

RAPPORT D'ÉTUDE

07/10/2005

N° INERIS DRC-05-57281/DESP R01a

## **MODÈLES DE TRANSFERT SOL-PLANTE DES POLLUANTS ORGANIQUES**

Tome 2 : Intercomparaison de modèles  
physiologiques (PlantX, Cemos-Plant, Mackay\_97)  
et empirique (relation de Briggs) à partir de  
données expérimentales.

**INERIS**

*maîtriser le risque |  
pour un développement durable |*



# MODÈLES DE TRANSFERT SOL-PLANTE DES POLLUANTS ORGANIQUES

Tome 2 : Intercomparaison de modèles physiologiques (PlantX, Cemos-Plant, Mackay\_97) et empirique (relation de Briggs) à partir de données expérimentales.

Client (ministère, industriel, collectivités locales) : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Sébastien DENYS	Corinne HULOT	Jacques BUREAU
<b>Qualité</b>	Ingénieur DRC	Ingénieur DRC	Responsable de l'unité Déchets et Sites Pollués
<b>Visa</b>			

## **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.

## TABLE DES MATIERES

1	
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>5</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>6</b>
<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>7</b>
<b>2. MODELISATION DES TRANSFERTS SOL-PLANTE DE HAP, BTEX ET CO(H)V 7</b>	
2.1 Rappels sur les différents modèles utilisés.....	7
2.2 Validation des modeles .....	8
<b>3. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....</b>	<b>9</b>
3.1 Méthodologie générale.....	9
3.2 Substances choisies pour la modélisation.....	10
3.3 Organes cibles et modeles choisis .....	10
3.4 Paramètres d'entrée des modèles.....	10
3.4.1 Paramètres relatifs à l'environnement.....	10
3.4.2 Paramètres relatifs aux substances .....	11
3.4.3 Paramètres relatifs aux terres .....	12
3.4.4 Paramètres relatifs à l'atmosphère .....	14
3.4.5 Paramètres relatifs aux végétaux.....	14
3.5 valeurs par défaut et adaptation des modeles en fonction des legumes consideres .....	17
3.5.1 Valeurs par défaut.....	17
3.5.2 Modification des modèles en fonction des organes cibles .....	17
3.6 Comparaison des concentrations modélisées aux concentrations mesurées.....	17
3.6.1 Concentration de référence .....	17
3.6.2 Calcul de l'erreur relative .....	18
3.7 Etude parametrique .....	18
<b>4. PREDICTIONS DES TENEURS EN HAP .....</b>	<b>19</b>
4.1 Cas des racines (Carottes).....	19
4.2 Cas des feuilles (Laitue) .....	20
4.3 Cas des fruits .....	22

4.3.1	Tomate.....	22
4.3.2	Gousse de Haricot .....	23
<b>5.</b>	<b>PREDICTION DES TENEURS EN BTEX .....</b>	<b>24</b>
5.1	Cas des racines (Carotte).....	24
5.2	Cas des feuilles (Laitue).....	25
5.3	Cas des fruits .....	27
5.3.1	Tomate.....	27
5.3.2	Gousse de Haricot .....	27
<b>6.</b>	<b>PREDICTION DES TENEURS EN CO(H)V .....</b>	<b>28</b>
6.1	Cas des racines (Carotte).....	28
6.2	Cas des Feuilles (Laitue).....	29
6.3	Cas des fruits .....	30
6.3.1	Tomate.....	30
6.3.2	Gousse de haricot.....	31
<b>7.</b>	<b>ETUDE PARAMETRIQUE .....</b>	<b>33</b>
7.1	Objectifs .....	33
7.2	Cemos.....	33
7.3	Mackay_97 .....	34
7.4	PlantX.....	35
<b>8.</b>	<b>DISCUSSION GENERALE .....</b>	<b>37</b>
8.1	Acquisition des paramètres d'entrée .....	37
8.2	predictions des teneurs dans les végétaux.....	37
8.3	Limites d'application des modeles .....	38
<b>9.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>39</b>
<b>10.</b>	<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>40</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Mécanismes physiologiques considérés dans les différents modèles testés.....	8
Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques des polluants utilisés dans les modélisations.....	12
Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques des terres utilisés comme paramètres d'entrée des différents modèles.....	12
Tableau 4 : Teneur des polluants dans les terres en fonction des cultures.....	14
Tableau 5 : Concentration des polluants dans l'atmosphère prises comme données d'entrée des modèles.....	14
Tableau 6 : Estimation des longueurs et rayons racinaires.....	16
Tableau 7 : Masse volumique des différents organes, utilisée comme paramètre d'entrée des modèles.....	16
Tableau 8 Estimations des teneurs en lipides (en mg de lipide par g de MS) dans les différents organes pour les terres C et H.....	17
Tableau 9 : Paramètres considérés dans l'étude paramétrique.....	19

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Erreurs relatives des prédictions des teneurs en HAP modélisées, par rapport aux valeurs de référence pour le pivot racinaire de la carotte. ....	21
Figure 2 Erreurs relatives des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de référence pour les feuilles de laitue.....	22
Figure 3 : Erreur relative des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de référence pour le fruit de la tomate. ....	23
<i>Figure 4 : Erreur relative des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de référence pour la gousse de haricot. ....</i>	<i>24</i>
<i>Figure 5 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de références pour le pivot racinaire de la carotte. ....</i>	<i>25</i>
Figure 6 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de référence pour les feuilles de laitue. ....	26
Figure 7 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de référence pour le fruit de la tomate (échelle semi-logarithmique). ....	27
Figure 8 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de référence pour le fruit de la tomate. ....	28
Figure 9 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour le pivot racinaire de la carotte. ....	29
Figure 10 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour la laitue. ....	30
Figure 11 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour le fruit de la tomate (échelle semi-logarithmique). ...	31
Figure 12 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour la gousse de haricot. ....	32
Figure 13 : Etude paramétrique pour le modèle Cemos.....	34
Figure 14 : Etude paramétrique pour le modèle Mackay_97.....	35
Figure 15 : Etude paramétrique pour le modèle PlantX. ....	36
Figure 16 Etude paramétrique, pour le paramètre densité et pour le modèle PlantX .....	37

## 1. INTRODUCTION

En évaluation des risques pour la santé, et en particulier pour les risques liés aux sites et sols pollués, la voie d'exposition liée à l'ingestion de végétal contaminé est parfois prépondérante et source d'importantes incertitudes. C'est pourquoi, une bonne caractérisation des transferts de substances polluantes depuis l'environnement vers les végétaux est essentielle pour réduire les incertitudes liées à ce maillon.

De nombreux modèles de transfert sol-plante de polluants organiques sont référencés dans la littérature, les premiers datant du début des années 80. La diversité des modèles existants est liée à la diversité des compartiments de l'environnement et des processus pris en compte pour la modélisation du transfert sol - plante de polluant. Certains modèles pourront en effet considérer la plante comme un compartiment unique, alors que d'autres cibleront sur certains organes et focaliseront la modélisation sur les processus de transfert impliqués au niveau de ces organes.

Les modèles les plus couramment utilisés en évaluation détaillée des risques sanitaires pour les sites et sols pollués sont simplifiés puisqu'ils ne prennent pas en compte les caractéristiques de la plante ni sa physiologie. Il s'agit, par exemple, de la relation empirique de Briggs (Briggs et al., 1982) utilisée dans certains modèles commerciaux d'évaluation de risque (*i.e.* HESP, Veerkamp et ten Berge, 1992). D'autres modèles, intégrant les mécanismes physiologiques impliqués dans le prélèvement des molécules organiques sont également décrits dans la littérature.

Dans le cadre de son programme de recherche sur la prédiction des transferts sol-plante de composés organiques, l'INERIS a sélectionné et décrit par ailleurs 5 modèles prédictifs des transferts sol - plante de polluants organiques: Caltox, Cemos, Mackay\_94, Mackay\_97 et PlantX (Denys, 2002, consultable sur le site [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)). Le présent rapport vise à tester et à comparer certains de ces modèles, en se fondant sur les données expérimentales obtenues par le laboratoire Sols et Environnement (UMR ENSAIA-INRA) et l'IRH, pour certains végétaux couramment cultivés dans les jardins potagers ainsi que pour certaines substances organiques sélectionnées parmi les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les benzène, toluène, éthylbenzène, xylène (BTEX) et les composés organo(halogénés) volatils (CO(H)V).

Les modèles choisis pour cette étude sont Cemos, Mackay\_97, PlantX. En plus de ces trois modèles, la relation empirique de Briggs, transcrite dans des modèles d'évaluation de risque couramment utilisés est également testée dans le cadre de cette intercomparaison (Briggs et al., 1982).

## 2. MODELISATION DES TRANSFERTS SOL-PLANTE DE HAP, BTEX ET CO(H)V

### 2.1 RAPPELS SUR LES DIFFÉRENTS MODÈLES UTILISÉS

La relation de Briggs pour les polluants organiques, utilisée dans divers modèles d'évaluation de risque pour la santé, dont HESP, est la suivante :

$$\text{Log BCF} = 0,77, * \log K_{ow} - 1,52.$$

Cette relation a été obtenue à partir d'expérimentation en solution et de la mesure du prélèvement de 18 composés organiques par de l'orge. Le log  $K_{ow}$  de ces composés était compris entre -0,57 et 3,7 (Briggs et al., 1982).

Une description précise des modèles Cemos-Plant, Plant X et MacKay\_97 est faite dans un rapport précédent (Denys, 2002). Ces modèles ont été choisis pour la diversité des mécanismes qu'ils prennent en compte et, en conséquence, leurs aspects plus ou moins complexes. Leur résolution repose sur des équations de conservation de masse entre les flux d'entrée et de sortie du polluant dans le végétal.

Les différents mécanismes pris ou non en compte par les modèles sont succinctement repris ci-dessous (Tableau 1).

	Mackay_97	Cemos	PlantX
Prélèvement depuis le sol	X	X	X
Flux de transpiration	X	X	X
Flux d'assimilation	X	X	X
Transfert diffusif feuille - air		X	X
Déposition particulaire		X	X
Transfert diffusif sol-air		X	X
Métabolisme du polluant dans la plante	X	X	X
Dilution du polluant par croissance du végétal	X	X	X

Tableau 1 : Mécanismes physiologiques considérés dans les différents modèles testés

## 2.2 VALIDATION DES MODELES

De façon générale, il est difficile de trouver dans la littérature une validation de ces modèles qui soit pertinente par rapport aux sites couramment étudiés dans le cadre des études de risques sanitaires sur les sites pollués. En effet, ces validations sont très souvent réalisées à partir de systèmes expérimentaux éloignés de la réalité, sur des espèces végétales peu représentatives de celles cultivées dans les jardins potagers et habituellement considérées par les évaluateurs de risque. Quelques exemples de validation de modèles similaires ou proches de ceux testés dans le cadre de la présente étude sont développés ci-dessous.

De nombreuses validations reposent sur des expérimentations en solution hydroponique. Ces dernières sont des solutions de sol artificiellement constituées, dans lesquelles les végétaux sont directement mis en culture. Les temps de croissance des végétaux, dans de tels systèmes, sont relativement courts (de l'ordre de la semaine). En utilisant une telle procédure, le prélèvement par le blé de différentes molécules organiques (atrazine ; 1,2,4-trichlorobenzène ; tétrachlorobenzène ; PCB et HCB)

marquées au  $^{14}\text{C}$  a été comparé aux prédictions de transfert de ces molécules par un modèle fondé sur les mêmes mécanismes que PlantX (Trapp et al., 1990).

La comparaison des valeurs mesurées et prédites par le modèle montre des écarts entre valeurs mesurées et modélisées variant entre 1,7 et 26%.

Récemment, une synthèse comparative impliquant neuf modèles, 19 molécules organiques et sept espèces végétales a été réalisée, prenant en compte différents modèles expérimentaux (Collins and Fryer, 2003). Parmi les modèles choisis, Plant X et Mackay\_94, fondé sur les mêmes mécanismes que Mackay\_97 ont été pris en compte. Cette étude a montré que les modèles dynamiques permettent, dans le cadre d'une exposition aiguë et pour des environnements dans lesquelles les concentrations changeaient rapidement, une estimation correcte de la teneur en polluant dans les végétaux. Dans le cadre d'une exposition chronique, les modèles basés sur les états de pseudo-équilibre et des modèles fondés sur des régressions empiriques montraient de bons résultats, puisque dans ce type d'exposition, les conditions environnementales sont susceptibles d'être équilibrées.

Les prédictions du modèle Briggs ont également été comparées aux teneurs en polluants dans les parties consommées ou non de certains végétaux de jardins potagers (Empereur-Bissonnet et al., 2002). Dans cette étude, les terres utilisées provenaient de sites pollués par les HAP, dont les concentrations dans les sols étaient comprises entre 3 et 2000 mg de HAP par kg de terre. Les résultats ont montré, pour les feuilles et les tiges de laitue, une surestimation par la relation de Briggs des teneurs en HAP légers (entre 2 et 3 ordres de grandeur), et, au contraire, une sous-estimation des teneurs pour les HAP les plus lourds (un ordre de grandeur environ). Par ailleurs, les valeurs prédites par le modèle s'écartent des résultats expérimentaux, d'autant plus que les teneurs en HAP dans les sols augmentent. Pour la carotte, les valeurs prédites sont toujours très supérieures aux valeurs mesurées, et ce d'autant plus que croît la concentration de polluant dans les supports de culture.

### **3. MATÉRIELS ET MÉTHODES**

#### **3.1 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE**

Les teneurs en polluant organique prédites par les modèles utilisés dans cette étude sont comparées à celles mesurées analytiquement après culture de végétaux. Les différents paramètres d'entrée des modèles sont obtenus soit expérimentalement, soit par le calcul.

Les expérimentations sont conduites sur deux terres tamisées à 4 mm. La terre H est polluée par des HAP, alors que la terre C est polluée par des BTEX et des CO(H)V. Quatre espèces végétales, cultivées dans les jardins potagers et représentatives des végétaux considérés dans les études de risques sanitaires ont été cultivées en vase de végétation et conditions contrôlées : tomate (organe consommé : fruit), haricot (organe consommé : fruit), laitue (organe consommé : feuille) et carotte (organe consommé : racine). La conduite des expérimentations, la mesure des teneurs dans les terres et dans les végétaux, ainsi que la détermination des paramètres d'entrée, sont réalisées conjointement par le laboratoire Sols et Environnement et par ICF-Environnement.

## 3.2 SUBSTANCES CHOISIES POUR LA MODÉLISATION

Les substances choisies par catégorie de polluant sont, en priorité, celles fréquemment rencontrées dans les études d'évaluation de risques sanitaires. Le choix s'est également porté sur des substances pour lesquelles un effet sur la santé humaine est connu et quantifiable. De plus, dans la mesure du possible, des substances au comportement contrasté dans les sols sont choisies. Le choix des substances s'est porté sur le naphthalène, l'antracène, le benzo(a)pyrène, et le phénanthrène pour les HAP ; sur le benzène et le toluène pour les BTEX et sur le chloroforme et le tétrachloroéthylène pour les CO(H)V.

## 3.3 ORGANES CIBLES ET MODELES CHOISIS

Pour les différents légumes cultivés en phytotron sur les terres C et H, l'étude porte sur les organes consommés uniquement : la racine pour la carotte, les feuilles pour la laitue, les fruits pour la tomate et le haricot. Pour les racines et les feuilles, les modèles utilisés sont les modèles Briggs, Mackay\_97, Cemos et PlantX. Pour les fruits, seuls Briggs et PlantX sont testés, puisque seul ce dernier prend spécifiquement en compte le compartiment « fruit ».

## 3.4 PARAMÈTRES D'ENTRÉE DES MODÈLES

Les modèles testés lors de cette étude nécessitent, avant utilisation, la détermination de paramètres d'entrée, décrivant les propriétés physico-chimiques des substances ou des compartiments modélisés. L'acquisition de ces paramètres est plus ou moins rapide, en fonction du degré de complexité du modèle. Les expérimentations réalisées lors de ce projet avaient également pour objectif, outre la caractérisation du transfert sol - plante de molécules organiques, la mesure d'un certain nombre de paramètre d'entrée pouvant être utilisés dans les différents modèles testés. Les méthodes d'obtention de ces paramètres sont décrites par l'IRH ou le laboratoire Sols et Environnement (Ademe, 2003). Les paramètres sélectionnés et utilisés *in fine* dans ce projet sont récapitulés ci-après.

### 3.4.1 PARAMÈTRES RELATIFS À L'ENVIRONNEMENT

#### 3.4.1.1 TEMPÉRATURE

Le calcul de la température moyenne de l'expérience tient compte des durées d'exposition et de la photopériode. Ainsi une température moyenne pondérée par les photopériodes est calculée. Par exemple, sur la carotte, sur une durée de 150 jours de culture, 3 périodes distinctes peuvent être considérées :

- Période 1, d'une durée de 10 jours: 20°C jour pendant 12 h et 15°C nuit pendant 12 h ;
- Période 2, d'une durée de 45 jours : 20°C jour pendant 14 h et 15°C nuit pendant 10 h. ;
- Période 3, d'une durée de 95 jours : 22°C jour pendant 16 h et 16°C nuit pendant 8 h.

Pour chacune de ces périodes, une température moyenne,  $T_m$ , est calculée en tenant compte de la durée de la photopériode.

- $T_{m,1} = 17,5 \text{ °C}$  ;
- $T_{m,2} = 17,08 \text{ °C}$  ;
- $T_{m,3} = 18 \text{ °C}$ .

Selon le même principe, la température moyenne d'exposition, pour l'ensemble de l'expérimentation, est calculée en tenant compte des durées de chacune des trois périodes.

Ainsi, pour cette expérimentation, la température moyenne, qui sera considérée comme un paramètre d'entrée du modèle sera  $T_{m,g} = 17,48 \text{ °C}$ .

#### 3.4.1.2 PRÉCIPITATIONS

Dans les modèles, les précipitations sont considérées comme nulle, puisque l'arrosage se fait pour chaque pot, à la base du couvert végétal et non par le biais d'une simulation de pluie.

#### 3.4.2 PARAMÈTRES RELATIFS AUX SUBSTANCES

Les paramètres physico-chimiques des substances, tels la masse molaire, la pression de vapeur, la constante de Henry, le  $K_{ow}$  ou le  $K_{oc}$  sont des paramètres d'entrée nécessaires à la modélisation du transfert de ces substances dans les plantes et les différentes composantes de l'environnement (volatilisation, adsorption sur la phase solide des sols, solubilisation dans la phase aqueuse...). Pour chacune des substances, les paramètres physico-chimiques des substances qui ont fait l'objet de la présente étude sont rappelées ci-dessous (Tableau 2).

Composé	Paramètre physico-chimique					
	M (g mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub>	Log K <sub>oc</sub>	P de vapeur (Pa)	H (sans unité)	
HAP	Naphtalène	128,0	3,40	3,0	10,5	0,02
	Benzo(a)pyrène	252,0	6,0	6,14	7,3 10 <sup>-7</sup>	1,65 10 <sup>-5</sup>
	Anthracène	178,0	4,45	4,40	2,6 10 <sup>-2</sup>	2 10 <sup>-3</sup>
	Phénanthrène	178,0	4,57	6,13	9,1 10 <sup>-2</sup>	1,18 10 <sup>-8</sup>
BTEX	Benzène	78,11	2,13	1,82	1,27 10 <sup>4</sup>	0,23
	Toluène	92,00	2,72	2,42	2,92 10 <sup>3</sup>	0,23
COHV	Chloroforme	119,38	1,97	1,77	212,5 10 <sup>3</sup>	0,123
	Tétrachloroéthylène	165,8	2,67	2,39	1900	0,725

Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques des polluants utilisés dans les modélisations.

### 3.4.3 PARAMÈTRES RELATIFS AUX TERRES

#### 3.4.3.1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES TERRES

Les paramètres d'entrée relatifs aux paramètres physico-chimiques des terres C et H sont déterminées par le laboratoire Sols et Environnement et sont récapitulées ci-dessous (Tableau 3).

Terre	pH	Densité (kg dm <sup>-3</sup> )	Fraction volumique en eau	Fraction volumique en air	Fraction de matière organique
H	8,2	1,12	0,26	0,41	0,15
C	8,0	1,05	0,48	0,30	0,17

Tableau 3 : Paramètres physico-chimiques des terres utilisés comme paramètres d'entrée des différents modèles.

La teneur en cellulose des sols, nécessaire dans le modèle Mackay\_97 est assimilée à la teneur en matière organique des sols. Dans le cas où la teneur en carbone organique est nécessaire, ce paramètre est calculé à partir de la teneur en matière organique des sols par la relation empirique :

$$MO = 1,72 \times C_{org}$$

Avec MO : la teneur en matière organique dans les sols,  $C_{org}$  la teneur en carbone organique du sol.

#### 3.4.3.2 TENEURS EN POLLUANT DANS LES TERRES

Les teneurs en polluant dans les terres prises comme paramètre d'entrée des modèles sont mesurées après la récolte des végétaux. En effet, étant donnés les faibles facteurs

de transfert racinaire sol - plante pour les molécules organiques, il peut être supposé que la concentration du polluant dans le sol en début de culture est égale à la concentration du polluant dans le sol, à la récolte.

La concentration utilisée comme paramètre d'entrée dans les modèles est la moyenne arithmétique des concentrations mesurées dans les sols pour les différentes répétitions. Dans le cas où les concentrations sont inférieures au seuil de quantification (SQ), la valeur du paramètre d'entrée est prise égale au SQ, comme il le serait classiquement fait dans le cadre d'une évaluation de risque. Dans le cas mixte de valeurs égales au SQ ou de valeurs mesurées, alors le paramètre choisi est égal à la moyenne arithmétique des valeurs effectivement mesurées, les autres valeurs n'étant pas prises en compte. Les valeurs des concentrations pour les différents polluants considérés dans l'étude sont indiquées ci-dessous (Tableau 4). Les teneurs en naphtalènes mesurées sur la terre H pour le haricot sont, pour toutes les répétitions, inférieures au seuil de quantification. La teneur retenue est donc la moyenne des seuils de quantification pour chaque répétition. Pour les BTEX, les teneurs dans les sols sont, pour l'ensemble des légumes, inférieures au seuil de quantification de  $15 \mu\text{g kg}^{-1}$  de terre sèche, qui est donc la valeur retenue pour effectuer les calculs.

		<b>Concentration</b>			
		----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ TS-----			
	<b>Composé</b>	<b>Laitue</b>	<b>Tomate</b>	<b>Carotte</b>	<b>Haricot</b>
<b>HAP</b>	<b>Naphtalène</b>	362,5 <sup>a</sup> (300-540) <sup>b</sup>	574,5 <sup>*</sup> (429-705)	555,0 (350-1280)	280,0 (270-300)
	<b>Benzo(a)pyrène</b>	10055,0 (7190-15140)	10445,0 (7540-17240)	8630,0 (7370-9640)	8765,5 (8330-10950)
	<b>Anthracène</b>	2695,0 (1545-5520)	3025,8 (1370-6160)	2015,0 (1600-2310)	2071,3 (1275-2510)
	<b>Phénanthrène</b>	6210,0 (4390-9740)	10240,0 (3570-30870)	5510,0 (4600-5970)	4681,3 (3520-5690)
<b>BTEX</b>	<b>Benzène</b>	15,0	15,0	15,0	15,0
	<b>Toluène</b>	15,0	15,0	15,0	15,0
<b>COHV</b>	<b>Chloroforme</b>	5,0 (4,1-5,5)	4,3 (3,9-4,8)	3,8 (3,3-4,8)	4,7 (4,2-5,1)
	<b>Tétrachloroéthylène</b>	2,1 (2,0-2,2)	1,5 (1,4-2,4)	1,5 (1,3-1,8)	1,7 (1,3-1,8)

Valeurs en rouges = SQ

Valeur en bleu : moyenne des SQ obtenues pour chaque répétition

a : moyenne arithmétique

b : gamme de teneurs pour les différentes répétitions

Tableau 4 : Teneur des polluants dans les terres en fonction des cultures.

### 3.4.4 PARAMÈTRES RELATIFS À L'ATMOSPHÈRE

Les teneurs des polluants dans l'atmosphère sont déterminées par l'IRH selon la norme NFX 43-257 lors d'une mesure de 24 h à deux périodes différentes, à la mi-culture et en fin de culture.

La valeur prise comme donnée d'entrée du modèle correspond à la moyenne arithmétique entre la mesure effectuée à la mi-culture et la mesure effectuée en fin de culture. Pour chaque substance, les valeurs sont inférieures aux seuils de quantification. Dans ce cas, la moyenne est calculée sur les valeurs des seuils de quantification (Tableau 5).

Composé		Concentration
		----- $\mu\text{g m}^{-3}$ -----
HAP	Naphtalène	4 $10^{-12}$
	Benzo(a)pyrène	4 $10^{-12}$
	Anthracène	4 $10^{-12}$
	Phénanthrène	4 $10^{-12}$
BTEX	Benzène	7 $10^{-9}$
	Toluène	7 $10^{-9}$
COHV	Chloroforme	7 $10^{-9}$
	Tétrachloroéthylène	7 $10^{-9}$

Tableau 5 : Concentration des polluants dans l'atmosphère prises comme données d'entrée des modèles

En l'absence de données, les valeurs pour le naphtalène, phénanthrène et anthracène sont prises égales à la valeur mesurée pour le benzo(a)pyrène. Ces valeurs correspondent au seuil de quantification. On peut supposer qu'il s'agit d'une valeur minorante notamment pour le naphtalène, étant donné la forte volatilité de ce polluant.

### 3.4.5 PARAMÈTRES RELATIFS AUX VÉGÉTAUX

#### 3.4.5.1 BIOMASSES VÉGÉTALES

Les valeurs de biomasse des différents organes prises en compte dans les modèles sont les moyennes arithmétiques des biomasses mesurées pour les différentes répétitions.

### 3.4.5.2 VOLUMES VÉGÉTAUX

#### ➤ TIGES ET RACINES

La tige et la racine sont toutes deux assimilées à un cylindre. En conséquence, un volume global par pot pour chacun de ces organes,  $V_{organe}$  est estimé en multipliant le nombre de plantes par pot par le volume estimé pour une plante, selon la relation :

$$V_{organe} = n (R^2 L)_{organe}$$

avec

R le rayon racinaire

et L la longueur racinaire.

Les valeurs de R et L considérées dans les calculs sont récapitulées ci-dessous (Tableau 6).

	<i>Longueur (cm)</i>		<i>Rayon (mm)</i>	
	<b>Racine</b>	<b>Tige</b>	<b>Racine</b>	<b>Tige</b>
<b>Carottes</b>	15	-	13	-
<b>Tomate</b>	30	77	12	2,5
<b>Haricots</b>	15	40	2	3
<b>Laitue</b>	-	15	4	-

*Tableau 6 : Estimation des longueurs et rayons racinaires.*

### ➤ FEUILLES

Le volume foliaire est calculé par la méthode du cylindre par l'ENSAIA.

#### 3.4.5.3 MASSES VOLUMIQUES DES ORGANES

A partir des valeurs de biomasse et de volume, les masses volumiques des différents organes peuvent être calculées en faisant le rapport de ces deux paramètres. Ces valeurs sont récapitulées ci-dessous (Tableau 7).

<b>Masse volumique des différents organes (kg de MS m<sup>-3</sup>)</b>								
	<i>Carotte</i>		<i>Laitue</i>		<i>Tomate</i>		<i>Haricot</i>	
Terre	Pivot	Feuille	Racine	Feuille	Racine	Feuille	Racine	Tige
H	653	15	2560	51	782	0,72	2790	2,93
C	646	16,8	2250	68	604	0,36	2617	2,70

*Tableau 7 : Masse volumique des différents organes, utilisée comme paramètre d'entrée des modèles*

Notons les faibles valeurs des masses volumiques pour les feuilles de chaque légume, qui correspond certainement à une surestimation importante du volume foliaire par la méthode du cylindre (Schwartz, communication personnelle).

#### 3.4.5.4 TENEUR EN LIPIDES

Les données concernant les teneurs en lipides des différents organes sont qualitatives et ont été mesurées par le Laboratoire Sols et Environnement. En l'absence de données concernant la masse volumique des lipides constitutifs des végétaux, la fraction massique des lipides est supposée égale à la fraction volumique. Lorsque, dans certains cas, les fractions massiques en lipides n'ont pas été déterminées, les teneurs des feuilles sont supposées dix fois inférieures aux teneurs mesurées dans les racines et dans les tiges, du fait d'une subérisation plus importante de ces deux organes par rapport aux feuilles.

Le tableau ci-dessous (Tableau 8) récapitule les valeurs de teneurs en lipides utilisées pour les différents organes (racine, tige, feuille) des différentes espèces végétales utilisées dans cette étude.

	Terre C			Terre H		
	Racine	Tige	Feuilles	Racine	Tige	Feuilles
<b>CAROTTES</b>	0,56	-	3,5	1,0	-	3,0
<b>Tomate</b>	40	40	4	40	40	4
<b>Haricots</b>	0,05	0,05	0,005	0,05	0,05	0,005
<b>Laitue</b>	0,28	-	1,88	0,3	-	1,78

Tableau 8 Estimations des teneurs en lipides (en mg de lipide par g de MS) dans les différents organes pour les terres C et H.

### 3.5 VALEURS PAR DEFAUT ET ADAPTATION DES MODELES EN FONCTION DES LEGUMES CONSIDERES

#### 3.5.1 VALEURS PAR DÉFAUT

Certains paramètres sont proposés par défaut par les auteurs des modèles et sont repris tels quels dans cette étude. Par exemple, pour le modèle Cemos-Plant, il s'agit des paramètres « weathering des particules déposées à la surface des feuilles » et « vitesse de déposition sèche de particules de l'atmosphère sur les feuilles ».

#### 3.5.2 MODIFICATION DES MODÈLES EN FONCTION DES ORGANES CIBLES

Les modèles utilisés dans l'étude sont adaptés en fonction des légumes qui ont été cultivés lors des expérimentations en phytotron. Ainsi si pour un légume donné, la masse d'un organe est négligeable à maturité, alors les paramètres physiologiques et les mécanismes modélisés concernant cet organe, sont considérés comme nuls et n'intervenant pas dans le transfert du polluant vers les autres organes. Ainsi pour la laitue, la tige est considérée comme négligeable ; les fruits ne sont pas considérés pour les laitues et carottes.

### 3.6 COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MODÉLISÉES AUX CONCENTRATIONS MESUREES

La finalité de cette étude est d'examiner l'efficacité des différents modèles testés dans le but de prédire la concentration en polluant organique dans un organe consommé donné. Ceci passe par la comparaison des concentrations prédites par les modèles avec celles mesurées expérimentalement.

#### 3.6.1 CONCENTRATION DE RÉFÉRENCE

La concentration de référence est celle calculée à partir des mesures expérimentales. Cette concentration de référence sera comparée aux valeurs obtenues par les modèles et permettra de comparer les valeurs prédites à celles mesurées.

La concentration de référence est la moyenne arithmétique des répétitions pour lesquelles la concentration est supérieure au seuil de quantification ou de détection.

Dans le cas où, pour une même modalité, l'ensemble des concentrations mesurées pour les différentes répétitions sont inférieures au seuil de quantification, alors la concentration de référence est égale à la moyenne arithmétique des seuils de quantification, comme il le serait classiquement fait dans le cadre d'une évaluation de risques.

Dans le cas mixte où, pour une même modalité, certaines concentrations sont inférieures au seuil de quantification et d'autres lui sont supérieures, alors la moyenne arithmétique est faite en considérant uniquement les valeurs supérieures au seuil.

### **3.6.2 CALCUL DE L'ERREUR RELATIVE**

La comparaison de la concentration prédite par le modèle et de la concentration de référence se fait par le calcul d'une erreur relative (ER), pour chaque molécule, selon les ratio exprimés ci-dessous :

Si la concentration prédite est supérieure à la concentration de référence :

$$ER = (C_c - C_r) / C_r$$

Si la concentration prédite est inférieure à la concentration de référence :

$$ER = (C_c - C_r) / C_c$$

Avec  $C_c$  la concentration en polluant prédite par le modèle,

$C_r$  la concentration de référence du polluant dans la plante

Ainsi une erreur relative de 100 % correspond à une surestimation de la concentration prédite d'un facteur 2 par rapport à la concentration de référence.

### **3.7 ETUDE PARAMETRIQUE**

L'étude paramétrique a pour objectif d'étudier la modification des valeurs prédites par le modèle lorsque l'un des paramètres d'entrée subit une variation, tous les autres étant maintenus constants. Différents paramètres utilisés pour le calcul des concentrations sont étudiés pour chacun des trois modèles physiologiques. Dans chaque cas, l'exemple d'un organe souterrain ou d'un organe aérien (feuille ou fruit) selon le modèle considéré, est présenté. Les paramètres étudiés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau 9).

	<b>Sol</b>	<b>Paramètre Environnement</b>	<b>Plante</b>
<b>Cemos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Densité</li> <li>➤ <math>K_d</math></li> <li>➤ Porosité</li> <li>➤ Teneur en matière organique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Vitesse de déposition sèche des particules</li> <li>➤ Taux des particules présent dans l'air et passant dans la pluie</li> <li>➤ Retombée des particules</li> <li>➤ Surface des particules</li> <li>➤ Taux de précipitation</li> <li>➤ Concentration du polluant dans l'air</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Métabolisme de la substance</li> <li>➤ Lipides dans les feuilles</li> <li>➤ Evapotranspiration</li> <li>➤ Volume des feuilles</li> </ul>
<b>PlantX</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Teneur en carbone organique</li> <li>➤ Fraction d'air</li> <li>➤ Densité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Concentration du polluant dans l'air</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Evapotranspiration</li> <li>➤ Lipide dans la racine</li> </ul>
<b>Mackay_97</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Teneur en cellulose dans le sol</li> <li>➤ Teneur en lipide dans le sol</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Evapotranspiration</li> <li>➤ Lipides dans les racines</li> </ul>

Tableau 9 : Paramètres considérés dans l'étude paramétrique.

Pour chacune des études paramétriques, cinq valeurs sont attribuées aux paramètres mentionnés dans le Tableau 9. La première valeur est celle obtenue avec les données mesurées ou calculées ou entrées par défaut et est considérée comme la valeur de référence. Les quatre autres valeurs correspondent à une augmentation ou une diminution du paramètre d'un facteur 10 ou 100 par rapport à sa valeur initiale. Pour la densité, les variations, en valeur absolue, sont d'un facteur 2 ou 4.

## 4. PREDICTIONS DES TENEURS EN HAP

Concernant les HAP, quatre molécules ont été sélectionnées : le naphtalène, l'anthracène, le phénanthrène et le benzo(a)pyrène.

### 4.1 CAS DES RACINES (CAROTTES)

Les teneurs en HAP prédites par les différents modèles sont variables selon la molécule considérée et le modèle utilisé (Figure 1).

Pour la relation de Briggs et le modèle de Mackay\_97, les valeurs prédites sont surestimées par rapport aux concentrations de référence. Les erreurs relatives des prédictions pour ces deux modèles sont toujours supérieures à 100 % (soit un facteur 2). Pour la relation de Briggs, les concentrations sont surestimées d'un facteur 2 (phénanthrène) à 200 (anthracène) ; pour le modèle Mackay\_97, la surestimation est comprise entre un facteur 2 (naphtalène) et un facteur 40 (anthracène).

Pour les modèles Cemos et PlantX, les valeurs prédites sont la plupart du temps sous-estimées par rapport aux concentrations de référence (Figure 1). Le modèle Cemos sous-estime largement la teneur en phénanthrène et le diagramme correspondant n'est

pas présenté sur la Figure 1 (teneur estimée =  $0,11 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS; teneur de référence =  $18 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS). Concernant les teneurs prédites par le modèle Cemos pour les trois autres HAP, les estimations les plus proches des valeurs de référence sont obtenues pour le naphthalène (sous-estimation d'un facteur 2,5) et pour l'anthracène (sous-estimation d'un facteur 4). Pour le benzo(a)pyrène, la sous-estimation atteint un facteur 25.

Le modèle PlantX sous-estime largement la teneur en anthracène (teneur estimée =  $0,015 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS; teneur de référence =  $5,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS). En ce qui concerne les trois autres molécules, la teneur prédite pour le phénanthrène se rapproche de la valeur de référence, alors que les teneurs prédites pour le naphthalène et le benzo(a)pyrène sont sous-estimées de façon équivalente (facteur 1,5 environ).

## 4.2 CAS DES FEUILLES (LAITUE)

Comme précédemment, les résultats des prédictions varient en fonction du modèle utilisé et de la substance étudiée. Quelle que soit la molécule, les modèles Mackay\_97 et PlantX surestiment les concentrations dans les feuilles de laitue d'au moins un facteur 8 (naphthalène) et, d'au plus, d'un facteur 600 (B(a)P, Mackay\_97 ou anthracène, PlantX).

Pour le modèle de Briggs, les erreurs relatives sont, en valeur absolue, plus faibles que celles obtenues avec les modèles Mackay\_97 et PlantX. Les erreurs prédites par la relation de Briggs sont surestimées pour le naphthalène et l'anthracène, alors qu'elles sont sous-estimées pour le phénanthrène et le B(a)P. La surestimation et la sous-estimation maximales atteignent un facteur 10 respectivement pour le naphthalène et le phénanthrène.

Pour le modèle Cemos, les valeurs prédites sont largement sous-estimées par rapport aux mesures de référence et notamment pour le naphthalène (valeur prédite de  $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS contre une valeur de référence de  $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS). Pour les trois autres molécules, les teneurs prédites sont également sous-estimées de façon importantes : d'un facteur 200 pour le phénanthrène à un facteur 1000 pour le benzo(a)pyrène.

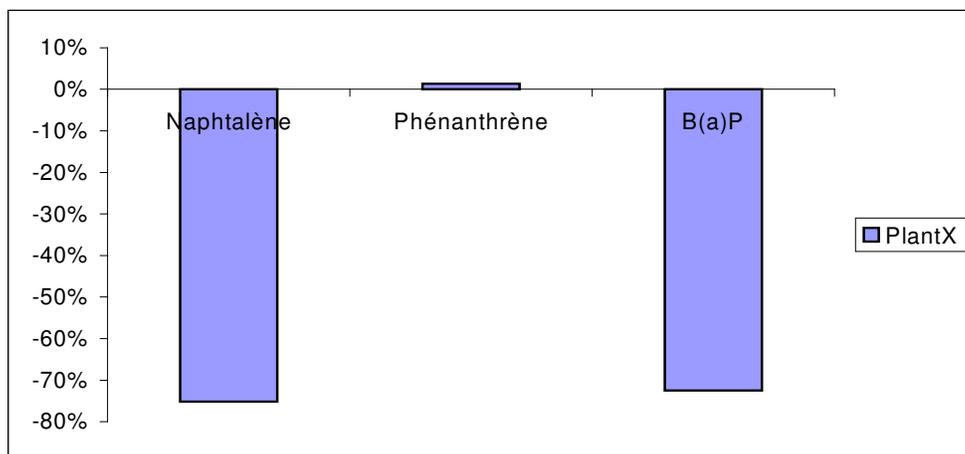
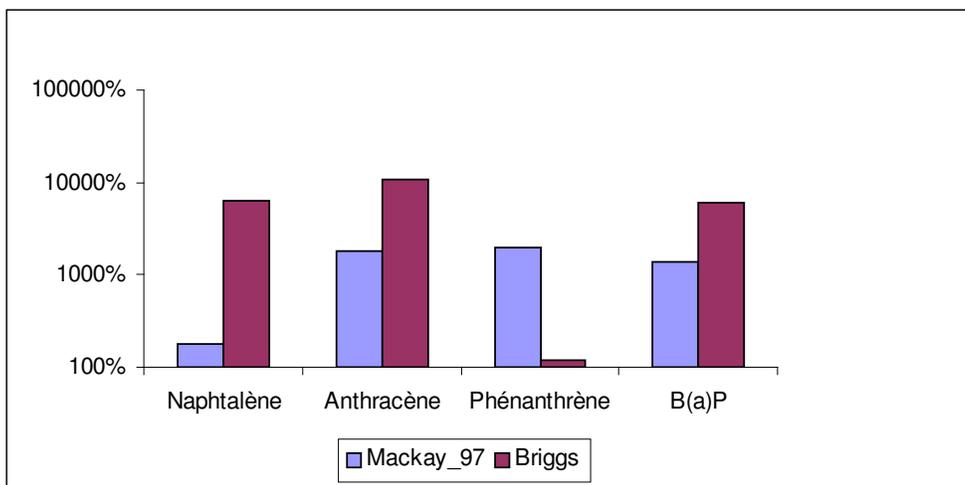
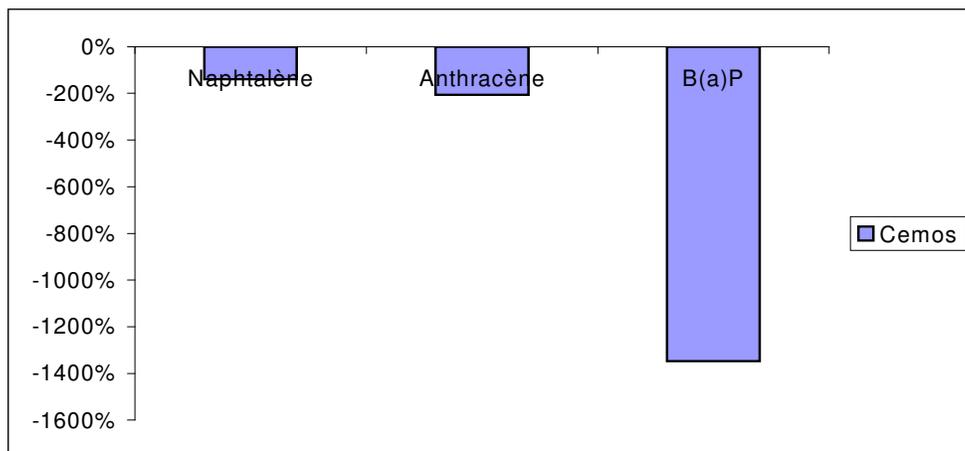


Figure 1: Erreurs relatives des prédictions des teneurs en HAP modélisées, par rapport aux valeurs de référence pour le pivot racinaire de la carotte.

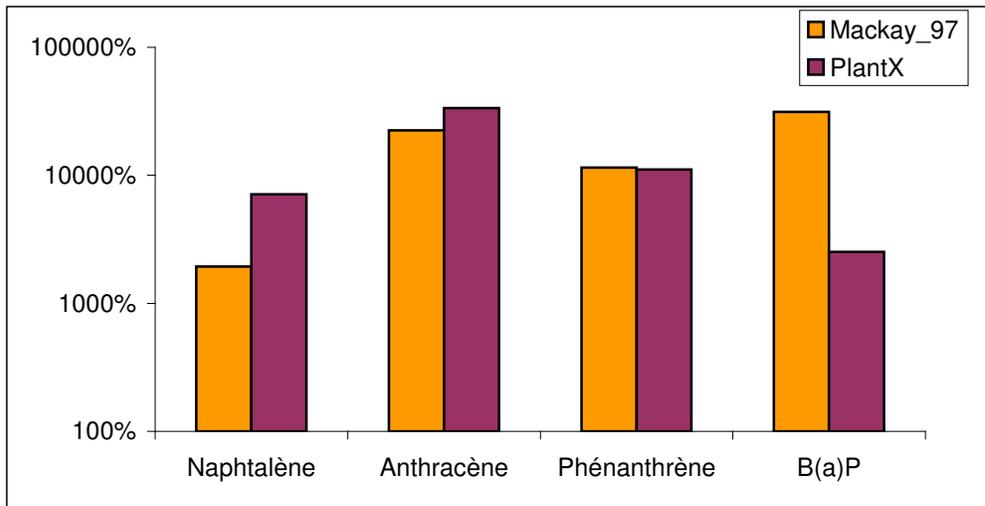


Figure 2 Erreurs relatives des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de référence pour les feuilles de laitue.

### 4.3 CAS DES FRUITS

#### 4.3.1 TOMATE

Les erreurs relatives des prédictions par rapport aux mesures analytiques sont les plus importantes dans le cas de la relation de Briggs (sauf pour le phénanthrène) (Figure 3). Cette dernière surestime les concentrations du naphtalène, de l'anthracène et du B(a)P dans les fruits de la tomate, alors qu'elle sous-estime la concentration du phénanthrène. La surestimation varie d'un facteur 2 pour le B(a)P à un facteur 6 pour le naphtalène. Pour le phénanthrène, la concentration est sous-estimée d'un facteur 5 environ.

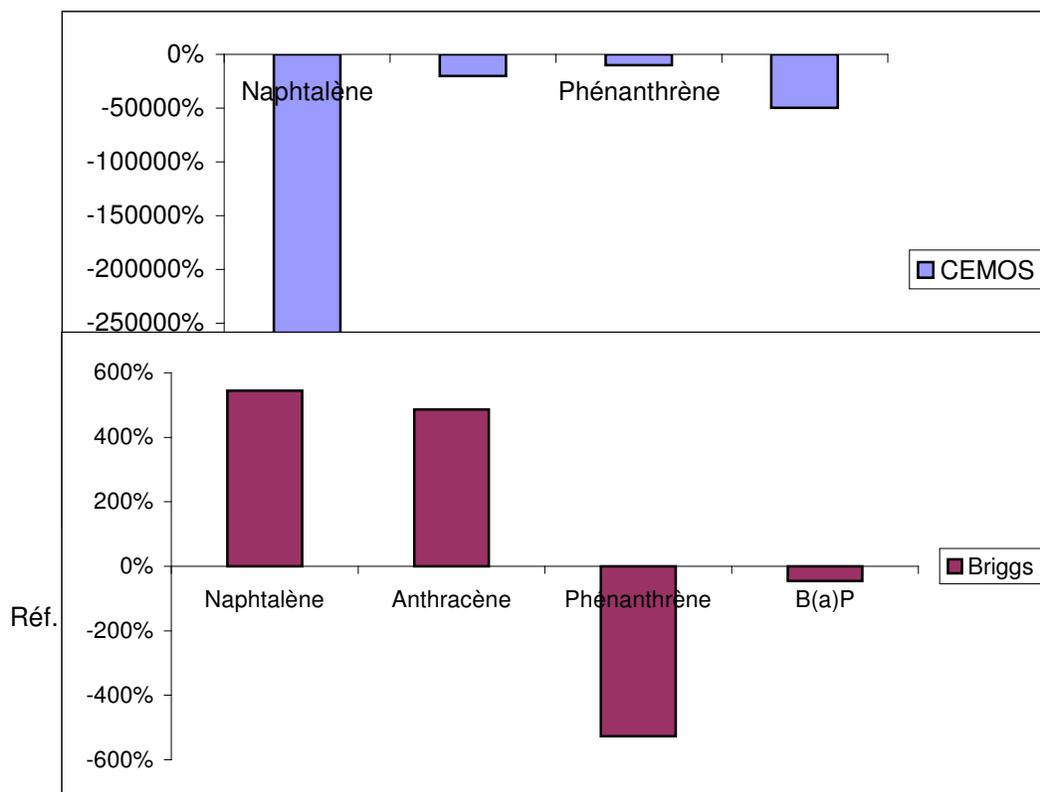
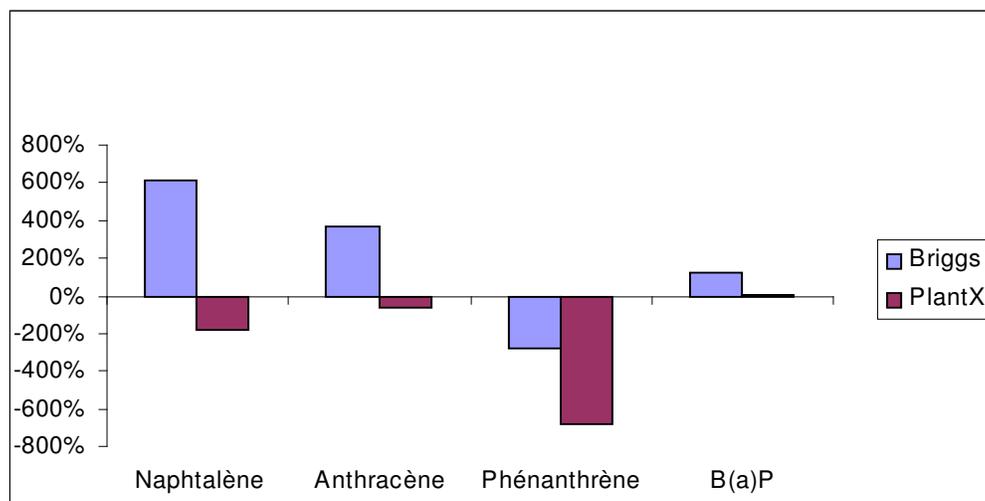


Figure 3 : Erreur relative des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de



référence pour le fruit de la tomate.

Pour trois des quatre substances testées, le modèle PlantX sous-estime la concentration des molécules dans la tomate. Le facteur de sous-estimation varie entre 1,5 pour l'antracène et 13 pour le phénanthrène. Pour le B(a)P, la concentration estimée par PlantX est équivalente à celle mesurée.

#### 4.3.2 GOUSSE DE HARICOT

Pour la gousse de haricot, les tendances observées sur les erreurs relatives, pour les quatre molécules étudiées, sont équivalentes à celles décrites ci-dessus pour la tomate (Figure 4)

La relation de Briggs surestime les concentrations du naphtalène, de l'antracène et du B(a)P, alors qu'elle sous-estime la concentration du phénanthrène.

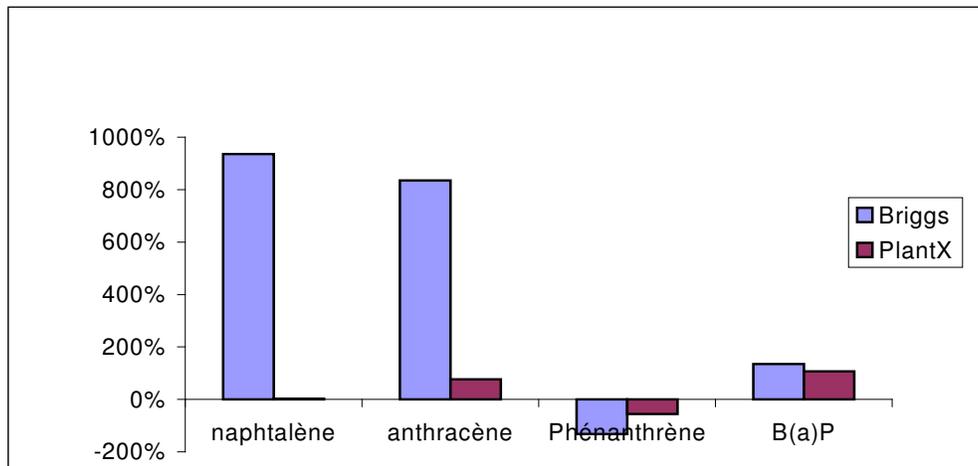


Figure 4 : Erreur relative des prédictions des teneurs de HAP par rapport aux valeurs de référence pour la gousse de haricot.

Le modèle PlantX surestime les concentrations en anthracène et B(a)P d'un facteur 2. Pour le phénanthrène, le modèle sous-estime la concentration d'un facteur 0,5. Pour le naphthalène, la valeur estimée par le modèle est équivalente à la valeur mesurée analytiquement.

Pour ce qui est de la prédiction du transfert de HAP vers les fruits, le modèle PlantX semble le mieux approprié.

## 5. PREDICTION DES TENEURS EN BTEX

Dans le cas des BTEX, les modélisations ont porté sur deux molécules, le benzène et le toluène.

### 5.1 CAS DES RACINES (CAROTTE)

Les teneurs en benzène et toluène, dans le pivot racinaire de la carotte, sont sous-estimées pour l'ensemble des modèles testés (Figure 5). Le modèle PlantX n'apparaît pas sur la figure 5 car il sous-estime largement les teneurs. En effet, les valeurs prédites sont respectivement de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  et  $1,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{g kg}^{-1}$  pour le benzène et le toluène, alors que les teneurs de référence, pour les deux molécules, sont de  $34,25 \mu\text{g kg}^{-1}$ . La prédiction par la relation de Briggs se rapproche le mieux des valeurs expérimentales, notamment pour ce qui est du benzène, pour lequel la valeur estimée par le modèle est proche de celle mesurée analytiquement.

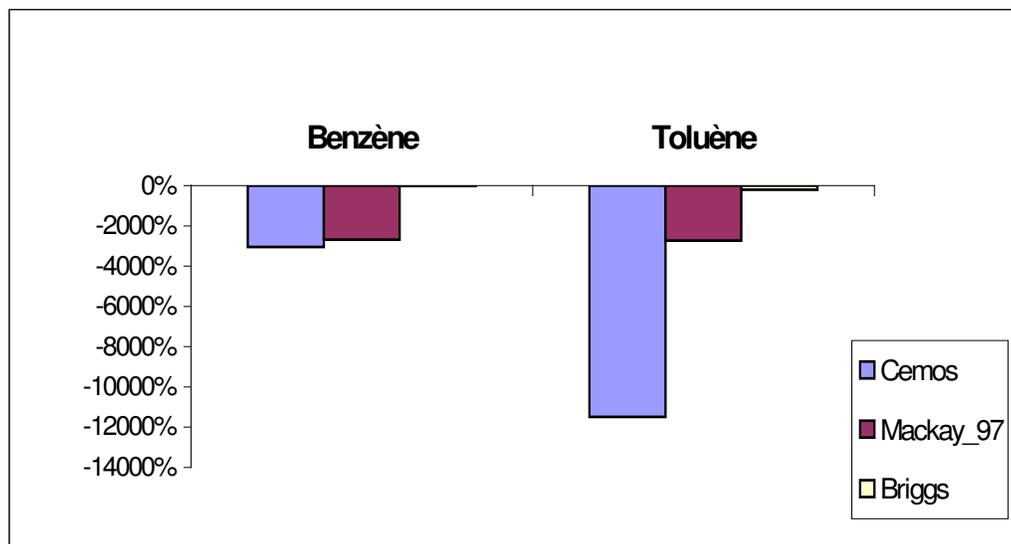


Figure 5 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de références pour le pivot racinaire de la carotte.

Dans le cas présent, la relation de Briggs prédit le mieux les teneurs en benzène et toluène dans le pivot racinaire de la carotte.

## 5.2 CAS DES FEUILLES (LAITUE)

Comme pour le cas précédent, les teneurs en benzène et en toluène estimées par les modèles sont sous-estimées par rapport aux teneurs mesurées, quel que soit le modèle utilisé (Figure 6).

Le modèle CEMOS, qui n'apparaît pas sur la figure ci-dessous, sous-estime largement les teneurs en benzène et en toluène. En effet les valeurs prédites sont pour le benzène de  $1,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ MS}$  et pour le toluène de  $4,1 \cdot 10^{-5} \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ MS}$ , alors que les valeurs de référence sont, pour les deux molécules de  $38,75 \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ MS}$ .

La relation de Briggs estime de façon plus adéquate la teneur en benzène (sous estimation d'un facteur 2 environ) que la teneur en toluène (sous-estimation d'un facteur 12 environ). Le modèle PlantX sous-estime de façon équivalente les teneurs en benzène et toluène (facteur 15 environ).

Le modèle Mackay\_97 semble être le plus approprié pour l'estimation des teneurs en benzène et toluène dans les feuilles de la laitue (sous-estimation équivalente pour les deux molécules d'un facteur 0,5 environ).

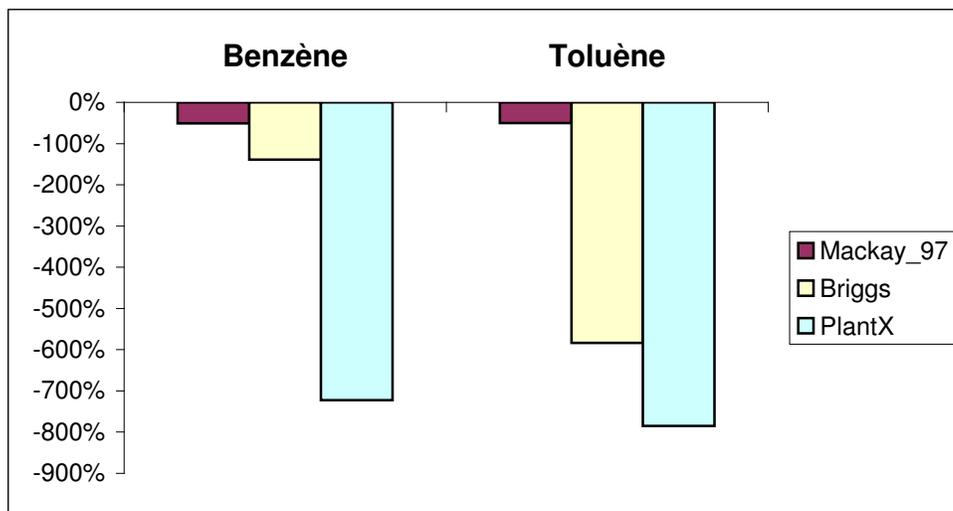


Figure 6 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de référence pour les feuilles de laitue.

## 5.3 CAS DES FRUITS

### 5.3.1 TOMATE

Dans le cas de la tomate, le modèle de Briggs surestime les teneurs en benzène et en toluène respectivement d'un facteur 20 et d'un facteur 15 (Figure 7).

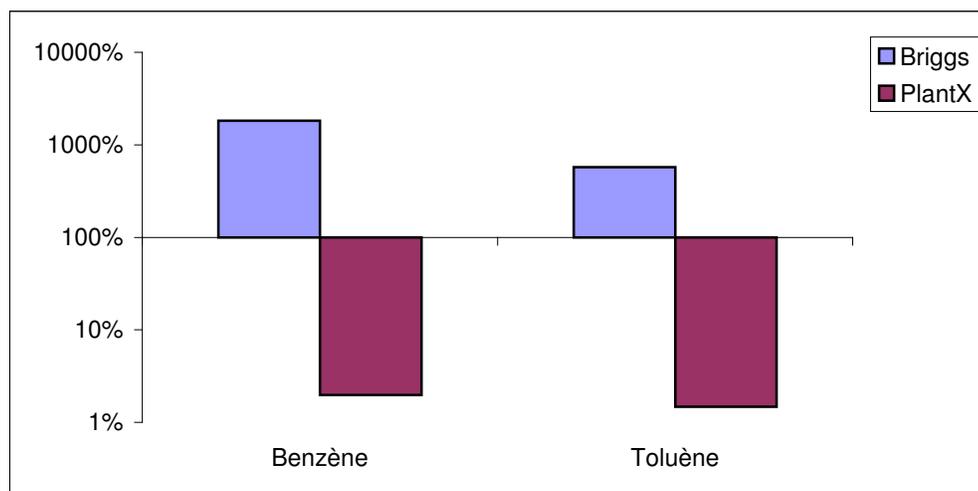


Figure 7 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de référence pour le fruit de la tomate (échelle semi-logarithmique).

Les valeurs estimées par le modèle PlantX, pour le benzène comme pour le toluène, sont équivalentes aux mesures expérimentales.

### 5.3.2 GOUSSE DE HARICOT

Concernant le transfert vers la gousse de haricot, la relation de Briggs surestime d'un facteur 12 la teneur en benzène alors que la teneur en toluène est proche de celle mesurée analytiquement (sous-estimation d'un facteur 2 environ).

PlantX sous-estime largement la teneur en benzène (teneur prédite de  $0,05 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS alors que la valeur de référence est de  $4,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS), alors que celle en toluène est sous-estimée d'un facteur 2 environ.

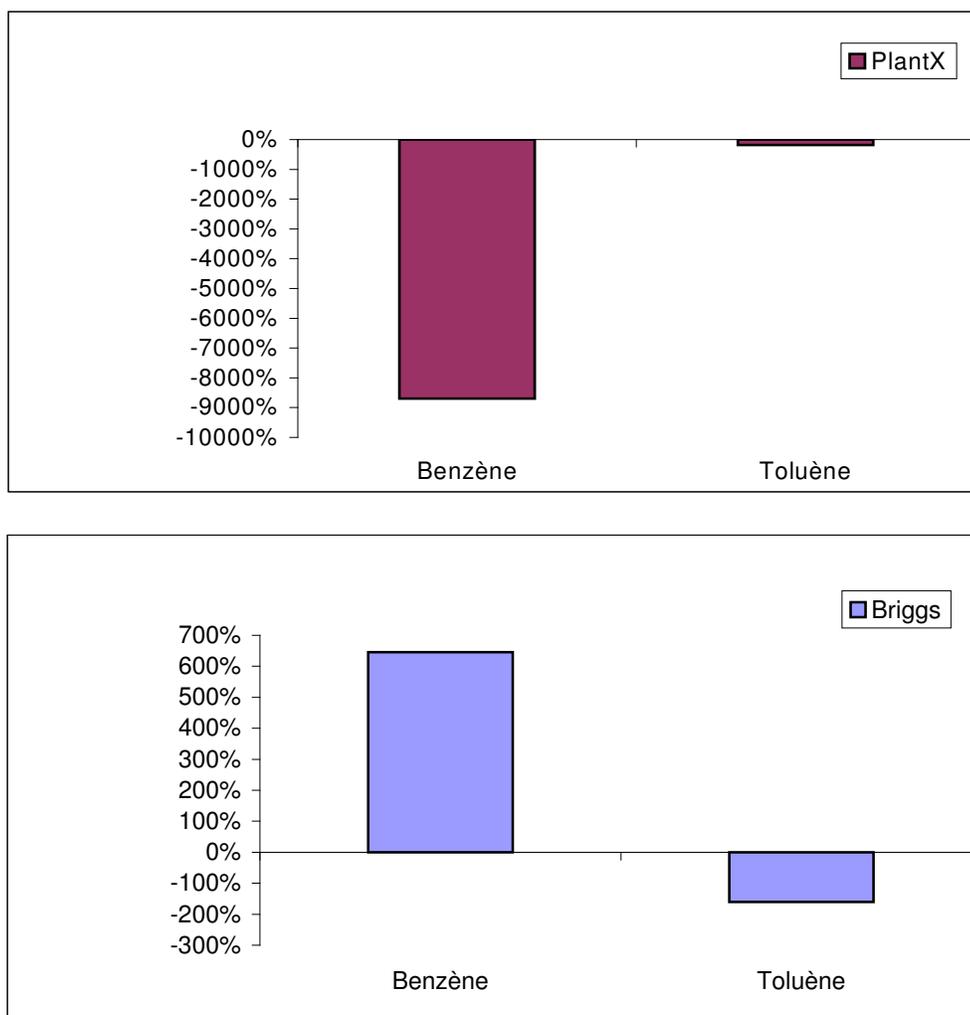


Figure 8 : Erreur relative des prédictions des teneurs en benzène et toluène par rapport aux valeurs de référence pour le fruit de la tomate.

## 6. PREDICTION DES TENEURS EN CO(H)V

Dans le cas des composés organiques volatils, le chloroforme et le tétrachloroéthylène ont été choisis ici comme exemple.

### 6.1 CAS DES RACINES (CAROTTE)

Les teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène dans le pivot racinaire de la carotte sont surestimées par la relation de Briggs, respectivement d'un facteur 200 et d'un facteur 2000 environ (Figure 9). Ces teneurs sont également surestimées par le modèle Cemos, d'un facteur 2 pour le chloroforme et d'un facteur 10 pour le tétrachloroéthylène.

Les modèles Mackay\_97 et PlantX sous-estiment les teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène dans le pivot racinaire. Pour PlantX, la teneur la mieux prédite est celle du chloroforme (sous-estimation d'un facteur 4 environ), alors que pour MacKay\_97, la teneur la mieux prédite est celle du tétrachloroéthylène (sous-estimation d'un facteur 10 environ).

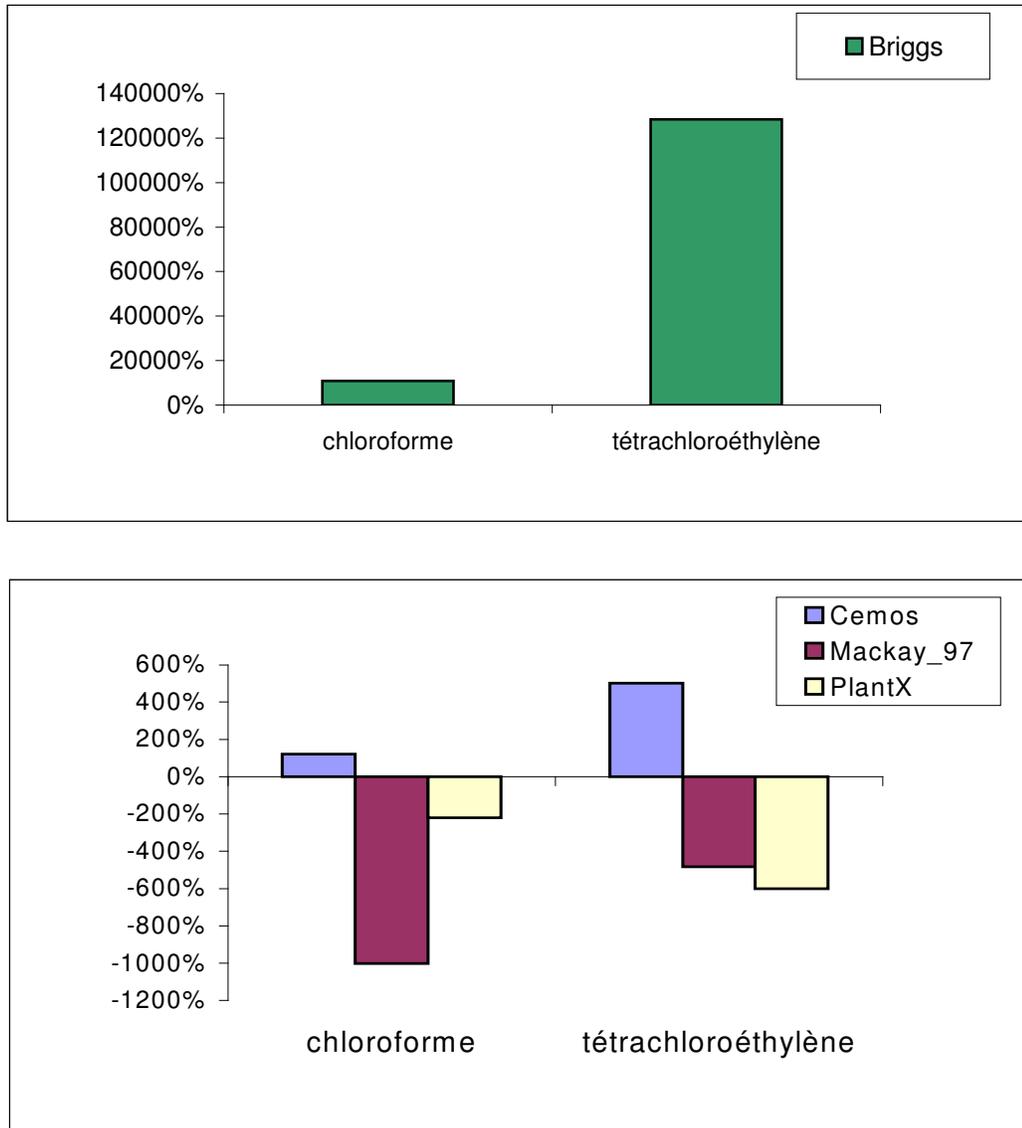


Figure 9 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour le pivot racinaire de la carotte.

## 6.2 CAS DES FEUILLES (LAITUE)

Pour la laitue, comme pour la carotte, la relation de Briggs surestime largement les concentrations en chloroforme et tétrachloroéthylène (Figure 10). Cette surestimation

atteint un facteur 100 dans le cas du chloroforme et un facteur 1000 dans le cas du tétrachloroéthylène.

Le modèle de MacKay se rapproche le mieux des teneurs de référence, en surestimant les teneurs prédites de façon équivalente pour les deux molécules testées (facteur 2 environ).

Le modèle Cemos, pour lequel les erreurs relatives n'apparaissent pas sur la figure 10, sous estime largement les teneurs des deux molécules (pour le chloroforme, la teneur prédite est de  $1,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS contre une valeur de référence de  $4,02 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS ; pour le tétrachloroéthylène, la teneur prédite est de  $1,2 \cdot 10^{-4} \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS contre une valeur de référence de  $0,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$  MS).

Le modèle PlantX sous-estime également les teneurs, d'un facteur 12 pour le chloroforme et d'un facteur 25 environ pour le tétrachloroéthylène.

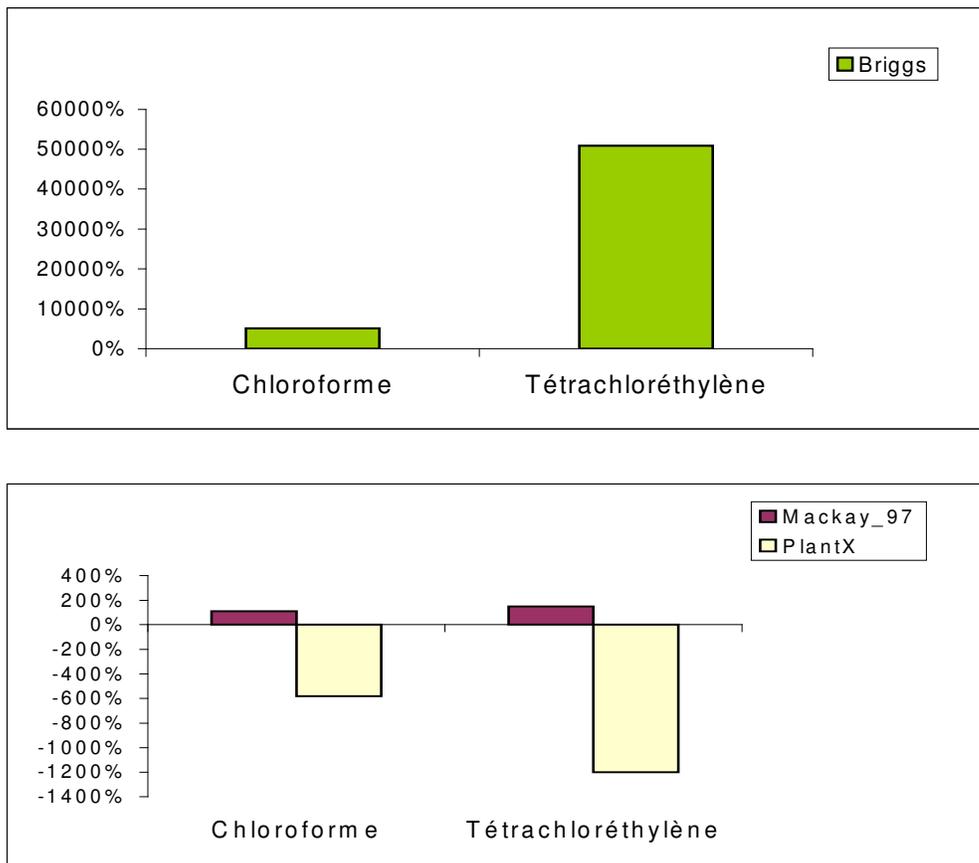


Figure 10 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour la laitue.

## 6.3 CAS DES FRUITS

### 6.3.1 TOMATE

Les teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène prédites par la relation de Briggs sont largement surestimées par rapport aux valeurs mesurées analytiquement (Figure

11). Les facteurs de surestimation sont compris entre 800 pour le chloroforme et 4000 pour le tétrachloroéthylène.

Les valeurs calculées par PlantX se rapprochent relativement bien des données expérimentales, puisque les erreurs relatives sont de 1% pour le chloroforme et de 6% pour le tétrachloroéthylène.

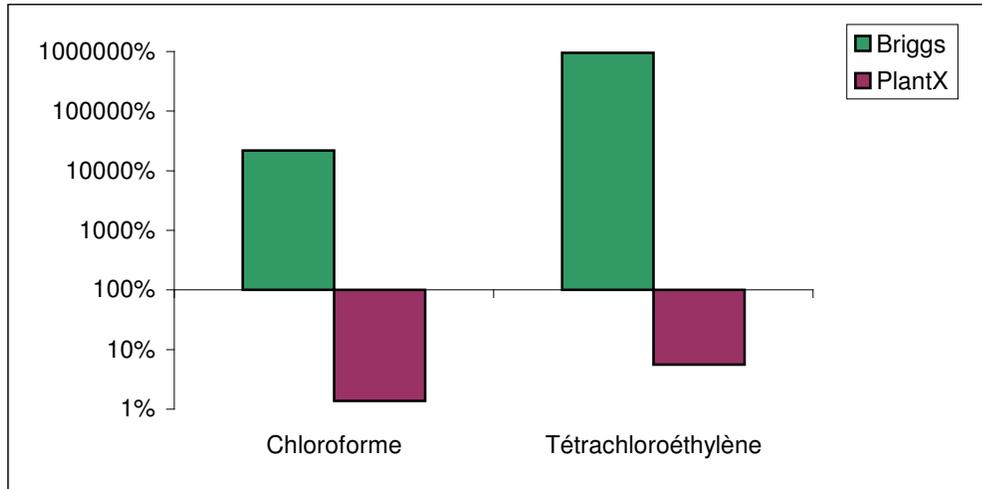


Figure 11 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour le fruit de la tomate (échelle semi-logarithmique).

### 6.3.2 GOUSSE DE HARICOT

Les teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène dans les gousses de haricot et prédites par la relation de Briggs sont surestimées par rapport aux données expérimentales (Figure 12). Le facteur de surestimation varie de 200 pour le chloroforme à 2000 pour le toluène.

Le modèle PlantX montre d'importantes variations entre les substances. En effet pour le chloroforme, une large surestimation de la teneur dans la gousse est obtenue par rapport à la teneur de référence (facteur 6000) alors que pour le tétrachloroéthylène, la teneur prédite est nulle et se rapproche donc de la teneur de référence utilisée dans ce cas ( $0,75 \mu\text{g kg}^{-1} \text{MS}$ ).

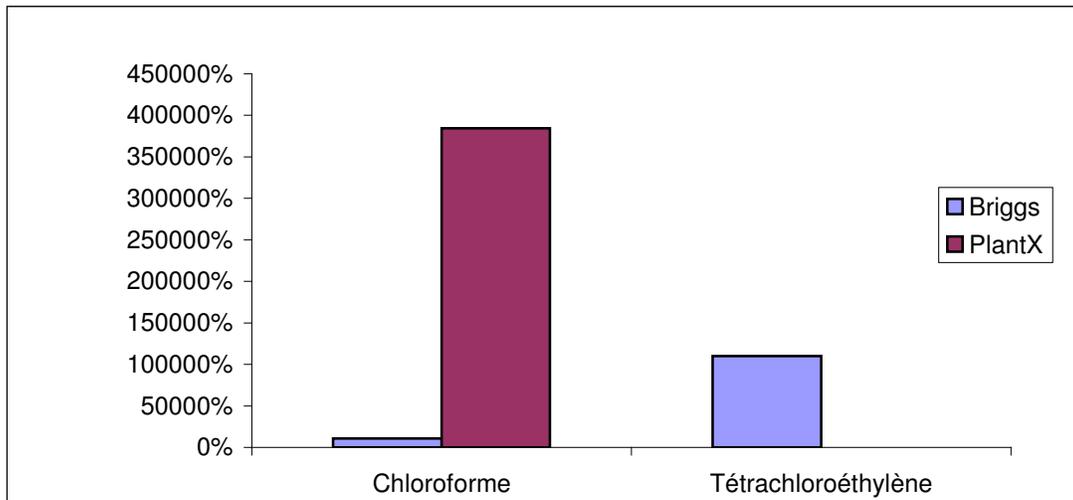


Figure 12 : Erreur relative des prédictions des teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène par rapport aux valeurs de référence pour la gousse de haricot.

## 7. ETUDE PARAMETRIQUE

### 7.1 OBJECTIFS

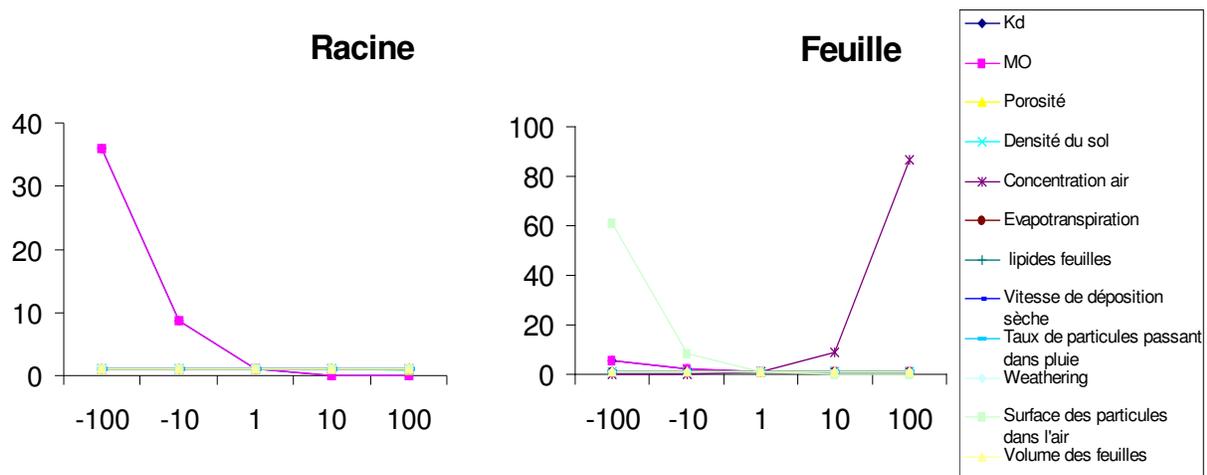
Contrairement aux modèles empiriques, les modèles physiologiques, prédictifs du transfert sol-plante des molécules organiques nécessitent l'utilisation de paramètres difficiles et coûteux à obtenir (*i.e.* la surface des particules de l'atmosphère pour Cemos, la teneur en lipide pour les trois modèles,...). De plus, un certain nombre d'hypothèses doivent être émises ou un certain nombre d'expérimentations conduites, en vue de calculer ou d'obtenir la valeur de certains paramètres qui pourraient ainsi s'en trouver biaisés.

L'étude paramétrique permet de compléter l'approche prédictive du transfert sol - plante des polluants organiques, en étudiant la réaction des modèles à la variation d'un paramètre, tous les autres étant maintenus constants. Dès lors, il est possible de hiérarchiser les paramètres, en fonction de l'importance qu'ils ont en vue de la prédiction de la teneur de l'élément dans l'organe considéré et ainsi d'établir une liste de paramètres à déterminer de façon prioritaire.

### 7.2 CEMOS

L'étude paramétrique est réalisée pour deux organes : la racine et la feuille. Les différents paramètres considérés dans l'étude paramétrique sont rappelés dans le Tableau 9. Pour les racines, la teneur en matière organique des sols et le  $K_d$  du polluant dans le sol sont deux paramètres particulièrement influents sur la teneur en polluant dans la racine (Figure 13). La diminution de la teneur en matière organique du sol ou du  $K_d$  d'un facteur 100 a pour conséquence l'augmentation de la teneur en polluant d'un facteur 35. Une variation des autres paramètres influence peu la teneur en polluant dans la racine.

Pour ce qui est de la prédiction de la teneur de la substance dans la feuille, la concentration du polluant dans l'air, ainsi que la surface des particules dans l'air semblent jouer un rôle prépondérant. Ainsi, une augmentation d'un facteur 100 de la concentration du polluant dans l'air entraîne une augmentation de la teneur prédite d'un facteur 90. Pour la surface des particules de l'air, une diminution d'un facteur 100 de ce paramètre entraîne une diminution de la teneur en polluant dans la feuille d'un facteur 60. Une variation des autres paramètres influence peu la teneur de la substance dans les feuilles.



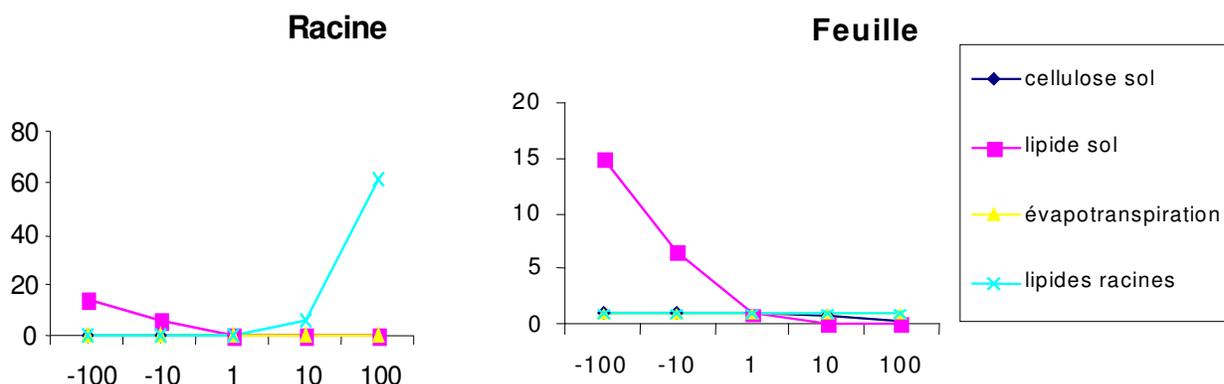
En abscisse : 1 est la valeur de référence (mesurée dans les conditions des expérimentations), les autres valeurs sont les facteurs d'augmentation (10, 100) et de diminution (-10, -100) du paramètre étudié. En ordonnées, les valeurs sont des facteurs de modification des concentrations dans les organes considérés, par rapport à la valeur de référence.

Légende : MO, teneur en matière organique des sols, concentration air = concentration du polluant dans l'air, weathering = retombée des particules déposées sur les feuilles

Figure 13 : Etude paramétrique pour le modèle Cemos.

### 7.3 MACKAY\_97

Comme pour la modèle Cemos, les organes présentés sont la racine et la feuille (Figure 14). Le paramètre « teneurs en lipide des racines » influe le plus la prédiction de la teneur en polluant dans ce même organe. Une variation de la teneur d'un facteur 100 a pour effet d'augmenter la teneur prédite par le modèle d'un facteur 60. Le second paramètre influent est la teneur en lipide des sols, pour lequel une diminution d'un facteur 100 a pour effet une augmentation de la teneur prédite d'un facteur 20. Pour les feuilles, seule la teneur en lipide des sols a une influence importante sur la teneur de la substance dans la feuille : une diminution de la teneur en lipides des sols d'un facteur 100 a pour effet une augmentation de la teneur prédite dans les feuilles d'un facteur 15.



En abscisse : 1 est la valeur de référence (mesurée dans les conditions des expérimentations), les autres valeurs sont les facteurs d'augmentation (10, 100) et de diminution (-10, -100) du paramètre étudié. En ordonnées, les valeurs sont des facteurs de modification de concentration des teneurs en polluant dans les organes considérés.

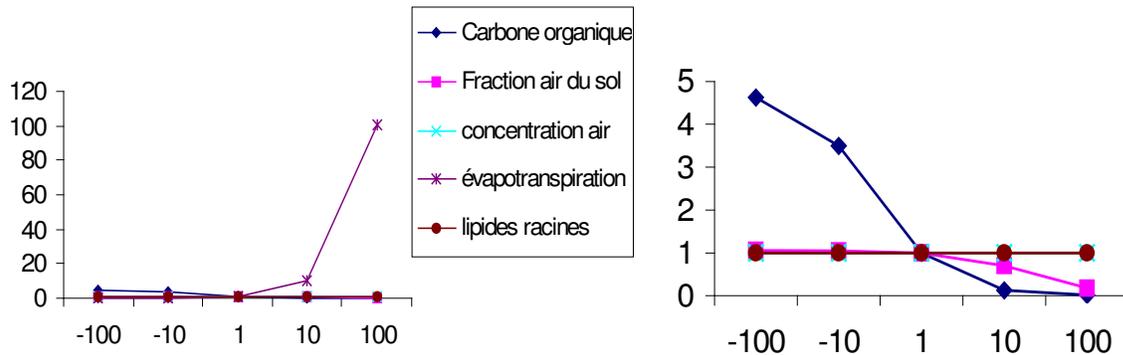
Figure 14 : Etude paramétrique pour le modèle Mackay\_97.

## 7.4 PLANTX

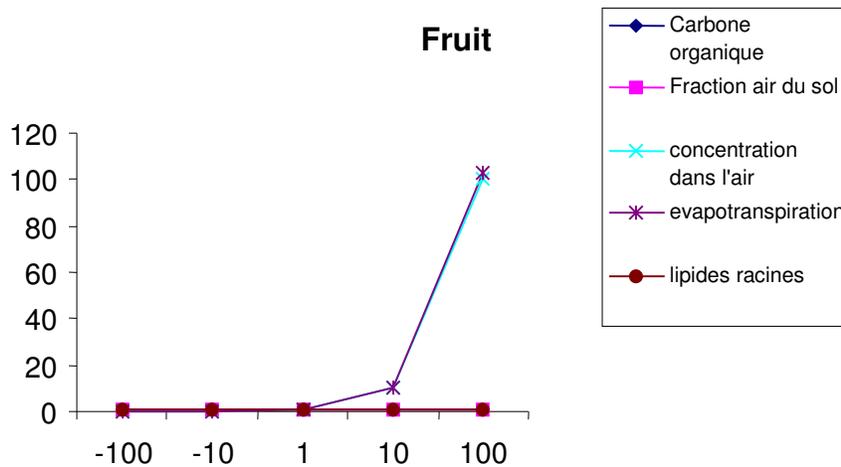
L'étude paramétrique pour le modèle PlantX montre que, pour ce qui est de la teneur en polluant dans la racine, une variation de l'évapotranspiration influence fortement la teneur dans la racine (Figure 15). En effet, pour une augmentation de ce paramètre d'un facteur 100, la teneur du composé dans la racine augmente d'un facteur équivalent. Dans une moindre mesure, la teneur en carbone organique du sol est importante à considérer : une diminution de cette teneur d'un facteur 100 entraîne l'augmentation de la teneur prédite de la substance d'un facteur 5.

Pour le fruit, le paramètre « évapotranspiration » ainsi que la concentration du polluant dans l'air influencent de façons égales la teneur du polluant dans le fruit : pour une augmentation de ces deux paramètres d'un facteur 100, la teneur prédite de la substance dans le fruit augmente d'un facteur 100.

## Racine



## Fruit



En abscisse : 1 est la valeur de référence (mesurée dans les conditions des expérimentations), les autres valeurs sont les facteurs d'augmentation (10, 100) et de diminution (-10, -100) du paramètre étudié. En ordonnées, les valeurs sont des facteurs de modification des concentrations dans les organes considérés, par rapport à la valeur de référence.

Figure 15 : Etude paramétrique pour le modèle PlantX.

Une variation de la densité du sol modifie également la teneur du polluant dans la racine (Figure 16). Pour une augmentation de ce paramètre d'un facteur 10, la teneur prédite de la substance dans la racine augmente d'un facteur 8.

La prédiction de la teneur en polluant dans le fruit n'est, au contraire, pas affectée par une variation du paramètre « densité ».

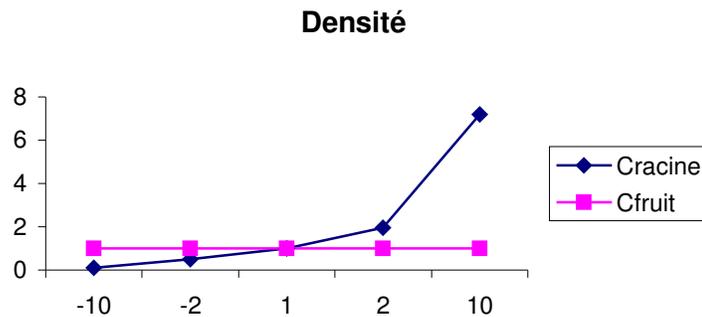


Figure 16 Etude paramétrique, pour le paramètre densité et pour le modèle PlantX

## 8. DISCUSSION GENERALE

### 8.1 ACQUISITION DES PARAMÈTRES D'ENTREE

Les différents modèles physiologiques utilisent des paramètres d'entrée dont les méthodes d'obtention sont longues et coûteuses à mettre en place. Les mesures doivent s'effectuer à l'aide de protocoles et de mesures analytiques précis. Concernant certaines données, l'absence de références bibliographiques qui leur sont relatives, rend difficile la critique et la comparaison avec des données équivalentes, disponibles dans la littérature.

Les résultats de l'étude paramétrique montrent que, pour certains modèles, il est possible de définir des paramètres d'entrée par défaut : il s'agit des paramètres pour lesquels une variation n'entraîne pas de modification significative de la teneur prédite. Ces paramètres varient en fonction du modèle choisi ou de l'organe étudié. A l'inverse, les paramètres, dont une variation entraîne une modification significative de la valeur prédite, sont des paramètres sensibles pour le fonctionnement du modèle et devront être mesurés avec précision. L'efficacité de la mesure peut alors être limitée par le temps et le budget dont l'évaluateur dispose pour mener à bien l'étude de risque.

Par ailleurs, les dimensions des paramètres d'entrée utilisées dans les modèles ne sont pas nécessairement celles du système international et l'évaluateur doit assurer la conversion des données fournies dans les analyses.

### 8.2 PREDICTIONS DES TENEURS DANS LES VÉGÉTAUX

La complexité d'un modèle et des paramètres mis en œuvre n'assure pas l'efficacité de la prédiction des teneurs en polluant organique dans les organes consommés. Les erreurs relatives varient fortement d'un modèle à l'autre et d'une substance à l'autre. En conséquence, il est difficile de préconiser un modèle particulier de façon systématique, pour la prédiction des teneurs d'une substance dans un organe consommé. Pour les

substances choisies dans la présente étude et pour un modèle particulier, les concentrations prédites peuvent être du même ordre de grandeur de celles mesurées dans les végétaux pour une molécule aux propriétés physico-chimiques données, mais inadaptées pour d'autres substances aux propriétés différentes.

Il est cependant possible, en fonction des modèles, de dégager certaines tendances.

La relation de Briggs surestime de façon importante certaines concentrations, en particulier celles des molécules légères et volatiles. Ainsi, systématiquement, Briggs surestime les concentrations en naphthalène, en anthracène, et de façon encore plus importante, les teneurs en chloroforme et tétrachloroéthylène. Pour de tels composés, cette relation pourra donc être très majorante, ce qui se répercutera sur le résultat final de l'analyse de risque. Pour des composés plus lourds et moins volatils (cas du benzo(a)pyrène et de l'anthracène), la relation de Briggs se rapproche de la concentration de référence. Ces observations confirment des résultats antérieurs obtenus sur le même modèle (Empereur-Bissonnet et al., 2002).

Pour ce qui est de la prédiction de la teneur en polluant organique dans les fruits, PlantX semble pertinent, mis à part pour le cas du chloroforme dans la gousse de haricot. Cependant l'étude paramétrique montre que son utilisation nécessite la détermination précise de la teneur en carbone organique du sol et de la concentration en polluant dans l'atmosphère. Alors que le premier paramètre peut être analysé en routine, le second fait appel à des techniques pointues et coûteuses à mettre en œuvre.

Pour ce qui est de la prédiction du transfert d'un polluant organique vers la feuille (ici, exemple de la laitue), le modèle Cemos, bien que focalisant sur les phénomènes de transfert vers la feuille ne semble pas le plus adapté. Ce modèle est pour l'ensemble des organes et des substances étudiées le plus minorant pour l'estimation du transfert vers la feuille et son utilisation n'est donc pas conservatoire.

### **8.3 LIMITES D'APPLICATION DES MODELES**

L'interprétation des résultats obtenus dans la présente étude doit également considérer les limites d'utilisation des différents modèles employés ici. L'une des premières difficultés rencontrée ici est celle liée aux limitations analytiques. En effet, pour de nombreuses concentrations mesurées dans les végétaux, les seuils de quantification sont atteints, et, dans ce cas, la concentration utilisée pour la comparaison avec celle obtenue par le modèle est calculée à partir de la moyenne arithmétique des seuils de quantification. Ainsi, pour de nombreuses substances, l'utilisation des modèles est limitée par ce calcul et une réelle comparaison entre valeur prédite et valeur estimée n'est pas possible.

Une autre limite d'application des modèles est les conditions initiales de mise au point de ces modèles. En effet, les outils expérimentaux, les substances et végétaux à partir desquels les modèles ont été construits et calibrés sont souvent éloignés des conditions de la présente étude, ce qui peut conduire à des erreurs significatives de prédiction. Par exemple la relation de Briggs (1982) a été obtenue empiriquement sur de l'orge, dont la physiologie est très différente de celle de plantes potagères comme celles utilisées ici et à partir d'expérimentations en solution de sol, système peu représentatif d'un sol réel. Avant l'utilisation d'un modèle, il convient d'analyser très précisément les conditions

d'élaboration du modèle, ce qui permet de discuter des limites d'utilisation dans une étude donnée.

## 9. CONCLUSION

A partir de mesures expérimentales, quatre modèles de transfert sol-plante de polluant organique ont été testés. Trois de ces modèles prenaient en compte les mécanismes physiologiques impliqués dans le transfert sol-plante des substances, alors que le dernier reposait uniquement sur une relation empirique entre la lipophilicité de la substance et son transfert vers la plante. L'étude a porté sur trois catégories de polluant (HAP, BTEX et CO(H)V) et les organes consommables de quatre types de légumes produits dans les jardins potagers (tomate, haricot, laitue et carotte). Les résultats des comparaisons entre les modèles et les valeurs mesurées directement sur les végétaux montrent qu'il est difficile de préconiser un modèle (physiologique ou empirique) en particulier. En effet, la pertinence des estimations est fonction de la substance et du type d'organe considérés et peut varier d'un modèle à l'autre. Par ailleurs, la complexité d'un modèle ne garantit pas la pertinence de la prédiction. Seul pour le fruit, le modèle Plant X semble, dans les conditions de notre étude, estimer de façon correcte le transfert de substances organiques vers cet organe. Concernant les HAP et les BTEX testés dans l'étude, l'utilisation du modèle empirique de Briggs permet d'obtenir des prédictions parfois proches de celles qui pourraient être faite avec des modèles physiologiques, montrant que, dans certains cas, l'utilisation de ce modèle peut être tout aussi pertinente que celle d'un modèle physiologique. L'étude paramétrique montre que les paramètres d'entrée à mesurer en priorité varient en fonction des modèles et des organes. Les méthodes d'obtention de ces paramètres sont lourdes et coûteuses à mettre en œuvre. En conséquence, l'utilisation d'un modèle physiologique peut être pertinente mais doit toujours être raisonnée, du fait de son coût, en fonction de l'importance des voies d'exposition mettant en jeu le maillon sol-plante, dans le schéma conceptuel global de l'exposition.

## 10. RÉFÉRENCES

Ademe (2003) Programme SACARTOM. Étude des transferts de polluants organiques dans les plantes potagères en mettant en œuvre une approche de terrain et une approche analytique. Rapport final provisoire, 170 p.

Briggs G.G., R.H. Bromilow, A.A Evans (1982) Relationship between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots *Pesticides Sciences* 13, 495-504.

Collins, C.D., and M.E. Fryer. 2003. Model intercomparison for the uptake of organic chemicals by plants. *Environmental Science and Technology* 37:1617-1624.

Denys S. (2002) Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques. Tome 1 : Revue bibliographique. Rapport INERIS DRC-02-41200/DESP-R21a.

Empereur-Bissonnet P., Pascale Bernillon, Côme Daniau, Vincent Nedellec, Joëlle Fismes, Corinne Perrin-Ganier et Jean-Louis Morel (2002). Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués. Bilan et perspectives. Ademe Editions.

Heuzé, G. 2002. Evaluation détaillée des risques pour la santé. Fiches techniques de présentation des modèles d'exposition aux sols pollués. HESP (Human Exposure to Soil Pollutants). INERIS.

Trapp S., M. Matthies, I. Scheunert, E.M. Topp (1990) Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants *Environment Science and Technology* 24 : 1246-1252.

Veerkamp, W et W. ten Berge (1992) Hazard Assessment of Chemical Contaminants in Soils. ECETOC Technical Report 40 Revised. Appendix III. ECETOC, Bruxelles. Avril 1992.

## LISTE DE DIFFUSION

Nom	Adresse/Service	Nb
V. Cauchy (Dossier maître)	DESP	1
Bureau	DESP/CIRCULATION	1
Hulot		1
Gay		1
Denys		5
Joindot	MEDD DPPR-SEI Bureau de la Pollution des Sols et des Pollutions Radioactives 20, Ave de Ségur 75302 PARIS CEDEX 07	3
E. Lamour	Bibliothèque DESP	1
Ph Hubert/ F. Marcel		1
DOCT		1
Lethielleux	DESP	1
Barneaud	DESP	1

TOTAL

<b>17 couleur)</b>
------------------------