BEYER, A., & MATTHIES, M. 2002. *Criteria for atmospheric long-range transport potential and persistence of pesticides and industrial chemicals*. Tech. rept. 07/2002. Umweltbundesamt.
- BISSON, M., DIDERICH, R., HOUEIX, N., HULOT, C., LACROIX, G., LEFEVRE, J.P., LEVEQUE, S., MAGAUD, H., MORIN, A., PEPIN, G., & PICHARD, A. 2005a. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. Cadmium et ses dérivés*. INERIS.
- BISSON, M., DOORNAERT, B., HULOT, C., JOACHIM, S., LACROIX, G., LEFEVRE, J.P., MALLERET, L., & TISSOT, S. 2005b. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. Benzof[b]Fluoranthène*. INERIS.

- BISSON, M., BUREAU, J., DENYS, S., LACROIX, G., JOLIBOIS, B., LEFEVRE, J.P., STRUB, M.P., & TISSOT, S. 2005c. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. PolyChloroBiphényles*. INERIS.
- BISSON, M., BUREAU, J., HULOT, C., LACROIX, G., LEFEVRE, J.P., MANDIN, C., & STRUB, M.P. 2005d. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. Lindane*. INERIS.
- BISSON, M., DIDERICH, R., DUJARDIN, R., HULOT, C., LACROIX, G., LAMY, M.H., LEFEVRE, J.P., LEVEQUE, S., MAGAUD, H., & TISSOT, S. 2006b. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. benzo[a]pyrène*. INERIS.
- BOUTAHAR, J. 2004. *Réduction de modèles de qualité de l'air pour les études d'impact à l'échelle européenne*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J.M., & JONES, K.C. 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach. 2. Emissions. *Sci. Total Envir.*, **290**, 199–224.
- BRENNAN, M., & SHELLEY, M. 1999. A model of the uptake, translocation and accumulation of lead (pb) by maize for the purpose of phytoextraction. *Ecological Engineering*, **12**, 271–297.
- BRIGGS, G.G., BROMILOW, R.H., & EVANS, A.A. 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley. *Pest. Sci.*, **13**, 495–504.
- BRONDEAU, M.T., CLAVEL, T., FALCY, M., JARGOT, D., LAFONTAINE, M., REYNIER, M., & SCHNEIDER, O. 1997. *Fiche toxicologique n°144 : benzo[a]pyrène*. INRS.
- BROOK, J.R., ZHANG, L., DI-GIOVANNI, F., & PADRO, J. 1999. Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of air pollutant dry deposition over North America. Part I : model development. *Atmos. Environ.*, **33**, 5037–5051.
- BRUBAKER, W.W., & HITES, R.A. 1997. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans : gas-phase hydroxyl radical reactions and related atmospheric removal. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1805–1810.
- BRUBAKER, W.W., & HITES, R.A. 1998. OH reaction kinetics of gas-phase  $\alpha$ - and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 766–769.
- BULGAKOV, A., IOANNISIAN, D., MOISSEEV, B., ZELENKO, A., RESNYANSKY, Y., & ERDMAN, L. 1998. *Review of physical-chemical properties of pcdds and pcdfs in respect to their long-range transport in the atmosphere. long-range transport of selected pops. part ii : Physical-chemical properties of dioxins and furans and factors influencing the transport and accumulation of persistent organic pollutants*. Tech. rept. 2/1998. EMEP/MSC-E.
- BUREAU, J., DELRUE, N., LACROIX, G., LEFEVRE, J.P., GALL, A.C. LE, STRUB, M.P., & TISSOT, S. 2006. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. Dioxines*. INERIS.

- CANADA GOUVERNEMENT. 1993. *Liste des substances d'intérêt prioritaire rapport d'évaluation : HexaChlorobenzène*. ISBN 0-662-98234-7.
- CARLON, C., VALLE, M. DALLA, & MARCOMINI, A. 2004. Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. *Environ. Pollut.*, **127**, 109–115.
- CHADWICK, R.C., & CHAMBERLAIN, A.C. 1970. Field loss of radionuclides from grass. *Atmos. Environ.*, **4**, 41–56.
- CHAMBERLAIN, A.C. 1966. Transport of gases to and from grass and grass-like surfaces. *Proc. Roy. Soc.*, **a290**, 236–265.
- CHAMBERLAIN, A.C. 1970. Interception and retention of radioactive aerosols by vegetation. *Atmos. Environ.*, **4**, 57–78.
- CHEN, J., QUAN, X., YAN, Y., YANG, F., & PEIJNENBURG, W.J.G.M. 2001. Quantitative structure-property relationship studies on the direct photolysis of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol. *Chemosphere*, **42**, 263–270.
- CHESTER, R., BRADSHAW, G.A., & CORCORAN, P.A. 1994. Trace metal chemistry of the north sea particulate aerosol; concentrations, sources and sea water fates. *Atmos. Environ.*, **28**, 2873–2883.
- CHESTER, R., NIMMO, M., & CORCORAN, P.A. 1997. Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat : A coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.*, **58**, 293–312.
- CHESTER, R., NIMMO, N., FONES, G.R., KEYSE, S., & ZHANG, J. 2000. The solubility of pb in coastal marine rainwaters : ph-dependent relationships. *Atmos. Environ.*, **34**, 2875–2887.
- CIFFROY, P., SICLET, F., DAMOIS, C., & LUCK, M. 2005. A dynamic model for assessing radiological consequences of routine releases in the loire river : parametrisation and uncertainty/sensitivity analysis. *J. Environ. Radioact.*, **83**, 9–48.
- CIFFROY, P., SICLET, F., DAMOIS, C., & LUCK, M. 2006. A dynamic model for assessing radiological consequences of tritium routinely released in rivers. Application to the loire river. *J. Environ. Radioact.*, **90**, 110–139.
- COLIN, J.L., & JAFFREZO, J.L. 1990. Solubility of major species in precipitation : factors of variation. *Atmos. Environ.*, **24A**, 537–544.
- COLLE, C., MADOZ-ESCANDE, C., & LECLERC, E. 2008. Foliar transfer into the biosphere : review of translocation factors to grains. *à paraître dans J. Environ. Radioact.*
- COUSINS, I.T., & MACKAY, D. 2000. *Transport parameters and mass balance equations for vegetation in a level III fugacity model*. Tech. rept. Internal Report.
- COUSINS, I.T., & MACKAY, D. 2001. Strategies for including vegetation compartments in multimedia models. *Chemosphere*, **44**, 643–654.

- COUSINS, I.T., BECK, A.J., & JONES, K.C. 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-sol interface. *Sci. Total Envir.*, **228**, 5–24.
- DEBRY, E. 2004. *Modélisation et simulation numérique de la dynamique des aérosols atmosphériques*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- DESBOEUF, K.V., LOSNO, R., & COLIN, J.L. 2001. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. *Atmos. Environ.*, **35**, 3529–3537.
- DESBOEUF, K.V., SOFIKITIS, A., LOSNO, R., & AUSSET, J.L. COLINAND P.R. 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere*, **58**, 195–203.
- DIAMOND, M.L., GINGRICH, S.E., FERTUCK, K., MCCARRY, B.E., STERN, G.A., BILLECK, B., GRIFT, B., BROOKER, D., & YAGER, T.D. 2000. Evidence for organic film on an impervious urban surface : characterization and potential teratogenic effects. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2900–2908.
- DIAMOND, M.L., PRIEMER, D.A., & LAW, N.L. 2001. Developing a multimedia model of chemical dynamics in an urban area. *Chemosphere*, **44**, 1655–1667.
- DOORNAERT, B., HULOT, C., JOACHIM, S., LACROIX, G., LEFEVRE, J.P., MALLERET, L., & TISSOT, S. 2005. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. Benzo[k]Fluoranthène*. INERIS.
- DOORNAERT, B., PICHARD, A., & GILLET, C. 2006. *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR)*. INERIS.
- DRAXLER, R.R., & HESS, G.D. 1997. *Description of the HYSPLIT4 modeling system*. Tech. rept. ARL-224. NOAA Tech Memo ERL.
- DURRIEU, G., CIFFORY, P., & GARNIER, J-M. 2006. A weighted bootstrap method for the determination of probability density functions of freshwater distribution coefficients (Kds) of Co, Cs, Sr and I radioisotopes. *Chemosphere*, **65**, 1308–1320.
- EDF. 2006. *Rapport d'activité*, [http : //www.edf.com/html/ra2006/pdf/ra2006dd06vf.pdf](http://www.edf.com/html/ra2006/pdf/ra2006dd06vf.pdf).
- EMEP/MSC-W. 1996. *Transboundary air pollution in europe. part 1 : Estimated dispersion of acidifying agents and of near surface ozone*. Tech. rept. 1/1996. EMEP/MSC-W.
- ERIKSSON, A. 1977. *Direct uptake by vegetation of deposited materials*. Agricultural College of Sweden, Uppsala. SLU-IRB-42.
- EYFROMSON, R., SAMPLE, B., & SUTER, G. 2001. Uptake of inorganic chemicals from soil to plant leaves : regression of field data. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, 2561–2571.
- FABRE, B., ROTH, E., & HEINTZ, V. 2005. *Les isomères de l'Hexachlorocyclohexane*. UHA-ADEME.

- FALCONER, R.L., & HARNER, T. 2000. Comparison of octanol-air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs. *Atmos. Environ.*, **34**, 4043–4046.
- FALCY, M., POISSON, N., & PROTOIS, J-C. 2004. *Le point des connaissances sur... Dioxines et furanes*. INRS.
- FERNANDEZ, A.J., TERNERO, M., BARRAGAN, F.J., & JIMENEZ, J.C. 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Sci.*, **2**, 123–136.
- FERNANDEZ, A.J., TERNERO, M., BARRAGAN, F.J., & JIMENEZ, J.C. 2002. A chemical speciation to trace metals for fine urban particles. *Atmos. Environ.*, **36**, 773–780.
- FINIZIO, A., MACKAY, D., BIDLAMAN, T., & HARNER, T. 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmos. Environ.*, **31**, 2289–2296.
- FISMES, J., ECHEVARRIA, G., LECLERC-CRESSAC, E., & MOREL, J-L. 2005. Uptake and transport of radioactive nickel and cadmium into three vegetables after wet aerial contamination. *J. Environ. Qual.*, **34**, 1497–1507.
- FOOD STANDARDS AGENCY. 2002. *PAHs in the UK diet : 2000 total diet study samples*. Food Survey Information Sheet Number.
- FREYDIER, R., & DUPRÉ, B. 1999. Lead in rainwaters from intertropical africa : natural or anthropogenic origin? *J. Geophys. Res.*, **104**, D13, 16001–16008.
- GARNAUD, S., MOUCHEL, J-M., CHEBBO, G., & THÉVENOT, D.R. 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in paris district : comparison with urban runoff. *Sci. Total Envir.*, **235**, 235–245.
- GATZ, D.F., & CHU, L-C. 1986. *Metal solubility in atmospheric deposition*. Nriagu, J.O. and Davidson, C.I., Editors. Chap. Toxic Metals in the Atmosphere.
- GLORENNEC, P., ZMIROU, D., & BARD, D. 2005. Public health benefits of compliance with current e.u. emissions standards for municipal waste incinerators : A health risk assessment with the caltox multimedia exposure model. *Environ. Int.*, **31**, 693–701.
- GOLOMB, D., RYAN, D., EBY, N., UNDERHILL, J., & ZEMBA, S. 1997. Atmospheric deposition of toxic onto Massachusetts bay. I- Metals. *Atmos. Environ.*, **31**, 1349–1359.
- GOVERS, H.A.J., & KROP, H.B. 1998. Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere*, **37**, 2139–2152.
- GUERNOZI, S., MOLINAROLI, E., ROSSINI, P., RAMPAZZO, G., QUARANTOTTO, G., FALCO, G. DE, & CRISTINI, S. 1999. Role of desert aerosol n metal fluxes in the Mediterranean area. *Chemosphere*, **39**, 229–246.
- GUIEU, C., MARTIN, J.M., THOMAS, A.J., & ELBAZ-POULICHET, F. 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions : total concentrations, partitioning and fluxes. *Mar. Poll. Bull.*, **22**, 176–183.

- GUIEU, C., CHESTER, R., NIMMO, M., MARTIN, J.M., GUERNOZI, S., E., E. NICOLAS, MATEU, J., & JEYSE, S. 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Research II*, **44**, 655–674.
- GUSEV, A., ILYIN, I., PETERSEN, G., & VAN PUL, D.S. A. 2000. *Long-range transport model intercomparison studies. Model intercomparison study for cadmium*. Tech. rept. 2/2000. EMEP/MSC-E.
- GUSEV, A., MANTSEVA, E., SHATALOV, V., & STRUKOV, B. 2005. *Regional multi-compartment model MSCE-POP*. Tech. rept. 5/2005. EMEP/MSC-E.
- GUSEV, A., LI, Y-F., MANTSEVA, E., SHATALOV, V., ROZOVSKAYA, O., & VULYKH, N. 2005b. *Evaluation of B[a]P and  $\gamma$ -HCH transport from european and north american emission sources and assessment of deposition to the OSPAR region*. Tech. rept. 12/2005. EMEP/MSC-E.
- GUSEV, A., ILYIN, I., MANTSEVA, L., SHATALOV, V., & TRAVNIKOV, O. 2006. *Progress in further development of MSCE-HM and MSCE-POP models*. Tech. rept. 4/2006. EMEP/MSC-E.
- GUSEV, A., MANTSEVA, E., ROZOVSKAYA, O., SHATALOV, V., & VULYKH, N. 2007. *Persistent Organic Pollutants in the Environment*. Tech. rept. 3/2007. EMEP/MSC-E.
- HANSEN, K.M. 2006. *Transport of persistent organic pollutants into the arctic*. Ph.D. thesis, Copenhagen Global Change Initiative, Faculty of Science.
- HANSEN, K.M., CHRISTENSEN, J.H., BRANDT, J., FROHN, L.M., & GEELS, C. 2004. Modelling atmospheric of  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane in the northern hemisphere using a 3-D dynamical model : DEHM-POP. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1125–1137.
- HARNER, T., & BIDLAMAN, T. 1998. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas of aromatic compounds in urban air. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1494–1502.
- HARNER, T., KYLIN, H., BIDLAMAN, T., & STRACHAN, W.M.J. 1999. Removal of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane and enantiomers of  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane in the eastern Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1157–1164.
- HAUK, H., UMIAUF, G., & M.S.McLACHLAN. 1994. Uptake of gaseous dde in spruce needles. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2372–2379.
- HAWKER, D.W., & CONNELL, D.W. 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 382–387.
- HIPPELEIN, M., & McLACHLAN, M.S. 2000. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. influence of temperature and relative humidity. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3521–3526.
- HOFFMAN, F.O., GARTEN, JR. C.T., HUCKABEE, J.W., & LUCAS, D.M. 1982. Interception and retention of technetium by vegetation and soil. *J. Environ. Qual.*, **11**, 134–141.

- HOFFMAN, F.O., THIESSEN, K.M., FRANK, M.L., & BLAYLOCK, B.G. 1992. Quantification of the interception and initial retention of radioactive contaminants deposited on pasture grass by simulated rain. *Atmos. Environ.*, **26A**, 3313–3321.
- HOFFMAN, F.O., THIESSEN, K.M., & RAEL, R.M. 1995. Comparison of interception and initial retention of wet-deposited contaminants on leaves of different vegetation types. *Atmos. Environ.*, **29**, 1771–1775.
- HORSTMANN, M., & MCLACHLAN, M.S. 1998. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. *Atmos. Environ.*, **32**, 1799–1809.
- HOVMAND, M.F., TJELL, J.C., & MOSBAEK, H. 1983. Plant uptake of airborne cadmium. *Environ. Pollut.*, **30**, 27–38.
- HULSCHER, TH.E.M., VAN DER VELDE, L.E., & BRUGGEMAN, W.A. 1992. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 1595–1603.
- ILLERUP, J.B., NIELSEN, M., WINTHER, M., MIKKELSEN, M.H., HOFFMAN, L., & ANS P. FAUSER, S. GYLDENKAERNE. 2005. *Annual Danish emissions inventory report to UNECE. Inventories from the base year of the protocols to year 2003*. Ministry of Environment. National Environmental Research Institute.
- ILYIN, I., & TRAVNIKOV, O. 2005. *Modelling of heavy metal airborne pollution in Europe : evaluation of the model performance*. Tech. rept. 8/2005. EMEP/MS-CHEM.
- ILYIN, I., ROZOVSKAYA, O., & TRAVNIKOV, O. 2007. *Heavy metals : transboundary pollution of the environment*. Tech. rept. 2/2007. EMEP.
- INERIS. 2002. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. Plomb et ses dérivés*.
- INERIS. 2003. *Évaluation des risques sanitaires dans les études d'impact des installations classées*.
- INERIS. 2005. *Le dispositif réglementaire d'enregistrement et d'évaluation des biocides*. Tech. rept. INERIS.
- INVS. 2000. *Guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact*. Institut de Veille Sanitaire.
- JAWARD, F.M., FARRAR, N.J., HARNER, T., SWEETMAN, A.J., & JONES, K.C. 2004. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 34–41.
- JUNGE, C.E. 1977. *Fate of pollutants in the air and water environment- part i. basic considerations about trace constituent in the atmosphere is related to the fate of global pollutant*. I.H. Suffet (ed.), Wiley-Interscience.
- JURY, W.A., SPENCER, W.F., & FARMER, W.J. 1983. Behaviour assessment model for trace organics in soil : I. model description. *J. Environ. Qual.*, **12**, 558–564.

- KAMENS, R.M., GUO, Z., FULCHER, J.N., & BELL, D.A. 1988. The influence of humidity and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 103–108.
- KERLER, F., & SCHÖNHERR, J. 1988. Permeation of lipophilic chemicals across plant cuticles; prediction from partitioning coefficient and molar volume. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **17**, 7–12.
- KOMOSSA, D., LANGEBARTELS, C., & SANDERMANN, H. JR. 1995. *Plant contamination. modeling and simulation of organic chemical processes*. S. Trapp and J.C. McFarlane. Chap. Metabolic processes for organic chemicals in plants.
- KRYSTA, M. 2006. *Modélisation inverse de la dispersion des radionucléides dans l'atmosphère*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- KUCEROVA, M., MACKOVA, M., POLACHOVA, L., BURKHARD, J., DEMNEROVA, K., & MACEK, T. 2001. The ability of different plant species to remove polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from incubation media. *Biotechnol. Lett.*, **23**, 1355–1356.
- KUCKLICK, J.R., HINCKLEY, D.A., & BIDLEMAN, T.F. 1991. Determination of henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature. *Mar. Chem.*, **34**, 197–209.
- LARSEN, E.H., MOSEHOLM, L., & NIELSEN, M.M. 1992. Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. ii : Uptake of arsenic and chromium by vegetables, grown near a wood presentation factory. *Sci. Total Envir.*, **126**, 263–275.
- LEGIND, C., & TRAPP, S. Communication personnelle. *Soumis à publication*.
- LIM, B., & JICKELLS, T.D. 1990. Dissolved, particulate and acid-leachable trace metal concentrations in north atlantic precipitation collected on the global change expedition. *Global Biogeochem. Cycle*, **4**, 445–458.
- LIM, B., & JICKELLS, T.D. 1994. Solubilities of Al, Pb, Cu and Zn in rain sampled in the marine environment over the north Atlantic ocean and Mediterranean sea. *Global Biogeochem. Cycle*, **8**, 349–362.
- LINDBERG, S., & HARISS, R.C. 1983. Water and acid soluble trace metals in atmospheric particles. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5091–5100.
- LINDFORS, V., JOFFRE, S.M., & DAMSKI, J. 1991. Determination of the wet and dry deposition of sulphur and nitrogen compounds over the Baltic Sea using actual meteorological data. *Finnish Metero. Inst. Contrib.*, **4**.
- LISS, P.S., & SLATER, P.G. 1974. Fluxes of gases across the air-sea interface. *Nature*, **247**, 181–184.
- MACKAY, D., & MCLACHLAN, M.S. 2001. Estimating the influence of forests on the overall fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 582–590.

- MACKAY, D., & PATERSON, S. 1991. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals : a level III fugacity model. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 427–436.
- MACKAY, D., SHIU, W.Y., & MA, K.C. 1992. *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. V.1 : Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCB's*. Lewis Publishers.
- MACKAY, D., SHIU, W.Y., & MA, K.C. 1992b. *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. V.2 : Polynuclear aromatic hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins and Dibenzofuran's*. Lewis Publishers.
- MACKAY, D., SHIU, W.Y., & MA, K.C. 1997. *Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. V.5 : Pesticide Chemicals*. Lewis Publishers.
- MADOZ-ESCANDE, C., HENNER, P., & BONHOMME, T. 2004. Foliar contamination of phaseolus vulgaris with aerosols of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  and  $^{123m}\text{Te}$  : influence of plant development stage upon contamination and rain. *J. Environ. Radioact.*, **73**, 49–71.
- MALLET, V. 2004b. *Estimation de l'incertitude et prévision d'ensemble avec un modèle de chimie-transport. Application à la simulation numérique de la qualité de l'air*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- MALLET, V., & SPORTISSE, B. 2004. 3D Chemistry-Transport Model POLAIR3D : numerical issues, validation and automatic-differentiation strategy. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **1**, 1371–1392.
- MALLET, V., QUÉLO, D., SPORTISSE, B., DE BIASI, M. AHMED, DEBRY, É., KORSAKISSOK, I., WU, L., ROUSTAN, Y., SARTELET, K., TOMBETTE, M., & FOU DHIL, H. 2007. Technical Note : The air quality modeling system Polyphemus. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **7**, 6459–6486.
- MARAUX, F., LAFOLIE, F., & BRUCKLER, L. 1998. Comparison between mechanistic and functional models for estimating soil water balance : deterministic and stochastic approaches. *Agr. Water Manage.*, **38**, 1–20.
- MCLACHLAN, M.S., WELSCH-PAUSCH, K., & J.TOLLS. 1995. Field validation of a model of uptake of gaseous SOC in Lolium multiflorum (Rye grass). *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1998–2004.
- MEIJER, S.N., SHOEIB, M., JONES, K.C., & HARNER, T. 2003a. Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 2. Laboratory measurements of the soil-air partition coefficient. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1300–1305.
- MEIJER, S.N., OCKENDEN, W.A., SWEETMAN, A., BREIVIK, K., GRIMALT, J.O., & JONES, K.C. 2003b. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils : implications for sources and environmental processes. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 667–672.
- MENCH, M., & BAIZE, D. 2004. Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces. mesures pour réduire l'exposition. *Courrier de l'Environnement de l'INRA*, **52**, 31–56.

- MEYLAN, W.M., & HOWARD, P.H. 1993. Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, **26**, 2293–2299.
- MIGON, C., ALLEMAN, L., LEBLOND, N., & E.NICOLAS. 1993. Evolution of atmospheric lead over the northwestern Mediterranean between 1986 and 1992. *Atmos. Environ.*, **27A**, 2161–2167.
- MILBOURN, G.M., & TAYLOR, R. 1965. The contamination of grassland with radioactive strontium 1, initial retention and loss. *Radiat. Bot.*, **5**, 337–347.
- MILLER, C.W., & HOFFMAN, F.O. 1983. An examination of the environmental half-time for radionuclides deposited on vegetation. *Health Phys*, **45**, 731–744.
- MILUKAITE, A. 2003. *Report on RBA PTS Project*. Tech. rept. RBA PTS.
- MINISTÈRE CHARGÉ DE LA SANTÉ, DE L'ENVIRONNEMENT, DU TRAVAIL ET DE LA RECHERCHE. 2004. *Plan National Santé-Environnement*, <http://www.sante.gouv.fr>.
- MIQUEL, G., ASTRUC, M., BERNARD, A., & DARMENDRAIL, D. 2001. *Rapport sur les effets des  $m\ddot{i}g\frac{1}{2}$ taux lourds sur l'environnement et la santé*. Tech. rept. Office parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques.
- MOSQUERON, L., & NEDELLEC, V. 2001. *Fiche toxicologique : Cadmium*. INERIS.
- MOSQUERON, L., & NEDELLEC, V. 2003. *Fiche toxicologique : Plomb*. INERIS.
- MULLER, H., & PROHL, G. 1983. ECOSYS-87 : a dynamic model for assessing radiological consequences of nuclear accidents. *Health Phys*, **64**, 232–252.
- NAKAJIMA, D., YOSHIDA, Y., SUZUKI, J., & SUZUKI, S. 1995. Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in azalea leaves and relationship to atmospheric concentration. *Chemosphere*, **30**, 409–418.
- NGABE, B., BIDLEMAN, T.F., & FALCONER, R.L. 1993. Base hydrolysis of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1930–1933.
- PAASIVIRTA, J., SINKKONEN, S., MIKELSON, P., TANTIO, T., & WANIA, F. 1999. Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature. *chemo*, **39**, 811–832.
- PACYNA, J.M. 1999. *Final report for project POPCYCLING-Baltic*. Tech. rept. ENV4-CT96-0214. EU DGXII, Environment and Climate Program.
- PAGE, V., & FELLER, U. 2005. Selective transport of Zinc, Manganese, Nickel, Cobalt and Cadmium in the root system and transfer to the leaves in young wheat plants. *Ann. Bot.*, **96**, 425–434.
- PEKAR, M. 1996. *Regional models LPMOD and ASIM. Algorithms, parametrization and results of application to Pb and Cd in Europe scale for 1990*. Tech. rept. 9/1996. MSC-E.

- PEKAR, M., PAVLOVA, N., ERDMAN, L., ILYIN, I., STRUKOV, B., GUSEV, A., & DUTCHAK, S. 1998. *Long-Range Transport of Selected Persistent Organic Pollutants. Part I : Development of Transport Models for Lindane, Polychlorinated Biphenyls, Benzo(a)pyrene*. Tech. rept. 2/1998. EMEP/MSC-E.
- PEKAR, M., PAVLOVA, N., GUSEV, A., SHATALOV, V., VULIKH, N., IOANNISIAN, D., S.DUTCHAK, BERG, T., & HJELLBREKKE, A-G. 1999. *Long-Range Transport of Selected Persistent Organic Pollutants. Development of transport models for PolyChlorinated Biphenyls, Benzo[a]Pyrene, dioxins/furans and lindane*. Tech. rept. 4/1999. EMEP/MSC-E.
- PETERS, L.N., & WITHERSPOON, J.P. 1972. Retention of 44-88  $\mu$  simulated fallout particles by grasses. *Health Phys*, **22**, 261–266.
- PINDERIII, J.E., & MCLEOD, K.W. 1988. Contaminant transport in agroecosystems through retention of soil particles on plant surfaces. *J. Environ. Qual.*, **17**, 602–607.
- PIRRONE, N., KEELER, G.J., & WARNER, P.O. 1995. Trends of ambient concentrations and deposition fluxes of particulate trace metals in detroit from 1982 to 1992. *Sci. Total Envir.*, **162**, 43–61.
- PRIEMER, D.A., & DIAMOND, M.L. 2002. Application of the multimedia urban model to compare the of socs in an urban and forested watershed. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1004–1013.
- QUÉLO, D. 2004. *Simulation numérique et assimilation de données variationnelle pour la dispersion atmosphérique de polluants*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- RAURET, G., VALLEJO, V.R., CANCIO, D., & REAL, J. 1995. Transfer of radionuclides in soil-plant systems following aerosol simulation of accidental release : design and first results. *J. Environ. Radioact.*, **29**, 163–184.
- RIEDERER, M. 1990. Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system : discussion of a fugacity-based model. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 829–837.
- ROSELLE, S.J., & BINKOWSKI, F.S. 1999. *Cloud dynamics and chemistry, science algorithms of the EPA Models-3*. Tech. rept. EPA/600/R-99/030. EPA.
- ROUSTAN, Y. 2005. *Modélisation de la dispersion atmosphérique du mercure, du plomb et du cadmium à l'échelle européenne*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- ROUSTAN, Y., & BOCQUET, M. 2006a. Sensitivity analysis for mercury over Europe. *J. Geophys. Res.*, **111**, D14304.
- ROUSTAN, Y., & BOCQUET, M. 2006b. Inverse modelling for mercury over Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 1–14.
- RUIJGROK, W., TIEBEN, H., & EISINGA, P. 1997. The dry deposition of particles to a forest canopy : A comparison of model and experimental results. *Atmos. Environ.*, **31**, 399–415.

- RYABOSHAPKO, A., ILYIN, I., GUSEV, A., AFINOGENOVA, O., BERG, T., & HJELLBREKKE, A.G. 1999. *Monitoring and modelling of lead, cadmium and mercury transboundary transport in the atmosphere of europe*. Tech. rept. 3/1999. EMEP/MSC-E.
- SAPUNAR-POSTRUZNIK, J., BAZULIC, D., KUBALA, H., & BALINT, L. 1996. Estimation of dietary intake of lead and cadmium in the general population of the republic of croatia. *Sci. Total Envir.*, **177**, 31–35.
- SAUVÉ, S., HENDERSHOT, W., & ALLEN, H.E. 2000. Solid-solution partition of metals in contaminated soils : dependence on ph, total metal burden and organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1125–1131.
- SCHERINGER, M. 1997. Characterization of the environmental distribution behavior of organic chemicals by means persistence and spatial range. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2891–2897.
- SCHERINGER, M., WEGMANN, F., FENNER, K., & HUNGERBÜHLER, K. 2000. Investigation of the cold condensation of persistent organic pollutants with a global multimedia fate model. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1842–1850.
- SCHERINGER, M., STROEBE, M., WANIA, F., WEGMANN, F., & HUNGERBÜHLER, K. 2004. The effect of export to the deep sea in the long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **11**, 41–48.
- SCHRÖDER, J., WELSCH-PAUSCH, K., & MCLACHLAN, M.S. 1997. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. *Atmos. Environ.*, **31**, 2983–2989.
- SCHULER, F., SCHMID, P., & SCHLATTER, C. 1998. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in cuticular waxes of laurel cherry (*Prunus laurocerasus*). *Chemosphere*, **36**, 21–34.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., & IMBODEN, D.M. 1993. *Environmental organic chemistry*. J. Wiley & Sons.
- SEINFELD, J. H., & PANDIS, S. N. 1998. *Atmospheric chemistry and physics*. Wiley-Interscience.
- SELLERS, P.J., MINTZ, Y., SUD, Y.C., & DALCHER, A. 1986. A simple biosphere model (SiB) for use within general circulation models. *J. Atmos. Sci.*, **43**, 505–531.
- SETH, R., MACKAY, D., & MUNCKE, J. 1999. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2390–2394.
- SEVERINSEN, M., & JAGER, T. 1998. Modelling the influence of terrestrial vegetation on the environmental fate of xenobiotics. *Chemosphere*, **37**, 41–62.
- SHATALOV, V., FEDYUNIN, M., MANTSEVA, E., STRUKOV, B., & VULYKH, N. 2003. *Persistent Organic Pollutants in the environment*. Tech. rept. 4/2003. EMEP/MSC-E.

- SHATALOV, V., MANTSEVA, E., BAART, A., BARTLETT, P., BREIVIK, K., CHRISTENSEN, J. H., DUTCHAK, S., GONG, S., GUSEV, A., HANSEN, K. M., HOLLANDER, A., HUANG, P., HUNGERBÄUHLER, K., JONES, K. C., PETERSEN, G., ROEMER, M., SHERINGER, M., STOCKER, J., SUZUKI, N., SWEETMAN, A. J., VAN DE MEENT, D., & WEGMANN, F. 2005a. *POP Model Intercomparison Study, stage II. Comparison of mass balance estimates and sensitivity studies*. Tech. rept. 4/2005. EMEP/MSC-E.
- SHATALOV, V., A.GUSEV, S.DUTCHAK, I.HOLOUBEK, E.MANTSEVA, O.ROZOVSKAYA, A.SWEETMAN, B.STRUKOV, & N.VULYKH. 2005b. *Modelling of POP contamination in European region : Evaluation of the model performance*. Tech. rept. 07/2005. EMEP/MSC-E.
- SHINONAGA, T., GERZABEK, M.H., STREBL, F., & MURAMATSU, Y. 2001. Transfer of iodine from soil to cereal grains in agricultural areas of austria. *Sci. Total Environ.*, **267**, 33–40.
- SIMMONS. 1995. *Methodology for assessing the radiological consequences of routine releases of radionuclides to the environment*. Tech. rept. EUR 15760. DG Environment, Nuclear Safety and Civil Protection.
- SINKKONEN, S., & PAASIVIRTA, J. 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere*, **40**, 943–949.
- SOFIEV, M., MASLYAEV, A., & GUSEV, A. 1999. *Heavy metal model intercomparison. Methodology and results for Pb in 1990*. Tech. rept. 3/1999. EMEP/MSC-E and EMEP/CCC.
- SOLEILLE, S. 2005. *Fiches de données toxicologiques et environnementales. HexaChloroBenzène*. INERIS.
- SOLTNER, D. 1990. *Les grandes production végétales*. Collection Sciences et techniques agricoles.
- SOLTNER, D. 1994. *Les bases de la production végétale. le sol*. Collection Sciences et techniques agricoles.
- SOLTNER, D. 1995. *Les bases de la production végétale. le climat*. Collection Sciences et techniques agricoles.
- SPORTISSE, B., & BOIS, L. DU. 2002. Numerical and theoretical investigation of a simplified model for the parameterization of below-cloud scavenging by falling raindrops. *Atmos. Environ.*, **36**, 5719–5727.
- STRAND, A., & HOV, O. 1996. A model strategy for the simulation of chlorinated hydrocarbon distributions in the global environment. *Water Air Soil Poll.*, **86**, 283–316.
- STRUKOV, B. 2006. *Modelling of global POPs distribution in the sea environment*. Tech. rept. 7/2006. EMEP/MSC-E.
- TAYLOR, F.G., PARR, P.D., & BAL, F. 1979. Interception and retention of simulated cooling tower drift (100-1300  $\mu\text{m}$ ) by vegetation. *Atmos. Environ.*, **14**, 19–25.

- THIESSEN, K. M., THORNE, M. C., MAUL, P. R., & WHEATER, G. PRAHLAND H.S. 1999. Modelling radionuclide distribution and transport in the environment. *Environ. Pollut.*, **100**, 151–177.
- THOMAS, J.F., MUKAI, M., & TEBBENS, B.D. 1968. Fate of airborne benzo[a]pyrene. *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 33–39.
- THOMAS, J.F., SWEETMAN, A.J., OCKENDEN, W.A., MACKAY, D., & JONES, K.C. 1998. Air-pasture transfer of PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 936–942.
- TOLLS, J., & MCLACHLAN, M.S. 1994. Partitioning of semi-volatile organic compounds between air and Lolium Multiflorum (welsch ray grass). *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 159–166.
- TRAPP, S., & MATTHIES, M. 1995. Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2333–2338.
- TRAVNIKOV, O., & ILYIN, I. 2005. *Regional model MSCE-HM of Heavy Metal trans-boundary air pollution in europe*. Tech. rept. 6/2005. EMEP/MSC-W.
- TSYRO, S., & ERDMAN, L. 2000. *Parametrization od aerosol deposition processes in EMEP MSC-E ans MSC-W transport models*. Tech. rept. 7/2000. EMEP/MSC-W.
- UMLAUF, G., & MCLACHLAN, M. 1994a. Deposition of semivolatile organic compounds to spruce needles. I. Calculation of dry and wet fluxes. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **1**, 146–150.
- UMLAUF, G., HAUKE, H., & REISSINGER, M. 1994b. Deposition of semivolatile organic compounds to spruce needles. II. Experimental evaluation of the relative importance of different pathways. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **1**, 209–222.
- UNECE. 1998. *The 1998 Aarhus protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs)*, <http://www.unece.org>. United Nations Economic Commission for Europe.
- UNEP. 2001. *Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants*, <http://www.pops.int>. United Nations Environment Programme.
- USEPA. 1997. *Guiding principles for Monte-Carlo analysis*. Tech. rept. EPA/630/R-97/001. Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency.
- VAN JAARSVELD, J. A., VAN PUL, W. A. J., & DE LEEUW, F. A. A. M. 1997. Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmos. Environ.*, **31**, 1011–1024.
- VANDECASTEELE, C.M., BAKER, S., FORSTEK, H., MUZINSKY, M., MILLAN, R., MADOZ-ESCANDE, C., TORMOS, J., SAURAS, T., SCHULTE, E., & COLLE, C. 2001. Interception, retention and translocation under greenhouse conditions of radiocaesium and strontium from a simulated accidental source. *Sci. Total Envir.*, **278**, 199–214.
- VIDOVIC, M., SADIBASIC, A., CUPIC, S., & LAUSEVIC, M. 2005. Cd and zn in atmospheric deposit, soil, wheat, and milk. *Environ. Res.*, **97**, 26–31.

- VOUTSA, D., & SAMARA, F.C. 2002. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. *Atmos. Environ.*, **36**, 3583–3590.
- VOUTSA, D., GRIMANIS, A., & SAMARA, F.C. 1996. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. *Environ. Pollut.*, **94**, 325–335.
- WANIA, F., & MACKAY, D. 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, **21**, 10–18.
- WANIA, F., & MACKAY, D. 1995. A global distribution model for persistent organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **160/161**, 211–232.
- WANIA, F., & MACKAY, D. 1999. The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment. *Environ. Pollut.*, **100**, 223–240.
- WANIA, F., & MCLACHLAN, M.S. 2001. Estimating the influence on forests on the overall fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 582–590.
- WANIA, F., AXELMAN, J., & BROMAN, D. 1998. A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface. *Environ. Pollut.*, **102**, 3–23.
- WATKINS, B.M., SMITH, G.M., LITTLE, R.H., & KESSLER, J. 1999. A biosphere modeling methodology for dose assessments of the potential yucca mountain deep geological high level radioactive waste repository. *Health Phys*, **76**, 355–367.
- WEGMANN, F., SCHERINGER, M., MÖLLER, M., & HUNGERBÜHLER, K. 2004. Influence of vegetation on the environmental partitioning of DDT in two global models. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1505–1512.
- WESELY, M.L. 1989. Parameterization of surface resistance to gaseous dry deposition in regional scale, numerical models. *Atmos. Environ.*, **23**, 1293–1304.
- WESELY, M.L., COOK, D.R., HART, R.L., & SPEER, R.E. 1985. Measurements and parameterization of particulate sulfur dry deposition over grass. *J. Geophys. Res.*, **90**, 2131–2143.
- WHICKER, F.W., & KIRCHNER, T.B. 1987. PATHWAY : a dynamic food-chain model to predict radionuclide ingestion after fallout deposition. *Health Phys*, **52**, 717–737.
- WHITBY, K.T. 1978. The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmos. Environ.*, **12**, 135–159.
- WHO. 1997. *Air Quality Guidelines for Europe*. 1st edn. World Health Organisation, Regional Office for Europe.
- WHO. 2000. *Air Quality Guidelines*. 2nd edn.
- WILD, S.R., & JONES, K.C. 1991. Studies on the polynuclear aromatic hydrocarbon content of carrots (*daucus carota*). *Chemosphere*, **23**, 243–251.

- 
- WILD, S.R., & JONES, K.C. 1992. Polynuclear aromatic hydrocarbon uptake by carrots grown in sludge-amended soil. *J. Environ. Qual.*, **21**, 217–225.
- WITHERSPOON, J.P., & TAYLOR, F.G. JR. 1970. Interception and retention of simulated fallout by agricultural plants. *Health Phys*, **19**, 493–499.
- WITHERSPOON, J.P., & TAYLOR, F.G. JR. 1971. Retention of 1-44 $\mu$  simulated fallout particles by soybean and sorghum plants. *Health Phys*, **21**, 673–677.
- XIAO, H., LI, N., & WANIA, F. 2004. Compilation, evaluation and selection of physical-chemical property data for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane. *J. of Chem. Eng. Data*, **49**, 173–185.
- XIE, W-H., SHIU, W-Y., & MACKAY, D. 1997. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Mar. Environ. Res.*, **44**, 429–444.
- ZHANG, L., GONG, S., PADRO, J., & BARRIE, L. 2001. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Environ.*, **35**, 549–560.



## Annexe A

# Réglementation

### Contexte européen

Le tableau ci-dessous (A.2) regroupe les différentes loi et directives européennes applicables aux POPs et métaux lourds.

Le tableau ci-dessous (A.3) indique la liste de polluants à déclarer lorsque la valeur seuil correspondante est dépassée.

Pour ce qui concerne la limitation des rejets de POPs et de métaux lourds liés à l'incinération des déchets, la directive 2000/76/CE est appliquée.

Un autre registre, REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals), vient d'entrer en vigueur le 1er juin 2007, rendu applicable par le règlement 1907/2006 et la directive 2006/121/CE. Il vise à mettre en place un cadre réglementaire européen pour l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des produits chimiques. Le lindane et plus généralement les POPs en font parti.

En ce qui concerne les pesticides tel que le lindane, la Convention de Rotterdam interdit leur importation pour usage phytopharmaceutique dans l'Union Européenne, mais certains pays dont la France autorisent son importation pour l'usage dans des biocides <sup>1</sup>.

### Contexte National

En ce qui concerne les effets sur la santé humaine par ingestion, la France définit des normes de concentrations maximales. Le tableau suivant (A.4) regroupe les différentes lois appliquées :

---

<sup>1</sup>INERIS [2005] Les biocides sont des substances actives, contenant une ou plusieurs substances actives destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique.

Textes réglementaires	polluants visés	milieu de contamination	valeurs maximales
directive			
2004/107/CE	Cd	air	5 ng/m <sup>3</sup>
	HAP		1 ng/m <sup>3</sup>
2000/69/CE	PCDD		0.1 ng/m <sup>3</sup>
1999/30/CE	Pb		0.5 µg/m <sup>3</sup> /an
2006/0129	Cd	eaux de surface	0.45 µg/L
	HCB		0.005 µg/L
	HCH		0.04 µg/L
	Pb		7.2 µg/L
	BaP		0.1 µg/L
	B[b]F,B[k]F		0.03 µg/L
98/83/CE	B[a]P	eaux de consommation	0.01 µg/L
	B[b]F,B[k]F		0.1 µg/L
	Pb		10 µg/L
	Cd		5 µg/L
84/491/CEE	HCB	eaux continentales	100 ng/L
		eaux d'estuaire	20 ng/L
Qualité pour l'air( OMS)			
2000	PCB	air	3 ng/m <sup>3</sup>
	Pb		0.5 µg/m <sup>3</sup> /an
	Cd		5 ng/m <sup>3</sup>
Qualité pour l'eau (OMS)			
2004	Cd	eaux de consommation	3 µg/L
2000	B[a]P		0.7 µg/L
	γ-HCH		2 µg/L
1996	Pb		10 µg/L
Règlement CEE (année)			
2455/92 (1992)	HCB	interdit	

TAB. A.2 – Liste des polluants et leurs teneurs maximales dans les différents textes réglementaires européens.

Composés	valeur seuil dans l'air (kg/an)	valeur seuil dans l'eau (kg/an)
Cd	10	5
Pb	200	20
HCB	10	1
dioxine/furanne	0.001	
HAP	50	5
HCH	10	1

TAB. A.3 – Liste des polluants et valeur seuil dans EPER.

Textes réglementaires	polluants visés	voie d'exposition	milieu de contamination	valeurs maximales
Arrêté				
20/09/2002	PCDD	air	émissions	0.1 $ng/m^3$
26/02/2003	PCB			interdit
Décret				
2001-1220	$\gamma$ -HCH	ingestion	eaux de consommation	0.1 $\mu g/L$
	B[a]P			0.01 $\mu g/L$
	B[b]F, B[k]F			1 $\mu g/L$
	Pb			10 $\mu g/L$
	Cd			5 $\mu g/L$
Directive				
2002/66/CE	$\gamma$ -HCH	ingestion	viande	0.7 mg/kg
			oeufs	0.1 mg/kg
1988	HCB		céréales	0.01 mg/kg
			air /eau	interdit

TAB. A.4 – Liste des polluants et leurs teneurs maximales dans les différents textes réglementaires français.

Pour ce qui est de l'utilisation industrielle du lindane, celui-ci est interdit sauf pour le traitement du bois et la formulation de produits antiparasitaires d'après le décret 92-1074.

Par ailleurs, un "Plan National Santé Environnement" (PNSE) a été mis en place en juin 2004. Il répond aux engagements pris lors des conférences internationales organisées par l'Organisation Mondiale de la Santé. Une des actions de ce plan concerne la réduction des émissions de six polluants parmi lesquels le plomb, le cadmium et les dioxines par les installations classées. Les objectifs globaux fixés pour chacune des substances concernées sont les suivants : Les circulaires du 13 juillet 2004 relative aux Installations

Composés	% de réduction	% de réduction
	2005 / 2000	2010 / 2000
Plomb	- 45 %	-65 %
Cadmium		-50 %
Dioxine	-60 %	-85 %

TAB. A.5 – Objectifs pour la réduction des émissions dans le cadre du PNSE.

classées et les circulaires "actions nationales" des 28/12/2004 et 09/11/2005 ont été prisés en application de ce plan.

En ce qui concerne la réglementation des sols pollués, il n'existe pas de texte précis ; leur cadre réglementaire relève à la fois de la réglementation relative aux déchets et de celle relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE).



## Annexe B

# Indicateurs statistiques

Dans cette annexe sont définis les indicateurs statistiques utilisés dans cette thèse. On considère un jeu de mesures, soit  $\mu_{i=1,\dots,p}$ , et un jeu de valeurs modélisées correspondant à ces mesures, soit  $c_{i=1,\dots,p}$ .

Les moyennes sont définies par

$$\bar{\mu} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \mu_i \quad \text{et} \quad \bar{c} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p c_i. \quad (\text{B.0.1})$$

Le biais (B) et le biais fractionnel (FB) sont définis par

$$B = \bar{\mu} - \bar{c} \quad \text{et} \quad FB = 2 \frac{\bar{\mu} - \bar{c}}{\bar{\mu} + \bar{c}}. \quad (\text{B.0.2})$$

L'erreur fractionnelle absolue (FE) est donnée par

$$FE = \frac{2}{p} \sum_{i=1}^p \left| \frac{c_i - \mu_i}{c_i + \mu_i} \right|. \quad (\text{B.0.3})$$

Le coefficient de corrélation est défini comme suit

$$\frac{\overline{(\mu - \bar{\mu})(c - \bar{c})}}{\sqrt{\overline{\mu^2} - \bar{\mu}^2} \sqrt{\overline{c^2} - \bar{c}^2}} \quad (\text{B.0.4})$$

Le niveau de significativité

On cherche à tester l'hypothèse de non corrélation. Pour cela, on détermine une p-valeur selon un test de Student. Par exemple, le test est significatif à un niveau de confiance de 5% si p-valeur est inférieur à 0.05. Le niveau de significativité de rejet de l'hypothèse de non corrélation est alors égal à (1 - p-valeur), et plus la probabilité de non corrélation sera faible, plus la corrélation sera importante..



## Annexe C

### Pression de vapeur saturante $P_{vs}$

Le calcul de la pression saturante est utilisé dans la modélisation de la partition entre la phase gazeuse et la phase particulaire du POP dans l'atmosphère. Cette valeur sert à déterminer la fraction particulaire de ces polluants et influence donc des processus comme les dépôts sec et humide et la dégradation dans l'air.

$$P_{vs} = P_{vs}^0 \cdot \exp\left[-a_P\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

avec  $T_0 = 283,15K$

Composés	Valeurs		Référence	
	$P_{vs}^0$ , Pa	$a_P$ , K		
HAPs	B[a]P	$9,34 \cdot 10^{-7}$	11488	Hinckley et al., 1990
	B[b]F	$2,05 \cdot 10^{-7}$	10541	
	B[k]F	$7 \cdot 10^{-7}$	10194	Paasivirta et al.,1999
	I_P	$3,24 \cdot 10^{-8}$	11142	
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	$8,11 \cdot 10^{-5}$	10113	Bulgakov & Ioannisian,1998
	1,2,3,7,8-PeCDD	$1,06 \cdot 10^{-5}$	11002	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$4,45 \cdot 10^{-6}$	11145	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$2,8 \cdot 10^{-6}$	11059	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$3,19 \cdot 10^{-6}$	11414	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$1,55 \cdot 10^{-6}$	11552	
	OCDD	$4,85 \cdot 10^{-6}$	10767	
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	$1,31 \cdot 10^{-4}$	10002	Bulgakov & Ioannisian,1998
	1,2,3,7,8-PeCDF	$4,30 \cdot 10^{-5}$	10371	
	2,3,4,7,8-PeCDF	$2,69 \cdot 10^{-5}$	10608	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	$1,26 \cdot 10^{-5}$	10719	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	$1,22 \cdot 10^{-5}$	10696	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	$1,30 \cdot 10^{-5}$	10691	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	$1,39 \cdot 10^{-5}$	10659	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$5,85 \cdot 10^{-6}$	10903	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$3,62 \cdot 10^{-6}$	10999	
	OCDF	$1,86 \cdot 10^{-6}$	11064	
PCBs	PCB-28	$6,43 \cdot 10^{-3}$	9383	Falconer & Bidleman, 1994

---

PCB-105	$1,25 \cdot 10^{-4}$	10956	
PCB-118	$1,77 \cdot 10^{-4}$	10739	
PCB-153	$9,69 \cdot 10^{-5}$	10995	
PCB-180	$1,37 \cdot 10^{-6}$	11610	
$\gamma$ -HCH	$1,424 \cdot 10^{-2}$	8474	Hinckley et al., 1990
HCB	$2,88 \cdot 10^{-2}$	8248	Hinckley et al., 1990

---

## Annexe D

# Constante de dégradation dans l'atmosphère $k_{air}$

La dépendance en température de la constante de dégradation de la réaction de la phase gazeuse avec le radical OH est de la forme de l'équation d'Arrhenius :

$$k_{air} = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

où

A : facteur pré-exponentiel ( $cm^3/(molec.s)$ ),

$E_a$  : énergie d'activation de l'interaction avec le radical OH dans l'air (J/mol),

R : constante des gaz parfaits,  $R=8,314 J/(mol.K)$ ,

T : température (K).

Pour certains polluants  $E_a$  est nul, alors l'équation s'écrit :

$$k_{air} = A$$

	Composés	Valeurs		Référence
		A, $cm^3/(molec.s)$	$E_A$ , J/mol	
HAPs	B[a]P	$5 \cdot 10^{-11}$	-	Meylan & Howard [1993]
	B[b]F	$1,86 \cdot 10^{-11}$	-	
	B[k]F	$5,36 \cdot 10^{-11}$	-	
	I_P	$6,447 \cdot 10^{-11}$	-	
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	$1,05 \cdot 10^{-12}$	-	Brubaker & Hites [1997]
	1,2,3,7,8-PeCDD	$5,6 \cdot 10^{-13}$	-	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$2,7 \cdot 10^{-13}$	-	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$2,7 \cdot 10^{-13}$	-	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$2,7 \cdot 10^{-13}$	-	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$1,3 \cdot 10^{-13}$	-	
	OCDD	$5 \cdot 10^{-14}$	-	
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	$6,1 \cdot 10^{-13}$	-	Brubaker & Hites [1997]
	1,2,3,7,8-PeCDF	$3 \cdot 10^{-13}$	-	

PCDFs

Brubaker & Hites  
[1997]

Composés	Valeurs		Référence
	A, $cm^3/(molec.s)$	$E_A$ , J/mol	
2,3,4,7,8-PeCDF	$3.10^{-13}$	-	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$1, 4.10^{-13}$	-	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$1, 4.10^{-13}$	-	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$1, 4.10^{-13}$	-	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$1, 4.10^{-13}$	-	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$6.10^{-14}$	-	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$6.10^{-14}$	-	
OCDF	$3.10^{-14}$	-	
PCB-28	$2, 7.10^{-10}$	13720	
PCB-105	$6, 15.10^{-11}$	12920	Anderson & Hites
PCB-118	$6, 15.10^{-11}$	12920	[1996] ; Beyer &
PCB-153	$8, 12.10^{-11}$	15380	Matthies [2002]
PCB-180	$1, 4.10^{-10}$	17840	
$\gamma$ -HCH	$6.10^{-11}$	14200	Brubaker & Hites [1997]
HCB	$4, 9.10^{-10}$	24300	Brubaker & Hites [1997]

## Annexe E

# Constante de dégradation dans l'océan $k_o$

Dans MSCE-POP, le processus de dégradation dans l'océan est décrit comme une équation au premier ordre.

	Composés	$k_o, s^{-1}$	Commentaire	Référence
HAPs	B[a]P	$1, 13.10^{-7}$	indépendant de la température	Mackay <i>et al.</i> [1992b]
	B[b]F	$1, 13.10^{-7}$		
	B[k]F	$1, 13.10^{-7}$		
	I_P	$1, 13.10^{-7}$		
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	$4, 81.10^{-8}$	indépendant de la température	Sinkkonen & Paasivirta [2000]
	1,2,3,7,8-PeCDD	$2, 67.10^{-8}$		
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$1, 3.10^{-8}$		
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$1, 3.10^{-8}$		
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$1, 3.10^{-8}$		
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$6, 42.10^{-9}$		
OCDD	$2, 44.10^{-9}$			
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	$3, 01.10^{-8}$	indépendant de la température	Sinkkonen & Paasivirta [2000]
	1,2,3,7,8-PeCDF	$1, 46.10^{-8}$		
	2,3,4,7,8-PeCDF	$1, 46.10^{-8}$		
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	$6, 88.10^{-9}$		
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	$6, 88.10^{-9}$		
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	$6, 88.10^{-9}$		
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	$6, 88.10^{-9}$		
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$3, 01.10^{-9}$		
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$3, 01.10^{-9}$		
OCDF	$1, 54.10^{-9}$			
PCBs	PCB-28	$1, 33^{-7}$	indépendant de la température	Sinkkonen & Paasivirta [2000]
	PCB-105	$3, 21^{-9}$		
	PCB-118	$3, 21^{-9}$		
	PCB-153	$1, 6.10^{-9}$		
	PCB-180	$8, 02.10^{-10}$		
$\gamma$ -HCH	$k_o^0$	$1, 905.10^{-9}$	$k_o = k_o^0 \exp(-B(1/T - 1/T_0) - C(T - T_0))$ où $T_0 = 283, 15K$ , $B = E_a/R + 4471 \ln(10)$ , $E_a = 84,6 \text{ kJ/mol}$ , $R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$ , $C = 0,03928$	Ngabe <i>et al.</i> [1993], Harner <i>et al.</i> [1999]

---

Composés	$k_o, s^{-1}$	Commentaire	Référence
HCB	$5,24 \cdot 10^{-9}$	indépendant de la température	Scheringer [1997]

## Annexe F

# Constantes de dégradation dans le sol et dans la forêt $k_s$ et $k_{foret}$

Dans MSCE-POP, le processus de dégradation dans le sol est décrit comme une équation au premier ordre.

$k_{foret}$  est calculé comme le double de  $k_s$ .

	Composés	$k_s, s^{-1}$	$k_{foret}, s^{-1}$	Référence
HAPs	B[a]P	1, 13.10 <sup>-8</sup>	2, 26.10 <sup>-8</sup>	Mackay <i>et al.</i> [1992]
	B[b]F	1, 13.10 <sup>-8</sup>	2, 26.10 <sup>-8</sup>	
	B[k]F	1, 13.10 <sup>-8</sup>	2, 26.10 <sup>-8</sup>	
	I_P	1, 13.10 <sup>-8</sup>	2, 26.10 <sup>-8</sup>	
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	2, 14.10 <sup>-10</sup>	4, 28.10 <sup>-10</sup>	Sinkkonen & Paasivirta [2000]
	1,2,3,7,8-PeCDD	1, 93.10 <sup>-10</sup>	3, 86.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	8, 02.10 <sup>-11</sup>	1, 6.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	3, 5.10 <sup>-10</sup>	7.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2, 75.10 <sup>-10</sup>	5, 5.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2, 14.10 <sup>-9</sup>	4, 28.10 <sup>-9</sup>	
	OCDD	1, 48.10 <sup>-10</sup>	2, 96.10 <sup>-10</sup>	
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	3, 5.10 <sup>-10</sup>	7.10 <sup>-10</sup>	Sinkkonen & Paasivirta [2000]
	1,2,3,7,8-PeCDF	4, 28.10 <sup>-10</sup>	8, 56.10 <sup>-10</sup>	
	2,3,4,7,8-PeCDF	3, 5.10 <sup>-10</sup>	7.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	3, 21.10 <sup>-10</sup>	6, 42.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2, 75.10 <sup>-10</sup>	5, 5.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	3, 85.10 <sup>-10</sup>	7, 7.10 <sup>-10</sup>	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	4, 28.10 <sup>-10</sup>	8, 56.10 <sup>-10</sup>	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5, 5.10 <sup>-10</sup>	1, 1.10 <sup>-9</sup>	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6, 42.10 <sup>-10</sup>	1, 28.10 <sup>-9</sup>	
OCDF	7, 7.10 <sup>-10</sup>	1.10 <sup>-9</sup>		
PCBs	PCB-28	7, 4.10 <sup>-9</sup>	1, 48.10 <sup>-8</sup>	Sinkkonen & Paasivirta [2000]
	PCB-105	2, 2.10 <sup>-9</sup>	4, 4.10 <sup>-9</sup>	
	PCB-118	3, 21 <sup>-9</sup>	6, 42 <sup>-9</sup>	
	PCB-153	1, 17.10 <sup>-9</sup>	2, 34.10 <sup>-9</sup>	
	PCB-180	5, 83.10 <sup>-10</sup>	1, 16.10 <sup>-9</sup>	

---

Composés	$k_s, s^{-1}$	$k_{foret}, s^{-1}$	Référence
prof < 5 cm	$5,73 \cdot 10^{-7}$		
5 < prof < 20 cm	$8,91 \cdot 10^{-8}$		Mackay <i>et al.</i> [1997]
$\gamma$ -HCH		$1,14 \cdot 10^{-6}$	
biodegradation	$4,46 \cdot 10^{-8}$		Mackay <i>et al.</i> [1997]
HCB	$5,24 \cdot 10^{-9}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	Scheringer [1997]

---

## Annexe G

# Coefficient de partition Carbone organique-Eau $K_{oc}$

Le coefficient de partition carbone organique-Eau ( $K_{oc}$ ,  $m^3/kg$ ) décrit l'absorption du POP par le sol et les sédiments.

$$K_{oc} = 0,35 K_{ow}(\text{Seth } et \text{ al. [1999]})$$

	Composés	$K_{oc}$ , $m^3/kg$	Référence
HAPs	B[a]P	$3,85 \cdot 10^5$	Calculé
	B[b]F	$2,2 \cdot 10^5$	
	B[k]F	$3,5 \cdot 10^5$	
	I_P	$1,34 \cdot 10^6$	
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	$3,19 \cdot 10^6$	Calculé
	1,2,3,7,8-PeCDD	$6,51 \cdot 10^6$	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$2,2 \cdot 10^7$	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$3,19 \cdot 10^7$	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$2,01 \cdot 10^7$	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$3,5 \cdot 10^7$	
	OCDD	$5,53 \cdot 10^7$	
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	$1,33 \cdot 10^6$	Calculé
	1,2,3,7,8-PeCDF	$2,16 \cdot 10^6$	
	2,3,4,7,8-PeCDF	$2,77 \cdot 10^6$	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	$1,21 \cdot 10^7$	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	$1,3 \cdot 10^7$	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	$2,01 \cdot 10^7$	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	$1,45 \cdot 10^7$	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$2,29 \cdot 10^7$	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$3,41 \cdot 10^7$	
	OCDF	$3,5 \cdot 10^7$	
PCBs	PCB-28	$2,2 \cdot 10^5$	Calculé
	PCB-105	$1,56 \cdot 10^6$	
	PCB-118	$1,92 \cdot 10^6$	
	PCB-153	$2,77 \cdot 10^6$	
	PCB-180	$8,01 \cdot 10^6$	

---

Composés	$K_{oc}, m^3/kg$	Référence
$\gamma$ -HCH	$2,78.10^3$	Chu & Chan, 2000
HCB	$8,49.10^4$	Calculé

## Annexe H

# Coefficient de partition Octanol-Air

## $K_{oa}$

Le coefficient de partition Octanol-Air est utilisé pour la description du partage du POP entre l'air et la cuticule d'une plante, entre la phase gazeuse et le film organique d'une particule atmosphérique,... Il permet aussi la définition des coefficients octanol-eau et air-eau :

$$K_{oa} = \frac{C_o}{C_a} = \frac{K_{ow}}{K_{aw}} = K_{ow} \frac{RT}{H_i}$$

où

$C_o$  est la concentration d'équilibre d'un POP en octanol,

$C_a$  est la concentration d'équilibre d'un POP dans l'air.

$K_{oa}$  dépend de la température comme suit :

$$K_{oa} = K_{oa}^0 \exp\left[a_k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

où

$T_0$  est la température de référence,  $T_0=283,15$  K,

$K_{oa}^0$  est la valeur de  $K_{oa}$  à la température de référence,

$a_k$  est la coefficient de  $K_{oa}$  (K),

	Composés	Valeurs		Référence
		$K_{oa}^0$	$a_k, K$	
HAPs	B[a]P	4,99.10 <sup>10</sup>	7866	Calculé
	B[b]F	7,16.10 <sup>10</sup>	7866	
	B[k]F	5,69.10 <sup>10</sup>	7866	
	I_P	1,11.10 <sup>12</sup>	7866	
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	6,44.10 <sup>10</sup>	10104	Brubaker & Hites, 1997
	1,2,3,7,8-PeCDD	1,96.10 <sup>11</sup>	10412	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	4,71.10 <sup>12</sup>	10462	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	6,99.10 <sup>12</sup>	11366	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,22.10 <sup>12</sup>	11720	

Composés	Valeurs		Référence	
	$K_{oa}^0$	$a_k, K$		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$1,88 \cdot 10^{13}$	12943		
OCDD	$2,77 \cdot 10^{12}$	9219,6		
2,3,7,8-TCDF	$3,26 \cdot 10^{10}$	8998,5		
1,2,3,7,8-PeCDF	$3,66 \cdot 10^{11}$	101132		
2,3,4,7,8-PeCDF	$2,3 \cdot 10^{11}$	10288		
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$4,24 \cdot 10^{11}$	11126		
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$1,1 \cdot 10^{12}$	11089	Calculé	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$1,38 \cdot 10^{12}$	11089		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$1,04 \cdot 10^{12}$	11055		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$1,89 \cdot 10^{13}$	11999		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$1,78 \cdot 10^{13}$	12068		
OCDF	$6,38 \cdot 10^{12}$	10447		
PCB-28	$5,78 \cdot 10^8$	8731		Calculé
PCB-105	$6,94 \cdot 10^{10}$	10772		
PCB-118	$4,51 \cdot 10^{10}$	10806	Harner & Bidleman, 1996	
PCB-153	$3,64 \cdot 10^{10}$	10811		
PCB-180	$2,07 \cdot 10^{11}$	10442		
$\gamma$ -HCH	$1,45 \cdot 10^8$	5485	Calculé	
HCB	$3,74 \cdot 10^7$	9045	Harner & Mackay, 1995	

## Annexe I

# Coefficient de partition Octanol-Eau $K_{ow}$

Ce coefficient caractérise le partage entre l'eau et l'environnement lipidique substitué par l'octanol. Il estime le coefficient de partage dans le système carbone organique-eau ( $K_{oc}$ ), le coefficient de partage dans le système octanol-air ( $K_{oa}$ ) et le facteur de bioconcentration (BCF).

	Composés	$K_{ow}$ ( $m^3/kg$ )	Référence
HAPs	B[a]P	$1, 1.10^6$	Mackay et al., 1992a
	B[b]F	$6, 31.10^5$	
	B[k]F	$1.10^6$	
	I_P	$3, 83.10^6$	SRC valeurs calculées, 2001
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	$9, 12.10^6$	Govers & Krop [1998]
	1,2,3,7,8-PeCDD	$1, 86.10^7$	Paasivirta et al., 1999
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$6, 31.10^7$	Beyers & Matthies, 2002
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$9, 12.10^7$	Paasivirta et al., 1999
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$5, 75.10^7$	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$1.10^8$	
	OCDD	$1, 58.10^8$	Beyers & Matthies, 2002
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	$3, 8.10^6$	Paasivirta et al., 1999
	1,2,3,7,8-PeCDF	$6, 17.10^6$	Sijim et al., 1989
	2,3,4,7,8-PeCDF	$7, 94.10^6$	Paasivirta et al., 1999
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	$3, 47.10^7$	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	$3, 72.10^7$	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	$5, 75.10^7$	Govers & Krop, 1998
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	$4, 17.10^7$	Paasivirta et al., 1999
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$8, 32.10^7$	Sijim et al., 1989
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$9, 77.10^7$	Paasivirta et al., 1999
OCDF	$1.10^8$	Beyers & Matthies, 2002	
PCBs	PCB-28	$6, 31.10^5$	Mackay et al., 1992a
	PCB-105	$4, 47.10^6$	Hawker & Connell [1988]
	PCB-118	$5, 5.10^6$	
	PCB-153	$7, 94.10^6$	Mackay et al., 1992a

---

Composés	$K_{ow}$ ( $m^3/kg$ )	Référence
PCB-180	$2,29.10^7$	Hawker & Connell, 1988
$\gamma$ -HCH	$7,943.10^3$	Chu & Chan, 2000
HCB	$2,426.10^5$	Calculé

---

## Annexe J

Constante de Henry  $K'_{H_i}/H_i$ 

La valeur de la constante de Henry (ou coefficient de partition air/eau) est utilisée dans la description du processus d'échange gazeux entre l'atmosphère et le sol, entre l'atmosphère et la surface de la mer et dans le dépôt humide de la phase gazeuse.

$$K_{aw} = K'_{H_i} = \frac{H_i}{RT} = \frac{K_{H0}}{RT} \cdot \exp[-a_H(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})] \text{ où } T_0 = 283,15K$$

Composés	Valeurs		Référence
	$K_{H0},$ $Pa.m^3/mol$	$a_H, K$	
HAPs	B[a]P	$5,44.10^{-2}$	7866
	B[b]F	$2,166.10^{-2}$	7866
	B[k]F	$4,322.10^{-2}$	7866
	I_P	$8,684.10^{-3}$	7866
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	0,333	10104
	1,2,3,7,8-PeCDD	0,224	10412
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$3,16.10^{-2}$	11462
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$3,07.10^{-2}$	11366
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$4,2.10^{-2}$	11720
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$1,25.10^{-2}$	12943
	OCDD	0,135	9219,6
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	0,274	8998,5
	1,2,3,7,8-PeCDF	$3,97.10^{-2}$	10113
	2,3,4,7,8-PeCDF	$8,14.10^{-2}$	10288
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,193	11126
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	$7,97.10^{-2}$	11089
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	$9,8.10^{-2}$	11089
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	$9,43.10^{-2}$	11055
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$1,04.10^{-2}$	11999
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$1,29.10^{-2}$	12068
OCDF	$3,69.10^{-2}$	10447	
PCBs	PCB-28	7,642	7430
	PCB-105	2,365	8082
			Calculé

---

	PCB-118	3,046	8082	
	PCB-153	3,781	8347	
	PCB-180	2,388	8575	
$\gamma$ -HCH		0,1341	5485	eau distillé : Kucklick <i>et al.</i> [1991]
		0,1361	6224	eau de mer : Kucklick <i>et al.</i> [1991]
HCB		26,4	6190	Calculé

---

## Annexe K

# Coefficient de diffusion moléculaire dans l'air et dans l'eau, $D_A$ et $D_W$

Les coefficients de diffusion moléculaire dans l'air et de l'eau ( $D_A$ ,  $D_W$ ,  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) sont utilisés pour décrire les processus d'échange air/sol des Polluants Organiques Persistants .

Le coefficient de diffusion moléculaire d'un composé organique dans l'air peut être estimé par la formule (Schwarzenbach *et al.* [1993]) :

$$D_A = 10^{-3} \frac{T^{1,75} [(1/M_{air}) + (1/M)]^{1/2}}{P [V_{air}^{1/3} + V_m^{1/3}]^2}$$

où

T est la température absolue, T=298 K,

$M_{air}$  est la masse molaire moyenne de l'air,  $M_{air} \sim 29 \text{ g.mol}^{-1}$ ,

P est la pression, P=1 atm,

$V_{air}$  est le volume molaire du gaz dans l'air,  $V_{air} \sim 20,1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ,

$V_m$  est le volume molaire moyen d'un POP ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

Pour la détermination du coefficient de diffusion moléculaire des substances organiques dans l'eau, on utilise le rapport suivant : (Schwarzenbach *et al.* [1993])

$$D_W = \frac{13,26.10^{-5}}{\mu^{1,14} V_m^{0,589}}$$

où

$\mu$  est la viscosité de la solution prise égale à la viscosité de l'eau 0,894 Pa.s à 298K,

$V_m$  est le volume molaire moyen d'un POP ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )

Composés	Valeurs			Référence
	$D_A$ , $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$D_W$ , $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$M_m$ , $\text{g.mol}^{-1}$	
HAPs	B[a]P	5,44.10 <sup>-6</sup>	6,24.10 <sup>-10</sup>	252.29
	B[b]F	5,44.10 <sup>-6</sup>	6,24.10 <sup>-10</sup>	252.29
	B[k]F	5,44.10 <sup>-6</sup>	6,24.10 <sup>-10</sup>	252.29
	I_P	5,3.10 <sup>-6</sup>	6,06.10 <sup>-10</sup>	276.31

Calculé et  
 $M_m$  :Paasivirta  
*et al.* [1999]

Composés	Valeurs			Référence	
	$D_A, \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$D_W, \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$M_m, \text{g.mol}^{-1}$		
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	$5,575.10^{-6}$	$6,534.10^{-10}$	321.98	Calculé et $M_m$ :Mackay <i>et al.</i> [1992b]
	1,2,3,7,8-PeCDD	$5,4.10^{-6}$	$6,3.10^{-10}$	356.4	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$5,24.10^{-6}$	$6,09.10^{-10}$	390.87	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$5,24.10^{-6}$	$6,09.10^{-10}$	390.87	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	$5,24.10^{-6}$	$6,09.10^{-10}$	390.87	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$5,1.10^{-6}$	$5,9.10^{-10}$	425.2	
	OCDD	$4,97.10^{-6}$	$5,73.10^{-10}$	460	
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	$5,67.10^{-6}$	$6,66.10^{-10}$	306	Calculé et $M_m$ :Mackay <i>et al.</i> [1992b]
	1,2,3,7,8-PeCDF	$5,49.10^{-6}$	$6,42.10^{-10}$	340.42	
	2,3,4,7,8-PeCDF	$5,49.10^{-6}$	$6,42.10^{-10}$	340.42	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	$5,32.10^{-6}$	$6,2.10^{-10}$	374.87	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	$5,32.10^{-6}$	$6,2.10^{-10}$	374.87	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	$5,32.10^{-6}$	$6,2.10^{-10}$	374.87	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	$5,32.10^{-6}$	$6,2.10^{-10}$	374.87	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$5,17.10^{-6}$	$6.10^{-10}$	409.31	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$5,17.10^{-6}$	$6.10^{-10}$	409.31	
	OCDF	$5,03.10^{-6}$	$5,82.10^{-10}$	443.8	
PCBs	PCB-28	$5,43.10^{-6}$	$6,08.10^{-10}$	257.5	Calculé et $M_m$ :Mackay <i>et al.</i> [1992]
	PCB-105	$4,82.10^{-6}$	$5,4.10^{-10}$	326.4	
	PCB-118	$4,82.10^{-6}$	$5,4.10^{-10}$	326.4	
	PCB-153	$4,59.10^{-6}$	$5,14.10^{-10}$	360.9	
	PCB-180	$4,38.10^{-6}$	$4,91.10^{-10}$	695.3	
$\gamma$ -HCH	$6.10^{-6}$	$7.10^{-10}$	290.85	Calculé et $M_m$ :Mackay <i>et al.</i> [1997]	
HCB	$6,166.10^{-6}$	$7,399.10^{-10}$	284.8	Calculé et $M_m$ :Mackay <i>et al.</i> [1992]	

## Annexe L

Bibliographie pour les paramètres  
d'OURSON

## Facteur de dissolution dans les précipitations

Référence	Nombre de valeurs	Eléments étudiés	Origines des masses d'air	Sources des émissions	Conditions expérimentales
Chester <i>et al.</i> [1994]	14	Cu, Zn, Pb	Europe	ville	In situ
Chester <i>et al.</i> [1997]	25	Al, Co, Ni, Cu, Pb	Europe		In situ
Chester <i>et al.</i> [2000]	72, 16, 42, 23, 22	Pb	Europe	ville, région éloignée, mix	In situ
Colin & Jaffrezo [1990]	6, 29	Cl, S, K, Ca, Zn, Al, Fe	Europe	région éloignées	In situ
Desboeufs <i>et al.</i> [2001]	4	Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Sr	Europe	naturel, anthropique	labo
Desboeufs <i>et al.</i> [2005]	45	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Zn	Europe	naturel, anthropique	labo
Fernandez <i>et al.</i> [2000]	45	Fe, Zn, Pb, Cu, Ni, Mn, Co, Cr, Cd, Al	Europe	agriculture et ville	In situ
Fernandez <i>et al.</i> [2002]	41	Fe, Pb, Cu, Mn, Co, Cr, Cd, Mg, Ti, Ca, V	Europe	agriculture et ville	In situ
Freydier & Dupré [1999]	23, 50, 59, 44, 29, 30	Pb, Al	Afrique	naturel, anthropique	In situ
Garnaud <i>et al.</i> [1999]	23	Cd, Cu, Pb, Zn	Europe	ville	In situ
Gatz & Chu [1986]	51	Zn, Cu, Cd, Pb, Fe, Al	Europe	ville	In situ
Golomb <i>et al.</i> [1997]	56	Co, Cr, Fe, Zn, As, Sb, Se, Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb	Europe	ville	In situ

Reference	Nombre de valeurs	Eléments étudiés	Origines des masses d'air	Sources des émissions	Conditions expérimentales
Guernozi <i>et al.</i> [1999]	10, 23	Al, Ca, Cd, Cr, K, Na, Fe, Mg, Si, Pb	Europe	naturel	In situ
Guieu <i>et al.</i> [1991]	45	Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	Europe	Mix (naturel et ville)	In situ
Guieu <i>et al.</i> [1997]	45, 9	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Europe	anthropique	In situ
Lim & Jickells [1994]	11, 7, 4, 5	Al, Pb, Cu, Zn	Europe	naturel	In situ
Lim & Jickells [1990], Lim & Jickells [1994]	7	Al, Pb	Europe	naturel	In situ
Lindberg & Hariss [1983]	10	Zn, Mn, Cd, Pb	Europe	Mix (naturel et ville)	In situ
Migon <i>et al.</i> [1993]	43	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Europe	Mix (naturel et ville)	In situ
Voutsas & Samara [2002]	30, 30	Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Europe	urbain, industriel	In situ

TAB. L.1: Bibliographie des valeurs trouvées dans la littérature pour le facteur de dissolution du plomb et du cadmium dans les précipitations

## Coefficient de captation foliaire des phases dissoute et particulaire

Reference	Nombre de valeurs	Diamètre aérosol	Eléments étudiés	Plantes étudiées	Type de dépôt	Conditions expérimentales
Aarkrog [1964]	132	solution	$^{85}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{54}\text{Mn}$ , $^{141}\text{Ce}$	seigle, orge, blé, avoine	humide, spray	In situ
Angeletti & Levi [1977]	75	solution	$\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{O}$	herbe, trèfle	humide, pluie	In situ
Anspaugh <i>et al.</i> [2002]	100	$d_p \leq 44\mu\text{m}$	radionucléides	vegetation désertique, prairie	sec	In situ
Chadwick & Chamberlain [1970]	144	solution et $d_p = 1\mu\text{m}$ pour $^{51}\text{Cr}$	$^{85}\text{Sr}$ , $^{51}\text{Cr}$ , $^{210}\text{Pb}$	herbe	humide, pluie	
Chamberlain [1966]	1	vapeur	$^{212}\text{Pb}$	herbe artificielle		
Eriksson [1977]	46	solution et $d_p = 43 - 200\mu\text{m}$	$^{59}\text{Fe}$ , $^{89}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$	herbe	sec et humide	
Hoffman <i>et al.</i> [1982]	196	solution	$\text{TcO}_4^-$	seigle, lespedeza	humide, pluie	in situ
Hoffman <i>et al.</i> [1992]	416	$^{131}\text{I}$ , $^{7}\text{Be}$ en solution ; $d_p = 3\mu\text{m}$ pour $^{141}\text{Ce}$ ; $d_p = 9\mu\text{m}$ pour $^{95}\text{Nb}$ ; $d_p = 25\mu\text{m}$ pour $^{85}\text{Sr}$	$^{131}\text{I}$ , $^{7}\text{Be}$ , $^{141}\text{Ce}$ , $^{95}\text{Nb}$ , $^{85}\text{Sr}$	trèfle, fétuque, mélange de vieille végétation	humide, pluie	in situ
Hoffman <i>et al.</i> [1995]	3 series pour chacune des 5 espèces	solution et $d_p = 9\mu\text{m}$ pour $^{141}\text{Ce}$	$^{131}\text{I}$ , $^{7}\text{Be}$ , $^{141}\text{Ce}$ , $^{51}\text{Cr}$ , $^{109}\text{Cd}$ , $^{35}\text{S}$ , $^{85}\text{Sr}$	trèfle, seigle, conifer, broad-leaved tree, goldenrod	humide, pluie	in situ

Reference	Nombre de valeurs	Diamètre aérosol	Eléments étudiés	Plantes étudiées	Type de dépôt	Conditions expérimentales
Madoz-Escande <i>et al.</i> [2004]	4 stades de développement pour les espèces	$d_p = 3.5 \mu m$	$^{137}\text{Cs}$ , $^{85}\text{Sr}$ , $^{133}\text{Ba}$ , $^{123m}\text{Te}$	cultures agricoles	sec et humide	labo
Milbourn & Taylor [1965]	8	solution	$^{89}\text{Sr}$	prairie	humide, pluie	in situ
Peters & Witherspoon [1972]	24	solution	$^{134}\text{Cs}$	4 types de prairie	humide, spray	in situ
Pinder III & Mcleod [1988]	20	$d_p = 1 \mu m$	$^{238}\text{Pu}$	maïs	sec	in situ
Rauret <i>et al.</i> [1995]	72	en solution et $d_p = 0.65 \mu m$	$^{134}\text{Cs}$ , $^{85}\text{Sr}$ , $^{110m}\text{Ag}$	sol nu avec salade, salade semis, jeune salade, mature	humide, aspersion	Labo
Taylor <i>et al.</i> [1979]	3	en solution et $d_p = 100 - 1300 \mu m$	$\text{Cr}^{2+}$	seigle, sapin, aiguille de pin	humide, spray	Labo
Vandecasteele <i>et al.</i> [2001]	2	en solution et $d_p = 3.5 \mu m$	$^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$	blé d'été	sec et humide	in situ
Witherspoon & Taylor [1970]	10	en solution et $d_p = 44 - 88 \mu m$ et $d_p = 85 - 175 \mu m$	$^{86}\text{Rb}$	courge, sorgho, arachide, trèfle	humide, spray de particules de quartz	Labo
Witherspoon & Taylor [1971]	5	en solution et $d_p = 1 - 44 \mu m$	$^{134}\text{Cs}$	soja, graine de sorgho	humide, spray de silice	Labo

Reference	Nombre de valeurs	Diamètre aérosol	Eléments étudiés	Plantes étudiées	Type de dépôt	Conditions expérimentales
-----------	-------------------	------------------	------------------	------------------	---------------	---------------------------

TAB. L.2: Bibliographie des valeurs trouvées dans la littérature pour le coefficient de captation foliaire des phases dissoute et particulaire.