

RAPPORT D'ÉTUDE
N°DRC-07-86835-16788A

30 / 08 / 2007

Le logiciel de calcul CalTOX 4.0

Le logiciel de calcul CalTOX 4.0

MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU DEVELOPPEMENT DURABLE

R. BONNARD:

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

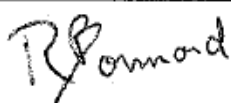

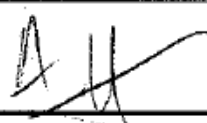
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	R. BONNARD	J. DE SAINT JORES	A. CIOLELLA
Qualité	Ingénieur à la Direction des Risques Chroniques	Ingénieur à la Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité Evaluation des Risques Sanitaires
Visa			

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	5
1 INTRODUCTION	6
2 DESCRIPTION GÉNÉRALE DE LA NOUVELLE VERSION	6
2.1 La forme	6
2.2 Le contenu algorithmique	7
3 MODIFICATIONS APPORTÉES AU MODÈLE DE TRANSPORT ET DE TRANSFORMATION	8
3.1 Le système d'équations.....	8
3.2 Les transferts pris en compte	12
3.3 La capacité de fugacité de la couche de sol racinaire et la teneur en carbone organique du sol.....	14
3.4 La modélisation de la diffusion des polluants dans le sol.....	15
3.4.1 Le coefficient de diffusion effective	15
3.4.2 L'algorithme de diffusion des polluants dans le sol.....	15
3.5 L'estimation de la partition des polluants entre fraction gazeuse et particulaire dans l'air pour les substances organiques	17
3.6 L'estimation des concentrations dans la biomasse végétale.....	19
4 MODIFICATIONS APPORTÉES AU MODÈLE D'EXPOSITION	20
4.1 Le calcul des contributions de l'air et du sol racinaire à la contamination des végétaux exposés	20
4.2 Le calcul de la contribution du sol racinaire aux végétaux non exposés	22
4.3 Le calcul des contributions de l'eau d'irrigation à la contamination des végétaux consommés	22
4.4 L'estimation des coefficients de transfert vers le lait et la viande	23
5 ERREURS DÉTECTÉES DANS LA VERSION 4.0	24
5.1 la résolution du système d'équations différentielles du modèle de transport et transformation	24
5.2 Le coefficient de transfert par diffusion entre la couche de sol racinaire et la couche de sol la plus profonde.....	24
5.3 Le taux de transfert du compartiment « feuille » au compartiment « air »...24	
5.4 Le facteur de transfert de la feuille vers la tige.....	25

5.5	Erreurs dans la base de données.....	25
5.6	Problèmes d'affectation de valeurs à des cellules.....	25
6	DIFFICULTÉS LIÉES À L'UTILISATION DE LA VERSION 4.0 ET PROBLÈMES RÉSIDUELS	26
6.1	La définition des paramètres relatifs aux végétaux.....	26
6.2	La définition de la hauteur de couche de sol racinaire et de γ	27
6.3	Le calcul de la quantité de polluant dans la nappe.....	27
6.4	La prise en compte d'une concentration de polluant dans l'air et d'une autre source de pollution	28
6.5	Le calcul de l'exposition liée au fond géochimique ou à la présence de polluant ubiquitaire dans l'environnement	30
7	COMPARAISON DES RÉSULTATS FOURNIS PAR CALTOX 4.0 ET CALTOX 2.3	30
7.1	Cas d'une contamination atmosphérique	30
7.2	Cas d'une contamination de sols.....	32
8	PRATIQUES DES CONCEPTEURS DE CALTOX.....	33
9	CONCLUSION	35
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	36

RESUME

Ce rapport présente la version 4.0 du logiciel CalTOX. Il s'agit de la version du logiciel la plus récente disponible sous internet.

Ce rapport décrit les modifications du code de calcul par rapport à la version 2.3, qui avait fait l'objet d'un document précédent de la part de l'INERIS (rapport référencé INERIS DRC-04-45959-ERSA-RBn-n°097, 2004). Il passe en revue les erreurs et problèmes résiduels détectés dans cette nouvelle version et présente une comparaison des résultats obtenus par rapport à la version 2.3, dans le cas d'une émission de polluants atmosphériques d'une part, et dans celui d'une contamination de sol d'autre part.

La version 4.0 présente la même structure et est basée sur les mêmes principes de représentation de l'environnement et de transfert des polluants entre les milieux que les versions précédentes. Globalement, elle présente les mêmes avantages (exhaustivité des modes de transfert des polluants et des voies d'exposition, transparence, adaptabilité, facilité de mise en œuvre des calculs d'incertitude et de sensibilité) et les mêmes limites (caractère adimensionnel, trop grande simplicité pour traiter le devenir des polluants en milieu hydrique).

Des améliorations importantes ont toutefois été apportées à cette nouvelle version du logiciel par :

- l'ajout d'un nouveau compartiment permettant une représentation plus précise des phénomènes de transfert entre la biomasse végétale, le sol et l'atmosphère,
- la prise en compte de nouveaux phénomènes de transfert comme le dépôt humide de particules de l'air vers le sol, vers la biomasse végétale et vers les eaux superficielles.
- la modification des phénomènes de transfert dans le sol, qui se traduit par une plus grande mobilité des polluants dans le sol, et permet de résoudre certains problèmes de déséquilibre du bilan massique observés avec la version 2.3.

Toutefois des erreurs dans le logiciel subsistent et l'affectation de valeurs à certains paramètres d'entrée peut encore s'avérer délicate. Dans ce type de situation, il est conseillé de tester différentes hypothèses ou de mener une analyse de sensibilité à l'aide de Crystal Ball, pour voir s'il s'agit ou non d'un paramètre sensible.

1 INTRODUCTION

En 2004, l'INERIS a rédigé un rapport intitulé « Le logiciel de calcul CalTOX ». Ce rapport (référéncé INERIS DRC-04-45959-ERSA-RBn-n° 97, 2004) présentait les fonctionnalités de la version 2.3 du logiciel, analysait les erreurs de conception, les difficultés liées à son utilisation et proposait des solutions pour y remédier.

Depuis 2002, la version 4.0 du logiciel est disponible sous internet. Comme dans le cas de CalTOX 2.3, il s'agit d'un logiciel gratuit, présenté comme une version bêta et pour lequel il n'existe pas d'assistance technique.

Pour cette version, il n'existe pas de document présentant les modifications apportées à l'algorithme de calcul par rapport à la version précédente. Le seul document mis à jour par les concepteurs à l'occasion de la diffusion de CalTOX 4.0 est le guide de l'utilisateur (LBNL, 2002).

Ce rapport a donc pour objet la présentation des fonctionnalités apportées à cette nouvelle version de CalTOX. Il décrit les modifications du code de calcul par rapport à la version précédente et passe en revue les erreurs et problèmes résiduels détectés dans ce logiciel. Une comparaison des résultats obtenus avec la version 4.0 par rapport à la version 2.3 est présentée dans le cas d'une émission de polluants atmosphériques d'une part, et dans celui d'une contamination de sol d'autre part.

2 DESCRIPTION GENERALE DE LA NOUVELLE VERSION

La version 4.0 de CalTOX est diffusée sur le site <http://eetd.lbl.gov/ied/era>. Elle a été mise au point par le Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL).

CalTOX 4.0 est toujours présenté comme un modèle conçu pour aider à évaluer les expositions humaines aux polluants, susceptibles de se répartir dans les différents milieux environnementaux après émission. Alors que les premières versions avaient été élaborées comme un outil d'aide pour la gestion des sols pollués, celle-ci paraît d'abord conçue pour des utilisations à une échelle régionale, avec des émissions de polluants continues, dans les milieux : sol, eau et air.

2.1 LA FORME

Le format actuel du logiciel est celui d'un fichier Excel unique, regroupant plusieurs feuilles. A l'ouverture du fichier « CalTOXtemplate.xls », une feuille intitulée « Runcal » est visible. Elle correspond à un tableau de commande, qui comprend les boutons des différentes macros permettant de lancer un cas d'étude, en chargeant une feuille de calcul, ses paramètres d'entrée et en offrant aussi la possibilité de mener des calculs statistiques¹.

En fonction du cas traité, l'utilisateur doit choisir entre deux types de modèles de feuille de calcul :

1 : Contrairement à la version 2.3, les macros de CalTOX 4.0 fonctionnent correctement avec les versions d'Excel utilisées en France.

- l'une se rapporte à une émission continue de polluant dans l'air, dans le sol ou/et dans les eaux superficielles (feuille nommée « continuous emission ») ;
- l'autre est dédiée à l'impact d'une contamination présente dans les sols (feuille nommée « contaminated soil »).

En fonction du type d'étude définie par l'utilisateur, l'une ou l'autre de ces feuilles sera chargée par le logiciel et l'utilisateur devra,

- dans le premier cas, définir le terme source de la pollution comme un flux continu de polluant dans l'air, dans une ou plus plusieurs couches de sol et/ou dans les eaux superficielles, ou bien sous la forme d'une concentration dans l'air.
- dans le second cas, la pollution sera définie sous la forme d'une concentration de polluant dans une ou plusieurs couches de sol et/ sous la forme d'un flux continu de polluant dans l'un ou l'autre des milieux cités ci-dessus.

Ces feuilles de calcul sont organisées selon le même format de présentation que celui adopté par les versions précédentes, avec des tableaux correspondants aux différents paramètres d'entrée, des tableaux présentant les calculs intermédiaires et d'autres présentant les données de sortie.

Selon le type de feuille chargée, des équations différentes sont utilisées pour représenter le transfert des polluants dans les sols (cf. paragraphe 3.4.2). Mais, dans les deux cas, cette feuille contient l'intégralité des paramètres d'entrée du modèle, le code de calcul et fournit les résultats des calculs déterministes.

Les autres feuilles présentes dans le fichier « CaTOXtemplate.xls » sont masquées et servent pour la plupart au fonctionnement des macros. Parmi celles-ci, on peut citer la feuille nommée « Datcal », qui regroupe des jeux de données proposées par défaut pour l'ensemble des paramètres du modèle. Le nombre de données par défaut a été largement augmenté. Ces jeux de données peuvent être chargés automatiquement à partir de listes déroulantes.

« Datcal » contient ainsi les paramètres relatifs à :

- 349 substances chimiques différentes,
- 53 jeux de paramètres environnementaux, fournissant des valeurs adaptées pour plusieurs régions des Etats-Unis et pour la plupart de ses états,
- 18 jeux de paramètres d'exposition, correspondant à des individus de sexe masculin ou féminin et répartis selon plusieurs classes d'âge.

« Datcal » fournit également pour chaque valeur de paramètre, un coefficient de variation. Ce coefficient de variation sert à réaliser des calculs probabilistes, de type Monte-Carlo, à l'aide du logiciel Crystal Ball (Decisoneering).

2.2 LE CONTENU ALGORITHMIQUE

La structure du modèle est la même que celle de la version précédente, à savoir :

- un modèle, dit de transport et de transformation des polluants dans l'environnement, basé sur le principe de conservation de la masse et permettant de calculer les concentrations dans les compartiments environnementaux (sol superficiel, sol racinaire, air, eau superficielle,...).

Comme la version précédente, il s'agit d'un modèle adimensionnel. Les calculs de concentrations et d'exposition en dehors du site pollué ou du site d'émission peuvent se faire selon les mêmes modalités que dans la version 2.3.

- un modèle d'exposition, permettant de calculer les concentrations dans les compartiments d'exposition (fruits et légumes consommés, viande, œufs, ...) et les doses d'exposition à partir des concentrations environnementales.

Les niveaux de risque et les concentrations limites de polluants dans les sols sont ensuite calculés en fonction des valeurs toxicologiques de référence et des niveaux de risques prédéfinis à ne pas dépasser.

Comme dans la version 2.3, le logiciel propose aussi un calcul de sensibilité du modèle vis-à-vis des paramètres d'entrée. Le modèle calcule deux indicateurs de sensibilité :

- le premier appelé « local sensitivity $S(x_i)$ » est calculé de la manière suivante :

$$S(x_i) = \frac{Y_{(1,01 \cdot x_i)} - Y_{(x_i)}}{1,01 \cdot x_i - x_i} \cdot \frac{x_i}{Y}$$

avec $Y_{(1,01 \cdot x_i)}$: valeur du résultat lorsque x_i est multiplié par 1,01.

- le second appelé « sensitivity score S_{sc} » fournit une valeur normalisée de l'indicateur de sensibilité précédent :

$$S_{sc}(x_i) = S(x_i) \cdot cv(x_i)$$

Avec $cv_{(x_i)}$: coefficient de variation de x_i

Enfin, une estimation probabiliste des niveaux de risque est possible. En couplant Crystal Ball à CalTOX, le calcul d'une distribution statistique pour les différents résultats peut être très facilement et très rapidement réalisé. En effet, les concepteurs du modèle, ont prédéfini pour chaque paramètre d'entrée (à l'exception des paramètres définissant le terme source de la pollution) une distribution lognormale, qui a pour moyenne la valeur nominale définie pour le paramètre et pour écart-type le produit de cette valeur nominale par le coefficient de variation du paramètre.

3 MODIFICATIONS APPORTEES AU MODELE DE TRANSPORT ET DE TRANSFORMATION

3.1 LE SYSTEME D'EQUATIONS

Dans la version 4.0, l'environnement est divisé en 8 compartiments :

- la couche de sol superficiel,
- la couche de sol racinaire ;
- la couche de sol plus profonde correspondant à la zone insaturée, située entre la couche de sol racinaire et la nappe,
- l'atmosphère,
- les eaux superficielles,

- les sédiments. Les sédiments d'une étendue ou d'un cours d'eau sont supposés pouvoir se subdiviser en deux couches : une couche active, siège d'une forte interaction avec l'eau, et une couche inactive, plus profonde, isolée de l'eau, par enfouissement des sédiments au fil du temps. La couche de sédiments prise en compte dans le système correspond à la couche active ;
- la cuticule des végétaux. Ce compartiment correspond dans le modèle à la surface des parties aériennes des végétaux (qui contient la cutine) et à la pellicule de poussières qui se dépose sur cette surface ;
- le compartiment dénommé « feuilles » qui correspond à la partie restante des végétaux situés au-dessus du sol.

Par rapport à la version 2.3, la partie aérienne des végétaux a donc été divisée en deux sous-compartiments, afin de représenter de manière plus précise les transferts de polluants entre les végétaux et les milieux air et sol, ainsi que le transport des polluants au sein de la plante.

A cette représentation de l'environnement correspond un système de 8 équations permettant de quantifier les échanges convectifs et diffusifs entre les compartiments.

Comme dans la version précédente, les variations de la masse de polluant dans la couche de sol végétal et la couche de sol la plus profonde au cours du temps sont représentées grâce à deux équations différentielles du premier ordre, tandis que des équations linéaires sont utilisées pour les autres milieux. La somme des flux de polluant reçus par chacun de ces compartiments est en effet supposée égale à la somme des flux issus de ce compartiment et à destination des autres compartiments. Ces compartiments sont dits dans un état quasi-stationnaire par rapport à la couche de sol racinaire et la couche de sol sous-jacent.

Le système d'équations est donc le suivant :

$$\frac{dN_s}{dt} = -L_s \times N_s + S_s + T_{gs} \times N_g + T_{ls} \times N_l + T_{vs} \times N_v$$

(équation 1)

(équation 2)

$$\frac{dN_v}{dt} = -L_v \times N_v + T_{sv} \times N_s$$

$$L_a \times N_a = S_a + T_{la} \times N_l + T_{ca} \times N_c + T_{ga} \times N_g + T_{wa} \times N_w$$

(équation 3)

$$L_g \times N_g = S_g + T_{ag} \times N_a + T_{sg} \times N_s + T_{lg} \times N_l + T_{cg} \times N_c$$

(équation 4)

$$L_l \times N_l = T_{al} \times N_a + T_{cl} \times N_c + T_{sl} \times N_s$$

(équation 5)

$$L_c \times N_c = T_{ac} \times N_a + T_{lc} \times N_l$$

(équation 6)

$$L_w \times N_w = S_w + T_{aw} \times N_a + T_{gw} \times N_g + T_{dw} \times N_d$$

(équation 7)

$$L_d \times N_d = T_{wd} \times N_w$$

(équation 8)

avec N_i : la quantité de polluant dans le milieu i (mol),

L_i : la somme des taux de transfert sortant du milieu i (j^{-1}),

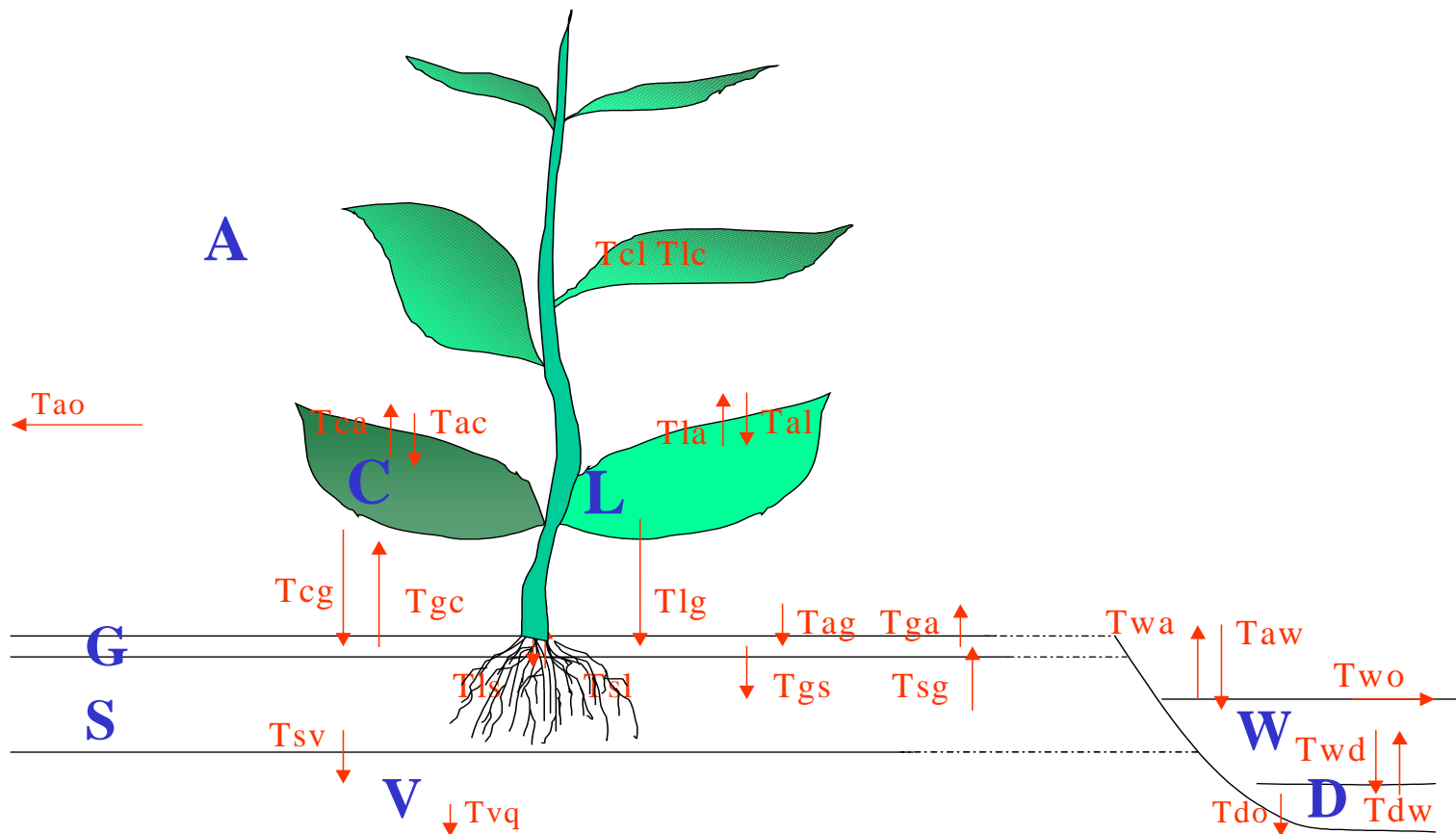
T_{ij} : le taux de transfert du milieu i vers le milieu j (j^{-1}),

S_i : la source de pollution entrant dans le système par le milieu i ($\text{mol}\cdot j^{-1}$).

Les lettres minuscules s , v , a , g , c , l , w et d désignent respectivement la couche de sol racinaire, la couche de sol sous-jacente, l'atmosphère, la couche de sol superficiel, la cuticule des végétaux, la partie restante des feuilles des végétaux, les eaux superficielles et les sédiments.

Une solution analytique a été obtenue pour la résolution de ce système de huit équations. Elle est retranscrite sur la feuille de calcul.

Figure 1 : Représentation schématique du modèle de transfert et de transport de CALTOX



Légende : Les lettres majuscules bleues désignent les différents compartiments environnementaux selon la terminologie utilisée dans CALTOX (A pour l'atmosphère, G : pour le sol superficiel, S pour la couche de sol racinaire, V pour la couche de sol la plus profonde, W pour les eaux superficielles, D pour les sédiments, C pour la cuticule des végétaux, L : pour le reste des feuilles)

Les flèches rouges représentent les échanges entre les milieux. Chacune de ces flèches porte un nom correspondant aux transferts entre deux milieux. Ainsi, T_{gs} désigne le transport de polluant de la couche de sol superficiel à la couche de sol racinaire. La lettre « o » signifie « out ». T_{ao} représente donc le flux de polluant sortant de la zone d'exposition considérée par dispersion atmosphérique.

3.2 LES TRANSFERTS PRIS EN COMPTE

Par rapport à la version 2.3, la version 4.0 intègre des phénomènes de transfert supplémentaires. Il s'agit, soit d'échanges négligés dans la précédente version dans le but de simplifier le système d'équations, soit d'échanges mettant en jeu les végétaux et les nouveaux compartiments créés pour les représenter.

D'après l'analyse des taux de transfert calculés dans la feuille « CalTOX », les phénomènes de transfert pris en compte dans le modèle (et considérés comme non nuls) sont les suivants :

Tableau 1 : Type d'échanges entre les milieux pris en compte dans l'algorithme du modèle de transfert et de transport

Milieux environnementaux	Flux de polluant entrant	Flux de polluant sortant
Atmosphère	Diffusion à partir du sol superficiel Diffusion à partir de la cuticule Diffusion à partir du reste de la feuille Diffusion à partir des eaux superficielles Remise en suspension des particules déposées au sol Réenvol de 5 % des poussières déposées sur la cuticule Source définie par l'utilisateur	Diffusion vers le sol superficiel Diffusion de l'air vers la cuticule des végétaux Diffusion de l'air vers le reste de la feuille Diffusion de l'air vers les eaux superficielles Dépôt sec de particules sur le sol superficiel Dépôt humide de gaz et de particules sur le sol superficiel Dépôt sec de particules dans les eaux superficielles Dépôt humide de gaz et de particules dans les eaux superficielles Dépôt sec de particules sur la cuticule des végétaux Dépôt humide de gaz et de particules sur la cuticule des végétaux Dispersion atmosphérique : flux sortant de la zone d'étude Dégradation

Tableau 1 : Type d'échanges entre les milieux pris en compte dans l'algorithme du modèle de transfert et de transport (suite)

Milieux environnementaux	Flux de polluant entrant	Flux de polluant sortant
Sol superficiel	<p>Diffusion à partir de l'atmosphère</p> <p>Diffusion à partir du sol racinaire</p> <p>Dépôt sec de particules à partir de l'atmosphère</p> <p>Dépôt humide de gaz et de particules à partir de l'atmosphère</p> <p>Dépôt au sol de 95% des poussières déposées sur la cuticule des végétaux</p> <p>Chute sur le sol et décomposition des végétaux (cuticule et parties restantes de la feuille)</p> <p>Source définie par l'utilisateur</p>	<p>Diffusion vers l'atmosphère</p> <p>Diffusion vers le sol racinaire</p> <p>Remise en suspension des particules déposées au sol</p> <p>Lixiviation vers la couche de sol racinaire</p> <p>Erosion[#]</p> <p>Ruissellement</p> <p>Dégradation</p>
Couche de sol racinaire	<p>Diffusion à partir du sol superficiel</p> <p>Diffusion à partir de la couche de sol plus profonde*</p> <p>Lixiviation à partir du sol superficiel</p> <p>Apport de la feuille par le phloème via la tige</p> <p>Source définie par l'utilisateur</p>	<p>Diffusion vers la couche de sol superficiel</p> <p>Diffusion vers la couche de sol plus profonde*</p> <p>Lixiviation vers la couche de sol sous-jacent</p> <p>Absorption de l'eau du sol par les végétaux et flux ascendant de xylème vers les feuilles via la tige</p> <p>Dégradation</p>
Couche de sol plus profonde	<p>Diffusion à partir de la couche de sol racinaire*</p> <p>Lixiviation à partir du sol cultivable</p> <p>Source définie par l'utilisateur</p>	<p>Diffusion vers la couche de sol racinaire*</p> <p>Lixiviation vers la nappe des eaux souterraines</p> <p>Dégradation</p>
Cuticule des végétaux	<p>Diffusion à partir de l'atmosphère</p> <p>Dépôt sec de particules</p> <p>Dépôt humide de gaz et de particules</p> <p>Diffusion à partir du reste de la feuille des végétaux</p>	<p>Réenvol vers l'atmosphère</p> <p>Dépôt au sol</p> <p>Diffusion vers le reste de la feuille des végétaux</p> <p>Dégradation à la surface des feuilles</p>

Tableau 1 : Type d'échanges entre les milieux pris en compte dans l'algorithme du modèle de transfert et de transport (suite)

Milieux environnementaux	Flux de polluant entrant	Flux de polluant sortant
Parties restantes des feuilles	Diffusion à partir de l'atmosphère et absorption par les stomates Diffusion à partir de la cuticule Absorption de l'eau du sol et flux ascendant de xylème vers les feuilles via la tige	Diffusion vers l'atmosphère via les stomates Diffusion vers la cuticule Flux descendant de phloème vers le sol racinaire via les tiges Dépôt des feuilles sur le sol
Eaux superficielles	Diffusion à partir de l'atmosphère Diffusion à partir des sédiments Dépôt sec de particules à partir de l'atmosphère Dépôt humide de gaz et de particules à partir de l'atmosphère Ruissellement et érosion à partir de la couche superficielle du sol Remise en suspension des sédiments Source définie par l'utilisateur	Diffusion vers l'atmosphère Diffusion vers les sédiments Dépôts de particules vers la couche de sédiments Flux de polluant sortant par écoulement Dégradation
Sédiments	Diffusion à partir des eaux superficielles Dépôts de particules à partir des eaux superficielles	Diffusion vers les eaux superficielles Remise en suspension de sédiments Flux de polluant sortant du système par enfouissement Dégradation

: Les matériaux perdus par la couche superficielle du sol par érosion sont supposés atteindre les eaux superficielles

* : Les phénomènes de diffusion entre la couche de sol racinaire et la couche de sol sous-jacente ne sont pris en compte que dans la feuille de calcul dédiée aux émissions continues de polluants dans les milieux. Ils ne sont pas considérés dans la feuille de calcul conçue pour les sols contaminés.

3.3 LA CAPACITE DE FUGACITE DE LA COUCHE DE SOL RACINAIRE ET LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE DU SOL

Dans la version 2.3, la capacité de fugacité Zs de la couche de sol racinaire est calculée à partir de 4 phases : les particules, l'eau, l'air du sol et les racines des végétaux. Dans la version 4.0, la capacité de fugacité des racines n'apparaît plus explicitement dans la définition de Zs. Elle est prise en compte dans la définition

de la teneur en carbone organique du sol (foc_s). Cette dernière est définie comme la somme de la teneur en carbone organique du sol, définie en cellule G141 et de la teneur en lipide des racines :

$$\text{foc_s} = \text{Min}(\text{RootLipid} + \text{G141} ; 0,2)$$

avec Rootlipid : teneur en lipide des racines dans la couche de sol racinaire.

3.4 LA MODELISATION DE LA DIFFUSION DES POLLUANTS DANS LE SOL

3.4.1 LE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIVE

La modélisation des phénomènes de diffusion des polluants dans l'eau et l'air du sol fait intervenir le coefficient de diffusion effective D_e .

Selon l'approche proposée par Jury et al [3], et utilisée dans la version 2.3 de CalTOX, ce coefficient est défini par :

$$D_e = \frac{Z_{air}}{Z_i} \times \frac{\alpha^{\frac{10}{3}}}{\varphi^2} \times D_a + \frac{Z_{water}}{Z_i} \times \frac{\beta^{\frac{10}{3}}}{\varphi^2} \times D_w \quad (\text{équation 9})$$

avec : D_e : coefficient de diffusion effective du polluant dans le sol

Z_{air} : capacité de fugacité de l'air,

Z_{eau} : capacité de fugacité de l'eau,

Z_s : capacité de fugacité du sol,

α : fraction volumique de l'air dans le sol,

β : fraction volumique de l'eau dans le sol,

φ : porosité du sol ($\alpha + \beta$),

D_a : coefficient de diffusion du polluant dans l'air

D_w : coefficient de diffusion du polluant dans l'eau

Dans CalTOX 4.0, un troisième terme a été ajouté à cette équation pour tenir compte de la dispersion des polluants dans le sol liée au transport par la faune présentes dans le sol (vers de terre, fourmis, détritivores, ...), d'où l'expression suivante :

$$D_e = \frac{Z_{air}}{Z_i} \times \frac{\alpha^{\frac{10}{3}}}{\varphi^2} \times D_a + \frac{Z_{water}}{Z_i} \times \frac{\beta^{\frac{10}{3}}}{\varphi^2} \times D_w + D_{bio} \quad (\text{équation 10})$$

avec D_{bio} : coefficient de dispersion du polluant dû à la faune présente dans le sol (paramètre nommé « bioturbation » dans CalTOX).

Cette approche s'inspire du travail de Cousins et al. (1999). Toutefois, ces auteurs précisent que ce terme D_{bio} diminue rapidement avec la profondeur du sol. Or, dans CalTOX, une seule valeur est définie pour ce paramètre pour les trois couches de sols considérées dans le modèle.

3.4.2 L'ALGORITHME DE DIFFUSION DES POLLUANTS DANS LE SOL

Les concentrations des polluants dans les sols liées au transport vertical peuvent être calculées par le modèle à une dimension suivant :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \times \frac{\partial C}{\partial z} + D \times \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \lambda \times C \quad (\text{équation 11})$$

La résolution numérique de cette équation s'avérant trop complexe pour être implémenté dans un modèle multimédia comme CalTOX, des approches différentes, basées sur la définition de trois couches de sol superposées, ont été retenues.

Les équations utilisées, dans la feuille de calcul intitulée « contaminated soil », pour la modélisation du transport par diffusion des polluants dans le sol sont identiques à celles utilisées dans la version précédente du logiciel.

Le flux de diffusion de la couche a à la couche b y est calculé par une expression du type :

$$Fd_{a \rightarrow b} = Y_{ab} \times (f_a - f_b) = \frac{1}{\frac{De_a \times Z_a}{\delta_a} + \frac{De_b \times Z_b}{\delta_b}} \times (f_a - f_b)$$

(équation 12)

avec $Fd_{a \rightarrow b}$: flux de diffusion de la couche a à la couche b

Y_{ab} : coefficient de transfert de masse par diffusion entre les deux couches

f_a : fugacité du compartiment a

f_b : fugacité du compartiment b

De_a : coefficient de diffusion effective pour la couche a

De_b : coefficient de diffusion effective pour la couche b

δ_a : hauteur de diffusion dans la couche a

δ_b : hauteur de diffusion dans la couche b

Les distances de diffusion dans les couches superficielles et racinaires ont ensuite été définies, en comparant et en ajustant de manière statistique, un modèle, basé sur le coefficient de diffusion effective, aux résultats de simulations obtenus avec la solution analytique proposée par Jury (1983) pour l'équation [11]. Les expressions ainsi obtenues pour les distances de diffusion dans la couche de sol superficielle et dans la couche de sol racinaire sont les suivantes :

$$\delta_g = 0,108 \times De_g^{0,229} \quad (\text{équation 12})$$

$$\delta_s = 318 \times De_s^{0,683} \quad (\text{équation 13})$$

Dans la feuille de calcul se rapportant à une émission continue de polluant, l'équation 11 est résolue grâce aux hypothèses de conditions stationnaires et d'application d'une concentration constante à la surface. Sous ces hypothèses et quand le temps t tend vers l'infini, une solution simple de la forme suivante peut être obtenue pour l'équation 11 :

$$C(z) = C(0) \times \exp(-\gamma \times z) \quad (\text{équation 14})$$

avec C : concentration dans le sol

z : distance à partir de la surface

C(0) : concentration dans le sol pour z=0

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{ve}{2 \times De}\right)^2 + \frac{R}{De}} - \frac{ve}{2 \times De} \quad (\text{équation 15})$$

R : taux de dégradation du polluant dans le sol

ve : vitesse effective du polluant dans le sol

$$ve = \text{recharge} \times \frac{Z_{\text{water}}}{Z_s} \quad (\text{équation 16})$$

recharge : vitesse de l'eau dans le sol

Z_{water} : capacité de fugacité de l'eau

Z_s : capacité de fugacité du sol

Après substitutions de variables, combinaison et réarrangements d'équations successifs (voir détails de la méthode de calcul dans [5], l'expression suivante est obtenue pour calculer le flux de diffusion entre la couche a et la couche b :

$$Fd_{a,b} = Y_{ab} \times (f_a - f_b) \quad \text{avec}$$

$$Y_{ab} = \frac{Z_a \times D_a \times \gamma_a + Z_b \times D_b \times \gamma_b}{2 \times \left[\frac{(e^{\gamma_a \times d_a} - 1)}{\gamma_a \times d_a} - \frac{(1 - e^{-\gamma_b \times d_b})}{\gamma_b \times d_b} \right]} \quad (\text{équation 17})$$

Dans la feuille de calcul se rapportant à une émission continue de polluant, cette approche est utilisée pour calculer les flux de diffusion entre les couches de sol superficiel et racinaire d'une part et les couches de sol racinaire et plus profonde d'autre part. En d'autres termes, le modèle d'ajustement empirique initial est remplacé par une solution simplifiée de l'équation mécanistique de transport vertical des polluants dans les sols.

3.5 L'ESTIMATION DE LA PARTITION DES POLLUANTS ENTRE FRACTION GAZEUSE ET PARTICULAIRE DANS L'AIR POUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES

Dans la version 2.3, la capacité de fugacité des particules dans l'air pour des substances organiques est calculée à partir de l'équation développée par Junge (1977) et utilisée dans beaucoup de modèles. D'après cette équation, la fraction de polluant sous forme particulaire ϕ peut s'écrire :

$$\phi = \frac{c \times S_T}{P_L + c \times S_T} \quad (\text{équation 18})$$

avec c : Constante de Junge (égale à 0,173 m.Pa)

S_T : Surface moyenne des particules d'aérosols (considérée égale à 1,1.10⁻³ cm²/cm³ dans CalTOX 2.3, cette valeur étant représentative d'un milieu urbain),

P_L° : Pression de vapeur du polluant en phase liquide.

$$\text{Comme } \varphi = \frac{Z_{part} \times f_{part}}{Z_{air} + Z_{part} \times f_{part}} \quad (\text{équation 19})$$

avec f_{part} : fraction volumique de particules dans l'air,

Z_{part} : capacité de fugacité des particules dans l'air

Z_{air} : capacité de fugacité de la fraction gazeuse de l'air

$$Z_{air} = \frac{1}{R \times T} \quad \text{avec (R : constante des gaz parfaits et T : température)}$$

$$Z_{part} = \frac{\varphi}{1 - \varphi} \times \frac{Z_{air}}{f_{part}} \quad (\text{équation 20})$$

$$\text{Et } Z_{part} = \frac{c \times S_T}{R \times T \times P_L^\circ \times f_{part}} \quad (\text{équation 21})$$

En supposant une quantité de particules dans l'air égale à $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et une masse volumique des particules de $1500 \text{kg}/\text{m}^3$, CalTOX 2.3 définit donc la capacité de fugacité des particules dans l'air (Z_{part}) selon l'expression suivante :

$$Z_{part} = \frac{3.10^{-6}}{R \times T \times P_L^\circ} \quad (\text{équation 22})$$

Dans la version 4.0, l'estimation de la fraction de polluant sous forme particulaire et de la capacité de fugacité des particules de l'air s'appuie sur les travaux de Harner et Biddleman (1998).

La fraction de polluant sous forme particulaire est définie comme suit :

$$\varphi = \frac{Kp \times TSP}{1 + Kp \times TSP} \quad (\text{équation 23})$$

avec Kp : coefficient de partition phase particulaire/phase gazeuse de la substance ($\text{mg}/\mu\text{g}$ par mg/m^3)

TSP : concentration de particules dans l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

D'où, d'après l'équation 20,

$$Z_{part} = \frac{Z_{air} \times Kp \times TSP}{f_{part}} \quad (\text{équation 24})$$

$$\text{Or, } f_{part} = \frac{TSP \times 10^9}{\rho_g} \quad (\text{équation 25})$$

avec ρ_g : masse volumique des particules (kg/m^3)

Et d'après Harner et al. :

$$\log Kp = \log Koa + \log foc - 11,91 \quad (\text{équation 26})$$

avec Koa : constante de partition octanol/air du polluant (m^3/m^3)

foc : teneur (en poids) en matière organique dans les particules

$$\text{D'où } Z_{part} = 1,23 \cdot 10^{-3} \times \frac{Koa \times foc}{R \times T} \times \rho_g \quad (\text{équation 27})$$

Cette expression de Harner et al. pour modéliser la partition des polluants entre face particulaire et phase gazeuse a été préférée au modèle de Junge, car les résultats obtenus avec ce modèle se sont révélés meilleurs pour les polychlorobiphényles et parce que ses paramètres d'entrée sont plus faciles à mesurer.

3.6 L'ESTIMATION DES CONCENTRATIONS DANS LA BIOMASSE VEGETALE

L'approche utilisée a été largement modifiée.

Le mode d'estimation de différents paramètres relatifs aux plantes a été modifié. C'est le cas par exemple pour l'index foliaire, le flux de xylème, le flux de phloème.

Dans la version 2.3, la contamination des plantes par l'air tenait compte de la diffusion des polluants au niveau des stomates et de la cuticule et du dépôt sec des particules. Dans la version 4.0, ces phénomènes sont estimés de manière différente et le modèle considère également les dépôts humides de gaz et de poussières sur la cuticule. Les dépôts sur la cuticule repartent pour partie dans l'air mais selon la nature du polluant considérée, une part importante (plus importante que dans CalTOX 2.3) est susceptible de tomber sur le sol.

Le passage du sol racinaire à la feuille fait intervenir deux facteurs de transfert en série : le facteur de transfert entre l'eau du sol et la tige, et celui entre la tige et la feuille, alors que dans la version 2.3 l'apport du sol à la plante était considéré de manière très simple comme le produit du flux ascendant et de la concentration dans l'eau du sol.

De même, le transfert de polluant de la feuille au sol fait intervenir en série les facteurs de transfert de la feuille vers la tige et celui de la tige vers le sol.

Ces facteurs de transfert sont définis à partir de facteurs de concentration ou de partition (coefficients de partition du polluant entre les feuilles et le phloème : Kl_{phl} , entre la tige et le xylème : Ks_x , facteur de concentration entre le xylème et l'eau du sol : TSCF). Pour les substances organiques, TSCF et Ks_x sont estimés à partir de relations empiriques faisant intervenir le coefficient de partition octanol-eau (Kow) de la substance. Pour les substances inorganiques, une valeur égale à 1 est affectée à TSCF et Ks_x .

4 MODIFICATIONS APPORTEES AU MODELE D'EXPOSITION

Les milieux d'exposition et les phénomènes être pris en compte dans la contamination de ces milieux sont les mêmes que dans la version 2.3.

4.1 LE CALCUL DES CONTRIBUTIONS DE L'AIR ET DU SOL RACINAIRE A LA CONTAMINATION DES VEGETAUX EXPOSES

Dans la version 2.3 de CalTOX, les concentrations dans les différents milieux d'exposition (air intérieur, air de la salle de bain, air extérieur, eau du robinet, végétaux exposés, végétaux non exposés, viande, lait, œufs, poissons et fruits de mer, sol du lieu de résidence, eau de baignade) (tableau N105 :T117) sont toutes estimées à partir des concentrations moyennes dans les milieux environnementaux suivants (calculées sur la période d'exposition par le modèle de transport et de transformation) : air sous forme gazeuse, particules de polluants dans l'air, sol superficiel, sol racinaire, eaux souterraines et eaux superficielles.

La contamination des produits végétaux exposés est ainsi calculée comme la somme des contributions de ces différents milieux. Chacune de ces contributions étant le produit d'un coefficient de partition ou de transfert par la concentration dans le milieu environnemental correspondant. Ainsi,

- la contribution de l'air sous forme gazeuse à la contamination des végétaux exposés s'écrit :

$$C_p^g = Kpa \times Zair \times fa \times M \quad (\text{équation 28})$$

avec Kpa : facteur de transfert air gazeux-plante

Zair : capacité de fugacité de l'air sous forme gazeuse

M : masse molaire du polluant

fa : fugacité du compartiment air

- la contribution des particules en suspension dans l'air à la contamination des végétaux exposés s'écrit :

$$C_p^{pa} = Kpa_part \times Zpart \times fa \times M \quad (\text{équation 29})$$

avec Kpa_part : coefficient de partition air sous forme particulaire-plante

En d'autres termes, dans la version 2.3, la contamination du compartiment biomasse végétale, telle que calculée par le module de transport et de transformation, n'est pas prise en compte dans l'estimation des concentrations des végétaux consommés par les hommes et les animaux et ne sert pas au calcul des doses d'exposition.

Dans la version 4.0, l'approche est différente. Les contributions de l'air sous forme gazeuse et sous forme particulaire et la contribution du sol racinaire à la concentration de polluant dans les produits végétaux consommés sont calculées de manière proportionnelle à leur part respective dans la contamination de la biomasse végétale (telle que calculée par le module de transfert et de transformation).

Ainsi, lorsqu'un facteur de transfert air-plante K_{pa} a été défini par l'utilisateur, la concentration de polluant dans la plante est estimée par le produit : $K_{pa} \times f_a \times Z_a \times M$ et la contribution de l'air gazeux à la contamination des végétaux exposés, par exemple, s'écrit :

$$C_p^g = (K_{pa} \times f_a \times Z_a \times M) \times \frac{Z_{air}}{Z_a} \times \frac{N_a \times (T_{al} + T_{ac})}{N_a \times (T_{al} + T_{ac}) + N_g \times T_{gc} + N_s \times T_{sl}}$$

(équation 30)

avec Z_a : capacité de fugacité du compartiment air,

N_a : quantité de polluant dans le compartiment air,

N_g : quantité de polluant dans le compartiment sol superficiel,

N_s : quantité de polluant dans le compartiment sol racinaire,

T_{al} : taux de transfert de polluant du compartiment air au compartiment « feuilles »,

T_{ac} : taux de transfert de polluant du compartiment air au compartiment cuticule,

T_{gc} : taux de transfert de polluant du compartiment sol superficiel au compartiment cuticule»,

T_{sl} : taux de transfert de polluant du compartiment sol racinaire au compartiment « feuilles ».

Si K_{pa} n'a pas été défini en donnée d'entrée, le premier terme entre parenthèses de l'équation 26 est remplacé par la somme des quantités de polluants dans les compartiments « feuilles » et « cuticules », telles que calculées par modèle de transport et de transformation, divisée par le volume de ces deux compartiments.

Cette approche permet de s'affranchir de la définition, souvent délicate, des coefficients de partition ou de transfert entre les milieux environnementaux et les plantes, comme le coefficient de transfert sol-plante (K_{ps}). Le coefficient particules atmosphériques_plante n'est ainsi plus utilisé dans les équations, même s'il apparaît toujours dans la liste des paramètres d'entrée. Concernant le coefficient de transfert air_plante (K_{pa}), il est même préférable de ne pas renseigner la cellule G52 par une valeur spécifique, car compte-tenu du mode de calcul adopté dans CalTOX 4.0 (cf. équation 30), le paramètre « K_{pa} » du modèle ne correspond pas uniquement au transfert de polluant de l'air vers la plante. Le paramètre nommé « K_{pa} » dans CalTOX 4.0 ne peut être considéré comme le rapport de la concentration de polluant dans la plante par la concentration dans l'air en l'absence de contamination dans le sol, que si la contribution du sol racinaire à la contamination de la plante est négligeable par rapport à celle de l'air.

Enfin, il convient de noter qu'une contamination des produits végétaux exposés par le sol superficiel et par les eaux d'irrigation (cf. paragraphe 4.3) peut être ajoutée aux contributions de l'air et du sol racinaire, en fonction des modes de transfert sélectionnés par l'utilisateur.

4.2 LE CALCUL DE LA CONTRIBUTION DU SOL RACINAIRE AUX VEGETAUX NON EXPOSES

Dans CalTOX 2.3, ce calcul fait intervenir le coefficient de partage entre les parties aériennes des plantes et le sol racinaire (K_{ps}), ainsi qu'un facteur 35, censé représenter le rapport entre K_{ps_root} (coefficient de partage entre les racines et le sol)² et K_{ps} .

Dans CalTOX 4.0, la contribution du sol racinaire aux végétaux non exposés est calculée comme suit :

$$C_p^s = TSCF \times K_{s_x} \times C_{s_{eau_sol}} \quad (\text{équation 31})$$

avec TSCF : facteur de concentration du polluant dans le flux ascendant (xylème) par rapport à l'eau du sol,

K_{s_x} : coefficient de partition entre la partie supérieure des plantes et le flux ascendant,

$C_{s_{eau_sol}}$: concentration dans l'eau du sol.

Les paramètres TSCF et K_{s_x} sont les mêmes que ceux utilisées dans le modèle de transport et de transformation pour calculer la contamination du compartiment feuille.

Là encore, grâce à cette approche, il n'est plus nécessaire de définir des coefficients de transfert sol/plante pour les substances étudiées.

4.3 LE CALCUL DES CONTRIBUTIONS DE L'EAU D'IRRIGATION A LA CONTAMINATION DES VEGETAUX CONSOMMES

Dans la version 2.3, le calcul de la contribution de l'eau d'irrigation à la contamination des végétaux consommés (C_p^w) fait intervenir un paramètre f_{ir} , qui représente la fraction de contaminant transféré de l'eau d'irrigation au sol. La contamination des plantes est alors calculée comme le produit de la concentration de polluant transféré au sol par irrigation et le coefficient de transfert sol-plante.

Dans la version 4.0, la contribution des eaux souterraine ou superficielle à la contamination des végétaux est également calculée en faisant intervenir la concentration de polluant dans l'eau du sol dû à l'apport par irrigation. Cette concentration de polluant dans l'eau du sol est estimée à partir d'un bilan massique simplifié où la quantité de polluant apporté par l'eau d'irrigation est supposée égale à la quantité de polluant perdue par dégradation, lixiviation et prélèvement par les plantes.

Dans cette approche, C_p^w dépend alors de différents paramètres estimés par le modèle de transfert et de transformation (le taux de transfert du sol racinaire vers la couche plus profonde, le taux de transfert du sol racinaire vers les plantes, la concentration dans l'eau d'irrigation) et du taux d'irrigation fourni par l'utilisateur. Mais, il ne dépend plus d'un facteur f_{ir} , estimé, semble-t-il, de manière arbitraire.

² Ce facteur 35 correspond au rapport entre deux équations de corrélation (celle de Topp et al. [1983] pour le K_{ps_root} et celle de Travis et al. [1988] pour le K_{ps}) basées sur le coefficient de partage octanol-eau des substances organiques. Il n'a aucun fondement et paraît totalement inapproprié pour les substances inorganiques.

4.4 L'ESTIMATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT VERS LE LAIT ET LA VIANDE

Dans la version 2.3 et 4.0 de CalTOX, en l'absence de valeurs spécifiques fournies par l'utilisateur, les coefficients de transfert vers le lait (Bk) et la viande (Bt), pour les substances organiques sont estimés à partir des relations de corrélation établies par Travis et al.

Dans la version 4.0, une contrainte impose que ces deux coefficients ne dépassent pas la valeur de 0,1.

Le raisonnement suivant montre en effet que le coefficient de transfert dans le lait (Bk) ne peut être supérieur à 0,1.

La valeur maximale de Bk est définie par l'inégalité suivante :

$$C_{\text{lait}} \times Q_{\text{lait}} \leq I \quad (\text{équation 32})$$

avec C_{lait} : concentration de polluant dans le lait

Q_{lait} : quantité de lait produit par la vache en moyenne par jour

I : quantité moyenne de polluant administré à la vache par jour

$$\text{d'où } \frac{C_{\text{lait}}}{I} = Bk \leq \frac{1}{Q_{\text{lait}}} \quad (\text{équation 33})$$

Si $Q_{\text{lait}} = 10 \text{ l/j}$ (évaluation basse de la quantité de lait produite) alors $Bk \leq 0,1$ jour/litre de lait.

Or, selon l'équation de Travis et al., $Bk = 10^{(-8,1 + \log Kow)}$, (équation 34)

Si $\log Kow \geq 7,1$ alors $Bk \geq 0,1$.

Sans cette contrainte imposée sur la valeur maximale de Bk, CalTOX 2.3 surestimait donc les concentrations dans le lait pour des substances comme l'indénopyrène ou le di-n-octylphtalate

5 ERREURS DETECTEES DANS LA VERSION 4.0

5.1 LA RESOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS DIFFERENTIELLES DU MODELE DE TRANSPORT ET TRANSFORMATION

Dans le modèle de feuille de calcul dédié à une pollution de sol, le transfert de polluant par diffusion de la couche de sol la plus profonde vers la couche de sol racinaire est supposé nul. Ainsi, l'équation 1 présentée dans le paragraphe 3.1 ne dépend plus de la quantité de polluant dans la couche de sol v et le système d'équations différentielles (1) et (2) se résout facilement, de la même manière que dans la version 2.3 de CalTOX.

Dans le modèle de feuille de calcul dédié à une émission continue de polluant dans l'environnement, la solution de ce système d'équations différentielles est plus complexe et a conduit les concepteurs du logiciel à introduire des variables supplémentaires (dans les cellules allant de AE122 à AE135) pour effectuer des changements de variables et simplifier les expressions.

Mais l'expression affectée à la variable aa en cellule AE126 présente une erreur de signe. L'expression :

« $Ls + Tg \times aaa5$ » doit être remplacée par « $Ls - Tg \times aaa5$ »

L'utilisation du logiciel de calcul Mathematica permet d'obtenir une solution analytique au système d'équations (1) et (2) qui donne des résultats identiques à celle de CalTOX , après correction.

5.2 LE COEFFICIENT DE TRANSFERT PAR DIFFUSION ENTRE LA COUCHE DE SOL RACINAIRE ET LA COUCHE DE SOL LA PLUS PROFONDE

Dans le modèle de feuille dédiée à une pollution de sol, l'expression fournie pour le coefficient de transfert par diffusion (côté couche profonde) présente une erreur. En cellule AE117, l'expression :

$$\frac{Zv \times Dv}{del_s} \text{ doit être remplacée par } \frac{Zv \times Dv}{del_v} .$$

5.3 LE TAUX DE TRANSFERT DU COMPARTIMENT « FEUILLE » AU COMPARTIMENT « AIR ».

Dans les deux modèles de feuilles de calcul, l'expression du taux de transfert T_la , en cellule AG123, présente une erreur.

$$Area \times (1 - f_arw) \times LAI \times mtc_st \times \frac{1}{Vl - Vc} \times \frac{Zair}{Zl} \text{ doit être remplacée par :}$$

$$Area \times (1 - f_arw) \times LAI \times mtc_st \times \frac{1}{Vl} \times \frac{Zair}{Zl}$$

5.4 LE FACTEUR DE TRANSFERT DE LA FEUILLE VERS LA TIGE

Dans les deux modèles de feuille de calcul, l'expression du facteur de transfert p_{ls} , en cellule AE49, présente aussi une erreur.

$0,05 \times transpire \times Area \times (1 - f_{arw}) \times \frac{1}{Kl_{phl}} \times \frac{1}{Vl - Vc}$ doit être remplacée par :

$0,05 \times transpire \times Area \times (1 - f_{arw}) \times \frac{1}{Kl_{phl}} \times \frac{1}{Vl}$

Les erreurs ci-dessus et leurs corrections ont été confirmées par les concepteurs du modèle (communication personnelle). Celles reportées dans les paragraphes 5.3 et 5.4 ne doivent avoir qu'un impact mineur, quelles que soient les simulations réalisées.

5.5 ERREURS DANS LA BASE DE DONNEES

D'après le LBNL, la feuille « DatCal » contenant les valeurs par défaut des différents paramètres d'entrée du modèle comportent plusieurs erreurs.

Lors de l'utilisation de la version 4.0 du logiciel, l'INERIS a ainsi noté une inversion entre le jeu de données affecté au plomb inorganique et celui affecté au plomb organique, quand ces dernières étaient appelées par les listes déroulantes.

Au-delà du travail d'analyse sur la pertinence des valeurs de paramètres utilisées par rapport au cas traité (qui devrait être fait dans chaque étude), l'utilisateur du logiciel doit vérifier que les jeux de données chargés à partir des listes déroulantes correspondent bien à celles attendues.

Ainsi, il convient de noter que les valeurs fournies pour le modèle pour les facteurs de partition sol/eau du sol (K_d , cellules F48 à F51) du plomb et du cadmium sont inappropriées. Pour ces deux métaux, la valeur fournie est égale à 500000 l/kg. Elle est beaucoup trop forte.

Enfin, il est rappelé que les valeurs ponctuelles fournies par défaut pour les paramètres d'entrée (colonnes F et G) correspondent à la moyenne de distributions lognormales représentant la dispersion des valeurs pouvant être prises par ces différents paramètres. Ces valeurs ponctuelles ne correspondent donc pas à des valeurs a priori majorantes.

5.6 PROBLEMES D'AFFECTATION DE VALEURS A DES CELLULES

Les problèmes d'affectation de valeurs aux paramètres de transfert vers la nappe (distance au puit, vitesse de Darcy, coefficient de diffusion) rencontrées dans la version 2.3 (cf. paragraphe 5.2.1 du rapport INERIS DRC-04-45959-ERSA-RBn-n°097, 2004) ont été réglés dans la version 4.0. Toutefois, la cellule E24 de la feuille de calcul dédiée à l'émission continue de polluant (version 4.0) est reconnue par le modèle comme la concentration initiale de polluant dans la nappe, alors que rien n'indique que cette cellule correspond à une donnée d'entrée à renseigner par l'utilisateur.

6 DIFFICULTES LIEES A L'UTILISATION DE LA VERSION 4.0 ET PROBLEMES RESIDUELS

Un certain nombre de remarques faites sur les problèmes liés à la version 2.3 de CalTOX peuvent être formulées de nouveau pour cette version.

Ainsi, la difficulté à définir des valeurs pour des paramètres comme le ratio de la concentration dans l'air intérieur par la concentration dans l'air du sol reste vrai, ainsi que le caractère inadapté du modèle pour calculer des doses d'exposition au terme de la période d'exposition lorsque ces doses ne dépendent pas de manière directe ou indirecte de la concentration de polluant dans la couche de sol racinaire ou dans l'eau souterraine (cf. paragraphe 5.2.3 du rapport INERIS DRC-04-49954-ERSA-RBn-n°097).

6.1 LA DEFINITION DES PARAMETRES RELATIFS AUX VEGETAUX

La représentation de la partie aérienne des plantes en deux sous-compartiments plantes dans CalTOX 4.0 s'accompagne de l'introduction de nouveaux paramètres relatifs aux plantes. Il s'agit pour certains de paramètres d'entrée (comme l'index foliaire) et pour d'autres de paramètres internes (comme la conductance de la cuticule). Ce sont, soit des paramètres environnementaux comme l'épaisseur de la cuticule, soit des paramètres physico-chimiques comme le facteur de partition entre la feuille et le phloème.

Dans tous les cas, des valeurs par défaut ou des relations empiriques sont fournies pour définir une valeur propre à ces paramètres. Mais en l'absence de références bibliographiques, il est difficile d'avoir un avis critique sur les valeurs proposées par défaut, ou sur les relations utilisées (pertinence, domaine de validité), et donc de les ajuster au cas traité, si besoin. Or, certains de ces paramètres (comme la teneur en eau, la teneur en lipides, la demi-vie du dépôt à la surface des feuilles, la productivité végétale : cf. rapport INERIS – DRC/ERSA/RBn– 45959/25) peuvent avoir un effet sensible, dans certains cas, sur le résultat.

D'une manière générale, les valeurs par défaut affectées aux paramètres relatifs aux végétaux semblent avoir un caractère générique. Ainsi, d'après les concepteurs, la valeur utilisée pour le paramètre « productivité végétale » se veut représentatif d'une « moyenne correspondant aux différents types de végétation pouvant exister à travers le monde ». Concernant ce paramètre, il convient par ailleurs de noter qu'il est supposé représenter le poids total de biomasse végétale ayant poussé en une année par unité de surface : il représente donc la partie de biomasse présente sous le sol et celle au-dessus du sol (la biomasse végétale présente au-dessus du sol étant supposée égale à la moitié de la biomasse végétale totale).

6.2 LA DEFINITION DE LA HAUTEUR DE COUCHE DE SOL RACINAIRE ET DE γ

Pour le modèle « émission continue », les concepteurs du modèle ont établi, dans un premier temps, une contrainte sur la hauteur de couche de sol racinaire (d_s) pour s'assurer que les pertes de polluant du sol par érosion et lixiviation étaient suffisamment faibles par rapport à la quantité de polluant présente dans le sol. Ils ont constaté qu'en fixant une hauteur de sol racinaire supérieure à $2,3 / \gamma_s$, l'épaisseur du sol racinaire apparaissait suffisante.

Pour les substances dont la constante de dégradation est nulle (cas des métaux), γ , défini par l'équation 15, est égal à 0. Aussi, pour avoir un gradient de concentration dans le sol faible et des pertes par érosion et lixiviation inférieures aux dépôts atmosphériques, ils ont fixé une valeur de 4 car, lors des premières applications la hauteur de sol racinaire prise en compte était égale à 0,6 m (or, $2,3 / 4 = 0,575$).

Mais, de nouveaux essais de calculs ont montré que la condition $d_s > 2,3 / \gamma_s$ n'était pas nécessaire pour obtenir un comportement satisfaisant du modèle. Aujourd'hui, le LBNL utilise la plupart du temps une hauteur de 15 cm pour la couche de sol racinaire. γ_s , paramètre interne de CalTOX 4.0, pourrait aussi être redéfini.

Ceci montre qu'il existe donc une certaine marge de fluctuation dans la définition des paramètres d_s et γ , ainsi que dans les concentrations de polluant dans les couches de sol calculées à partir de ces paramètres.

Finalement, pour éviter un éventuel effet de dilution important lié à une hauteur de sol racinaire trop grande, il semble donc préférable de conserver une hauteur comprise en 0,2 et 0,3 mètre pour la couche servant au support des cultures (hauteur représentative du bêchage), sans se préoccuper de l'avertissement apparaissant en cellule F16 de la feuille « émission continue », et de tester éventuellement différentes valeurs de γ .

6.3 LE CALCUL DE LA QUANTITE DE POLLUANT DANS LA NAPPE

Les équations utilisées pour le calcul de la quantité de polluant dans la nappe (N_q) au cours du temps ne sont pas les mêmes entre les feuilles « émission continue » et « sol contaminé »³.

Dans la feuille « sol contaminé », cette quantité est calculée comme si l'état stationnaire était atteint dans la nappe, mais le temps nécessaire pour atteindre cet état stationnaire peut être très long et très supérieur à la durée d'exposition considérée dans l'étude. Il est en effet proportionnel à la racine carrée de la zone d'étude et inversement proportionnelle à la vitesse de Darcy⁴. Dans ces conditions, la quantité de polluant présent dans la nappe peut être très largement surestimée.

³ Il s'agit des cellules AF180:AF190 dans la feuille « émission continue », et des cellules AF179 :AF189 dans la feuille « sols contaminés ».

⁴ Le temps de résidence dans l'aquifère est égal à $1/L_q$ avec $L_q = T_{qo} + R_q$,

Les équations introduites dans la feuille « émission continue » tiennent compte du temps de résidence du polluant dans l'aquifère. Si le pas de temps est supérieur au temps de résidence, la quantité de polluant dans l'aquifère est calculée à l'état stationnaire en fonction de la quantité de polluant présente dans la couche de sol non saturée (v), sinon elle est calculée en fonction de la quantité présente dans l'aquifère au pas de temps précédent, de l'apport provenant de la couche non saturée et des pertes par transfert en dehors du site pendant le pas de temps.

Dans la version utilisée actuellement par le LBNL, l'approche décrite ci-dessus pour la feuille « émission continue » est également appliquée à la feuille « sols contaminés ». Pour éviter une surestimation trop importante de la concentration dans l'eau souterraine et pour assurer l'équilibre du bilan massique (cf. paragraphe 7.1), il est conseillé d'en faire de même, c'est-à-dire de remplacer :

- l'équation de la cellule AF179 par la formule suivante :

SI (\$E\$24="n/a"; "n/a"; SI(AA179>AG177; AE179*T_vq/Lq+Nq0*EXP(-Lq*AA179); (AE179+Vv*Cv0)/2*T_vq*AA179+Nq0*EXP(-Lq*AA179))) ;

- l'équation de la cellule AF180 par :

SI(\$E\$24="n/a";"n/a";SI(AG\$179<(AA180-AA179); AE180*T_vq/Lq;AF179+(AE179+AE180)/2*T_vq*(AA180-AA179)- AF179*Lq*(AA180-AA179)+Nq0*EXP(-Lq*AA180)))

et ainsi de suite jusqu'à la cellule AF189.

6.4 LA PRISE EN COMPTE D'UNE CONCENTRATION DE POLLUANT DANS L'AIR ET D'UNE AUTRE SOURCE DE POLLUTION

Le caractère adimensionnel du modèle pose, comme dans la version 2.3, le problème de la définition d'une source de polluant atmosphérique ponctuel dans une zone d'étude donnée. Si le terme source est défini comme un flux de polluant atmosphérique, les concentrations calculées par le modèle sont inversement proportionnelles à la surface définie comme zone d'étude. Pour éviter ce problème et dans la mesure où les études d'évaluations de risques liés aux émissions atmosphériques des ICPE mettent toujours en œuvre, dans un premier temps, un

où Rq est la constante de dégradation du polluant dans la nappe et Tqo, le taux de transfert du polluant hors du site par la nappe :

$$Tqo = \frac{Vdarcy}{(\beta + \frac{(1-\beta) \times \rho \times Kd_q}{1000}) \times \sqrt{area}}$$

Vdarcy : vitesse de Darcy

β : porosité de l'aquifère

Area : surface de la zone d'étude

Kd_q : coefficient de partition du polluant dans l'aquifère

modèle de dispersion atmosphérique pour estimer les concentrations de polluant autour du site, il a été proposé dans le rapport INERIS DRC-04-45959-ERSA-RBn-n°097 de définir le terme source de contamination dans ce type d'étude comme une concentration.

Mais, comme dans la version 2.3, il n'est pas prévu dans cette version de prendre en compte une contamination des sols (cellules E23 et E24 non nulles) et une concentration de polluant dans l'air (cellule E26 non nulle et symbole « Sa » remplacé par « Ca » en cellule F27), en même temps, comme termes sources de pollution.

Ce problème peut néanmoins être contourné, comme dans la version précédente, en remplaçant l'approximation fournie pour la « pseudo-source » d'émission dans l'air « Sa » par l'expression mathématique complète.

Dans les deux feuilles de calcul, quand le terme source de pollution est exprimé sous la forme d'une concentration atmosphérique, l'expression fournie pour Sa est :

$$Sa = Ca \times Va \times \left(La - \frac{Tca \times Tac}{Lc} - \frac{Twa \times Taw}{Lw - \frac{Tdw \times Twd}{Ld}} + \frac{\left(Tla + \frac{Tca \times Tlc}{Lc} \right) \times \left(Tal + \frac{Tac \times Tcl}{Lc} \right)}{Ll - \frac{Tcl \times Tlc}{Lc}} \right),$$

L'expression complète, issue de la résolution du système d'équations est la suivante :

$$Sa = Ca \times Va \times \left(La - \frac{Tca \times Tac}{Lc} - \frac{Twa \times Taw}{Lw - \frac{Tdw \times Twd}{Ld}} + \frac{\left(Tla + \frac{Tca \times Tlc}{Lc} \right) \times \left(Tal + \frac{Tac \times Tcl}{Lc} \right)}{Ll - \frac{Tcl \times Tlc}{Lc}} \right) \\ + Ng \times \left(Tga + \frac{Tgw \times Twa}{Lw - \frac{Tdw \times Twd}{Ld}} + \frac{Tca \times Tgc}{Lc} + \left(Tla + \frac{Tca \times Tlc}{Lc} \right) \times \left(\frac{Tgc \times \left(1 + \frac{Tcl}{Lc} \right)}{Ll - \frac{Tcl \times Tlc}{Lc}} \right) \right) \\ + Ns \times \left(\frac{Tsl}{Ls - \frac{Tcl \times Tlc}{Lc}} \times \left(Tla + \frac{Tca \times Tlc}{Lc} \right) \right) + Twa \times \frac{Sw}{Lw - \frac{Tdw \times Twd}{Ld}}$$

En appliquant les mêmes changements de variables que dans le modèle, l'expression devient :

$$Sa = Ca \times Va \times \left(ccc3 - \frac{ccc4 \times ccc2}{ccc1} - Twa \times aaa1 \right) + Ng \times \left(Tga + Twa \times aaa2 \right) \\ + \frac{Tgc}{Lc} \times \left(Tca + \frac{ccc4}{ccc1} \right) \times Tcl + Tgc \times \frac{ccc4}{ccc1} + Ns \times \left(\frac{Tsl}{ccc1} \times ccc4 \right) + Twa \times bbb1$$

En remplaçant N_s et N_g par les valeurs calculées par le modèle, afin d'éviter le problème des références circulaires sous Excel, il est possible de proche en proche d'obtenir une solution au système d'équations différentielles dans le cas d'une contamination des sols et d'une contamination de l'air, exprimée sous forme de concentration atmosphérique, concomitante. Cette approche ne peut, bien sûr, pas être utilisée dans le cas d'un calcul de type Monte-Carlo

6.5 LE CALCUL DE L'EXPOSITION LIEE AU FOND GEOCHIMIQUE OU A LA PRESENCE DE POLLUANT UBIQUITAIRE DANS L'ENVIRONNEMENT

Pour prendre en compte, les concentrations ubiquitaires de polluant dans l'environnement et ajouter le risque qui leur correspond au risque attribuable aux émissions étudiées, il était indiqué dans le rapport INERIS DRC-04-45959-ERSA-RBn-n°097, que la meilleure solution consistait à ajouter ces concentrations ubiquitaires aux concentrations calculées par le modèle de transfert et reportées dans les cellules O99 :T99.

Ceci n'est plus vrai avec la version 4.0 du logiciel, puisque les contributions de l'air et du sol racinaire à la contamination des végétaux exposés ne sont plus calculées à partir des concentrations reportées dans ces cellules (cf. paragraphe 4.1).

7 COMPARAISON DES RESULTATS FOURNIS PAR CALTOX 4.0 ET CALTOX 2.3

7.1 CAS D'UNE CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous présente les concentrations moyennes de plomb pendant la période d'exposition dans les milieux environnementaux, tels que calculés par :

1. le modèle CalTOX 2.3,
2. le modèle de la feuille « sol contaminé » de CalTOX 4.0
3. le modèle de la feuille « émission continue » de CalTOX 4.0

Les calculs ont été réalisés en prenant les valeurs par défaut des paramètres d'entrée du modèle CalTOX 4.0 (paramètres environnementaux correspondant au scénario nommé « californian residential site »). Les valeurs des différents coefficients de partition sol-eau du sol (Kd_s , Kd_v , Kd_q , Kd_d) ont toutefois été remplacées par la valeur proposée par le Groupe Chimique Nord-Cotentin (2002) pour le plomb (16000 l/kg). Pour le coefficient de transfert sol-plante, donnée d'entrée utilisée dans la version 2.3 mais absente de la version 4.0, une valeur de $1,6 \cdot 10^{-3}$ kg/kg frais⁵ a été utilisée (INERIS rapport en cours de rédaction). La

⁵ Cette valeur est calculée comme une moyenne pondérée basée sur la valeur des coefficients de transfert définis pour les différentes catégories de végétaux exposés (légumes-feuilles, légumes-fruits, fruits) et sur leur proportion respective dans le régime alimentaire des enfants.

concentration atmosphérique utilisée comme terme source est égale à 10^{-9} mol/m³.

Tableau 2 : Concentrations moyennes de plomb dans les milieux environnementaux – Cas d'une contamination atmosphérique

Concentration dans les compartiments environnementaux	CaITOX 2.3	CaITOX 4.0- feuille « sol contaminé »	CaITOX 4.0- feuille « émission continue »
Plante (mg/kg frais)	$3,7 \cdot 10^{-1}$	1,3	1,3
Sol superficiel (mg/kg)	268	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
Sol racinaire (mg/kg)	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Sol sous jacent (mg/kg)	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
Eau souterraine (mg/l)	$8,1 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Eau superficielle (mg/l)	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Sédiments (mg/kg)	137	4,4	13

Les résultats ci-dessus traduisent les différences d'algorithmes utilisés pour calculer les transferts de polluant entre les différentes couches de sol.

C'est avec la version 2.3 que le polluant apparaît le moins mobile dans le sol. Le plomb semble alors s'accumuler dans la couche superficielle et le transfert vers les couches situées en dessous est très limité. Cette accumulation du plomb dans la couche de sol superficiel s'accompagne alors d'un apport de plomb par érosion aux eaux superficielles plus important et donc d'une concentration dans les eaux superficielles et les sédiments plus élevée.

Entre la version 2.3 et le modèle de la feuille « sols contaminés » de la version 4.0, la mobilité accrue du plomb dans le sol est entièrement liée à l'utilisation du paramètre appelé « bioturbation » (cf. paragraphe 3.4.1) qui accroît de manière significative la valeur des coefficients de diffusion effective des différentes couches de sol.

Entre la feuille « sol contaminé » et la feuille « émission continue » de la version 4.0, l'approche utilisée pour le calcul des transferts par diffusion entre les différentes couches est différente (cf. paragraphe 3.4.2). La différence de concentration obtenue pour la couche dite « sous-jacente » à partir de ces deux feuilles s'explique en particulier par le fait que les phénomènes de diffusion entre la couche racinaire et la couche sous-jacente ne sont pas pris en compte dans la feuille « sol contaminé », alors qu'ils le sont dans l'autre.

Par ailleurs, il convient de noter que la forte concentration de plomb calculée par CalTOX 2.3 dans la couche de sol superficielle est surestimée, car calculée comme si l'état stationnaire avait été atteint dans cette couche. Or compte-tenu de la faible valeur définie pour le coefficient de transfert Tgs et donc pour le coefficient de perte total de ce compartiment (Lg) dans CalTOX 2.3, le temps de résidence du polluant dans ce compartiment (1/Lg) est élevé et l'état stationnaire n'est pas atteint durant la période d'exposition considérée. Cette surestimation de la quantité de plomb dans la couche de sol superficiel entraîne même un bilan de masse déséquilibré, puisque la somme des quantités de plomb présentes dans les différents compartiments et des quantités s'étant échappées du système au terme de la période d'exposition (43000 moles) est supérieure à celle émise (22000 moles).

7.2 CAS D'UNE CONTAMINATION DE SOLS

Le tableau ci-dessous présente les concentrations moyennes de plomb pendant la période d'exposition dans les milieux environnementaux, pour une contamination initiale des sols, tels que calculés par :

1. le modèle CalTOX 2.3,
2. le modèle de la feuille « sol contaminé » de CalTOX 4.0.

Les calculs ont été réalisés avec les mêmes valeurs de paramètres que dans l'exemple précédent. Une concentration de 100 mg/kg a été définie pour les couches racinaire et sous jacente (E22 = 100 mg/kg, E23= 100 mg/kg, E26=0).

Tableau 3 : Concentrations moyennes de plomb dans les milieux environnementaux – Cas d'une contamination initiale du sol

Concentration dans les compartiments environnementaux	CalTOX 2.3	CalTOX 4.0- feuille « sol contaminé »
Air (mg/m ³)	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$
Plante (mg/kg frais)	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$
Sol superficiel (mg/kg)	37	100
Sol racinaire (mg/kg)	100	100
Sol sous jacent (mg/kg)	100	95
Eau souterraine (mg/kg)	$8,0 \cdot 10^{-9}$	1,3
Eau superficielle (mg/kg)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
Sédiments (mg/kg)	18	52

La différence de concentration dans le sol superficiel traduit une nouvelle fois, la plus grande mobilité du polluant dans le sol avec CalTOX 4.0 : l'homogénéisation des concentrations entre la couche superficielle et la couche racinaire est plus rapide, grâce à la dispersion réalisée par la faune présente dans le sol.

Dans la version 4.0, la concentration de plomb dans la biomasse végétale est aussi plus élevée, car les transferts de la plante vers l'atmosphère et vers le sol racinaire sont plus faibles que dans la version 2.3.

Quant à la concentration dans l'eau souterraine, elle est beaucoup trop élevée dans la version 4.0. Elle conduit à un bilan massique déséquilibré, puisque la seule quantité de polluant présente dans la nappe est supérieure à la quantité de plomb initialement définie dans les sols.

Dans la version 2.3, l'équation utilisée n'était pas satisfaisante non plus (cf. paragraphe 5.2.2 du rapport INERIS DRC-04-45959-ERSA-RBn-n°097).

En remplaçant les équations utilisées dans la feuille « sol contaminé » par celles employées dans la feuille « émission continue », pour le calcul de la quantité de polluants dans la nappe (N_q), la concentration moyenne calculée dans l'eau pendant la période d'exposition est égale à $1,1 \cdot 10^{-8}$ et le bilan massique apparaît dans ces conditions équilibré.

Sur le plan théorique, les nouvelles approches de calcul développées pour estimer les transferts entre les couches de sol sont plus satisfaisantes. Elles évitent les problèmes de surestimations observées avec la version 2.3, à l'exception du calcul de la quantité de polluant dans l'aquifère pour la feuille « sol contaminé » (qu'il est conseillé de modifier : cf. paragraphe 6.3).

Sur un plan pratique, il est souhaitable, comme pour tout modèle, d'avoir plus de recul et de pouvoir comparer les résultats à des mesures de terrain pour différents types de substances, même si les premiers éléments de comparaison disponibles s'avèrent satisfaisants (Mckone et al., 2003, 2007).

8 PRATIQUES DES CONCEPTEURS DE CALTOX

La première version de CalTOX a été conçue par le LBNL et l'université de Berkeley pour aider l'agence californienne de protection de l'environnement CALEPA (Division of Substances and Toxicological Chemicals) à évaluer les risques liés aux sols pollués et à définir des seuils de réhabilitation. Les versions plus récentes, ont été développées et utilisées dans le cadre de travaux d'intercomparaison de modèles à des échelles dites régionales (comme l'Europe) et dans le cadre de travaux liés aux analyses de cycle de vie.

Le LBNL a donc peu ou pas de retours d'expérience sur ce modèle à une échelle locale. Un travail d'analyse de données d'exposition aux pesticides chez des femmes enceintes menée à l'aide de CalTOX a récemment été publié (McKone, 2007). Mais la zone d'investigation correspondait à l'ensemble d'une vallée (vallée de Salinas en Californie) et couvrait tout de même 2000 km².

De même, le LBNL n'a pas eu l'occasion, jusqu'à tout récemment, d'utiliser CalTOX pour des substances inorganiques. Un travail spécifique réalisé entre l'INERIS et le LBNL sur un cas de contamination par le plomb a montré que le modèle, utilisé en mode probabiliste, parvenait à reproduire correctement les résultats de mesure, après ajustement des valeurs de quelques paramètres. Toutefois les niveaux d'exposition modélisés présentent une incertitude importante, sensiblement supérieure à l'étendue des données mesurées (article à paraître).

La version actuellement utilisée par le LBNL porte le numéro 4.5. Outre, certaines erreurs corrigées, les différences relevées par rapport à la version 4.0 sont les suivantes :

- le calcul de la quantité de polluant dans la nappe a été homogénéisé entre les feuilles « sol contaminé » et « émission continue », l'approche utilisée pour l'émission continue dans la version 4.0 ayant été également appliqué à la feuille « sol contaminé » dans la version 4.5, comme indiqué dans le paragraphe 6.3 ;
- de nouvelles équations ont été introduites pour prendre en compte le caractère intermittent (et non continue de la pluie). Ces équations affectent les dépôts atmosphériques sur le sol, sur les plantes et sur les eaux superficielles.

9 CONCLUSION

La version 4.0 présente la même structure et est basée sur les mêmes principes de représentation de l'environnement et de transfert des polluants entre les milieux que les versions précédentes.

Globalement, elle présente les mêmes avantages d'exhaustivité (en termes de modes de transfert des polluants et de voies d'exposition prises en compte), de transparence, d'adaptabilité et de facilité de mise en œuvre des calculs d'incertitude et de sensibilité. Mais, elle présente aussi des limites identiques, liées à son caractère adimensionnel et à sa trop grande simplicité pour traiter de manière généralement satisfaisante le devenir des polluants en milieu hydrique (comme la plupart des modèles multimédias).

Des améliorations importantes ont toutefois été apportées à cette nouvelle version du logiciel.

La version 4.0 compte ainsi un compartiment supplémentaire par rapport à la version 2.3, ce qui permet une représentation plus précise des phénomènes de transfert entre la biomasse végétale, le sol et l'atmosphère.

Elle prend aussi en compte de nouveaux phénomènes de transfert comme le dépôt humide de particules de l'air vers le sol, la biomasse végétale et les eaux superficielles.

Par ailleurs, la représentation des phénomènes de transfert dans le sol a été modifiée. Les nouveaux paramètres et équations utilisés se traduisent par une plus grande mobilité des polluants dans le sol. Dans le cas d'une contamination atmosphérique, cela limite l'effet d'hyper-accumulation observée, avec la version 2.3, dans la couche de sol superficiel. Certains problèmes liés à un déséquilibre du bilan massique observés avec la version 2.3 ont ainsi été réglés.

Malheureusement, des erreurs subsistent dans la version mise à disposition sur internet. Un certain nombre d'entre elles sont signalées dans ce rapport, mais il n'est pas possible de garantir l'exhaustivité de la liste établie. Il est donc important que l'utilisateur conserve un esprit critique vis-à-vis des valeurs de paramètres fournies par défaut et des résultats obtenus.

Enfin, la plupart des remarques formulées, dans le rapport rédigé pour la version 2.3, sur la signification des données d'entrée et la manière de les renseigner reste valide. La manière de renseigner certains paramètres peut encore s'avérer délicate. Dans ce type de situation, il est souvent pertinent de tester différentes hypothèses, et d'analyser l'impact sur le résultat ou de mener une analyse de sensibilité à l'aide Crystal Ball pour voir s'il s'agit ou non d'un paramètre sensible.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Cousins I., Mackay D., Jones K., Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. II: model development, Chemosphere, 1999, Vol. 39, n°14, 2519-2534

Decisonering, Crystal Ball 2000, Standard edition

Groupe Chimique Nord-Cotentin, Impact des rejets chimiques, Rapport 2, annexe 5 : Adaptation du modèle de transfert GT3-GRNC dans un écosystème agricole aux polluants inorganiques non radioactifs, 2002

Harner and Biddleman, Octanol-air coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, Environmental Science and Technology, 1998, 32 : 1494-1502

INERIS, Bonnard R., le logiciel de calcul CALTOX, Rapport final, INERIS DRC-04-45959-ERSA-RBn-n°097, 2004

INERIS, Bonnard R., Intercomparaison des modèles multimédia d'exposition, Rapport final, INERIS DRC-06-45959-ERSA-RBn-n°025, 2006

Junge C., Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants, In : Sufflet, I., Fate of pollutants in the air and water environments, 1977, 7-26

Jury W., Spencer W., Farmer W., Use of models for assessing relative volatility, mobility, and persistence of pesticides and other trace organics in soil systems, Journal of environmental quality, 1983, 12, 558-564

Lawrence Berkeley National Laboratory, McKone T., Enoch K., CalTOX, A multimedia total exposure model spreadsheet user's guide, Version 4.0 (Beta), 2002

McKone T., Bennett H., Chemical-specific representation of air-soil exchange and soil penetration in regional multimedia models, Environmental Science and Technology, 2003, 37

McKone T., Castorina R., Harnly M., Kuwabara Y., Eskerenazi, B., Bradma, A., Merging models and biomonitoring data to characterize sources and pathways of human exposure to organophosphorus pesticides in the Salinas valley of California, Environmental Science and Technology, 2007, 41

Topp et al., Factors affecting uptake of C-labeled chemicals by plants from soil, Ecotoxicol. Environ. Saf, 1986, 11

Travis C., Arms A., Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation, Environmental Science and Technology, 1988, 22

USEPA, Total Risk Integrated Methodology. TRIM.FaTE Technical Support Document. Volume II: Description of Chemical Transport and Transformation Algorithms (EPA-453/R-02-011b)-Chapter 5-Soil Algorithms, 2002, Office of Air Quality Planning and Standards, http://www.epa.gov/ttn/fera/trim_fate.html