



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques

Tome 1 : Revue bibliographique

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

S. DENYS

*Unité Déchets et Sites pollués
Direction des Risques Chroniques*

2002

Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques

Tome 1 : Revue bibliographique

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

2002

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :

SANDRA LEVEQUE

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	S. Denys	M. Nominé	H. Baroudi
Qualité	Ingénieurs à l'unité Déchets et Sites pollués Direction des Risques Chroniques	Directeur scientifique Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité Déchets et Sites pollués Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	5
2. MÉCANISMES DE TRANSFERT SOL-PLANTE DES POLLUANTS ORGANIQUES	6
2.1 Entrée et circulation du polluant dans la plante	6
2.1.1 Fluides vecteur pour l'entrée du polluant dans la plante	6
2.1.2 Organes d'entrée du polluant dans la plante.....	6
2.1.3 Fluides vecteur pour la circulation du polluant au sein de la plante.....	8
2.2 Principaux Mécanismes modelises	8
3. PLANT X	9
3.1 Coefficients de partage du polluant avec l'eau	10
3.1.1 Dans le sol.....	10
3.1.2 Dans la plante.....	10
3.2 Transfert sol-plante du polluant.....	11
3.2.1 Transport diffusif entre le sol et les racines.....	11
3.2.2 Transport convectif lié au flux de xylème	12
3.2.3 Transport convectif lié au flux de phloème	12
3.3 Transfert feuilles-Atmosphère.....	13
3.3.1 Résistance et flux d'eau au travers des stomates	13
3.3.2 Résistance des cuticules	14
3.3.3 Résistance de la couche limite de l'air	14
3.4 Métabolisme du polluant dans la plante	15
3.5 Dilution du Polluant par Croissance.....	15
3.6 Avantages et limites du modèle Plant X.....	15
3.6.1 Avantages.....	15
3.6.2 Limites	15
4. MODÈLE CEMOS-PLANT	15
4.1 Coefficients de partage entre les tissus de la plante et l'eau	16
4.2 Prélèvement par les racines depuis le sol.....	17
4.3 Translocation avec le courant de transpiration	17
4.4 Echange gazeux entre les feuilles et l'atmosphère	18
4.5 Déposition (sèche et humide) de particules.....	19
4.6 Métabolisme et photo dégradation du polluant	19
4.7 Dilution du polluant par Croissance	19
4.8 Dissociation du polluant sous l'effet du pH.....	20

4.9	Equation de conservation de masse pour le compartiment feuille.....	20
4.10	Avantage et limites du modèle Cemos-plant.....	21
4.10.1	Avantage	21
4.10.2	Limites	21
5.	MACKAY_1994.....	21
5.1	Développement du modèle	22
5.1.1	Fugacité, capacité de fugacité et expression des flux	22
5.1.2	Equations de conservation de la masse	23
5.2	phenomenes de transfert entre compartiments.....	23
5.2.1	Flux de xylème et de phloème.....	23
5.2.2	Echange sol-racine	24
5.2.3	Echange racine-tige-feuille.....	24
5.2.4	Echange gazeux entre les feuilles et l'atmosphère	24
5.2.5	Echange sol-atmosphère.....	25
5.2.6	Métabolisme et dégradation du polluant	25
5.2.7	Effet de dilution du polluant par croissance du végétal.....	25
5.3	Avantage et limites du modèle Mackay_1994	26
5.3.1	Avantage	26
5.3.2	Limites	26
6.	MACKAY_1997.....	26
6.1	Coefficients de partage entre les compartiments de la plante et l'eau	26
6.2	Développement du modèle	27
6.2.1	Ecart par rapport à l'état d'équilibre	27
6.2.2	Principe de calcul de la fugacité.....	27
6.3	Modélisation des différentes voies de transfert.....	29
6.3.1	Echange feuille-atmosphère	29
6.3.2	Flux de xylème, de phloème et d'échange entre les racines et le sol.....	29
6.3.3	Métabolisme du polluant dans le végétal	30
6.3.4	Effet de dilution du polluant par croissance du végétal.....	30
6.4	Avantage et limites du modèle Mackay_1997	30
6.4.1	Avantage	30
6.4.2	Limites	31
7.	CALTOX.....	31
7.1	Capacité de fugacité des différents compartiments	32
7.1.1	Capacité de fugacité du compartiment racine/sol	32
7.1.2	Capacité de fugacité des racines.....	32
7.1.3	Capacité de fugacité de la partie aérienne des plantes.....	33
7.1.4	Capacité de fugacité du phloème.....	34
7.2	Constantes de transfert entre les compartiments.....	34
7.2.1	Entre l'air et la partie supérieure des plantes	34
7.2.2	Entre le sol profond et la plante	35
7.2.3	Entre la plante et le compartiment « sol-racine »	35

8. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS MODELES	36
8.1 points communs	36
8.2 Points divergents.....	37
8.3 illustration : exemple d'étude parametrique	38
9. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	40
10. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	42
LISTE DES ANNEXES	43

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 souvent prépondérante. C'est pourquoi, une bonne caractérisation des transferts de substances polluantes depuis l'environnement vers les végétaux est essentielle pour réduire les incertitudes liées aux évaluations. Les données disponibles dans la littérature concernant le transfert sol-plante des polluants sont particulièrement développées pour les métaux. Pour les substances organiques, telles les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés halogénés volatils (CO(H)V) ou les PCB, le peu de données disponibles implique, le plus souvent, l'utilisation de modèles pour caractériser le transfert de ces éléments depuis le sol vers les végétaux.

De nombreux modèles de prélèvement des polluants organiques par les plantes sont référencés dans la littérature, les premiers datant du début des années 80. La grande diversité des modèles disponibles est liée au degré de complexité adopté pour la description des différents compartiments et de la diversité des mécanismes physiologiques pris en compte, ou non, dans la formulation mathématique des modèles. Par exemple, certains modèles pourront 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 pour les sites et sols pollués sont empiriques puisque fondés sur des relations statistiques et ne prennent pas en compte les caractéristiques physiologique de la plante ni les échanges entre les différents compartiments de l'environnement. Des modèles, plus complexes, de type dynamiques et intégrant ces phénomènes sont décrits dans la littérature.

L'objectif de cette étude est de décrire quelques modèles disponibles dans la littérature et de tester leur validité par la comparaison de leurs résultats avec des cultures de végétaux réalisées en conditions contrôlées. Ici est présentée la première partie de l'étude, qui a consisté en une recherche bibliographique afin de sélectionner 5 principaux modèles de transfert de substances organiques vers les plantes, permettant de couvrir l'ensemble des processus impliqués dans le transfert de polluants vers les végétaux : Plant X, Cemos-Plant, Mackay_1994, Mackay_1997, et Caltox. Ces modèles ont été analysés afin d'identifier les phénomènes qu'ils prennent ou ne prennent pas en compte et de mettre en évidence les variations dans le mode de représentation d'un phénomène donné.

Ainsi, après un rappel sur les mécanismes de transfert sol - plante des polluants organiques et des principaux paramètres physiologiques impliqués dans ces transferts, une étude descriptive des différents modèles est réalisée. En particulier, les concepts sur lesquels sont développés les modèles et les différents paramètres et mécanismes qu'ils prennent en compte sont présentés. Enfin, dans une dernière partie, une analyse comparative des 5 modèles est réalisée.

2. MECANISMES DE TRANSFERT SOL-PLANTE DES POLLUANTS ORGANIQUES

Les transferts sol - plante des polluants organiques dépendent non seulement des propriétés physico-chimiques des molécules considérées mais aussi des processus physiologiques impliqués dans le développement de la plante. Ici sont rappelés les principaux éléments de physiologie impliqués dans ces processus et qui seront mis en équation dans les modèles décrits ultérieurement.

2.1 ENTREE ET CIRCULATION DU POLLUANT DANS LA PLANTE

2.1.1 Fluides vecteur pour l'entrée du polluant dans la plante

2.1.1.1 La solution du sol

Le polluant organique, avant d'être prélevé par la plante, est présent dans le sol, sous différentes formes : dissoute dans la solution du sol, volatilisée ou liée à la matrice organique ou minérale du sol. Seule la fraction phytodisponible sera susceptible d'être prélevée par la plante au cours de sa croissance. Il s'agit du polluant présent sous forme dissoute dans l'eau du sol, immédiatement disponible pour la plante, ou du polluant faiblement adsorbé sur la phase solide du sol et susceptible d'être solubilisé le temps de la croissance. Par rapport à la teneur totale en polluant dans le sol, l'importance de la fraction phytodisponible sera fonction des propriétés physico-chimiques du polluant (notamment de sa solubilité dans l'eau) et des propriétés physico-chimiques du milieu (e.g. pH, Eh...).

2.1.1.2 L'atmosphère

L'atmosphère peut contenir le polluant sous différentes formes : gazeuse, si la molécule est volatile (fonction de la constante de Henry du polluant), adsorbé à des particules en suspension ou présent sous forme soluble dans la phase aqueuse de l'atmosphère.

2.1.2 Organes d'entrée du polluant dans la plante

Les organes dont la surface est en contact avec la solution du sol et l'atmosphère seront les voies d'entrée prépondérantes du polluant au sein du végétal.

2.1.2.1 Les racines

Les racines permettent l'absorption de l'eau et des sels minéraux présents dans la solution du sol et indispensables à la croissance de la plante. L'eau et les solutés se déplacent librement de la solution du sol vers l'intérieur des racines en empruntant les nombreux pores entre les cellules. Pour que les molécules rejoignent les vaisseaux de circulation de la sève brute (vaisseau du xylème), elles doivent traverser une membrane, l'endoderme ou cadre de Caspary, constituée de cellules cireuses, en s'insinuant dans les espaces interstitiels (appelés symplastes). Seuls les composés hydrophiles pourront transiter par le symplaste, alors que les composés lipophiles s'accumuleront au niveau du cadre de Caspary. Ainsi, les polluants contenus dans l'eau du sol suivent passivement l'eau par convection jusqu'au xylème à condition qu'ils ne soient pas adsorbés par le cadre de Caspary.

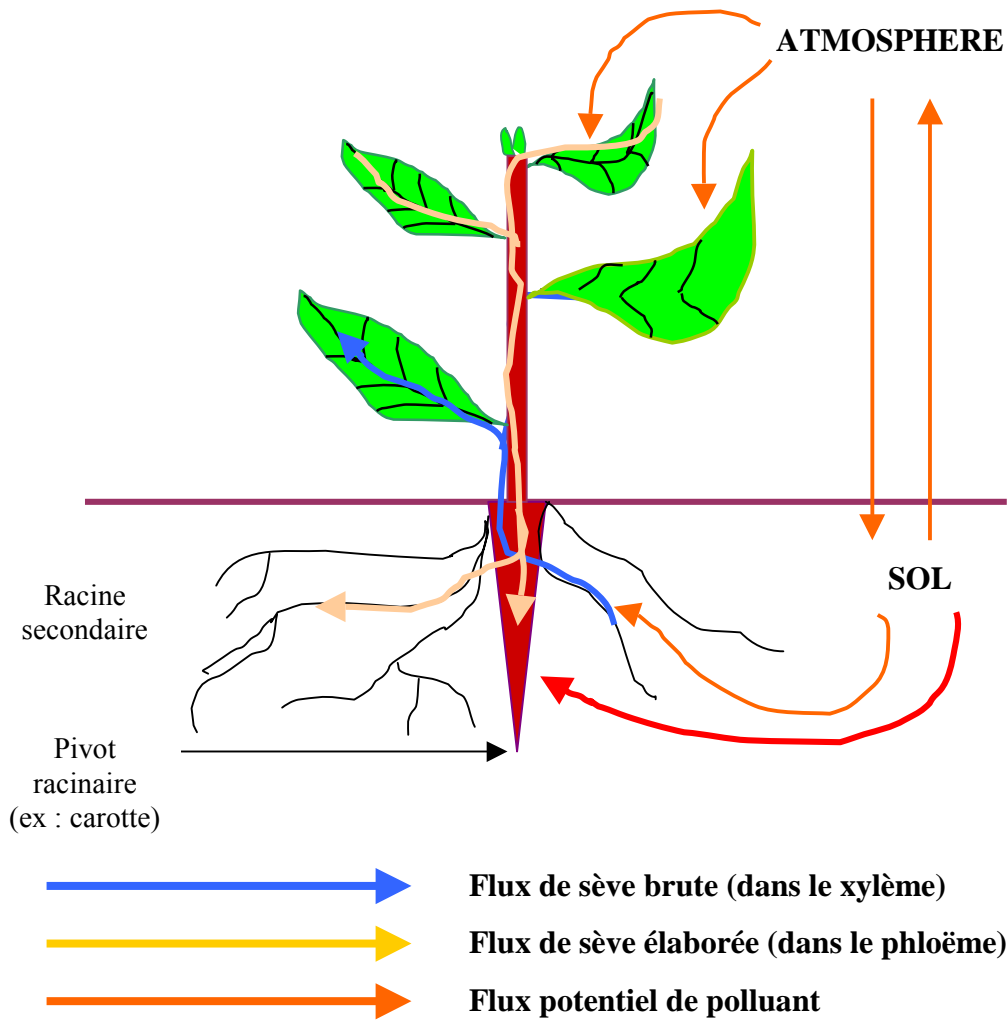


Figure 1 : Schéma synthétisant les flux potentiels de polluants au sein de la plante et dans son environnement, ainsi que les flux de sèves brute et élaborée (échelle non respectée).

2.1.2.2 Les feuilles

Les feuilles jouent un rôle d'interface majeur entre l'atmosphère et la plante. Elles sont recouvertes d'une fine couche protectrice appelée cuticule (dont la fonction primaire est de limiter les pertes d'eau mais aussi l'infection par les agents pathogènes), constituée d'une fine couche de cires hydrophobes. Par ailleurs, en plus de la cuticule, des ouvertures microscopiques, appelées stomates, ont un caractère fortement hydrophile et assurent la régulation du courant de transpiration au travers de la plante.

Deux voies de passage se présentent donc au niveau de la feuille : les stomates, pour les polluants hydrophiles, la cuticule pour les polluants lipophiles. Le passage des polluants par les stomates d'une part et leur pénétration par la cuticule d'autre part sont deux phénomènes d'ampleur généralement comparable. Les polluants peuvent aussi s'accumuler au niveau de la cuticule selon leur lipophilicité.

2.1.3 Fluides vecteur pour la circulation du polluant au sein de la plante

2.1.3.1 La sève brute

La sève brute contient majoritairement l'eau du sol ainsi que les sels minéraux nécessaires à la photosynthèse. Elle circule dans le xylème, depuis les racines jusqu'aux feuilles, où se produit la photosynthèse. Le gradient hydrique, existant entre les racines et les feuilles, est à l'origine d'un courant d'évapotranspiration, qui est le moteur de cette circulation. Les polluants organiques solubles à l'eau suivront, par convection, ce flux et pourront atteindre la feuille.

Un phénomène de diffusion des composés organiques se produit également tout au long du trajet depuis les racines vers les feuilles au travers des vaisseaux du xylème, mais de façon limitée.

2.1.3.2 La sève élaborée

Les vaisseaux du phloème, dans lesquels circule la sève élaborée, relient les feuilles à tous les organes de la plante pour assurer leur entretien et leur croissance (notamment dans le cas d'organes de réserves comme le tubercule de la pomme - de - terre). Le flux de la sève élaborée est lié au gradient de pression osmotique entre les feuilles et les différents organes irrigués et il est de vingt fois inférieur à celui de la sève brute. De ce fait, les composés organiques du phloème sont préférentiellement transportés par diffusion entre les différents organes, et non par convection.

En définitive, les deux voies principales pour la pénétration d'un polluant dans la plante sont les racines et les feuilles. Selon les caractéristiques physico-chimiques de la substance, l'une ou l'autre voie sera prépondérante (*e.g.* transfert par l'eau du sol pour les composés hydrophiles, transfert par la voie atmosphérique pour les composés volatils...). A l'intérieur de la plante, la circulation du polluant depuis les racines vers les feuilles sera assurée par la sève brute, depuis les feuilles vers les autres organes, par la sève élaborée.

2.2 PRINCIPAUX MECANISMES MODELISES

Les principaux mécanismes de transfert au sein de la plante ou entre le milieu extérieur et la plante sont les suivants :

- prélèvement depuis le sol par les racines ;
- prélèvement depuis l'air par les feuilles (suite à un transfert du polluant du sol vers l'air par exemple par volatilisation) ;
- dépôt du polluant sur les feuilles depuis la phase particulaire ou aqueuse de l'atmosphère ;
- diffusion à travers les stomates et les cuticules des feuilles depuis la phase gazeuse de l'air ;
- translocation entre les compartiments de la plante par les flux de xylème (des racines vers les feuilles) et de phloème (des feuilles vers les racines).

D'autres phénomènes, non décrits ci-dessus mais qui ont pour effet de diminuer les concentrations du polluant dans la plante sont également pris en compte par certains modèles :

- volatilisation du polluant au niveau des feuilles,
- effet de dilution du polluant par croissance des organes de la plante,
- métabolisme (biodégradation, photodégradation...) du polluant dans la plante.

3. PLANT X

Le modèle Plant X est décrit par Trapp et McFarlane (1995). Le modèle est programmé en Fortran et disponible sur le site

<http://www.usf.uni-osnabrueck.de/~strapp/plantftp.txt> (dernière consultation février 2003).

Le modèle Plant X considère 4 compartiments végétaux supposés homogènes : racine, tige, feuille et fruit.

Les processus de transfert plante/environnement ainsi que les processus internes à la plante et considérés par la modèle sont les suivants :

- prélèvement du polluant depuis le sol et translocation vers les feuilles avec le courant de transpiration ;
- échanges gazeux entre les feuilles et l'atmosphère ;
- translocation avec le courant d'assimilation vers les fruits depuis les feuilles ;
- transformation et dégradation (métabolisme) ;
- dilution du polluant par croissance de la plante.

La résolution de ce modèle est numérique : aux 4 compartiments de la plante une équation de conservation de masse de la substance est appliquée. En conséquence, la résolution du modèle est équivalente à la résolution d'un système de 4 équations différentielles couplées.

3.1 COEFFICIENTS DE PARTAGE DU POLLUANT AVEC L'EAU

3.1.1 Dans le sol

Dans Plant X, le sol est divisé en trois phases : une phase solide, une phase aqueuse et une phase air. Le coefficient de partage sol / eau du composé, appelé K_{bw} est traduit le partage du polluant dans les trois phases et s'exprime selon l'équation 1 ci-dessous.

$$K_{bw} = \rho_B * K_d + \theta + (\varepsilon - \theta) * K_{aw} \quad \text{Équation 1}$$

avec

K_{aw} coefficient de partage du composé entre l'atmosphère et l'eau du sol, aussi appelé constante adimensionnelle de Henry

K_d coefficient de partage du composé entre la fraction solide du sol et l'eau du sol ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

ρ_B densité du sol (sec, g cm^{-3})

θ fraction volumique en eau du sol

ε porosité totale (volumétrique) du sol

$\varepsilon - \theta$ fraction volumique en air du sol

Le paramètre K_{aw} peut s'exprimer en fonction de la constante dimensionnelle de Henry H du composé selon la relation :

$K_{AW} = H / (R * T)$ avec H la constante de Henry en $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$, R la constante universelle des gaz ($8\,134 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) et T la température (K).

Le paramètre K_d est fonction de la teneur en carbone organique du sol et du coefficient de partage octanol – carbone du composé (K_{oc}) ($K_d = K_{oc} \times \text{teneur en carbone organique du sol}$). Le K_{oc} est empiriquement corrélé au coefficient de partage octanol-eau du composé (K_{ow}). Selon les références, et les conditions expérimentales mises en œuvre, on a (Trapp et al., 1990) :

$$K_{oc} = 0,411 * K_{ow} \text{ (équation de Karickhoff)}$$

$\log K_{oc} = 0,72 * \log K_{ow} + 0,49$ (Schwarzenbach et Westall, 1981, cités par Trapp et Mathies, 1997).

3.1.2 Dans la plante

Les compartiments de la plante sont considérés comme composés d'une phase aqueuse et d'une phase lipidique, cette dernière n'étant pas assimilée à de l'octanol. Le coefficient de partage du polluant entre l'eau et le compartiment p de la plante, K_{pw} , est estimé dans le modèle par une relation empirique, mise en place à partir d'expérimentations effectuées sur de l'orge (Briggs et al., 1982). Selon cette relation, le K_{pw} peut s'exprimer selon l'équation 2 :

$$K_{pw} = (W_p + l_p * K_{ow}^b) * \frac{\rho_p}{\rho_w} \quad \text{Équation 2}$$

W_p teneur massique en eau du compartiment p (unité masse / masse de poids frais)

l_p	teneur massique en lipide du compartiment p (unité masse / masse de poids frais)
b	facteur correctif lié aux différences entre les lipides de la plante et l'octanol
ρ_p	densité du compartiment p
ρ_w	densité de l'eau

Notons que la valeur de b est variable selon l'espèce végétale ou l'organe considéré. Par exemple, elle est de 0,77 pour les racines d'orge (Briggs et al., 1982), de 0,75 pour les racines et les tiges de haricot (Trapp et Pussemier, 1991), 0,95 pour les feuilles d'orge (Briggs et al., 1982) et de 0,97 pour la cuticule de citron (Kerler et Schönherr, 1988).

3.2 TRANSFERT SOL-PLANTE DU POLLUANT

Dans le modèle Plant X, les différents mécanismes de transfert du polluant sont exprimés en terme de flux massique (kg s^{-1}).

3.2.1 Transport diffusif entre le sol et les racines

Le phénomène de diffusion de la substance depuis les pores du sol vers la plante est pris en compte par le modèle. Dans ce cas, la racine est considérée dans son ensemble, même si dans la réalité la diffusion ne concerne que le cortex (partie externe) et pas le cylindre central. Ceci entraîne une majoration du phénomène par le modèle.

Afin de déterminer la valeur du flux, la première loi de Fick est utilisée. Afin de simplifier la résolution de cette loi, il est considéré que les racines ont une forme cylindrique. Dans ce cas, le flux N est exprimé selon l'équation 3 (3) :

$$N = -A g_r \Delta C$$

avec

$$g_r = \frac{2 \pi L}{A} D_{eff} \frac{1}{\ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)} \quad \text{Équation 3}$$

ΔC	différence entre la concentration dans l'eau (ou l'air) du sol et la concentration à l'équilibre entre les racines et l'eau (ou l'air) du sol
g_R	conductance entre le sol et la racine (m s^{-1})
A	surface des racines (m^2)
L	longueur des racines (m)
D_{eff}	coefficient de diffusion effectif dans les pores remplis d'eau ($D_{W_{eff}}$) ou d'air ($D_{A_{eff}}$) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
R_1	rayon des racines (m)
$R_2 - R_1$	longueur de diffusion entre les racines et le sol (m)

D_{eff} pour un fluide donné est déterminé par le rapport du coefficient de diffusion moléculaire de la substance dans le fluide considéré sur le facteur de tortuosité. Ce dernier rend compte de la micro-géométrie du sol et peut être estimé à partir de la porosité du sol.

3.2.2 Transport convectif lié au flux de xylème

Le flux de polluant lié au flux de xylème équivaut au flux de transpiration, N_T . Il dépend de la quantité d'eau transpirée par la plante Q_w (m^3s^{-1}) et de la concentration du polluant dans l'eau du sol, C_w (équation 4) :

$$N_T = Q_w \times C_w \quad \text{Équation 4}$$

L'entrée du polluant dans le xylème sera fonction du caractère lipophile du polluant, celui-ci devant traverser le cadre de Caspary. Ainsi, la concentration du polluant dans le xylème C_{xy} pourra s'exprimer en fonction de la concentration du polluant dans l'eau du sol, C_w et d'un facteur de concentration lié au flux de transpiration, TSCF (pour Transpiration Stream Concentration Factor) selon la relation

$$C_{xy} = TSCF \times C_w.$$

Plant X utilise une expression empirique du TSCF, basée sur les résultats de cultures d'orge (Briggs et al., 1982) et qui montre que le TSCF est corrélé au K_{ow} du polluant (équation 5) :

$$TSCF = 0,784 \text{Exp} \left(- \frac{(\log K_{ow} - 1,78)^2}{2,44} \right) \quad \text{Équation 5}$$

Ainsi, le flux entrant du polluant dans la tige, lié au flux d'évapotranspiration, s'exprime en fonction de la concentration du polluant dans le xylème, selon la relation :

$$: \quad N_{St} = Q_w C_{xy} = Q_w TSCF C_w.$$

Par différence, le flux du polluant lié au courant de transpiration mais n'étant pas transféré dans le xylème et restant au niveau de la tige, N_r peut être calculé selon la relation :

$$N_r = N_T - N_{St} = Q_w (1 - TSCF) C_w$$

Pour déterminer le flux de polluant vers la feuille, il est supposé que, en quittant la tige, la concentration dans le flux de transpiration, C'_{xy} est en équilibre avec la concentration dans la tige, C_{St} . C'_{xy} peut alors s'exprimer en fonction d'un coefficient de partage entre le xylème et la tige, K_{StXy} , selon la relation $C'_{xy} = C_{St}/K_{StXy}$.

Dans ce cas, le flux de polluant de la tige vers la feuille, N_l , s'exprime selon l'équation 6 :

$$N_l = Q_w C'_{xy} = Q_w \frac{C_{St}}{K_{StXy}} \quad \text{Équation 6}$$

3.2.3 Transport convectif lié au flux de phloème

De façon générale, le transport du polluant lié au flux de xylème est significativement supérieur (au moins d'un ordre de grandeur) à celui lié au flux de phloème. C'est pourquoi, pour des organes dans lesquels les deux flux existent, le transport lié au flux de phloème est négligé. Néanmoins, les flux de phloème des feuilles vers les tiges et des tiges vers les fruits sont pris en compte par Plant X. Le flux de phloème, Q_p s'exprime selon l'équation 7 :

$$Q_p = (1+a)(1-W_f) \frac{1}{1-W_p} \frac{dV_f}{dt} \quad \text{Équation 7}$$

W_f fraction en eau dans les fruits

W_p fraction en eau dans le phloème

dV_f/dt changement du volume des fruits durant la période de croissance dt

a facteur exprimant la perte de matière sèche due à la respiration

La valeur du paramètre a est fixée à 0 dans le modèle.

Le calcul du flux convectif de polluant lié au flux de phloème, N_p pour les tiges et les fruits, fait intervenir les hypothèses suivantes : en quittant les feuilles, la concentration dans le phloème est en équilibre avec la concentration dans les feuilles (C_l). En quittant la tige, la concentration dans le phloème est en équilibre avec celle de la tige (C_{st}) et est donc aussi en équilibre avec la concentration dans le xylème (C_{xy}), c'est pourquoi pour les deux organes,

$$N_{P_{feuille \rightarrow tige}} = Q_p * \frac{C_l}{K_{lPh}}$$

$$N_{P_{tige \rightarrow fruit}} = Q_p * \frac{C_{st}}{K_{stXy}}.$$

3.3 TRANSFERT FEUILLES-ATMOSPHERE

L'éventuelle volatilisation des substances présentes dans les feuilles est prise en compte par Plant X. Plusieurs composantes à l'interface feuille – atmosphère vont opposer une résistance à la volatilisation du polluant : les stomates, la cuticule et la couche limite de l'air. La résistance globale de ces trois composantes équivaut à une résistance en série. Le calcul de chacune des résistances, et les transferts associés sont présentés pour chacune des composantes.

3.3.1 Résistance et flux d'eau au travers des stomates

La résistance des stomates, r_s , pour une substance donnée, est évaluée à partir de la résistance des stomates à l'évaporation de l'eau (r_{sw}), par la relation suivante :

$$r_s = r_{sw} * \sqrt{\frac{M}{M_{eau}}}$$

avec M la masse molaire de la substance.

La quantité d'eau évaporée au niveau des stomates est calculée selon l'équation 8 :

$$E = (P_L - h * P_A) * \frac{1}{r_{sw}} \quad \text{Équation 8}$$

E quantité de vapeur d'eau quittant la feuille par unité de temps et de surface ($\text{kg s}^{-1}\text{m}^{-2}$)

P_A concentration saturante de vapeur d'eau dans l'atmosphère à la température de l'air (kg

m⁻³)

P_L concentration saturante de vapeur d'eau dans l'atmosphère à la température dans les feuilles (kg m⁻³)

h humidité relative (%)

Dans Plant X, l'équation 8 est résolue à partir du flux de transpiration et de la surface des feuilles ; P_A est calculée par l'équation de Magnus ou déterminée à partir de tables, et l'on considère que $P_L = P_A$.

3.3.2 Résistance des cuticules

La diffusion des substances entre l'air et l'intérieur de la feuille se produit à travers les cuticules de la feuille. Il est donc considéré que la partie extérieure des cuticules est en équilibre avec l'air, et la partie intérieure est en équilibre avec l'intérieur des feuilles. La diffusion est donc gouvernée par cette différence de concentration, elle s'exprime par la relation suivante :

$$N_c = A * P * \left(\frac{C_a}{K_{aw}} - \frac{C_l}{K_{lw}} \right)$$

où

P est la perméance de la cuticule, C_a la concentration du polluant dans l'atmosphère et C_l la concentration du polluant dans la feuille.

Selon les caractéristiques physico-chimiques des substances, ces dernières pourront plus ou moins diffuser à travers la cuticule, certaines seront adsorbées par la cuticule (qui présente une surface très lipophile). C'est pourquoi, la valeur de la perméance de la cuticule à la substance s'exprime en fonction des caractéristiques du composé, dont le K_{ow} .

Dans Plant X, une relation empirique établie à partir des cuticules de citron est utilisée (Kerler et Schönherr, 1988) :

$$\log P = 0,704 * \log K_{ow} - 11,2.$$

La conductance de la cuticule (g_c) est déduite de la perméance et de la constante de Henry de la substance.

3.3.3 Résistance de la couche limite de l'air

L'inverse de la résistance (conductance) a été évaluée à $5.10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ pour des substances ayant une masse molaire de 300 g mol^{-1} . La résistance à l'échange entre les feuilles et l'air, r_a , pour une substance de masse molaire M, s'exprime par la relation

$$r_a = 5.10^{-3} * \sqrt{\frac{M}{300}}$$

Le transfert feuille-atmosphère est soumis à une résistance globale, somme des trois résistances définies ci-dessus.

Ainsi, le flux d'échange entre les feuilles et l'atmosphère est la somme des flux à travers les stomates et les cuticules. Il est exprimé par l'équation (9) :

$$N_C = A * (g_C + g_S) * (C_A - C_L * \frac{K_{AW}}{K_{LW}})$$

Équation 9

3.4 METABOLISME DU POLLUANT DANS LA PLANTE

Le métabolisme de la substance considérée intervient dans tous les compartiments de la plante. La cinétique de la réaction est du premier ordre, exprimée par une constante k identique pour tous les compartiments de la plante. Il est supposé que les métabolites formés restent dans leur compartiment d'origine.

3.5 DILUTION DU POLLUANT PAR CROISSANCE

La dilution par croissance est prise en compte en faisant intervenir le principe de conservation de masse au niveau de chaque compartiment de la plante.

3.6 AVANTAGES ET LIMITES DU MODELE PLANT X

3.6.1 Avantages

Plant X considère quatre compartiments différents des plantes : racine, tige, feuille, et fruit. Ce modèle sera donc utilisable pour modéliser le transfert vers tous les organes, y compris les fruits. La plupart des phénomènes de transfert sol-plante-air sont pris en compte, même si de nombreuses hypothèses simplificatrices sont émises.

3.6.2 Limites

Plant X ne prend pas en compte l'équilibre entre le sol et l'air, ces deux compartiments sont supposés être des sources inépuisables de polluant, avec une concentration constante dans ces deux compartiments environnementaux.

Plant X ne considère pas le dépôt de particules et de gouttelettes sur les feuilles.

Plant X ne prend pas en compte une éventuelle dissociation des composés organiques sous l'effet du pH.

4. MODELE CEMOS-PLANT

Le modèle Cemos est un modèle multimédia d'exposition, considérant différents types de compartiments environnementaux : air, sol, plante, chaîne alimentaire...

CEMOS-Plant est une simplification du modèle Plant X décrit ci-dessous et focalise sur la partie aérienne des végétaux, et considère que les concentrations des substances dans le sol et dans les végétaux sont à l'équilibre.

Le modèle Cemos-Plant est disponible sous différentes versions :

- une version utilisable sous DOS (Trapp et Mathies, 1997) décrite ici ;
- une version utilisable sous Excel, développée pour le Technical Guidance Document, disponible sur le site Internet de l'université d'Osnabrück. Cette version est très simplifiée par rapport à la précédente (dans la détermination des paramètres, et dans les solutions données), et ne sera pas étudiée.

De façon conceptuelle, les processus de transfert plante-environnement et internes à la plante considérés par Cemos-Plant sont les suivants :

- prélèvement du polluant depuis le sol et translocation vers les feuilles avec le courant de transpiration ;
- échanges gazeux du polluant entre les feuilles et l'atmosphère ;
- déposition (sèche et humide) de particules contaminées sur les feuilles ;
- métabolisme du polluant dans la plante ;
- dilution du polluant lié à la croissance de la plante,
- équilibre entre l'eau du sol et les racines,
- dissociation éventuelle de la substance sous l'effet du pH dans les différents milieux traversés par la plante.

Le modèle est résolu de façon analytique par le biais d'une équation dynamique différentielle du premier ordre pour le compartiment feuille et d'une équation caractérisant l'équilibre racine-sol.

4.1 COEFFICIENTS DE PARTAGE ENTRE LES TISSUS DE LA PLANTE ET L'EAU

Les compartiments racine et feuille de la plante sont considérés comme étant composés d'une phase aqueuse et d'une phase lipidique, cette dernière n'étant pas assimilée à l'octanol. Ainsi, de façon générale, le coefficient de partage du composé considéré entre les tissus de la plante et l'eau s'exprime selon l'équation 10 :

$$K_{pw} = (W_p + L_p * a * K_{ow}^b) \frac{Q_p}{Q_w} \quad \text{Équation 10}$$

W_p Teneur en eau du compartiment P (fraction massique $g\ g^{-1}$)

L_p Teneur en lipide du compartiment P (fraction massique $g\ g^{-1}$)

Q_p Densité du compartiment P de la plante ($kg\ m^{-3}$)

Q_w Densité de l'eau ($kg\ m^{-3}$)

b Facteur de correction pour la différence entre les lipides du compartiment P de la plante et l'octanol

a Facteur de correction pour la différence de densité entre l'eau et l'octanol (éventuellement négligé)

Les valeurs de b diffèrent selon les plantes et les organes des plantes, elles sont issues de mesures expérimentales. Les valeurs proposées par défaut dans le modèle Cemos-Plant sont issues d'expérimentations sur de l'orge (Trapp et Matthies, 1995) :

– Pour les feuilles, $b=0,95$

– Pour les racines, $b=0,77$

Dans le modèle Cemos-Plant, les différents mécanismes de transfert de la substance sont exprimés en terme de flux massique, N et exprimé en $kg\ s^{-1}$.

4.2 PRELEVEMENT PAR LES RACINES DEPUIS LE SOL

Pour de fines racines, l'échange par diffusion avec le sol est supposé important et le quasi-équilibre (thermodynamique) est atteint. Par contre, pour des racines épaisses (pivot racinaire de carotte par exemple), l'équilibre n'est pas supposé atteint et le prélèvement est contrôlé par sa cinétique.

Le coefficient de partage entre les racines et le sol s'exprime par l'équation 11 si l'utilisateur néglige les pores du sol remplis d'air

$$K_{rb} = \frac{K_{rw}}{(\rho_b K_d + \theta)} \quad \text{Équation 11}$$

Si les pores remplis d'air ne sont pas négligés, le coefficient s'exprime selon l'équation 12

$$K_{rb} = \frac{K_{rw}}{(\rho_b * K_d + \theta + (\varepsilon - \theta) * K_{aw})} \quad \text{Équation 12}$$

avec

K_{rw}	coefficient de partage racine/eau
θ	fraction volumique en eau du sol
ε	fraction volumique en air du sol
ρ_b	densité du sol (kg l^{-1})

4.3 TRANSLOCATION AVEC LE COURANT DE TRANSPIRATION

Le transport de masse de la substance dans les vaisseaux de xylème est exprimé par l'équation 13 :

$$N_{xy} = Q * C_{sw} * TSCF \quad \text{Équation 13}$$

avec

Q	courant de transpiration ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
C_{sw}	concentration dans l'eau du sol
TSCF	facteur de concentration pour le courant de transpiration

Cemos-Plant propose l'utilisation de deux relations entre le TSCF et le K_{ow} de la substance, valables pour des substances dont la lipophilicité est limitée :

$TSCF = 0,784 * \exp(-(\log K_{ow} - 1,78)^2 / 2,44)$ relation établie sur de l'orge (Briggs et al., 1982)

$TSCF = 0,7 * \exp(-(\log K_{ow} - 3,07)^2 / 2,78)$ (Hsu et al., 1991 cités par Trapp et Mathies, 1997).

Pour une substance donnée, la valeur de TSCF choisie est la valeur maximale obtenue par ces deux relations (la valeur de TSCF étant toujours inférieure à 1).

4.4 ECHANGE GAZEUX ENTRE LES FEUILLES ET L'ATMOSPHERE

Le coefficient de partage entre les feuilles et l'air est calculé à partir du coefficient de partage entre les feuilles et l'air et la constante de Henry de la substance :

$$K_{la} = K_{lw} / K_{aw}$$

Pour des valeurs de K_{la} élevées, l'équilibre feuille/air pourrait ne pas être atteint pendant la durée de la croissance.

Le flux diffusif entre les feuilles et l'atmosphère (déposition sèche de gaz) est exprimé par l'équation 14, issue de l'équation du bilan de masse:

$$N_A = A * g * \left(C_a - \frac{C_l}{K_{la}} \right) \quad \text{Équation 14}$$

avec

- C_a concentration du polluant dans l'atmosphère
- C_l concentration du polluant dans la feuille
- A surface des feuilles (m^2)
- g conductance ($=g_{stomate} + g_{cuticule}$) ($m s^{-1}$)

Dans Cemos-Plant, une valeur par défaut de $0,001 m s^{-1}$ est prise pour g , moyenne estimée par

- une limite inférieure établie par Riederer (1995, cité par Trapp et Matthies, 1997) : selon les plantes et les conditions environnementales, pour les composés pour lesquels la cuticule est imperméable et donc pour lesquels le prélèvement se fait par les stomates (c'est à dire pour les substances pour lesquelles : $\log K_{ow} - \log K_{aw} < 5$), g varie entre $0,001$ et $0,0001 m s^{-1}$.
- une limite supérieure établie par Thomson (1983, cité par Trapp et Matthies, 1997) : pour les composés pour lesquels la cuticule est assez perméable (c'est à dire pour les substances très lipophiles : $\log K_{ow} - \log K_{aw} > 10$), la principale résistance est celle de la couche limite de l'atmosphère et g est approximativement égal à $0,005 m s^{-1}$.

La valeur de la conductance g peut également être calculée comme cela est fait dans Plant X à partir du calcul de la perméance et de la constante de Henry du composé (cf § 3.3.2).

La fraction de substance adsorbée sur les particules de l'air (f_p) peut être calculée. Ainsi la concentration de la substance dans l'air sera pondérée par la fraction de substance effectivement présente dans la phase gazeuse de l'air ($1-f_p$). Une valeur expérimentale de f_p peut être utilisée, ou alors f_p peut être calculée à partir du coefficient de partage phase gazeuse/particule de la substance (ce coefficient étant calculé à partir de la pression de vapeur du composé et de la surface des particules dans l'air).

4.5 DEPOSITION (SECHE ET HUMIDE) DE PARTICULES

Le peu d'études bibliographiques relatives à la déposition sèche et humide de particules contaminées ne permettent pas d'identifier cette voie de transfert comme une voie significative. Cependant, Cemos-Plant propose un calcul optionnel concernant cette voie. La concentration dans les particules est calculée à partir de paramètres environnementaux exprimant la déposition sèche et humide des particules (vitesse de déposition des particules, taux de particules de l'air passant dans les gouttelettes de pluie...).

4.6 METABOLISME ET PHOTO DEGRADATION DU POLLUANT

Les mécanismes de dégradation de la substance (métabolisme, photodégradation...) au sein des différents compartiments de la plante sont exprimés à partir d'un taux d'élimination, λ_e :

$$\lambda_e = \lambda_m + \lambda_p \text{ (en } j^{-1}\text{)}$$

avec

λ_m taux d'élimination de la substance par métabolisme ;

λ_p , taux d'élimination de la substance par photodégradation.

Le flux massique d'élimination de la substance dans un compartiment donné est alors calculé à partir de ce taux, de la concentration (C) et du volume (V) du compartiment (équation 15) :

$$N_{\text{élimination}} = - \lambda_e * C * V \quad \text{Équation 15}$$

4.7 DILUTION DU POLLUANT PAR CROISSANCE

Pendant la phase végétative, la croissance est modélisée par une fonction exponentielle et quantifiée par un taux de croissance λ_g (en j^{-1}) (équation 16) :

$$\lambda_G = \ln\left(\frac{V_{\text{fin}}}{V_o}\right) * \frac{1}{t} \quad \text{Équation 16}$$

avec

t Temps d'exposition à la substance

V_o Volume au début de l'exposition

V_{fin} Volume à la fin de l'exposition

Le flux massique lié à la dilution de la substance dans les différents compartiments de la plante par croissance de ces compartiments est exprimé par ce taux λ_g .

Pendant la croissance, il est fait l'hypothèse que les rapports A/V_1 et Q/V_1 sont constants, A étant la surface des feuilles, V_1 le volume des feuilles et Q le flux de transpiration.

4.8 DISSOCIATION DU POLLUANT SOUS L'EFFET DU pH

La dissociation (éventuelle) des composés sous l'effet du pH est exprimée par la fraction de molécules neutres, calculée à partir du pK_a de la substance et du pH du milieu dans lequel est présente la substance (solution du sol). Dans le modèle, les valeurs des paramètres K_{aw} , (constante de Henry) et K_d (coefficient de partage sol/eau) sont corrigées à l'aide de ce facteur.

4.9 EQUATION DE CONSERVATION DE MASSE POUR LE COMPARTIMENT FEUILLE

Afin de déterminer la concentration de la substance dans le compartiment feuille, une équation de conservation de masse est établie, et peut être formalisée selon l'égalité suivante :

Changement de masse du polluant dans la partie aérienne de la plante =

Flux entre le sol et les feuilles via le xylème (N_{xy})

+/- flux gazeux depuis/vers l'air (N_A)

- photodégradation

- métabolisme

La mise en équation de ce bilan de masse peut s'exprimer selon la relation (équation 17) :

$$d(C_l V_l) / dt = Q * TSCF * C_w + A * g * (C_a - \frac{C_l}{K_{la}}) - \lambda_e * C_l V_l \quad \text{Équation 17}$$

de la forme

$$\frac{dC_l}{dt} = -a * C_l + b.$$

La solution de l'équation 17 est alors de la forme (équation 18) :

$$C_l(t) = C_l(0) * \exp(-a * t) + b / a * (1 - \exp(-a * t)) \quad \text{Équation 18}$$

avec

$$a = \frac{A_g}{K_{la} V_l} + \lambda_e + \lambda_g$$

$$b = C_w * TSCF * \frac{Q}{V_L} + C_a * g * \frac{A}{V_l}$$

où a et b sont constantes (ou C_w (concentration dans l'eau du sol) et C_a (concentration dans l'air) sont constantes).

Remarque : à l'équilibre (lorsque t tend vers l'infini), la concentration du polluant dans la feuille est égale au rapport b/a.

4.10 AVANTAGE ET LIMITES DU MODELE CEMOS-PLANT

4.10.1 Avantage

Dans Cemos-Plant, le compartiment feuille ainsi que tous les phénomènes de transfert contrôlant la concentration de la substance dans le compartiment feuille ont été considérés d'une manière très complète.

4.10.2 Limites

Cemos-Plant focalise sur le compartiment feuille des plantes. Les tiges et les fruits sont négligés et un simple équilibre thermodynamique entre les racines et l'eau du sol est considéré.

Cemos-Plant nécessite un certain nombre de paramètres difficiles à mesurer.

Le transport de la substance dans les vaisseaux de phloème (avec le courant d'assimilation) n'est pas pris en compte par Cemos-Plant.

Cemos-Plant ne prend pas en compte l'équilibre entre le sol et l'air, ces deux compartiments sont supposés être des sources inépuisables de polluant, avec une concentration constante dans ces deux compartiments environnementaux.

5. MACKAY_1994

Ce modèle est décrit par Paterson et al., 1994. Il a été programmé en BASIC et est disponible auprès de Donald Mackay de l'université de Toronto (Canada) et de Craig McFarlane de l'US Environmental Protection Agency.

Trois compartiments sont considérés par le modèle : racine, tige et feuille.

Conceptuellement, les processus de transfert plante/environnement et internes à la plante considérés par le modèle Mackay_1994 sont les suivants :

- l'échange diffusif entre le sol et les racines et translocation avec le courant de transpiration (du sol vers les feuilles) ;
- la translocation avec le courant d'assimilation des feuilles vers les racines ;
- les échanges gazeux entre les feuilles et l'atmosphère ;
- l'échange diffusif entre le sol et l'air ;
- la transformation et la dégradation du polluant au sein de la plante (métabolisme) ;
- la dilution de la substance par croissance de la plante.

Le modèle est résolu numériquement : pour les trois composantes de l'environnement, plante, sol et air, l'équation de conservation de masse pour la substance considérée est appliquée. La résolution du modèle revient à la résolution d'un système de 5 équations différentielles couplées.

5.1 DEVELOPPEMENT DU MODELE

Le modèle est fondé sur la notion de fugacité du polluant. Ainsi avant de développer les équations utilisées pour le calcul de la concentration du polluant dans les organes cibles, il convient de rappeler certaines notions relatives à la fugacité.

5.1.1 Fugacité, capacité de fugacité et expression des flux

Le modèle Mackay_94 repose sur la fugacité du polluant considéré et sur la capacité de fugacité des phases dans lesquelles le polluant est présent.

La fugacité est équivalente au potentiel chimique de la substance. Il s'agit de la pression idéale à laquelle une substance tend à s'échapper d'une phase donnée. La concentration de la substance dans la phase i , C_i , peut alors s'exprimer selon la relation :

$$C_i = f_i * Z_i$$

avec Z_i la capacité de fugacité de la phase i .

Lorsque deux phases sont à l'équilibre, les fugacités sont égales. Dans ce cas, le rapport des concentrations dans les phases i et j s'exprime de la manière suivante :

$$C_i/C_j = Z_i/Z_j = K_{ij}$$

avec K_{ij} le coefficient de partage de la substance entre les phases i et j .

Dans le modèle Mackay_1994, le sol, ainsi que chaque compartiment de la plante sont décrits comme étant composés de trois phases : air, eau et lipide. Ainsi, la capacité de fugacité globale d'un compartiment i peut être décrite comme la somme des capacités de fugacité de chacune des phases du compartiment, selon l'équation :

$$Z_i = v_{ia} * Z_a + v_{iw} * Z_w + v_{io} * Z_o$$

avec

v_{ia} , v_{iw} , v_{io} les fractions volumiques en air, eau et octanol dans le compartiment i ;

Z_a , Z_w et Z_o les capacités de fugacité de l'air, l'eau et l'octanol et sont calculées selon les équations suivantes : $Z_a = 1/RT$, $Z_w = 1/H$ et $Z_o = Z_w/K_{ow}$.

Les mécanismes contrôlant le devenir de la substance (*e.g.* métabolisme, transfert...) sont quantifiés à l'aide de D en mol / (Pa.h) qui exprime la conductivité de la substance entre deux compartiments donnés. Ainsi, pour une substance de fugacité f , le flux global entre deux compartiments est donc $D*f$ (en mol h⁻¹).

Pour chacun des phénomènes, le principe de calcul de D est détaillé ci-dessous.

Pour le flux lié à la diffusion entre compartiments, un coefficient de transfert de masse, k , ainsi que la surface exposée A (m²) et la capacité de fugacité Z sont utilisés :

$$D = k * A * Z$$

Pour le flux de la substance dans une phase donnée (comme l'air ou le courant d'évapotranspiration), le flux de la phase G (m³ h⁻¹) et la capacité de fugacité Z de la phase sont utilisés :

$$D = G * Z$$

Pour ce qui est des réactions liées au métabolisme, une constante de réaction du premier ordre, k_R (h^{-1}), le volume du compartiment dans lequel la substance est métabolisée, ainsi que la capacité de fugacité Z du compartiment considéré, sont utilisés :

$$D = k_R * V * Z$$

Remarques

- en plus des fractions en eau, air et lipide, les compartiments des plantes contiennent des sels minéraux (en quantité moindre), c'est à dire que la somme $v_{iA} + v_{iW} + v_{iO}$ n'est pas forcément égale à 1 ;
- dans le modèle Mackay_1994, les lipides des compartiments de la plante sont assimilés à l'octanol.

5.1.2 Equations de conservation de la masse

Pour chaque compartiment de la plante, l'équation de conservation de masse de la substance est appliquée. Son expression, pour le compartiment j , est la suivante (17) :

$$\frac{d(V_j * Z_j * f_j)}{dt} = E + \sum (D_i * Z_i) - f_j * \sum (D_o) \quad (17)$$

où E représente l'entrée directe de la substance dans le compartiment j , D_i le transfert du polluant du compartiment i vers le compartiment j et D_o est un terme « perte » qui traduit le métabolisme du polluant, ainsi que son transport en dehors du compartiment.

En outre, lors d'une phase de croissance significative, l'apparente diminution de la concentration du polluant dans le compartiment, lié à l'effet de dilution, peut être pris en compte comme écrit équation 18 :

$$\frac{d(VZf)}{dt} = VZ \frac{df}{dt} + f \frac{d(VZ)}{dt}, \text{ avec } \frac{d(VZ)}{dt} = D_g. \quad (18)$$

Le terme fD_g peut alors s'ajouter au terme D_o dans l'équation 17, puisqu'il s'agit d'un phénomène de perte apparent.

5.2 PHENOMENES DE TRANSFERT ENTRE COMPARTIMENTS

5.2.1 Flux de xylème et de phloème

Les flux entre les différents compartiments seront conditionnés par les flux de xylème et de phloème.

Le modèle propose une valeur expérimentale pour le flux de xylème de $5 \mu g s^{-1} cm^{-2}$ de feuille (ou $2.10^{-4} m^3 h^{-1} m^{-2}$ de feuille). Cette valeur est à multiplier par la surface des feuilles pour obtenir le flux d'évapotranspiration global pour la plante.

Le flux de phloème est supposé égal à 5% du flux de xylème.

Ainsi le transport de la substance par le xylème et le phloème est exprimé par

$$D = GZ$$

5.2.2 Echange sol-racine

L'échange du sol vers les racines se produit par diffusion et par convection avec le flux de xylème. La valeur du flux de diffusion est arbitrairement fixée à 5% du flux de xylème. Le modèle considère que le transfert racine-sol se fait par diffusion uniquement.

5.2.3 Echange racine-tige-feuille

Les transferts de substances des racines vers les tiges et des tiges vers les feuilles se produisent avec le courant de transpiration dans les vaisseaux de xylème (leurs flux sont donc égaux au flux de xylème).

Les transferts de substances des tiges vers les racines et des feuilles vers les tiges se produisent avec le courant d'assimilation dans les vaisseaux de phloème (leurs flux sont donc égaux au flux de phloème).

5.2.4 Echange gazeux entre les feuilles et l'atmosphère

L'échange du polluant entre la feuille et l'atmosphère se produit par diffusion au travers de la couche limite de l'air et au travers des stomates, vers l'intérieur de la feuille. Cet échange pourrait également se produire suite à une sorption du polluant sur la cuticule suivie d'une lente diffusion au travers de cette cuticule.

Pour une feuille de volume V_L , l'équation de conservation de la masse peut s'exprimer selon l'équation 19 :

$$V_l * Z_l * \frac{df_l}{dt} = D_{at} * (f_a - f_l) \quad \text{Équation 19}$$

La solution de l'équation 19 est :

$$f_l = f_a [1 - \exp(-D_{lat}/V_l Z_l)]$$

où D_{la} , transfert global de la feuille vers l'atmosphère, est égal au produit du volume d'air au contact de la feuille (par heure) par la capacité de fugacité de l'air, Z_A (voir § 5.1.1).

Puisque le flux est diffusif, et que le transfert global D_{la} est la résultante du transfert au travers de la cuticule, D_c et de la couche limite de l'air, D_a , on a :

$$D_{la} = D_{at} = \frac{1}{\frac{1}{D_c} + \frac{1}{D_a}}$$

Empiriquement, sur des cultures d'Azalées, il a été établi que

$$D_a = 0,05 * \frac{V_a * Z_a}{\tau_a}$$

$$D_c = \frac{V_l * Z_l}{\tau_o}$$

avec τ_a et τ_o les temps de transfert spécifiques de la substance au travers de l'air ou de la cuticule. Expérimentalement, ces temps ont été établis respectivement à $5 \cdot 10^{-6}$ et 126 h.

5.2.5 Echange sol-atmosphère

Le sol est considéré comme ayant une profondeur égale à la zone racinaire et une surface horizontale. En outre, le sol se décompose dans ce modèle en 4 fractions distinctes : l'air du sol, la solution du sol, la fraction minérale et la fraction organique, définie par le carbone organique total.

La diffusion du polluant depuis le sol se fait depuis l'air du sol et / ou la solution du sol et pour ce processus, le transfert global du sol est définie de façon identique à celui défini précédemment pour l'échange air - feuille (Jury et al. ,1983 ; Mackay 1991) :

$$\frac{1}{D_{ea}} = \frac{1}{D_{sa}} + \frac{1}{D_{ad} + D_{wd}}$$

avec D_{SA} transfert au travers de la couche limite de l'air ; D_{AD} et D_{WD} , transfert sol-eau et sol-air. Pour chacun des maillons, D se calcul comme rappelé § 5.1.1,

$$D_{sa} = k_b * A * Z_a$$

$$D_{ad} = k_a * A * Z_a$$

$$D_{wd} = k_w * A * Z_w$$

avec k_i ($m \cdot h^{-1}$) coefficient de transfert de masse du polluant au sein du compartiment i et A la surface d'échange du compartiment considéré. En particulier, k_a et k_w sont calculés comme le quotient de la diffusion effective du polluant dans le milieu considéré et la profondeur du sol dans laquelle se produit la diffusion. Le modèle propose les valeurs empiriques suivantes

$k_a = 0,015 \text{ m h}^{-1}$, $k_b = 1 \text{ m h}^{-1}$, et $k_w = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m h}^{-1}$ (Jury et al., 1983).

5.2.6 Métabolisme et dégradation du polluant

Dans chaque compartiment, la substance peut être métabolisée ou dégradée (hydrolyse, photolyse...). Ces réactions sont supposées être du premier ordre, caractérisées par une constante de réaction globale.

Cette constante de réaction (du 1^{er} ordre) peut être déterminée par des mesures de conservation de masse au sein du compartiment ou par la mesure des taux de formation des métabolites.

5.2.7 Effet de dilution du polluant par croissance du végétal

La croissance des différents compartiments de la plante est supposée être exponentielle

(c'est à dire $\frac{dV}{dt}$ constant). La composition des différents compartiments est elle aussi supposée constante.

5.3 AVANTAGE ET LIMITES DU MODELE MACKAY_1994

5.3.1 Avantage

Mackay_1994 considère la plupart des phénomènes contrôlant les transferts sol–plante–atmosphère.

5.3.2 Limites

Dans la représentation des phénomènes de transfert sol-plante-atmosphère, Mackay_1994 considère un grand nombre d'hypothèses qui décrivent les phénomènes physiologiques de façon très simplificatrices.

Le modèle ne considère pas la déposition (sèche ou humide) d'aérosols sur la feuille, alors que ce phénomène est significatif pour des substances de faible pression de vapeur.

Mackay_1994 ne prend pas en compte une éventuelle dissociation des composés organiques sous l'effet du pH.

6. MACKAY_1997

Une description du modèle est faite par Hung et Mackay (1997). Il dérive du modèle Mackay_1994 décrit dans le chapitre précédent. Ainsi, il est fondé sur l'utilisation des mêmes paramètres que le modèle Mackay_1994 : fugacité du polluant (f), capacité de fugacité d'un compartiment donné (Z) et conductivité de la substance (D) (cf § 5.1.1).

Dans le modèle, la plante se décompose en trois compartiments homogènes, la feuille, la tige et la racine, avec les compartiments environnants, l'air et le sol. Le compartiment tige peut aussi inclure les fruits et les graines.

Les processus de transfert environnement-plante et internes à la plante considérés par le modèle sont les suivants :

- Migration des substances depuis le sol et l'air vers les trois compartiments des plantes que sont les feuilles, les tiges et les racines (compartiments homogènes),
- Translocation entre les différents compartiments de la plante,
- Métabolisme de la substance au sein des compartiments de la plante,
- Effet de dilution de la substance par croissance des compartiments de la plante.

Ce modèle est plus particulièrement applicable aux plantes herbacées avec de courtes périodes végétative.

6.1 COEFFICIENTS DE PARTAGE ENTRE LES COMPARTIMENTS DE LA PLANTE ET L'EAU

Les compartiments de la plante sont considérés comme étant composés d'une phase aqueuse (w), d'une phase air (a), d'une phase lipidique (l) et d'une phase constituée de glucides (c) que ne prenait pas en compte le modèle Mackay_94.

Le coefficient de partage entre le compartiment P de la plante et l'eau est déterminé pa

$$K_{pw} = v_w + v_a * K_{aw} + v_l * K_{lw} + v_c * K_{cw}$$

avec

vi la fraction volumique de la phase i dans le compartiment P.

Le K_{cw} est calculé empiriquement à partir du coefficient de partage octanol-eau, K_{ow} selon la relation (Müller, 1994) :

$$K_{cw} = 0,0372 \times K_{ow}^{0,95}$$

Pour des substances dont le log K_{ow} varie entre 2 et 7, K_{lw} est assimilé à K_{ow} (cela revient à assimiler les lipides de la plante à l'octanol, alors que d'autres modèles prennent en compte un facteur de correction pour la différence entre les lipides de la plante et l'octanol).

6.2 DEVELOPPEMENT DU MODELE

6.2.1 Ecart par rapport à l'état d'équilibre

Un état stationnaire au sein de la plante pourrait être atteint lorsque les concentrations dans les différents compartiments du végétal sont indépendantes du temps. En réalité, un tel état ne peut être atteint notamment parce que la croissance du végétal entraîne une dilution du polluant dans la biomasse. L'écart à l'équilibre est quantifié dans le modèle Mackay_97 par deux facteurs :

A_i , facteur d'approche de l'état quasi-stationnaire. Il quantifie l'écart par rapport à l'état quasi-stationnaire. Si ce dernier est atteint, alors $A_i=1$.

B_{ij} ratio de prélèvement à l'état pseudo-stationnaire. Il exprime l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique, une fois l'état quasi-stationnaire atteint.

6.2.2 Principe de calcul de la fugacité

Pour chaque compartiment de la plante, le calcul de la fugacité du polluant se fait à l'aide de l'équation de conservation de masse (équation 20) :

$$\frac{d(VZf)}{dt} = \sum D_i f_i - f \sum D_0 \quad \text{Équation 20}$$

avec

Z capacité de fugacité ($\text{mol m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

f fugacité de la substance dans le compartiment considéré (Pa)

D_i conductivité de la substance ($\text{mol Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

D_0 conductivité de la substance qui correspond à un terme perte lié au métabolisme ou à la croissance ($\text{mol Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Afin de simplifier la résolution des équations, 3 hypothèses majeures sont établies :

- le modèle considère uniquement des mouvements unidirectionnels : mouvements ascendants de la sève brute d'une part et descendants de la sève élaborée d'autre part ; les équations sont résolues indépendamment pour les mouvements ascendants et les mouvements descendants ;

- la fugacité du polluant dans le compartiment de provenance du polluant est constante. Ainsi, lorsque le calcul est effectué pour le compartiment feuille, la fugacité du polluant dans le compartiment air est constante ; lorsqu'il est effectué pour le compartiment tige, la fugacité du compartiment feuille est constante ; lorsqu'il est effectué pour le compartiment racine, la fugacité du polluant dans le compartiment tige est constante. De ce fait, le système d'équations différentielles associées aux différents compartiments n'est pas un système d'équations couplées et chaque équation peut être résolue indépendamment ;
- enfin, en ce qui concerne les conditions limites, il est pris comme hypothèse qu'au temps initial, la fugacité dans les tiges, racines ou feuilles est nulle.

Prenons comme exemple la mise en équation du modèle pour le compartiment feuille, et pour le mouvement descendant.

A ce niveau, l'équation de conservation de la masse peut s'écrire selon l'équation (21)

$$\frac{df_{\text{feuille}}}{dt} = \frac{1}{V_{\text{feuille}} Z_{\text{feuille}}} * (D_{\text{air} \rightarrow \text{feuille}} * f_{\text{air}} - f_{\text{feuille}} * (D_{\text{feuille} \rightarrow \text{air}} + D_{\text{feuille} \rightarrow \text{tige}} + D_{\text{croissance}} + D_{\text{métabolisme}}))$$

Équation 21

Sous réserve des hypothèses citées ci-dessus, la solution de l'équation, qui vise à estimer la fugacité du polluant dans la feuille, peut s'exprimer selon l'équation 22 :

$$f_i = f_a D_{al} / D_{lt} [1 - \exp(-D_{lt} t / V_i Z_i)] \quad \text{Équation 22}$$

Pour ce compartiment, τ_{lt} est défini comme le temps de demi-vie du polluant (temps nécessaire pour une diminution de moitié de la concentration du polluant). Par définition

$$\tau = \ln 2 * VZ / D = 0,693 * VZ / D$$

et donc

$$f_i = f_a \tau_{lt} / \tau_{al,l} [1 - \exp(-0,693 t / \tau_{lt})] = f_a B_{al} A_l$$

avec A et B les paramètres d'écart par rapport à l'état d'équilibre, définis précédemment (§ 6.2.1).

Plus précisément, τ_{lt} est la demi-vie du polluant pour l'ensemble des phénomènes (transfert, métabolisme et croissance) alors que $\tau_{AL,L}$ est la demi-vie uniquement relative au phénomène du transport de polluant de l'atmosphère vers la feuille. De façon générale, le temps de demi-vie pour les phénomènes de transfert d'un compartiment à l'autre peuvent être calculés à partir des volumes des différents compartiments et des taux de flux de chacun des compartiments, G_i ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$) (xylème, phloème, flux d'air dans les feuilles et flux de la solution du sol vers les racines). La forme générale de calcul pour la demi-vie est

$$\tau_{ij,i} = 0,693 V_i * Z_i / D_{ij} = 0,693 K_{iw} V_i / G_{ij}$$

Le rapport V_i / G_{ij} est analogue à un temps de rétention du polluant dans le compartiment i.

Ainsi, τ_{lt} est une composante de 4 demi-vies caractéristiques des différents phénomènes à prendre en compte pour les termes entrée et sortie du polluant pour le compartiment feuille :

$$\frac{1}{\tau_{lt}} = \frac{1}{\tau_{la,l}} + \frac{1}{\tau_{ls,l}} + \frac{1}{\tau_{lg}} + \frac{1}{\tau_{lm}}$$

avec τ_{lg} temps de demi-vie liée à la dilution par croissance de la feuille ; τ_{lm} , temps de demi-vie liée au métabolisme.

En appliquant les mêmes principes que ceux décrits ci-dessus, ainsi que les mêmes notions de demi-vies, le modèle calcule de même la fugacité du polluant dans l'ensemble des compartiments, pour les flux ascendants (sève brute) et pour les flux descendants (sève élaborée).

Il est considéré que le flux du mouvement ascendant (dans le xylème) est égal au flux de xylème et que le flux des mouvement descendants (dans le phloème) est égal au flux de phloème. Cela suppose l'homogénéité des flux de xylème et de phloème dans la plante.

Pour chaque compartiment, la fugacité totale est calculée en additionnant les fugacités liées aux flux de sève brute et aux flux de sève élaborée.

6.3 MODELISATION DES DIFFERENTES VOIES DE TRANSFERT

6.3.1 Echange feuille-atmosphère

L'échange entre l'air et les feuilles est supposé être diffusif, c'est à dire :

$$D_{al}=D_{la}$$

et

$$\tau_{al,l} = \tau_{la,a}$$

L'échange air/feuille est déterminé comme dans le modèle Mackay_1994(cf § 5.2.4).

Remarque

pour la feuille, l'état stationnaire correspond à un état où ne se produisent que les mouvements de diffusion entre l'air et la feuille, c'est à dire à un état où il n'y a pas de perte pour le compartiment feuille par transport vers la tige, par croissance ou par métabolisme.

6.3.2 Flux de xylème, de phloème et d'échange entre les racines et le sol

Comme dans le modèle Mackay_1994, il est considéré que le flux de phloème est égal à 5% du flux de xylème. De même le flux diffusif entre les racines et le sol correspond à 5% du flux de xylème. C'est à dire

$$G_{re}=5\% G_x$$

et

$$G_{er}=G_x+5\% G_x=1,05 G_x.$$

6.3.3 Métabolisme du polluant dans le végétal

Le modèle considère que la plupart des substances chimiques anthropogéniques présentes dans l'environnement sont faiblement métabolisées au sein de la plante. Le métabolisme n'est significatif que pour certains composés comme les pesticides et peut être négligé pour d'autres substances. Le métabolisme est évalué à partir d'une constante de réaction de métabolisme (constante du premier ordre) k_{im} .

Le flux associé au métabolisme de la substance dans le compartiment i s'exprime par la relation suivante :

$$D_{im} = V_i * Z_i * k_{im}$$

avec

$$\tau_{im} = 0,693 / k_{im}$$

En général, k_{im} est prise comme égale pour tous les compartiments de la plante.

6.3.4 Effet de dilution du polluant par croissance du végétal

La croissance des compartiments de la plante entraîne un effet de dilution de la substance au sein du compartiment de la plante, qui peut se traduire par un terme de perte apparente.

La croissance peut être exprimée par une constante de réaction : k_g

$$k_g = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$$

Pour simplifier la résolution du modèle, il est supposé que k_g est constant tout au long de l'étude, c'est à dire que la croissance est exponentielle. Cela n'est valable que pour des plantes ayant de courtes périodes de croissance (plantes herbacées comme le ray-grass...).

Ainsi, le flux de dilution associé à la croissance du compartiment i s'exprime par la relation suivante :

$$D_{ig} = V_i * Z_i * k_{ig}$$

avec

$$\tau_{ig} = 0,693 / k_{ig}$$

τ_{ig} est le temps requis pour que le compartiment i double en volume, il doit être déterminé par rapport au volume du compartiment au moment de la récolte de la plante.

En général, la constante k_g est prise comme étant la même pour tous les compartiments de la plante.

6.4 AVANTAGE ET LIMITES DU MODELE MACKAY_1997

6.4.1 Avantage

Tout en considérant 3 compartiments différents de la plante, le modèle Mackay 1997 est très simple à modéliser (modèle analytique modélisable sous un logiciel comme Excel).

6.4.2 Limites

Dans la représentation des phénomènes de transfert sol-plante-atmosphère, le modèle Mackay_1997 considère un nombre très important d'hypothèses, (hypothèses parfois non justifiées par rapport à la physiologie des plantes). Dans Mackay_1997, les processus de transport de la substance (par flux de xylème et de phloème) sont unidirectionnels, de plus aucun échange n'est supposé avoir lieu entre ces deux courants. C'est une limitation importante par rapport à la réalité. En outre, il est considéré que pour un compartiment donné, la fugacité entrante est constante, ce qui est une hypothèse très simplificatrice puisque la concentration de la substance dans les différents compartiments de la plante n'atteint pas l'équilibre thermodynamique.

Dans le modèle Mackay_1997, les échanges entre l'atmosphère et le sol ne sont pas pris en compte.

La déposition d'aérosols et de gouttelettes sur les parties aériennes des plantes n'est pas prise en compte par le modèle.

Enfin, la dissociation éventuelle des composés organiques sous l'effet du pH n'est pas considérée dans le modèle Mackay_1997.

7. CALTOX

Caltox est un modèle multimédia d'exposition, qui prend en compte différents compartiments environnementaux, dont les plantes. Tout comme les modèles Mackay_94 et Mackay_97, Caltox est fondé sur le principe de fugacité de la substance considérée dans les différents compartiments de l'environnement.

Le modèle est décrit dans les ouvrages : Caltox TM, a multimedia total exposure model for hazardous-waste sites : spreadsheet user's guide version 1.5 (1993) et Caltox Version 2.3 – Description of Modifications and Revisions (1997).

Ces deux ouvrages sont disponibles sur le site

www.cwo.com/~herdl/ctox_dwn.htm

Le compartiment « plante » ne concerne que les parties aériennes du végétal. La partie souterraine du végétal est considérée comme une phase à part entière du compartiment « sol-racine ». Ceci permet d'individualiser la surface d'échange importante entre les racines et le sol ou la solution du sol. Dans Caltox, la partie aérienne interagit avec la solution du sol et le compartiment aérien. L'interaction de la partie aérienne avec le compartiment « sol-racine » se fait par prélèvement racinaire et par translocation par le flux de transpiration. L'interaction de la plante avec le compartiment « atmosphère » se fait par la diffusion de gaz au travers de la cuticule et considère également l'accumulation et la diffusion de polluant adsorbé sur les particules de l'atmosphère.

Une équation de conservation de masse est établie pour les 2 compartiments, le système étant résolu à l'équilibre.

Les échanges pris en compte par le modèle sont les suivants :

- Entre la partie supérieure des plantes et le compartiment racine/sol :
 - prélèvement par les racines ;
 - translocation par le courant de transpiration dans les vaisseaux de xylème ;

- translocation dans les vaisseaux de phloème.
- Entre la partie supérieure des plantes et le compartiment air :
 - diffusion des substances en phase gazeuse à travers les stomates ;
 - diffusion des substances en phase gazeuse à travers les cuticules ;
 - accumulation et diffusion des composés en phase solide déposés à la surface des feuilles.
- Entre le sol et les racines :
 - transfert d'eau du sol vers les racines.
- Entre l'atmosphère et le sol :
 - déposition ;
 - resuspension de poussières ;
 - diffusion à la limite sol/air.

7.1 CAPACITE DE FUGACITE DES DIFFERENTS COMPARTIMENTS

7.1.1 Capacité de fugacité du compartiment racine/sol

Le compartiment « sol-racine » se compose dans le modèle Caltox de quatre phases distinctes : air, solution du sol, solide et racine. Ainsi la capacité de fugacité du compartiment « sol-racine » est calculée en sommant les capacités de fugacités de chacune de ces phases selon l'équation 23 :

$$Z_s = \alpha_s * Z_{air} + \beta_s * Z_{eau} + vol_{pr} * Z_{pr} + (1 - \alpha_s - \beta_s - vol_{pr}) * Z_{sp} \quad \text{Équation 23}$$

avec

α_s	fraction volumique de l'air
β_s	fraction volumique de la solution du sol
vol_{pr}	fraction volumique de la racine
$1 - \alpha_s - \beta_s - vol_{pr}$	fraction volumique de la phase solide du sol
Z_{pr}	capacité de fugacité des racines ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$)
Z_{sp}	capacité de fugacité du sol ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$)

7.1.2 Capacité de fugacité des racines

La capacité de fugacité des racines est déterminée indirectement par le coefficient de partage sol- plante du composé et par la capacité de fugacité de la fraction non racinaire du sol (équation 24) :

$$Z_{pr} = \frac{K_{ps} * (\alpha_s * Z_{air} + \beta_s * Z_{eau} + Z_{sp} * (1 - \alpha_s - \beta_s)) * \rho_p}{\rho_s * (1 - \alpha_s - \beta_s)} \quad \text{Équation 24}$$

avec

K_{ps} coefficient de partage du composé entre les racines et le sol

et

ρ_s la densité du sol (kg m^{-3}).

7.1.3 Capacité de fugacité de la partie aérienne des plantes

Elle est déterminée différemment selon que le polluant considéré est un composé organique, non ionique et volatil (composé pour lequel la pression de vapeur n'est pas nulle, c'est à dire pour lequel $Z_{\text{air}} > 0$) ou un composé non volatil ($Z_{\text{air}} = 0$).

Pour les composés organiques, non ioniques et volatils :

$$Z_p = (K_{pa} * \rho_p * Z_{\text{air}}) + (K_{pa}^{\text{part}} * \rho_p * Z_{ap} * \rho_{ba} * \frac{1}{\rho_{sg}})$$

Pour les composés non volatils ($Z_{\text{air}} = 0$) :

$$Z_p = K_{pa}^{\text{part}} * \rho_p * Z_{ap} * \rho_{ba} * \frac{1}{\rho_{sg}}$$

avec

K_{pa} le coefficient de partage plante-atmosphère ;

K_{pa}^{part} le coefficient de partage plantes-particules de l'atmosphère ;

ρ_{ba} la charge en poussières de l'atmosphère (kg m^{-3}) ;

ρ_{sg} la densité de la surface du sol dont est supposée provenir la charge en poussières de l'atmosphère (kg m^{-3}) ;

Z_{ap} capacité de fugacité des particules atmosphériques ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$).

Les méthodes d'estimation de K_{pa} et K_{pa}^{part} sont détaillées ci-dessous.

Dans le cas où aucune valeur expérimentale n'est disponible, K_{pa} est déterminé à partir des fractions volumiques de la phase air (f_{pa}), de la phase eau (f_{pw}) et de la phase lipidique (f_{pl}) dans les tissus de la partie aérienne du végétal :

$$K_{pa} = f_{pa} + (f_{pw} + f_{pl} * K_{ow}) * \frac{RT}{H}$$

Le modèle Caltox propose des valeurs par défauts pour les paramètres f_{pa} , f_{pw} et f_{pl} :

$f_{pl} = 0,01$ (Bacci, 1990).

$f_{pa} = 0,5$ (Paterson et Mackay, 1989).

La fraction restante (0,49) est de l'eau et une fraction solide non lipidique. L'hypothèse est prise que 80% de la masse totale de la plante correspond à de l'eau, c'est pourquoi $f_{pw} = 0,4$.

K_{pa}^{part} , coefficient de partage de la substance entre les plantes et les particules de l'air est indépendant de la spéciation chimique du polluant. Mac Kone et Ryan (1989) proposent une valeur de 3000 mol kg^{-1} (plante) par mol m^{-3} (air).

7.1.4 Capacité de fugacité du phloème

Dans le modèle Caltox, le phloème est constitué d'une phase aqueuse dans laquelle certains nutriments (en majorité des sucres) sont dissous et d'une phase non aqueuse. La capacité de fugacité de la phase non aqueuse est notée $Z_{\text{phl-autre}}$ et englobe les nutriments (sucre, lipide...) qui pourraient être en suspension dans cette phase. En l'absence de donnée expérimentale, $Z_{\text{phl-autre}}$ est supposée négligeable devant la capacité de fugacité de la phase aqueuse et $Z_{\text{phl-autre}} = 0$.

La capacité de fugacité du phloème est la somme des capacités de fugacité de chacune des phases du phloème :

$$Z_{\text{phl}} = (1-f_{\text{autre}}) * Z_{\text{eau}} + f_{\text{autre}} * Z_{\text{phl-autre}}$$

Avec f_{autre} la fraction volumique de la phase non aqueuse du phloème (fixée à 0,01) et Z_{eau} la capacité de fugacité de l'eau.

Par défaut, $f_{\text{autre}} = 0,01$.

7.2 CONSTANTES DE TRANSFERT ENTRE LES COMPARTIMENTS

7.2.1 Entre l'air et la partie supérieure des plantes

T_{ap} et T_{pa} expriment la probabilité (par unité de temps) qu'une molécule soit transférée respectivement de l'air vers la plante ou de la plante vers l'air.

Dans T_{ap} , 3 termes interviennent, un terme pour la phase gazeuse de l'air, un autre pour la phase particulaire, et un pour la couche de sol se déposant sur la plante (via l'air) :

$$T_{\text{ap}} = \frac{Z_{\text{air}} * \frac{LAI}{r_{\text{stom}}} + Y_{\text{ap}} * LAI + \frac{\rho_{\text{ba}}}{\rho_{\text{ss}}} * V_{\text{int}} * V_{\text{dep}} * Z_{\text{ap}}}{Z_a * d_a}$$

avec

LAI « Leaf Area Index » qui exprime la surface de la zone végétative par rapport à la surface totale du sol.

r_{stom} exprime la résistance des stomates au transfert de masse de la substance vers la plante. Elle s'exprime à partir du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (approximée à $2,1 \text{ m}^2 \cdot \text{j}^{-1}$), de la résistance des stomates au transfert de la vapeur d'eau (approximée à $0,0027 \text{ m} \cdot \text{j}^{-1}$) et du coefficient de diffusion dans l'air du composé.

Y_{ap} est le coefficient de transfert de masse entre l'air et la couche de sol et concerne les substances déposées à la surface des plantes. Il s'exprime (entre autre) à partir de l'épaisseur de la couche limite entre l'air et la surface des parties aériennes des plantes (approximée à $0,005 \text{ m}$) et l'épaisseur de la couche de sol sur la surface de la plante (approximée à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

V_{int} est la fraction de matériau déposé depuis l'atmosphère sur le sol et qui est intercepté par les plantes. Whicker et Kirchner (1987) l'ont exprimé par $1 - \exp(-2.8 * \text{bio}_{\text{inv}})$, bio_{inv} étant la quantité de masse sèche de plante par unité de surface.

V_{dep} est la vitesse de déposition effective des particules depuis l'air sur la plante et la surface du sol, elle est approximée à $300 \text{ m} \cdot \text{j}^{-1}$.

En supposant que le taux de déposition de particules sur la surface des feuilles est contrebalancé par le refolement par le vent et le lessivage, T_{pa} s'écrit de façon similaire à T_{ap} :

$$T_{pa} = \frac{Z_{air} * \frac{LAI}{r_{stom}} + Y_{ap} * LAI + \frac{\rho_{ba}}{\rho_{ss}} * V_{int} * V_{dep} * Z_{ap}}{Zp * dp}$$

7.2.2 Entre le sol profond et la plante

T_{gp} et T_{pg} expriment respectivement les probabilités (par unité de temps) qu'une molécule soit transférée du sol profond (sous le compartiment racine/sol) vers la partie aérienne de la plante et qu'une molécule soit transférée de la partie aérienne de la plante vers le sol profond.

CALTOX propose les valeurs de T_{gp} et T_{pg} fondées sur deux hypothèses :

il n'y a pas de transfert significatif par lequel la substance peut aller du sol profond vers la partie aérienne et $T_{gp}=0$.

la substance présente sur la partie aérienne est transportée vers le sol profond avec une demi-vie de 180 jours et $T_{pg}=1/180 \text{ j}^{-1}$.

7.2.3 Entre la plante et le compartiment « sol-racine »

T_{sp} et T_{ps} expriment la probabilité (par unité de temps) qu'une molécule soit transférée de la partie aérienne de la plante vers le compartiment « sol-racine » et *vice-versa*. La capacité de fugacité du xylème est assimilée à celle de l'eau.

On a

$$T_{sp} = \text{transpire} * Z_{eau} / (Z_s d_s)$$

avec « transpire » le flux d'eau lié à l'évapotranspiration (flux de xylème).

et

$$T_{ps} = \text{Phlm}_{flux} * Z_{phi} / Z_p d_p$$

avec Phlm_{flux} le flux de phloème.

Le transfert de masse des racines vers la partie supérieure de la plante s'effectue dans les vaisseaux de xylème (flux assuré par le flux de transpiration).

Le transfert de masse de la partie supérieure de la plante vers les racines s'effectue dans les vaisseaux de phloème (flux assuré par le flux de phloème).

Le flux de phloème est approximé à 10% du flux de xylème.

Le métabolisme de la substance dans les 2 compartiments de la plante est considéré (réaction du premier ordre) mais la dilution de la substance liée à la croissance des compartiments ne l'est pas.

8. COMPARAISON DES DIFFERENTS MODELES

En plus de ce chapitre, l'annexe A présente une comparaison des divers points spécifiques aux modèles de prélèvement des polluants organiques dans les plantes :

- Prise en compte des différents compartiments,
- Phénomènes considérés et mode de représentation de ces phénomènes,
- Paramètres intervenant dans les modèles,
- Type de résolution des modèles, hypothèses...

8.1 POINTS COMMUNS

Les 5 modèles sont basés sur les caractéristiques des plantes et leur physiologie.

Ils ont été établis selon le même principe général de conservation de masse du polluant considéré dans chaque compartiment.

Les 5 modèles prennent en compte les principaux phénomènes de transfert des composés organiques depuis l'environnement (air, sol...) vers les plantes et les phénomènes de transfert, internes à la plante :

- prélèvement depuis le sol ;
- transport par les flux de xylème depuis le sol vers les divers compartiments des plantes ;
- échange gazeux entre l'atmosphère et les feuilles ;
- métabolisme de la substance organique au sein des compartiments de la plante.

Pour la plante, les 5 modèles considèrent au moins 2 compartiments différents : 1 compartiment aérien et 1 compartiment racinaire. Les fractions en eau et en lipide de ces compartiments sont pris en compte par les 5 modèles. De même, pour le compartiment sol, les fractions air et eau sont pris en compte par l'ensemble des modèles.

Un certain nombre de paramètres communs interviennent dans ces modèles :

- paramètres physico-chimiques de la substance : K_{ow} , constante de Henry... ;
- paramètres de l'environnement : fraction en air, en eau ... dans le sol ;
- paramètres physiologiques : fraction en eau, en lipide., volume des différents compartiments de la plante considérés, flux de transpiration de la plante,

La validation de ces modèles n'a été faite que sur certaines molécules et dans certaines conditions expérimentales éloignées de la réalité (conditions hydroponiques, culture en conditions contrôlées...).

La mise en œuvre de ces modèles nécessite, pour tous, l'acquisition d'un nombre plus ou moins important de données expérimentales. Cette acquisition passe tout d'abord par une analyse bibliographique précise concernant la substance étudiée et la sélection de valeur de la littérature obtenues dans des conditions proches de celle du site étudié (type de sol, espèce végétale, type de contamination...). Cependant, la faible quantité de données disponibles dans la littérature face à la diversité des sites et des historiques de contamination impose parfois la réalisation de mesures expérimentales toujours lourdes et coûteuses à mettre en œuvre.

Ainsi, pour l'ensemble des modèles et quelles que soient les valeurs des paramètres retenus, il est toujours important de justifier et de discuter le choix des paramètres, notamment dans le cadre de l'analyse des incertitudes de la valeur modélisée.

8.2 POINTS DIVERGENTS

Le modèle Caltox met en œuvre une approche très différente de celle des autres modèles décrits. Il considère la plante comme étant constituée de 2 compartiments environnementaux : le compartiment « sol – racine » et le compartiment « partie aérienne ». Ces 2 compartiments sont en relation avec les autres compartiments du modèle. Par exemple, le compartiment « partie aérienne des plantes » est en relation avec la couche de sol profond, transfert non considéré dans les autres modèles. Considérer un compartiment intégrant les racines au sol revient à considérer que la concentration dans les racines est égale à la concentration dans le sol (partie contenant la racine) ; c'est une approche complètement différente de celle consistant à considérer 2 compartiments racine et sol séparés avec un certain nombre d'échange entre ces 2 compartiments. L'approche assez différente de Caltox entraîne l'utilisation de paramètres physico-chimiques, physiologiques, et environnementaux différents de ceux utilisés par les autres modèles.

Le modèle Cemos_Plant focalise le calcul sur le compartiment feuille des plantes, le compartiment racine étant uniquement considéré à travers un équilibre racine/sol. Néanmoins, le compartiment feuille est considéré d'une façon très similaire à ce qui est réalisé dans Plant X, avec, en plus, l'avantage de considérer certains phénomènes comme la déposition de particules ou de gouttelettes sur les feuilles ou la dissociation éventuelle des composés sous l'effet du pH, phénomènes non pris en compte dans Plant X ou dans les modèles de Mackay et Caltox. Prenant en compte des phénomènes supplémentaires, Cemos_Plant nécessite beaucoup plus de paramètres environnementaux (vitesse de déposition des particules, surface des particules dans l'air...) que les autres modèles.

Les modèles Plant X et Mackay_1994 sont similaires dans leur approche : ils considèrent les mêmes phénomènes de transfert sol-plante-atmosphère, mis à part l'échange atmosphère-sol qui est uniquement envisagé dans Mackay_1994. Tous deux individualisent les compartiments racine, tige et feuille. Plant X considère en plus le compartiment fruit. La résolution de ces 2 modèles est similaire (résolution numérique d'un système d'équations différentielles couplées, chaque équation représentant un compartiment) et fait intervenir les mêmes paramètres.

Malgré leurs similitudes, la représentation des phénomènes diffèrent dans Plant X et Mackay_1994. Notamment ce dernier simplifie la plupart des phénomènes comparativement à Plant X. Ainsi :

- dans Mackay_1994, le flux de phloème est assimilé à 5% du flux de xylème, alors que dans Plant X le flux de phloème est calculé à partir de la croissance des fruits ;
- dans Mackay_1994, le flux de diffusion entre les racines et le sol est assimilé à 5% du flux de xylème, alors que dans Plant X il est calculé à partir de la loi de Fick ;
- dans Mackay_1994, les valeurs des résistances des composantes de la feuille (cuticule,...) à l'échange air- feuille sont issues d'une expérimentation réalisée sur des azalées avec 14 substances différentes, alors que dans Plant X ces résistances sont calculées à partir des caractéristiques de la plante et du polluant.

Le modèle Mackay_1997, quant à lui, est une simplification du modèle Mackay_1994. Les mêmes compartiments, avec les mêmes fractionnements sont considérés. Les mêmes phénomènes sont pris en compte mais leur représentation diffère : Mackay_1997 représente les phénomènes d'une façon beaucoup plus simplifiée et le calcul passe d'une résolution analytique d'un système d'équations différentielles couplées (pour Mackay_1994) à la résolution analytique d'un système d'équations différentielles non couplées (pour Mackay_1997).

8.3 ILLUSTRATION : EXEMPLE D'ETUDE PARAMETRIQUE

Afin d'illustrer les différences entre les modèles, et leur sensibilité par rapport aux paramètres, une étude paramétrique de 3 des 5 modèles présentés ici (Cemos, Mackay_97 et Plant X) a été effectuée. Ces trois modèles seront utilisés par la suite dans un programme expérimental d'intercomparaison de modèles, encadré par l'Ademe. A cette occasion, une étude de sensibilité des différents modèles sera réalisée, qui permettra d'approfondir cette étude paramétrique.

L'étude porte ici sur deux paramètres environnementaux, pris en compte dans les modèles : le paramètre « teneur en matière organique du sol » et le paramètre « teneur en lipide de la racine ». Ces deux paramètres sont particulièrement sensibles pour le contrôle du transfert sol-plante des molécules organiques. Pour chacun de ces paramètres, l'étude est menée en fixant trois valeurs représentatives de la réalité (tableau 1).

	Valeur 1	Valeur 2	Valeur 3
Teneur en matière organique du sol (%)	3,5	7	14
Teneur en lipide de la racine (%)	0,1	0,01	0,001

Tableau 1 : Valeurs des paramètres

8.3.1.1 Teneur en matière organique des sols

Quatre valeurs de concentration en B(a)P dans le sol sont fixées. Pour chacune de ces valeurs, la teneur en matière organique du sol varie selon trois valeurs, tous les autres paramètres du modèle étant fixés (tableau 1).

La figure 2 montre que, quelle que soit la teneur en matière organique des sols, une augmentation de la teneur en polluant dans le sol entraîne une augmentation de la teneur en polluant dans le végétal. Cette augmentation est la plus importante dans le cas du modèle Mackay_97, variant entre 0,05 et 0,35 mg kg⁻¹ pour une teneur dans les sols variant entre 2,5 et 17,5 mg kg⁻¹. Dans le cas du modèle PlantX et Cemos_Plant, ces augmentations sont faibles.

Lorsque la teneur en matière organique dans les sols varie, les concentrations prédites par Mackay_97 sont constantes, quelles que soient les teneurs en polluant dans les sols. Les modèles Plant X et Mackay_97 sont les plus sensibles à une variation de la teneur en matière organique des sols. Ainsi pour la valeur maximale de la concentration testée (17,5 mg kg⁻¹) de matière sèche, la teneur dans la plante augmente d'un facteur 3 environ pour les deux modèles, pour une diminution de la teneur en matière organique d'un facteur 4.

Ainsi, l'utilisation des modèles PlantX et Mackay_97 sera, *a priori*, privilégiée pour la modélisation du transfert sol-plante d'une substance sensible à la teneur en matière organique dans les sols.

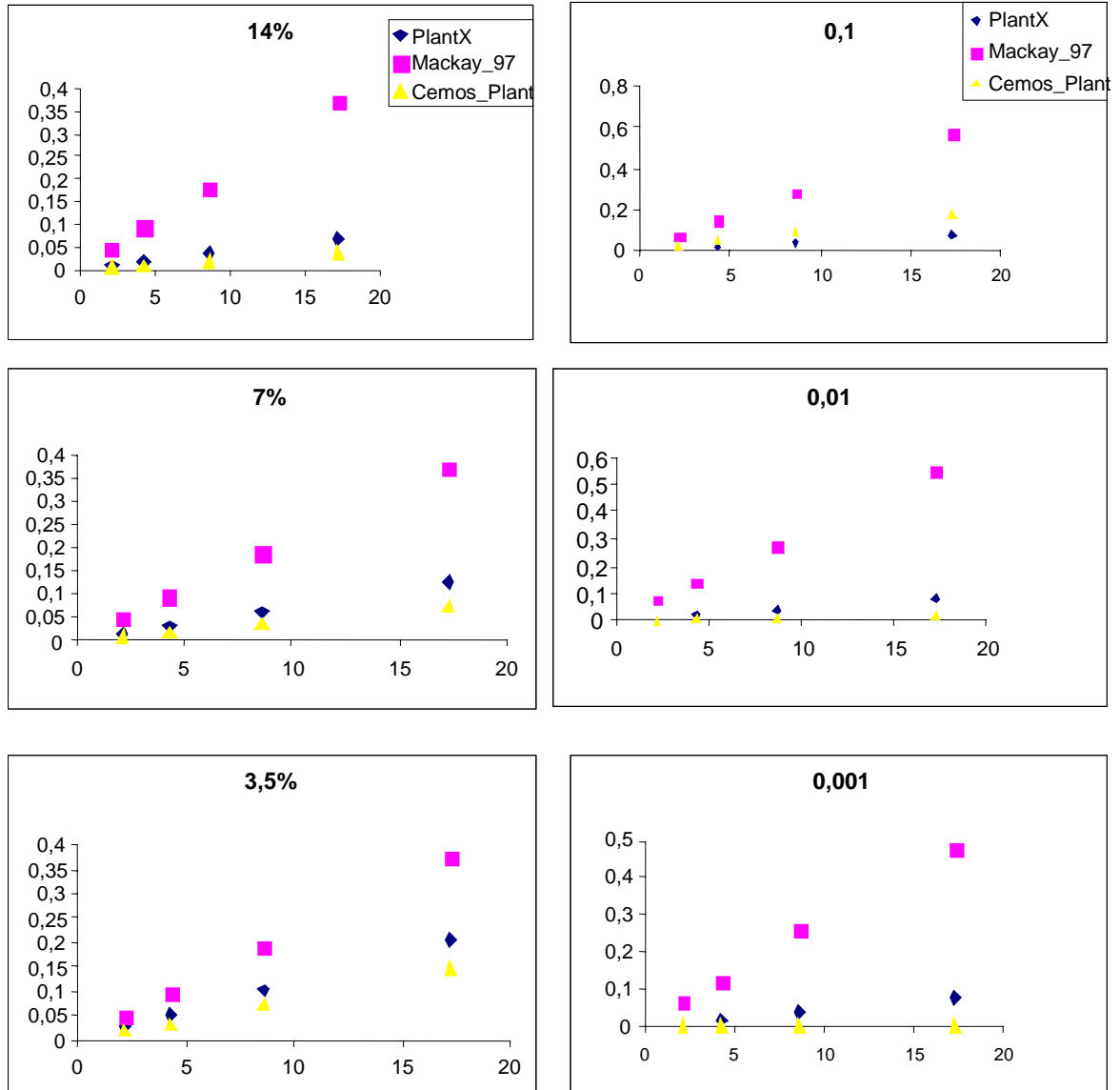


Figure 2 : Etude paramétrique pour la teneur en matière organique des sols.

Figure 3 : Etude paramétrique pour la teneur en lipide des racines

x : concentration dans le sol, mg kg^{-1}

y : concentration dans la plante, mg kg^{-1}

8.3.1.2 Teneur en lipide de la racine

Pour la teneur en lipide la plus élevée dans la racine (0,1 %), les trois modèles prédisent une augmentation de la teneur en polluant dans le végétal lorsque la teneur dans le sol augmente. Pour des teneurs plus faibles, cette augmentation est observée uniquement pour les modèles Mackay_97 et PlantX.

Le modèle Cemos-Plant est le plus sensible à une variation de la teneur en lipide de la racine. Par exemple, pour la teneur maximale testée du polluant dans le sol ($17,5 \text{ mg kg}^{-1}$), la teneur du polluant dans le végétal diminue d'un facteur 100 pour une diminution de la teneur en lipide d'un facteur 100, alors que les deux autres modèles ne traduisent pas ces diminutions.

Ainsi, l'utilisation de Cemos-Plant sera à privilégier lorsque le polluant étudié sera particulièrement sensible à la teneur en lipide du végétal (composé particulièrement hydrophile).

9. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Sur la base de recherches bibliographiques, 5 de modèles de transfert sol-plante de polluants organiques ont été ici sélectionnés et décrits : Plant X, Cemos-Plant, Mackay_1994, Mackay_1997 et Caltox. L'analyse de ces modèles a montré que les interfaces entre l'environnement et la plante étaient considérés de façon plus ou moins complète et complexe pour les différents modèles. *A priori*, le choix d'un modèle de transfert d'un polluant organique vers les végétaux dans le cadre d'une évaluation du risque sanitaire doit, dans un premier temps, prendre en compte les caractéristiques physico-chimiques de la molécule et le type de végétal pour lequel la modélisation doit être réalisée. Ainsi, par exemple, si l'on veut étudier le transfert d'une substance volatile vers un fruit, le choix du modèle devra permettre de prendre en compte les voies de transfert atmosphère – végétal et le compartiment « fruit » de la plante. De même, la modélisation du transfert d'une substance peu ou non volatile devra se faire en prenant notamment en compte les phénomènes caractéristiques de l'interface sol - racine. Rappelons que les paramètres donnés par défaut dans les différents modèles, ainsi que les différentes relations empiriques utilisées pour le calcul de certains paramètres sont toujours tirées de conditions expérimentales précises auxquelles il est nécessaire de se référer afin de discuter des incertitudes liées à la modélisation. Ainsi, des données proposées à partir d'expérimentations effectuées sur de l'orge, comme dans Cemos-Plant, ne sont pas nécessairement adaptées pour des simulations que l'évaluateur ferait sur une plante présente dans un jardin potager comme une tomate. Il est, en conséquence, recommandé d'adapter au mieux les valeurs utilisées dans le modèle (si celui-ci le permet) par une recherche bibliographique, et, quand cela est possible, d'effectuer des mesures expérimentales de paramètres, dans les conditions proches de celles rencontrées sur le site étudié. Cette dernière approche nécessite avant toutes expérimentations, la mise en place d'un cahier des charges précis et réfléchi, en fonction du modèle utilisé.

Actuellement, le programme expérimental SACARTOM, encadré par l'Ademe et impliquant différents partenaires (l'ENSAIA, l'EBSE, l'INERIS, l'IRH, et l'UMR INRA/Université de Bourgogne) est en cours de réalisation. En particulier, cette étude permettra de comparer les teneurs de substances organiques mesurées par des expérimentations réalisées en conditions contrôlées (vase de végétation en phytotron) à celles modélisées, et ce, en fonction des substances étudiées et des différents types de végétaux (racines, feuilles et fruits). Notamment, des ordres de grandeur des incertitudes entourant l'utilisation des modèles Plant X, Mackay_97 et Cemos-Plant, par rapport aux résultats expérimentaux obtenus seront évalués. De plus, en fin d'étude, une analyse de sensibilité permettra de définir les paramètres les plus sensibles à mesurer sur site ou à sélectionner dans la bibliographie afin d'optimiser la prédiction des concentrations dans les organes cibles. Les conclusions de cette étude devraient être disponibles à la fin de l'année 2003.

10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Briggs G.G, R.H. Bromilow, et R.H. Evans (1982) Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals of barley. *Pestic. Sci.*, **13**, 495-504.
- Hung H. et D. Mackay (1997) A novel and simple model of the uptake of organic chemicals by vegetation from air and soil. *Chemosphere*, **35** (5), 959-977.
- Kerler F. et J. Schönherr (1988) Permeation of lipophilic chemicals across plant cuticles : prediction from partition coefficients and molar volumes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **17**, 7-12.
- McKone T. et P. Ryan (1989) Human exposure to chemicals through food chains : an uncertainty analysis. *Environmental Science and Technology*, **23**, 1154-1163.
- Muller J. et al., (1994) Calculation of bioconcentration factors of persistent hydrophobic compounds in the air/vegetation system. *Chemosphere*, **29** (4), 623-640, 1994
- Paterson S., D. Mackay et C. McFarlane (1994) A model of organic uptake by plants from soil and the atmosphere. *Environmental Science and Technology*. **28**, 2259-2266.
- Trapp S. et M. Matthies (1995) Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environmental Science and Technology*, **29**, 2333-2338.
- Trapp S. et M. Matthies (1997) Chemodynamics and Environmental Modeling – An Introduction. Springer (Berlin).
- Trapp, S., M. Matthies, I. Scheunert et E.M. Topp (1990) Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants *Environment Science and Technology*. **24**, 1246-1252.
- Trapp S et C. McFarlane (1995) In Plant contamination : Modeling and Simulation of Organic Chemical Processes. *Lewis Publishers, Boca Raton, Floride*.
- Trapp S., C. McFarlane et M. Matthies (1994). Model for uptake of xenobiotics into plants : validation with bromacil experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **13** (3), 413-422.
- Trapp S. et L. Pussemier (1991) Model calculation and measurements of uptake and translocation of carbamates by bean plants. *Chemosphere*, **22** (3-4), 327-339.

Whickert F. et T. Kirchner (1987) Pathway : a dynamic food-chain model to predict radionuclide ingestion after fallout deposition. *Health Physics*, **52**, 717-737.

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb pages
1	Comparaison des points spécifiques aux modèles de transfert sol-plante des polluants organiques	14

Annexe 1

Comparaison des points spécifiques aux modèles de transfert sol-plante des polluants organiques

GENERALITES

	Plant X	Mackay_1994	Mackay_1997	Cemos-Plant	CALTOX (plante)
principe général	<ul style="list-style-type: none"> basé sur le principe de conservation de masse calculs basés sur des flux relatifs à chaque processus (en kg/s) en utilisant les coefficients de partage entre les différents compartiments résolution couplée des équations correspondant à chaque compartiment 	<ul style="list-style-type: none"> basé sur le concept de fugacité basé sur le principe de conservation de masse calculs basés sur des “valeurs de transport ou transformation” en mol/Pa/h, en utilisant les capacités de fugacité résolution couplée des équations correspondant à chaque compartiment 	<ul style="list-style-type: none"> dérive de Mackay 1994 basé sur le concept de fugacité basé sur le principe de conservation de masse calculs basés sur des “valeurs de transport ou transformation” en mol/Pa/h, en utilisant les coefficients de partage résolution pour chaque compartiments d’une équation indépendante des autres compartiments 	<ul style="list-style-type: none"> simplification de Plant X 	<ul style="list-style-type: none"> basé sur le principe de conservation de masse pour chaque compartiment équations résolues en terme d’ “inventaire molaire” (mol)
nombre de compartiments de la plante considérés	4 : racine, tige, feuille et fruit	3 : racine, tige (comprend fruit, graine...), feuille	3 : racine, tige, feuille	partie aérienne (feuille) avec les particules déposées sur la feuille (compartiment racine considéré d’une façon très simpliste à l’équilibre avec le sol)	2 : zone racine/sol et compartiment plante (partie supérieure)
“découpage” des compartiments de la plante en :	eau et lipides (non assimilés à de l’octanol)	air, eau et lipides (=octanol)	air, eau, lipides (=octanol) et glucides (cellulose)	eau et lipide (non assimilé à de l’octanol en utilisant un facteur correctif)	<ul style="list-style-type: none"> partie supérieure plante : air, eau, lipides (et autres matériaux) compartiment racine/sol : air, eau , racine et “ sol ”

“ découpage ” du compartiment sol (global) en :	sol, air et eau	air, eau et lipides	air, eau, lipides et glucides	“ sol ”, air, et eau	<ul style="list-style-type: none"> • pour le compartiment racine/sol : air, eau, racine, “ sol ” • différents compartiments du sol considérés
C_{sol} constante pendant la croissance	oui	non, variable (équation spécifique au sol comme pour les compartiments de la plante)	oui, la résolution de l'équation analytique pour le compartiment feuille suppose C_{sol} constant	oui, la résolution de l'équation analytique pour le compartiment feuille suppose C_{sol} constant	non
C_{air} constante	oui	non, variable (équation spécifique au sol comme pour les compartiments de la plante)	oui, la résolution de l'équation analytique pour le compartiment feuille suppose C_{sol} constant	oui, la résolution de l'équation analytique pour le compartiment feuille suppose C_{sol} constant	

MECANISMES CONSIDERES

	Plant X	Mackay 1994	Mackay 1997	CEMOS -Plant	CALTOX (plante)
transport entre les compartiments de la plante	oui	oui	oui	non	oui
transport par flux de xylème	oui dans la plante c'est partout le même flux volumique (en $m^3 s^{-1}$), mais la C varie selon les compartiments donc le flux massique varie selon l'échange entre les compartiments considérés	oui dans la plante, c'est partout la même " valeur de transport " (en $mol Pa^{-1} h^{-1}$), mais selon l'échange entre compartiments considérés la fugacité varie et donc le flux molaire varie	oui même flux partout, mais la concentration dans ce flux est différente selon le compartiment considéré dans un compartiment donné, le flux entrant est supposé constant (il ne dépend pas du temps, sa valeur est fixée à partir de la concentration dans le sol)	oui corrélation expérimentale entre TSCF (Transpiration Stream Concentration Factor) et K_{ow}	oui
transport par flux de phloème	oui, valeur du flux déterminée à partir de la croissance des fruits même remarque que pour le xylème, même flux partout mais la concentration dans le phloème diffère selon l'échange entre compartiments considéré	oui, considéré comme étant 5 % du flux du xylème	oui, considéré comme étant 5 % du flux du xylème (même flux partout)	x	oui phloème = phase aqueuse et phase non aqueuse (constituée de nutriments...) flux de phloème est considéré comme étant 10% du flux de xylème
échange racine - tige racine --> tige	oui xylème	oui xylème	oui xylème	x	plante - zone racine/sol : prélèvement par racine, translocation par xylème et phloème

échange racine - tige tige --> racine	non	oui phloème	oui phloème	x	plante - zone racine/sol : prélèvement par racine, translocation par xylème et phloème
échange tige - feuille tige --> feuille	oui xylème	oui xylème	oui xylème	x	x
échange tige - feuille feuille --> tige	oui phloème	oui phloème	oui phloème	x	x
échange tige - fruit tige --> fruit	oui phloème	x	x	x	x
échange tige - fruit fruit --> tige	x	x	x	x	x
échange air - sol	x	oui, diffusion entre l'air et la couche limite de sol, diffusion dans l'air du sol et diffusion dans l'eau du sol (sol = air, solide, eau et carbone organique)	x	probablement oui dans CEMOS, mais cela n'apparaît pas dans CEMOS plante, où l'on considère que Csol et Cair sont constants	oui, déposition, resuspension de poussières, diffusion à la limite sol/air
échange sol - racine sol --> racine	oui diffusion (résolution de la 1ère loi de Fick) depuis eau et air du sol + transport avec xylème	oui xylème + diffusion (=5% xylème)	oui xylème + diffusion (=5% xylème)	<ul style="list-style-type: none"> sol ---> feuille avec xylème depuis l'eau du sol sol ---> racine par simple considération d'un équilibre entre les racines et l'eau du sol 	<ul style="list-style-type: none"> oui, transfert d'eau du sol vers les racines pas d'échange du sol profond vers les feuilles mais échange des feuilles vers le sol profond

échange sol - racine racine --> sol	x	oui diffusion (=5% xylème)	oui diffusion (=5% xylème)	oui, par simple considération d'un équilibre entre les racines et l'eau du sol	x
échange air - feuille	oui, diffusion, intervention de la résistance des stomates, des cuticules et de la couche limite de l'air	oui, diffusion à travers la couche d'air, diffusion à travers les stomates à l'intérieur de la feuille et sorption dans les cuticules avec lente diffusion à travers la cuticule	oui (par diffusion), uniquement phase gazeuse, résistance des cuticules...comme dans Mackay 1994	oui, volatilisation, déposition sèche et humide, adsorption de particules (aérosols) depuis l'air sur les surfaces des plantes par diffusion : gouverné par la conductivité des feuilles et donc la résistance en série des cuticules et des stomates)	partie aérienne des plantes - air : diffusion en phase gazeuse à travers les stomates et les cuticules, accumulation et diffusion du contaminant en phase solide, déposé à la surface des feuilles
échange air - fruit	x	x	x	x	x
déposition sèche ou humide sur feuille	x	x	x	oui, la déposition sèche et hu- mide de particules est consi- dérée, la concentration dans les particules déposées sur la feuille est même calculée ; et à partir de la C_{air} une frac-tion de particules dans l'air est déterminée	oui, prise en compte de la déposition de particules (en phase solide) sur les feuilles
transformation (métabolisme)	oui, réaction du 1er ordre, avec une même constante pour tous les compartiments	constantes de réaction du 1 ^{er} ordre différente pour tous les compartiments a priori, mais en fait une seule constante est considérée car les données sont non disponibles	oui, avec une constante de réaction du premier ordre différente pour tous les compartiments	oui, avec une constante de réaction du premier ordre	oui, dans la partie supérieure de la plante
croissance	oui	oui, croissance linéaire	oui, croissance linéaire	oui, en considérant une croissance exponentielle,	x
flux par advection entrant et sortant du système air	x	oui	non	non	x

PARAMETRES

	Plant X	Mackay 1994	Mackay 1997	CEMOS-Plant	CALTOX (plante)
paramètres calculés par le modèle	C_{racine} , C_{tige} , C_{feuille} , et C_{fruit}	C_{racine} , C_{tige} , C_{feuille} , C_{air} et C_{sol}	C_{racine} , C_{tige} , C_{feuille}	C_{feuille} (dépend du temps) $C_{\text{particules}}$ déposées sur la feuille (dépend du temps) C_{racine} (indépendant du temps)	$C_{\text{zone racine/sol}}$ et $C_{\text{partie aérienne}}$ de la plante
paramètres de la plante nécessaires au fonctionnement du modèle	<ul style="list-style-type: none"> contenu en eau et lipide dans les racines, tiges, feuilles et fruits volumes (initiaux) des racines, tiges, feuilles et fruits masses (début et fin de croissance) des racines, tiges, feuilles et fruits rayon des racines surface des feuilles flux du courant de transpiration (m^3/s) pendant la nuit et le jour 	<ul style="list-style-type: none"> fraction volumique en air, eau et lipides dans les racines, tiges et feuilles volume des racines, tiges et feuilles flux de xylème (ou surface des feuilles * taux de transpiration) surface des feuilles 	<ul style="list-style-type: none"> fraction volumique en air, eau, lipides et cellulose dans les racines, tiges et feuilles volume des racines, tiges et feuilles flux de xylème (ou surface des feuilles * taux de transpiration) 	<ul style="list-style-type: none"> surface et volume des feuilles flux de transpiration teneur en eau et en lipides des feuilles et des racines (fraction massique) densité (humide) des feuilles et des racines taux de croissance 	<ul style="list-style-type: none"> teneur en matière sèche du compartiment plante (partie aérienne) inventaire masse sèche de la plante par unité de surface de plante surface de la plante densité des racines (masse fraîche) densité des plantes (partie aérienne) en masse fraîche épaisseur de la zone racine/sol flux du courant de transpiration (en m/j)

paramètres plante / polluant	<ul style="list-style-type: none"> Flux d'évapotranspiration (TSCF) temps de demi-vie du contaminant dans la plante Facteur de concentration racinaire (RCF) Facteur de concentration foliaire (LCF) 	<ul style="list-style-type: none"> constante de réaction de dégradation dans les 3 compartiments résistance dans la cuticule de la feuille résistance dans la phase air 	<ul style="list-style-type: none"> temps requis pour que le volume du compartiment soit la ½ de son volume au moment de la récolte et temps pour vider à ½ le compartiment par métabolisme pour les 3 compartiments ou constante de réaction de dégradation dans les 3 compartiments (en 1/h) et constante de croissance (taux de croissance en 1/h) résistance dans la cuticule de la feuille résistance dans la phase air 	<ul style="list-style-type: none"> constantes de réaction (taux) de métabolisme et/ou de photodégradation dans les feuilles 	
paramètres physico-chimiques du polluant	<ul style="list-style-type: none"> masse molaire constante de Henry Kow 	<ul style="list-style-type: none"> constante de Henry Kow 	<ul style="list-style-type: none"> constante de Henry Kow 	<ul style="list-style-type: none"> constante de Henry pKa Kow masse molaire Koc pression de vapeur Kd (mais il peut être calculé à partir de Koc) 	<ul style="list-style-type: none"> coefficient de diffusion dans l'air constante de Henry

paramètres polluant / environnement	x	<ul style="list-style-type: none"> coefficient de transfert de masse associé à la diffusion entre air et couche limite de sol, dans air du sol, et dans eau du sol 	x	x	x
paramètres de l'environnement (sol, air)	<ul style="list-style-type: none"> C_{sol} (global) et C_{air} fraction volumique en eau et en air du sol densité du sol sec contenu du sol en carbone organique taux d'humidité durée du jour température 	<ul style="list-style-type: none"> C_{sol} et C_{air} (à $t=0$) température volume sol et air surface du sol considéré flux d'entrée d'air dans le système (par flux advectif) et concentration dans le flux advectif fraction volumique en air, eau et lipides (matière organique) dans le sol 	<ul style="list-style-type: none"> C_{sol} et C_{air} (à $t=0$) température fraction volumique en air, eau, lipide et cellulose dans le sol 	<ul style="list-style-type: none"> pH du sol (eau du sol) humidité de l'air température de l'air densité du sol (sec) fraction volumique en eau du sol porosité totale du sol teneur en matière organique du sol taux de précipitation ($mm\ j^{-1}$) 	<ul style="list-style-type: none"> fraction volumique d'air et d'eau dans le sol charge en poussières de l'atmosphère ($en\ kg\ m^{-3}$) densité de la phase solide de la surface du sol dont est supposé provenir la charge en poussières de l'atmosphère ($en\ kg\ m^{-3}$) surface de la zone végétative surface de la zone hauteur de mélange du compartiment atmosphère
paramètres environnement/plante	x	x	x	<ul style="list-style-type: none"> weathering des particules déposées à la surface de la plante (1/s) vitesse de déposition sèche des particules (m/s) 	x
paramètres pour la modélisation	<ul style="list-style-type: none"> durée de l'expérience pas de temps pour l'intégration 	x	x	<ul style="list-style-type: none"> durée de l'expérience 	x

type de résolution des équations	numérique 4 équations différentielles couplées	numérique 5 équations différentielles couplées	analytique approximative 3 équations indépendantes dépendant du temps	analytique <ul style="list-style-type: none"> • 2 équations dépendant du temps pour le compartiment feuille et pour les particules déposées sur la feuille • 1 équation pour l'équilibre thermodynamique entre les racines et la solution du sol 	modèle dynamique
hypothèses	<ul style="list-style-type: none"> • compartiments supposés homogènes • racines = cylindre • xylème et phloème assimilés à de l'eau • concentration de vapeur d'eau saturante dans les feuilles = concentration de vapeur d'eau saturante dans l'atmosphère 	<ul style="list-style-type: none"> • compartiments supposés homogènes avec une valeur unique de la fugacité • flux de xylème et de phloème supposés constants dans la plante • xylème et phloème assimilés à de l'eau • croissance supposée linéaire 	<ul style="list-style-type: none"> • compartiments supposés homogènes avec valeur unique de la fugacité • flux de xylème et de phloème supposés uniformes dans la plante • flux "ascendant" de xylème indépendant du flux "descendant" dans phloème • dans la résolution d'une équation pour un compartiment, la fugacité entrante des autres compartiments est considérée constante • processus de transport unidirectionnels 	<ul style="list-style-type: none"> • conditions expérimentales constantes (température, humidité) • taux de transpiration constant • concentration de vapeur d'eau saturante dans les feuilles = concentration de vapeur d'eau saturante dans l'atmosphère • croissance exponentielle 	<ul style="list-style-type: none"> • xylème = eau • phloème = 99% eau (et 1% autre) • le contaminant présent dans la partie supérieure des plantes est transporté vers le sol profond par la perte des feuilles et leur dégradation avec une durée de vie effective de 180 jours • 50% (en inventaire) de la plante supposée souterraine

Hypothèses (suite)			<ul style="list-style-type: none"> tous les paramètres du modèle sont constants (coefficient de partage, propriétés physico-chimiques du contaminant, flux...) 		
processus non considérés	<ul style="list-style-type: none"> transport actif “ ion trap ” pour les composés pouvant se dissocier translocation du prélèvement par les feuilles depuis l’air vers les racines 	<ul style="list-style-type: none"> déposition d’aérosols et de gouttelettes changement saisonnier en température, précipitation, transpiration et taux de croissance non inclus idem que ceux de Plant X résistance des stomates de la feuille contre l’entrée du polluant dans la feuille 	<ul style="list-style-type: none"> déposition d’aérosols et de gouttelettes échange entre flux de xylème et de phloème idem que ceux de plant X 	<ul style="list-style-type: none"> translocation du prélèvement par les feuilles depuis l’air vers les racines échanges entre les compartiments de la plante 	

paramètres (ou constantes) proposés	<ul style="list-style-type: none"> longueur de diffusion entre la racine et le sol coefficient de corrélation pour la différence entre les lipides de la plante et l'octanol facteur exprimant la fraction de matière sèche des fruits utilisé pour la respiration (prise égale à 0) fraction d'eau dans le phloème conductance de la couche limite de l'air pour un composé Y 	<ul style="list-style-type: none"> taux de croissance = 0,1% diffusion = 5% xylème pour l'échange sol-racine flux de phloème = 5% flux de xylème 	<ul style="list-style-type: none"> rapport entre le flux de phloème et le flux de xylème (5%) rapport entre la diffusion sol/racine et le flux de xylème (5%) 	<ul style="list-style-type: none"> constante de gaz pour la vapeur d'eau (461,9 J/(kg.K)) facteur de correction pour la différence entre les lipides des compartiments de la plante et l'octanol (0,95 pour feuille et 0,77 pour racine) surface des particules dans l'air (0,00015 cm²/cm³ d'air) taux de particules dans l'air passant dans les gouttelettes de pluie (2.10⁵ (kg m⁻³ dans pluie)/(kg m⁻³ dans air)) c=0,17 Pa.m : paramètre intervenant dans le calcul du coefficient de partage phase gazeuse/particules conductance de la couche limite de l'air pour un composé Y densité de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> coefficient de diffusion de la phase vapeur dans l'air (en m²/j) résistance des stomates à la vapeur d'eau (en j/m) épaisseur de la couche limite effective entre l'air et les feuilles des plantes épaisseur de la couche de sol sur la surface des plantes vitesse de déposition effective des particules depuis l'air et la surface du sol (en m/j) dans le calcul du coefficient de partage plante (partie supérieure)/air : fractions volumiques des phases air, eau et lipides dans les tissus de la plante (partie supérieure)
-------------------------------------	---	---	---	--	---

relations proposées	x	x	<ul style="list-style-type: none"> relation entre K_{cw} (= coefficient de partage entre cellulose et eau) et K_{ow} 	<ul style="list-style-type: none"> corrélation entre TSCF et K_{ow} équation de Magnus utilisée pour calculer la concentration de vapeur d'eau saturante dans l'atmosphère (D_{ws}) comme dans Plant X relation entre la perméance (intervenant dans le calcul de la conductance des cuticules) et K_{ow} 	
avantages	<ul style="list-style-type: none"> nombreux processus pris en compte considère les fruits comme un compartiment séparé pour certains paramètres, des valeurs différentes leur sont attribuées selon la saison : été ou hiver 	<ul style="list-style-type: none"> nombreux processus pris en compte 	<ul style="list-style-type: none"> ne nécessite pas trop de paramètres très simple à modéliser 	<p>compte de nombreux processus non considérés dans les autres modèles :</p> <ul style="list-style-type: none"> dissociation éventuelle des composés déposition de particules, d'aérosols nombreux paramètres environnementaux (pluie...) 	

inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • non adapté pour des composés pouvant se dissocier 	<ul style="list-style-type: none"> • système d'équations assez lourd à résoudre • nombreux paramètres nécessaires • non adapté pour des composés pouvant se dissocier • l'échange racine/sol ne permet pas de bien déterminer la concentration en surface des racines, mais devrait être réaliste pour la concentration moyenne dans les racines 	x	<ul style="list-style-type: none"> • ne considère que le compartiment feuille • pas d'échange entre les compartiments considérés • phloème non pris en compte 	x
remarques				<ul style="list-style-type: none"> • même si ce modèle tient compte des conditions environnementales comme la pluie, l'humidité, la déposition de particules..., il a été développé par des test en laboratoires (conditions constantes) 	<ul style="list-style-type: none"> • utilise des paramètres différents des autres modèles (notamment pour ceux de la plante)

