



**Utilisation des modèles multimédias
pour l'évaluation du comportement
de substances organiques dans
l'environnement**

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable

Anne Christine Le Gall

*Unité Modélisation et Analyse Économique pour la
Gestion des Risques (MECO)
Direction des Risques Chroniques (DRC)*

8 MARS 2004

Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de substances organiques dans l'environnement

Ministère de l'Écologie et du Développement Durable

8 MARS 2004

Ce document comporte 91 pages.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Anne Christine LE GALL	Régis FARRET	Guy LANDRIEU
Qualité	Ingénieur Unité MECO	Ingénieur Unité MECO	Responsable de l'Unité MECO
Visa			

RESUME

Plusieurs réglementations internationales récemment adoptées - protocole d'Århus (1998), Convention de Stockholm (2001), proposition de Règlement Européen (2003) - ont pour objet de prévenir les risques résultant du rejet dans l'environnement de certaines substances, les « polluants organiques persistants » ou « POP ». Parmi elles, on peut citer les PCB (polychlorobiphényles), les dioxines, certains pesticides organochlorés (l'hexachlorobenzène, le chlordane, le mirex ...).

Dans ces réglementations, les polluants organiques persistants sont définis par quatre propriétés :

- la toxicité, aiguë ou chronique, pour l'homme ou pour l'environnement ;
- la bioaccumulation, c'est à dire l'accumulation du polluant dans les tissus des organismes vivants soit par exposition directe au milieu pollué, soit par ingestion d'une nourriture contaminée ;
- la persistance, c'est à dire la longévité de la molécule rejetée dans l'environnement due à sa résistance aux processus de dégradation physico-chimiques ou biologiques;
- le potentiel de transport à longue distance, c'est à dire la capacité de ces substances à être transportées loin de leurs sources d'émission via l'air ou l'eau.

La Convention de Stockholm ne porte que sur douze substances, le protocole d'Århus sur seize. Mais le champ de ces législations doit être élargi. Parmi plus de cent mille substances organiques qui sont distribuées sur le marché mondial et qui font partie de notre quotidien - pesticides, plastifiants, produits pharmaceutiques, additifs, etc... - un grand nombre de substances sont susceptibles d'avoir les propriétés des POP. Elles sont potentiellement dangereuses pour l'homme et pour l'environnement et il est nécessaire d'identifier rapidement les molécules les plus problématiques.

Si les propriétés de toxicité et de bioaccumulation d'une substance organique peuvent être évaluées par l'expérimentation préalablement à sa mise sur le marché, les propriétés de persistance dans l'environnement et de transport à longue distance ne peuvent être évaluées qu'indirectement, par une représentation - un modèle - du comportement de la substance dans l'environnement. On appelle modèles multimédias des modèles qui simulent les transferts de substances organiques entre les différents compartiments de l'environnement (air, sol, eau ...). Pour un niveau donné de rejet dans l'environnement, ils permettent de calculer les concentrations dans chacun des compartiments ainsi que la persistance et le potentiel de transport.

De nombreux modèles multimédias existent, dont plusieurs sont téléchargeables sur Internet. On décrira dans ce rapport des modèles dits « génériques » : la description de l'environnement est réduite à un petit nombre de compartiments homogènes (au minimum le sol, l'air et l'eau) ; ni la distribution des concentrations des substances au sein de chaque compartiment de l'environnement, ni leur évolution dans le temps ne sont prises en compte. On présentera plus particulièrement trois exemples de modèles multimédias de complexité croissante (EQC, ChemRange, SimpleBox), ce choix n'impliquant pas de jugement de valeur sur les modèles présentés ni sur ceux qui ne le sont pas.

A partir d'hypothèses simplificatrices et d'un petit jeu de données de base, les modèles multimédias permettent d'évaluer la persistance et le potentiel de transport d'un grand nombre de substances. On peut classer les substances par ordre croissant de persistance et de potentiel de transport. On peut aussi comparer les propriétés d'une substance à celles de substances identifiées comme POP par la Convention de Stockholm et ainsi distinguer les substances dont le comportement est considéré comme préoccupant de celles qui ne le sont pas. Des travaux méthodologiques sont en cours au sein de groupes d'experts, notamment dans le cadre de l'OCDE, pour établir de telles classifications.

On observera que les classements de substances dangereuses ainsi établis sont susceptibles de dépendre du modèle utilisé et des valeurs attribuées aux principaux paramètres du modèle. Ces variations reflètent plusieurs types d'incertitudes : simplifications inhérentes à toute modélisation ; méconnaissance de certains processus qui interviennent dans le transport des substances organiques (tels que les dépôts lors des épisodes pluvieux) ; incertitudes dues à la variabilité naturelle de l'environnement ; incertitudes de la mesure des propriétés physico-chimiques des substances. Le classement relatif des substances doit s'apprécier en tenant compte de l'ampleur de ces incertitudes.

Les modèles multimédias, qui permettent un premier tri des substances en fonction de leur persistance et leur potentiel de transport, pourraient être les outils d'une étape préliminaire de la gestion des risques posés par les substances organiques. L'analyse de risque plus complète d'une substance devra prendre en compte d'autres paramètres tels que les quantités émises, les critères d'effet (toxicité et bioaccumulation), la dispersion dans un espace géographique réel et l'évolution dans le temps de chacun des paramètres. Une telle analyse de risque devra faire appel à des modèles plus complexes. Il y a donc complémentarité entre les modèles multimédias génériques et les modèles plus complexes, tels que EUSES, Caltox ou ceux proposés par EMEP, qui permettent de réaliser des évaluations approfondies du risque que représentent les substances organiques.

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	2
TABLE DES MATIÈRES	4
LISTE DES FIGURES.....	7
LISTE DES TABLEAUX	8
GLOSSAIRE	9
ACRONYMES	10
BRÈVES DESCRIPTIONS DES MODÈLES MULTIMÉDIAS CITÉS	11
1. INTRODUCTION	12
2. QUELQUES CONCEPTS DE BASE POUR LA MODÉLISATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES	14
2.1 SPÉCIFICITÉS DES SUBSTANCES ORGANIQUES.....	14
2.2. SPÉCIFICITÉS DES MODÈLES MULTIMÉDIAS	15
2.3. QUELQUES CONCEPTS DE BASE POUR LA MODÉLISATION	15
2.3.1. <i>Principes de thermodynamique</i>	15
2.3.2. <i>Bilan de masse</i>	16
2.3.4. <i>Régime permanent, régime dynamique</i>	17
2.4. PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES UTILISÉS PAR LES MODÈLES MULTIMÉDIAS	17
2.4.1. <i>Volatilité et pression de vapeur</i>	18
2.4.2. <i>La solubilité</i>	18
2.4.3. <i>Coefficient de partition eau-gaz K_{aw} et constante de Henry</i>	18
2.4.4. <i>Coefficient de partition octanol-eau, K_{ow}</i>	19
2.4.5. <i>Coefficient de partition octanol air, K_{oa}</i>	19
2.4.6. <i>Coefficient de partition particule eau, K_d</i>	20
2.4.7. <i>Coefficient de partition matière organique - eau, K_{oc}</i>	20
2.4.8. <i>Fugacité</i>	21
2.4.9. <i>« Stickiness »</i>	23
2.4.10. <i>Quelques exemples de valeurs pour ces paramètres</i>	24
3. PARAMÈTRES POUR LA CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES ..	25
3.1. LES CRITÈRES TEMPORELS	26
3.1.1. <i>Demi-vie</i>	26
3.1.2. <i>Temps caractéristique ou temps de résidence</i>	27
3.1.3. <i>Persistance globale (P_{glob})</i>	28
3.2. LES CRITÈRES SPATIAUX	30
3.2.1. <i>Potentiel de propagation à longue distance (LRTP)</i>	30
3.2.2. <i>Portée (R, « spatial range »)</i>	33
3.2.3. <i>Potentiel de condensation froide ou potentiel d'accumulation arctique</i>	34

3.3.	CINQ TYPES DE SUBSTANCES SELON MACKAY.....	34
4.	DESCRIPTION DES MODÈLES MULTIMÉDIAS.....	38
4.1.	CONCEPTS DE BASE DES MODÈLES MULTIMÉDIAS.....	38
4.1.1.	<i>Buts et défis des modèles multimédias.....</i>	<i>38</i>
4.1.2.	<i>Hypothèses simplificatrices.....</i>	<i>38</i>
4.1.3.	<i>Processus pris en compte.....</i>	<i>39</i>
4.1.4.	<i>Spatialisation.....</i>	<i>41</i>
4.1.5.	<i>Niveaux des modèles.....</i>	<i>43</i>
4.1.6.	<i>Complexité croissante des modèles et contraintes afférentes.....</i>	<i>45</i>
4.2.	TROIS EXEMPLES DE MODÈLES MULTIMÉDIAS.....	45
4.2.1.	<i>EQC.....</i>	<i>46</i>
4.2.2.	<i>ChemRange.....</i>	<i>47</i>
4.2.3.	<i>SimpleBox, modèle multimédia au sein de EUSES.....</i>	<i>50</i>
4.2.4.	<i>Comparaison des trois modèles.....</i>	<i>52</i>
5.	UTILISATION DES MODÈLES MULTIMÉDIA.....	55
5.1.	CLASSIFICATION DES SUBSTANCES AVEC LA PERSISTANCE ET LE LRTP.....	55
5.1.1.	<i>Utilisation combinée de la persistance et du LRTP.....</i>	<i>55</i>
5.1.2.	<i>Classification absolue et classification relative.....</i>	<i>56</i>
5.2.	L'APPROCHE PAS À PAS.....	58
5.3.	ÉTUDE DE SENSIBILITÉ.....	61
5.4.	ÉTUDE D'INCERTITUDE.....	63
5.4.1.	<i>Définition.....</i>	<i>63</i>
5.4.2.	<i>Les paramètres qui causent de l'incertitude.....</i>	<i>65</i>
5.4.3.	<i>Diminuer l'incertitude : choisir les paramètres essentiels à mesurer.....</i>	<i>67</i>
5.4.4.	<i>Quel est l'ordre de grandeur de l'incertitude ? Son effet sur les résultats ?.....</i>	<i>68</i>
5.4.5.	<i>Incertitude due à la variabilité naturelle : approche par scénarios.....</i>	<i>69</i>
5.4.6.	<i>Incertitudes sur les données : approche probabiliste.....</i>	<i>70</i>
5.4.7.	<i>Quel est l'effet de l'incertitude sur l'utilisation des modèles multimédias? Sur leur crédibilité ?.....</i>	<i>73</i>
5.5.	VALIDATION OU CONFIRMATION.....	74
6.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	76
7.	ANNEXES.....	78
7.1.	ANNEXE 1 : LE PROTOCOLE D'ÅRHUS ET LA CONVENTION DE STOCKHOLM.....	78
7.1.2.	<i>Résumé du protocole d'Århus.....</i>	<i>78</i>
7.1.2.	<i>Définition de la persistance et du potentiel de transport par le protocole d'Århus.....</i>	<i>79</i>
7.1.3.	<i>Définition de la persistance et du potentiel de transport par la Convention de Stockholm (annexe D).....</i>	<i>79</i>
7.1.4.	<i>Substances citées dans la Convention de Stockholm et dans le Protocole d'Århus.....</i>	<i>80</i>

7.1.5. Substances candidates à la dénomination de POP	80
7.2. ANNEXE 2 : COMPARAISON DE CRITÈRES DE CLASSIFICATIONS DES SUBSTANCES CHIMIQUES ENTRE DIVERS INSTRUMENTS INTERNATIONAUX.....	81
7.3. ANNEXE 3 : CONSTRUCTION MATHÉMATIQUE DE MODÈLE	82
7.4. ANNEXE 4 : PRESSION DE VAPEUR SATURANTE ET DIAGRAMME PRESSION-TEMPÉRATURE	84
7.5. ANNEXE 5 : RÉFÉRENCES.....	86

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de la décroissance à un taux $k = \ln 2/t_{1/2}$.	26
Figure 2 : Distribution d'une substance autour de la terre après émission au point source. Résultat du modèle ChemRange.	34
Figure 3 : Critères de sélection pour types de substances de 1 à 5 selon Mackay <i>et al.</i> (1996b).	35
Figure 4 : Schéma illustrant les relations entre les caractéristiques de persistance et de potentiel de transport des substances et leur répartition attendue dans l'environnement.	37
Figure 5 : La grille EMEP pour l'Europe.	42
Figure 6 : Schématisation des niveaux des modèles selon Mackay.	44
Figure 7 : Complexité des modèles et contraintes associées.	45
Figure 8 : Représentation schématique des compartiments et des transferts de substances dans le modèle EQC.	46
Figure 9 : Représentation schématique des unités de bases arrangées le long d'un cercle dans le modèle ChemRange.	48
Figure 10 : Représentation des différents blocs représentant les 3 échelles de SimpleBox.	51
Figure 11 : Portée versus persistance pour 48 substances calculées par ChemRange. Émissions dans l'air	57
Figure 12 : Portée versus persistance pour 48 substances calculées par ChemRange. Émissions dans le sol	58
Figure 13 : Schéma de l'approche pas à pas de l'analyse de risque.	59
Figure 14 : Utilisation de la persistance et du potentiel de transport en gestion du risque.	61
Figure 15 : Exemple de graphe montrant la sensibilité d'un modèle (ChemRange) à un paramètre d'entrée (Kow).	62
Figure 16 : Relations entre incertitude et nombre de paramètres dans un modèle.	64
Figure 17 : Relation entre la persistance globale et les propriétés physico-chimiques (Kow et Kaw) des substances dans le modèle EQC.	66
Figure 18 : Classification de 26 substances selon la médiane de leur portée obtenue avec le modèle advectif de Bennett <i>et al.</i> (1998). Comparaison avec ChemRange.	69
Figure 19 : Comparaison entre les concentrations de HHCB calculées dans l'eau par EUSES et les concentrations mesurées en Allemagne	70
Figure 20 : Représentation schématique des trois types de distributions utilisées le plus fréquemment pour caractériser l'incertitude des données dans les modèles multimédias.	71
Figure 21 : Fonctions de distributions cumulées de la portée de l'atrazine.	72
Figure 22 : Représentation schématique des différents niveaux et des différentes approches possibles lors de la construction d'un modèle multimédia.	82
Figure 23 : Représentation schématique de l'approche eulérienne	83
Figure 24 : Représentation schématique de l'approche lagrangienne.	83
Figure 25 : L'approche "diffusion"	84
Figure 26 : Diagramme pression - température pour une substance pure.	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Correspondances entre paramètres des modèles de fugacité et des modèles utilisant les concentrations.....	23
Tableau 2 : Données généralement nécessaires pour utiliser les modèles multimédia.....	41
Tableau 3 : Persistence globale du chlorobenzène calculée par EQC.....	52
Tableau 4 : Illustration de la linéarité des calculs de la persistence dans les modèles multimédias	53
Tableau 5 : Quelques valeurs suggérées comme guides pour évaluer quels paramètres doivent être connus avec précision dans les modèles multimédias.	68

GLOSSAIRE

Absorption : Processus chimique ou biologique au cours duquel un élément ou une molécule est assimilé au sein d'un corps solide (particule ou matière vivante). À ne pas confondre avec l'adsorption qui est un processus de surface.

Adsorption : Processus physique par lequel un ion ou une molécule est retenu à la surface d'une particule ou d'un solide. À ne pas confondre avec l'absorption qui est un processus d'assimilation.

Bassin versant : Zone géographique qui alimente une rivière et tous ses affluents. C'est donc une étendue ayant un exutoire donné, c'est-à-dire un point auquel aboutira toute goutte d'eau qui tombe sur cette surface.

Coefficient de partition : Aussi appelé coefficient de partage. Rapport des concentrations d'une substance présente dans deux milieux non solubles l'un dans l'autre (par exemple air et eau ou eau et solvant organique...) mais laissés en contact jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Compartiment : Sous-ensemble homogène de l'environnement. Le compartiment est défini par sa nature (air, eau, particule, végétation, sol, sédiment ...) et ses propriétés physico-chimiques (taille, température, composition, proportion de matière organique ...).

Demi-vie : Temps nécessaire pour que la concentration d'une substance dans un milieu diminue de moitié.

Équilibre : Situation dans laquelle un système n'a pas tendance à évoluer. Par exemple, si une substance est présente dans de l'eau et dans de l'air qui est au-dessus, il y a équilibre si les concentrations dans chacun des milieux sont telles que la substance n'a pas tendance à passer spontanément de l'un vers l'autre.

Eaux de surface : Ensemble des eaux douces des cours d'eau, des lacs, étangs, mares ... Ce terme exclue les eaux souterraines, les eaux saumâtres des marais littoraux et les eaux de mer.

Écosystème : Ensemble structuré englobant une communauté vivante (biocénose) et l'habitat dans lequel elle vit (biotope).

Entropie : Quantité thermodynamique qui décrit le désordre d'un système. Elle se calcule comme la chaleur absorbée par un système lors d'une réaction réversible divisée par sa température.

Persistance : Caractère de ce qui continue d'exister ou qui dure. Dans le cadre de la modélisation multimédia, c'est une mesure de la capacité d'une substance à rester potentiellement dans un milieu.

Sorption : Processus physique, chimique ou biologique par lequel une substance est retenue sur une surface solide ou est assimilée en son sein. « Sorption » est donc le terme générique pour désigner l'absorption ou l'adsorption.

Régime permanent : ou état stationnaire. C'est une situation qui ne varie pas dans le temps. Cet état n'est pas nécessairement caractérisé par un équilibre.

ACRONYMES

Symbole	Brève description
CFC	Chlorofluorocarbones
CTD	Distance de transport caractéristique (« <i>characteristic transport distance</i> »)
DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) éthane. Pesticide utilisé de nos jours uniquement comme insecticide pour contrôler le paludisme.
EMEP	<i>European monitoring and evaluation programme</i> : Programme de surveillance et d'évaluation de la pollution atmosphérique transfrontière http : //www.emep.int/
H	Constante de Henry
Kaw	Coefficient de partage air-eau (équivalent à la constante de Henry, mais sans unités)
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
LRTAP	Pollution atmosphérique transfrontière (« <i>Long range transboundary air pollution</i> »)
L RTP	Potentiel de transport à longue distance (« <i>Long range transport potential</i> »)
PCB	Polychlorobiphényles (209 molécules différentes au total)
PEC	Concentration prévue dans l'environnement (« <i>predicted environment concentration</i> »)
P _{glob}	Persistance globale (P _{ov} , « <i>overall persistence</i> »)
PNEC	Concentration (d'une substance toxique) à laquelle il n'y a pas d'effets prévisibles (sur un organisme) (« <i>Predicted no-effect concentration</i> »)
POP	Polluant organique persistant (« <i>persistant organic pollutant</i> »)
QSAR	« <i>Quantitative structure-activity relationship</i> »
UN-ECE	« <i>United Nation economic commission for Europe</i> », Commission économique européenne des Nations Unies

BREVES DESCRIPTIONS DES MODELES MULTIMEDIAS CITES

ChemCan: Modèle représentant en régime permanent une zone géographique d'au moins 300km de diamètre, par défaut le Canada, et décrivant 7 compartiments (y compris les poissons, la végétation et les eaux côtières) (Mackay *et al.*, 1996c).

ChemFrance : Modèle représentant la France en régime permanent. Les six compartiments simulés sont l'air, le sol, les eaux de surface, le sédiment, les eaux souterraines et les eaux côtières (Devilleers *et al.*, 1995).

ChemRange : Modèle représentant la totalité de la terre par 100 unités identiques réparties autour du globe. Chaque unité comprend trois compartiments, air, sol, eau de mer. Les calculs se font en régime permanent (Scheringer, 2002).

CozmoPOP : Modèle dynamique régional spécifique aux grands bassins versants et aux zones côtières. Décrit 8 compartiments dont l'eau de mer et la végétation (Wania *et al.*, 2000a)

EMEP : Modèle géoréférencé sur le continent européen décrit par un maillage de 150 km par 150 km. Il simule 5 compartiments atmosphériques et 5 compartiments dans le sol (Shatalov *et al.*, 2001).

Elpos : Modèle dérivé de SimpleBox (Beyer and Matthies, 2001).

EQC : Modèle représentant en régime permanent la région des grands lacs nord-américains grâce à 4 compartiments (eau, air, sol et sédiments) (Mackay *et al.*, 1996a).

EUSES : Le modèle EUSES (« *the European Union System for the Evaluation of Substances* ») est un outil d'aide à la décision. Il a été conçu pour évaluer en première approche le risque que présente une substance chimique pour l'environnement et pour la santé humaine au cours de son cycle de vie. Il comprend le modèle multimédia SimpleBox (Vermeire *et al.*, 1997).

GloboPOP : Modèle simulant en régime permanent la dispersion de substances à la surface de la terre représentée par 10 zones latitudinales de 9 compartiments chacun (sols cultivés ou pas, eaux douces et marines, sédiments et 4 couches atmosphériques) (Wania and Mackay, 2000b).

Great-Er : Modèle simulant le devenir des substances émises dans un cours d'eau composé de 5 compartiments (air, eau, sédiment, sols, biota). Inclut aussi une évaluation de la qualité des eaux et s'appuie sur des systèmes d'information géographiques (GIS) pour décrire les cours d'eau (Boeijs, 1999).

POP Cycling : Modèle dynamique évaluant les tendances sur le long terme de la distribution des POPs dans la région baltique. Décrit 85 compartiments (eau, air, végétation, sol, sédiments marins) (Wania *et al.*, 2000b).

SimpleBox : Modèle décrivant l'environnement à plusieurs échelles spatiales (locale, régionale, continentale ou globale selon les versions) à l'aide de 10 compartiments aux échelles régionales et continentales et 4 à l'échelle globale. C'est le modèle multimédia inclus dans le modèle d'évaluation des risques EUSES.

1. INTRODUCTION

Avec son livre « le printemps silencieux », Rachel Carson (1968) a initié une polémique sur l'usage des pesticides. Selon elle, certains insectes sont devenus résistants alors que leurs ennemis naturels, les oiseaux, sont tués par les concentrations auxquelles ils sont exposés dans leur nourriture. La publication de ce livre en 1962 (en anglais, en 1968 en français) a été suivie par une réaction de l'industrie chimique qui a tenté de prouver que les thèses avancées par Carson n'étaient pas fondées. Depuis, si certaines des propositions de Carson ont été réfutées, il est apparu clairement que la pollution par les substances organiques créées et utilisées par l'homme était un problème à l'échelle de la planète. Nous retrouvons des PCB dans le lait des vaches comme dans les graisses des ours polaires et des phoques vivant en Antarctique.

Depuis 1962, le débat s'est construit et s'est enrichi grâce au développement de sciences environnementales telles que l'écotoxicologie. La vision de l'impact de l'homme sur la planète s'est élargie de son environnement immédiat à l'ensemble de la planète. Cette vision s'est aussi élargie dans le temps car nous avons pris conscience que l'impact d'une substance peut être observé pendant plusieurs décennies après son émission. De fil en aiguille, la demande sociale est devenue assez forte pour que le législateur intervienne en proposant des règlements limitant ou interdisant l'utilisation de substances reconnues comme indésirables et nocives.

Ainsi, le Protocole d'Århus sur les polluants organiques persistants a été signé par 36 des 48 parties de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. Signé en 1998, ce protocole est entré en application le 23 octobre 2003. En 2001, la Convention de Stockholm, de portée mondiale, a été ouverte à la signature. En 2003, la Commission Européenne a proposé un règlement pour compléter la législation de l'Union Européenne en matière de substances chimiques. Ce règlement va au-delà des deux textes précédents en particulier dans le domaine de la gestion des déchets.

Selon les Conventions de Genève et de Stockholm, une substance est identifiée comme étant indésirable et est alors classée comme POP (polluant organique persistant) si elle présente à la fois les quatre propriétés suivantes :

- ⇒ Elle est **persistante**, c'est-à-dire qu'une fois rejetée dans l'environnement, elle n'y est pas dégradée rapidement ;
- ⇒ Elle a un **fort potentiel de transport sur les longues distances**, c'est-à-dire qu'elle est susceptible d'être transportée loin de sa source d'émission dans l'air ou dans l'eau ;
- ⇒ Elle est **toxique** ;
- ⇒ Elle est **bioaccumulable**, c'est à dire qu'elle est susceptible d'être stockée dans les tissus des organismes vivants.

La Commission Européenne utilise seulement la persistance, la bioaccumulation et la toxicité qui définissent les substances « PBT », persistantes, bioaccumulables et toxiques.

Il existe donc maintenant des accords internationaux en vigueur, une demande sociale de plus en plus forte pour préserver un environnement sain, des définitions pour les POP et les PBT. Simultanément, le marché international propose plus de 100000 composés organiques qui sont des pesticides mais aussi plastifiants, produits pharmaceutiques, additifs, etc. Ces substances font partie de notre quotidien et représentent un enjeu économique important. Toutes ne sont pas des POP, loin s'en faut. Si nous souhaitons suivre une démarche de développement durable, protégeant l'environnement et la santé humaine tout en préservant notre mode de vie et l'industrie chimique, il est urgent d'identifier quelles sont les substances les plus indésirables, c'est-à-dire les « plus POP » parmi celles qui sont aujourd'hui utilisées.

La Convention de Stockholm et le protocole d'Århus listent respectivement 12 et 16 substances dont la production et l'utilisation sont interdites ou sévèrement restreintes. Ces accords prévoient que ces listes seront allongées et donnent les critères qui permettent de déterminer si une substance est POP ou pas. Il y a, pour la persistance et le potentiel de transport, en fait deux types de critères. Les premiers sont précis : ce sont les demi-vies dans l'air, le sol ou l'eau. Ces demi-vies, qui quantifient le temps qu'il faut à une substance pour que sa concentration diminue de moitié dans le milieu considéré, sont « mono-compartiment » ou « mono-milieu » : elles ne prennent en compte le comportement des substances que dans un milieu à la fois, l'air, le sol ou l'eau. Ces critères ont l'avantage d'être simples.

Toutefois, les substances organiques circulent entre l'air, le sol, les plantes, l'eau des rivières, l'eau de mer, leurs sédiments... Les échanges entre ces différents compartiments sont permanents et sont susceptibles de conduire à des concentrations dans certains milieux plus importantes que ne le laissent suggérer les demi-vies. Par exemple, si une substance a une demi-vie faible dans l'air et longue dans le sol, sa concentration dans l'air décroît rapidement mais le sol peut en être une source permanente pour l'atmosphère. Il s'ensuit que cette substance reste présente dans l'atmosphère pendant de longues périodes. Au final le potentiel de transport et la persistance dans l'ensemble de l'environnement (air, sol, eau) sont différents de ce que suggèrent les demi-vies seules.

Les énoncés des accords internationaux permettent de prendre en compte ces comportements complexes lorsqu'ils donnent pour définition alternative de la persistance : « *Preuve que la substance est par ailleurs suffisamment persistante pour en justifier l'examen dans le cadre de la présente Convention* », et pour le potentiel de transport : « *Propriétés de la substance du point de vue de son devenir dans l'environnement et/ou résultats de modèles démontrant qu'elle peut être propagée dans l'environnement sur de longues distances par l'air, l'eau ou des espèces migratrices, et aboutir à un environnement récepteur en des lieux éloignés des sources de rejet* ». Ces définitions permettent de suivre différentes approches pour quantifier la persistance et le potentiel de transport, y compris l'approche de la modélisation multimédia.

Les modèles multimédias sont des modèles mathématiques relativement simples par rapport à la complexité de l'environnement et de la chimie des substances organiques. Ils calculent la distribution des substances entre les différents compartiments de l'environnement et en découlent la persistance et le potentiel de transport de substances organiques. Ces calculs intègrent à la fois les caractéristiques de l'environnement et celles des substances. Ce sont donc des outils qui offrent des informations plus complètes sur le devenir des substances organiques dans l'environnement que les demi-vies seules.

Les modèles multimédias sont susceptibles de devenir, à terme, des outils pour le calcul des potentiels de transport et des persistances des substances organiques. Ils peuvent en effet calculer rapidement ces paramètres de façon systématique ce qui permet de comparer les substances entre elles. Dans ces conditions, ils pourraient devenir des outils utilisés dans le cadre de l'application des Conventions internationales. Il est donc nécessaire de comprendre leur fonctionnement, leurs limites et leurs avantages.

Ce rapport a été conçu dans le but d'aider le décideur à comprendre les modèles multimédias et en particulier la façon dont ils calculent la persistance et de potentiel de transport. Il décrit d'abord les concepts des modèles multimédias et les principales propriétés des substances organiques qui déterminent leur comportement dans l'environnement. Il examine ensuite les différences qui existent entre les modèles. Enfin, il étudie les possibilités d'utilisation de la persistance et du potentiel de transport tels qu'ils sont calculés par les modèles multimédias. En particulier la prise en compte des incertitudes est discutée. L'approche suivie dans ce rapport est limitée à l'évaluation des concentrations des substances dans l'environnement et ne comprend donc aucun aspect lié à leur toxicologie ou à leur bioaccumulation.

2. QUELQUES CONCEPTS DE BASE POUR LA MODELISATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES

2.1 SPECIFICITES DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Les POP sont des substances persistantes dans l'environnement et qui sont toxiques pour le monde vivant. Cette définition a été adoptée pour exclure d'autres substances persistantes mais non toxiques, telles que les CFCs dont l'effet négatif est sur la stratosphère, pas sur le vivant (Scheringer and Wania, 2003).

La persistance représente la capacité d'une substance à rester dans un milieu pendant de longues périodes. Ces périodes sont jugées excessivement longues lorsqu'elles permettent un transport sur de longues distances ou une toxicité sur le long terme. Ainsi dans la mesure où les transports sont beaucoup plus rapides dans l'air que dans l'eau, les auteurs de la Convention de Stockholm jugent une substance indésirable dans l'air lorsqu'elle peut y séjourner plus de 2 jours alors que dans l'eau cette période est étendue à deux mois. Dans le sol, où la mobilité est réduite mais où certains organismes passent la totalité de leur cycle de vie, la notion de persistance est associée à des périodes supérieures à 6 mois.

Ces substances sont persistantes car elles ne sont pas dégradées, ou très lentement, par les processus chimiques (photolyse, hydrolyse...) ni par les processus biochimiques (dégradation bactérienne, métabolisation par les organismes supérieurs après assimilation). Il en résulte qu'on ne peut compter sur le pouvoir auto-épurateur du milieu naturel comme on le fait souvent pour les polluants « classiques » tels que le dioxyde de soufre ou les nitrates. Dans ce contexte, le concept de charges critiques basés sur l'idée qu'une restauration est possible n'est plus acceptable (Wania, 1999).

Le caractère persistant de ces substances en fait des candidates à la bioaccumulation. La bioaccumulation est la capacité des organismes à accumuler des substances chimiques présentes dans leur environnement. Cette accumulation peut se faire par transfert direct du milieu (eau, sol, air) vers l'organisme ou à travers la chaîne alimentaire. Dans ce dernier cas, si aucune épuration n'est possible par les organismes vivants, chaque proie préconcentre la substance pour son prédateur. Les niveaux augmentent le long de la chaîne alimentaire, souvent de façon non linéaire. Le risque est alors potentiellement beaucoup plus grand pour les prédateurs en bout de chaîne que pour les organismes en bas de chaîne qui sont pourtant ceux qui sont le plus directement en contact avec la substance. Il en résulte que, par rapport aux polluants classiques, le risque se pose de façon nouvelle pour ces substances car il n'est plus proportionnel à la concentration dans le milieu (Wania, 1999).

La persistance ne serait sans doute pas un problème si elle ne s'accompagnait pas d'une toxicité potentielle ou prouvée. Cette toxicité est une fonction des doses reçues par les organismes et donc, de façon directe ou indirecte, des quantités émises dans l'environnement et de la répartition subséquente de la substance entre les compartiments de l'environnement.

Or, une des caractéristiques importantes (et importante pour la modélisation) des POP est leur capacité à passer d'un milieu à un autre de façon réversible : elles peuvent par exemple passer du sol à l'air et plus tard, plus loin, de l'air au sol. Parce que les réactions de dégradation peuvent être lentes par rapport aux transferts entre milieux, le devenir des POP est, ou paraît être, gouverné par des équilibres thermodynamiques (Scheringer and Wania, 2003). C'est sur la représentation de ces équilibres que se fondent les modèles multimédias.

2.2. SPECIFICITES DES MODELES MULTIMEDIAS

On vient de le voir, le devenir des POP dans l'environnement est fortement influencé par leur capacité de passer d'un milieu à un autre. Dans les modèles, un milieu est représenté par un « compartiment ». Celui-ci est par hypothèse un sous-ensemble homogène de l'environnement. La façon la plus simple, bien que très schématique, de décrire l'ensemble de l'environnement est de considérer qu'il contient trois compartiments : l'air, l'eau et le sol. Pour obtenir une représentation plus détaillée, d'autres compartiments peuvent être ajoutés : le sédiment, les particules dans l'air, les particules dans l'eau, les végétaux, les organismes vivants. Il est aussi parfois souhaitable de subdiviser certains compartiments et de considérer comme étant différents les sols de surface et les sols profonds, les sols agricoles et les sols forestiers ou urbains, les eaux douces et les eaux marines. Il est possible de définir autant de compartiments que le demandent les objectifs du modèle et que le permettent les données disponibles. Chaque compartiment est défini par sa taille, ses propriétés physiques et chimiques et les relations qu'il a avec les autres compartiments et par lesquelles les transferts de polluants sont possibles.

L'objectif ultime de la modélisation des POP est de relier quantitativement leurs émissions à l'exposition des prédateurs en fin de chaîne alimentaire, l'homme y compris (Wania, 1999). Actuellement, cet objectif est difficilement réalisable car les données sur les substances comme sur les milieux manquent. Il est pourtant devenu essentiel d'évaluer le devenir de ces substances dans l'environnement. Les modèles multimédias y contribuent en proposant des simulations plus ou moins approximatives, selon leur complexité et leur spécificité, de la partition des substances entre les milieux. Simultanément, certains modèles calculent les indicateurs de danger que sont la persistance et le transport sur les longues distances. Ces indicateurs pourront à terme être utilisés pour classer les substances entre elles selon leur indésirabilité.

La théorie de partition des substances entre les milieux est basée sur les principes de la thermodynamique. Ceux-ci sont brièvement expliqués dans les sections suivantes.

2.3. QUELQUES CONCEPTS DE BASE POUR LA MODELISATION

2.3.1. Principes de thermodynamique

Il y a 4 grandes lois de thermodynamiques sur lesquelles se basent de nombreux calculs décrivant les milieux naturels. En particulier, la description des équilibres chimiques et la définition de la fugacité découlent de la Deuxième Loi de la thermodynamique. Selon cette loi, le désordre de l'univers, mesuré par l'entropie, tend vers un maximum. Une fois ce maximum atteint, le système est à l'équilibre.

Il découle de ce principe de la thermodynamique qu'une réaction chimique aura une tendance naturelle à avoir lieu si elle augmente le désordre de l'univers (si elle augmente son entropie). Dans ce cas là, la réaction est dite irréversible car elle ne peut se faire dans le sens inverse sans apport d'énergie. Si la réaction ne modifie pas le désordre de l'univers, elle pourra avoir lieu dans un sens ou dans le sens inverse sans apport d'énergie. On dit alors que la réaction est réversible et le système est à l'équilibre.

En pratique et dans le cas des modèles multimédias, cela permet de calculer les constantes d'équilibre (K_{ow} , K_{aw} , K_d ...) grâce auxquelles on peut déterminer dans quel compartiment une substance aura naturellement tendance à se trouver si la vitesse des échanges est rapide.

2.3.2. Bilan de masse

Le bilan de masse traduit le principe de Lavoisier selon lequel « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ». Il permet donc de vérifier que dans un volume donné (un récipient de laboratoire, un bassin versant, un pays, la planète ou un compartiment), tout corps peut être transformé ou déplacé mais ne peut disparaître. S'il y a transport à travers l'enveloppe du volume, c'est-à-dire à travers les limites géographiques du bassin versant, du pays ou de la planète, les masses transportées doivent être prises en compte. Les bilans de masse s'écrivent sous la forme d'équations du type :

Variation de la masse = apports - exports - transformations

Dans le cadre des modèles multimédia, les apports comprennent :

- les émissions,
- les concentrations initialement présentes,
- les transports ou flux depuis l'extérieur de la zone géographique considérée.

Les exports comprennent :

- l'enfouissement dans les sédiments profonds ou au fond des océans (on prend alors l'hypothèse que les substances ne reviendront pas en contact avec le monde vivant),
- les transports ou flux vers l'extérieur de la zone géographique étudiée.

Les transformations désignent :

- les processus de dégradation par les organismes biologiques, par photolyse ou par hydrolyse.

En général, les flux sont causés soit par des processus d'advection (transport d'un endroit à un autre au sein d'une masse d'eau ou d'air), soit par la diffusion (transfert de la substance d'un milieu à un autre causé par une différence de concentrations entre les deux milieux). Les lois classiques de la diffusion entre deux milieux prennent en compte les concentrations dans chacun de ces milieux. D'autre part, les diminutions de concentration causées par les processus de dégradation sont supposés suivre des lois exponentielles.

L'équation de bilan de masse s'applique à la fois à l'ensemble du système (tous compartiments confondus) et à chaque compartiment à l'intérieur du système. Ainsi, si on considère que le système est la terre dans son ensemble et qu'on peut le diviser en 4 compartiments (l'eau, le sol, l'atmosphère et le sédiment), une équation de bilan de masse s'applique à la terre et une équation de bilan de masse s'applique à chacun des compartiments. Cela fait au total 5 équations de bilan de masse.

La notion de bilan de masse est très utilisée en modélisation car elle permet d'introduire des systèmes d'équations simples pour le calcul de la concentration de la substance étudiée.

2.3.3. Notion d'équilibre

La notion de **système à l'équilibre** est une notion thermodynamique qui inclut l'équilibre chimique. Il en découle que dans un système à l'équilibre, une substance n'a pas tendance à passer d'un compartiment à un autre ou d'une forme chimique à une autre. À l'équilibre, la quantité totale d'une substance est partagée entre les différentes phases de ce système et les proportions de la substance dans chaque compartiment ne varient pas dans le temps. Elles dépendent de la nature du compartiment (sol, eau, air, particule...), des propriétés de la substance (telles que volatilité ou hydrophobicité) et des propriétés du milieu (température notamment). C'est grâce à cette notion d'équilibre que sont définies les constantes d'équilibre qui sont largement utilisées dans les modèles multimédias.

2.3.4. Régime permanent, régime dynamique

La notion de **régime permanent** définit un ensemble de conditions **invariables dans le temps**. Il en découle souvent, mais pas nécessairement, qu'en régime permanent un système est à l'équilibre. De cette correspondance vient une confusion entre régime permanent et équilibre mais les deux états ne sont pas synonymes. Un système dans un régime permanent peut ne pas être à l'équilibre. Ce serait le cas d'un flux d'air rapide ne contenant pas de polluant passant de façon continue au-dessus d'un sol pollué par une substance qui s'en échappe très lentement. La concentration de la substance n'est pas en équilibre avec sa concentration dans le sol. Toutefois, les concentrations dans l'air et dans le sol et les flux entre les deux milieux peuvent être considérés constants dans le temps et donc en régime permanent.

En régime permanent, aucune variation dans le temps ne peut être prise en compte : ce type d'approche n'est pas valable si des variations climatiques ont un effet important sur la distribution des substances ou si des discontinuités d'émissions influent sur la persistance ou la distribution de la substance dans les milieux.

En régime permanent, il n'y pas de variations des concentrations dans l'ensemble du milieu et l'équation du bilan de masse se simplifie pour devenir :

$$\text{Variation de la masse} = \text{Apports} - \text{Élimination} = 0$$

Dans l'équation ci-dessus, le terme « apports » désigne les flux entrant dans les compartiments, tels que les sources et les flux advectifs ou diffusifs entrants. Le terme « élimination » recouvre tous les exports par flux advectifs ou diffusifs et toutes les dégradations par les processus biologiques, chimiques, photochimiques ...

La notion de **régime dynamique** définit un état **qui varie en fonction du temps** et qui ne peut être décrit correctement qu'en prenant compte les changements de chaque processus dans le temps. La prise en compte du temps peut en théorie se faire avec un pas de temps court¹. Toutefois, dans la mesure où les modèles multimédias ont pour mission de décrire des composés dont les concentrations n'évoluent que sur le long terme, souvent l'échelle de temps des variations (émissions, climats) est grande (le mois ou l'année). Des événements courts (de l'ordre de la semaine, du jour ou de l'heure) ne peuvent pas être représentés par ces modèles. Ils peuvent toutefois jouer un rôle important dans la dispersion des polluants (ex : tempêtes).

2.4. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES UTILISES PAR LES MODELES MULTIMEDIAS

En modélisation, une substance est décrite par un nombre fini de paramètres. Le choix de ceux-ci dépend de la nature de la substance, de ses caractéristiques, des processus qui en détermine le devenir mais peut aussi être guidé par des considérations mathématiques. Les sections suivantes donnent les définitions des paramètres les plus couramment utilisés par les modèles multimédias.

¹ Le pas de temps est la période d'itération des calculs dans un modèle. Un pas de temps court permet de décrire les évolutions dans le temps avec une grande résolution temporelle (un résultat pour chaque minute par exemple) alors qu'un pas de temps lent donnera une description des évolutions avec une faible résolution temporelle (un résultat pour chaque année).

2.4.1. Volatilité et pression de vapeur

La volatilité est la capacité d'une substance à passer à l'état gazeux. Cette propriété peut être caractérisée par la pression de vapeur saturée, c'est-à-dire la pression qu'exerce la vapeur d'une substance en équilibre au-dessus de sa phase condensée (liquide ou solide) à une température donnée (Voir Annexe 4).

Plus une substance a une pression de vapeur élevée, plus elle est volatile et aura tendance à passer de la forme liquide ou solide à la forme gazeuse. Une substance avec une forte pression de vapeur se trouvera donc plutôt dans l'atmosphère que dans l'eau ou dans le sol.

La pression de vapeur a, évidemment, une unité de pression, telle que le Pascal (Pa), l'atmosphère (atm) ou le millimètre de mercure (mm Hg).

2.4.2. La solubilité

La solubilité est la quantité maximale d'une substance qui peut être dissoute dans un liquide à l'équilibre dans des conditions données de température et de pression. Sauf indication contraire, la solubilité est donnée dans l'eau. Son unité est une unité de concentration, mol l⁻¹ ou g m⁻³.

2.4.3. Coefficient de partition eau-gaz Kaw et constante de Henry

Le coefficient de partition air-eau Kaw et la constante de Henry quantifient le degré de partition à l'équilibre d'une substance entre la solution dans laquelle elle est dissoute et l'air.

On trouve deux expressions mathématiques différentes pour la constante de Henry dans la littérature :

1. La constante de Henry H calculée comme étant égale à la pression de vapeur saturée P_v divisée par la solubilité dans l'eau S en mol m⁻³. Son unité est alors dans le système d'unités internationales Pa m³ mol⁻¹ (Dasinger *et al.*, 1997).

Équation 1

$$H = \frac{P_v}{S}$$

H : constante de Henry (Pa m³ mol⁻¹)

P_v : pression de vapeur saturée (Pa)

S : solubilité (mol m⁻³)

2. Une autre définition de la constante de Henry est parfois utilisée, en particulier pour les composés peu solubles. Notée k_H, elle est alors calculée comme la solubilité divisée par la pression de vapeur saturée (c'est-à-dire le rapport inverse de celui donné dans la définition 1). L'unité est alors (mol m⁻³ Pa⁻¹) (Sander, 1999).

Le coefficient de partition eau-gaz Kaw se calcule à partir de la constante de Henry et n'a pas d'unité². Il se définit par :

Équation 2
$$K_{aw} = \frac{H}{RT}$$

Kaw : coefficient de partition eau-gaz (-)
 H : constante de Henry (Pa m³ mol⁻¹)
 R : la constante des gaz parfaits (8,3 Pa m³ mol⁻¹ K⁻¹ ou 8,25 10⁻⁵ atm m³ gmol⁻¹ °K⁻¹)
 T : la température absolue³ en °K

2.4.4. Coefficient de partition octanol-eau, Kow

La constante de partition octanol eau Kow est égale au rapport des concentrations qu'une substance a dans chacune des phases d'un mélange d'octanol et d'eau maintenues à l'équilibre dans des conditions de température et de pression données. Plus la constante Kow est grande plus la substance est lipophile, c'est-à-dire qu'elle a plus tendance à se dissoudre dans les graisses plutôt que dans l'eau. Kow est une grandeur sans unité (puisque c'est un rapport de concentrations).

Les valeurs de Kow varient sur une échelle couvrant plusieurs ordres de grandeur. Il est souvent commode de les exprimer sous la forme de leur logarithme en base 10. Ainsi, pour le pyrène, Kow = 1,51 10⁵ et Log Kow = 5,18.

Bien que la définition de ce paramètre soit simple, l'établissement de ses valeurs peut être difficile en raison des faibles solubilités des substances dans l'eau ou dans l'octanol. Il en résulte des variations dans les valeurs reportées par la littérature qui peuvent couvrir, pour certaines substances, plusieurs ordres de grandeurs (Burhard and Mount, 2002; Eganhouse and Pontolillo, 2002). Les difficultés analytiques rencontrées pour établir le coefficient de partition Kow ont poussé à la mise au point d'équations. Celles-ci ont en général été validées et vérifiées pour des familles de substances définies et leur utilisation doit se faire en connaissant leurs limites d'applicabilité.

2.4.5. Coefficient de partition octanol air, Koa

Le coefficient de partition octanol air Koa est une mesure de la répartition d'une substance entre l'octanol et l'air à l'équilibre dans des conditions de température et de pression données. Ce coefficient, utilisé dans certains calculs, peut soit se mesurer, soit se déduire à partir de Kow et de Kaw :

Équation 3
$$K_{oa} = \frac{K_{ow}}{K_{aw}}$$

Koa : coefficient de partition octanol-air (-)
 Kow : coefficient de partition octanol-eau (-)
 Kaw : coefficient de partition eau-gaz (-)

² Pour calculer la Kaw à partir de la constante de Henry exprimée en atm m³ mol⁻¹ il suffit de multiplier cette dernière par 41 = 1/(3,25.10⁻⁵ x 298) = 1/(R x T) USEPA (1996). Part 5: Chemical specific parameter. In "Soil screening guidance: Technical background document. Second edition", Vol. Report number EPA/540/R95/128, pp. 28. United State, environmental protection agency, Washington, USA. Site internet: http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/part_5.pdf.

³ L'échelle des températures absolues T en degrés kelvin est reliée à l'échelle des températures t en degrés celcius par la relation : T °K = t °C + 273,15.

2.4.6. Coefficient de partition particule eau, K_d

Le coefficient de partition particule eau K_d est une mesure de la répartition de la masse d'une substance entre une phase solide et une phase liquide. Dans le sol, la phase solide est formée par les particules du sol, la phase liquide est l'eau interstitielle. Dans les eaux, la phase solide est constituée des particules en suspension, la phase liquide est l'eau.

Équation 4
$$K_d = \frac{C_{sol}}{C_{eau}}$$

K_d : coefficient de partition particule eau ($l\ kg^{-1}$)
 C_{sol} : concentration de la substance dans les sols ($mg\ kg^{-1}$)
 C_{eau} : concentration de la substance dans l'eau ($mg\ l^{-1}$)

2.4.7. Coefficient de partition matière organique - eau, K_{oc}

Le coefficient de partition matière organique eau K_{oc} est une mesure du degré de partition d'une substance dissoute entre les phases d'un mélange dilué d'eau et de matière organique à l'équilibre. K_{oc} est égal à la concentration de la substance dans les particules par unité de masse de carbone organique dans ces particules sur la concentration de la substance dissoute dans la solution.

Équation 5
$$K_{oc} = \frac{C_{sol} / f_{oc}}{C_{eau}}$$

K_{oc} : coefficient de partition matière organique-eau ($l\ kg^{-1}$)
 C_{sol} : concentration de la substance dans la phase solide du sol ($mg\ kg^{-1}$)
 f_{oc} : la fraction de carbone organique dans la phase solide (-)
 C_{eau} : concentration de la substance dissoute dans l'eau ($mg\ l^{-1}$)

Plus K_{oc} est grand, plus la substance a tendance à s'adsorber ou s'absorber sur la matière organique.

Il existe plusieurs équations permettant de déterminer K_{oc} à partir de la solubilité ou du K_{ow} de la substance (« *Quantitative structure - activity relations* » (QSAR) or « *Quantitative structure - properties relations* » (QSPR)).

Pour les substances hydrophobiques et non ioniques, le coefficient K_d est relié au K_{oc} par la relation suivante :

Équation 6
$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

K_d : coefficient de partition particule eau ($l\ kg^{-1}$)
 K_{oc} : coefficient de partition matière organique-eau ($l\ kg^{-1}$)
 f_{oc} : la fraction de carbone organique dans la phase solide, dans l'eau ou dans les particules en suspension (-)

Les valeurs recommandées par le « *technical guidance document* » de l'Union Européenne sont de 0,02 pour le sol, 0,05 pour les sédiments et de 0,1 pour les particules en suspension dans les eaux douces (EC, 1996b).

2.4.8. Coefficients de diffusion pour l'air, l'eau et le sol

La diffusion est le processus par lequel une substance se déplace de l'endroit où sa concentration est la plus forte vers celui où elle est la plus faible à cause des mouvements aléatoires de ses molécules prises individuellement. Les coefficients de diffusion sont utilisés pour :

- calculer le transport entre deux points géographiques à l'intérieur d'un compartiment entre lesquels les concentrations diffèrent,
- ou pour estimer le transfert de polluant d'un compartiment à l'autre.

Dans le cas des modèles multimédias, les concentrations sont supposées homogènes au sein d'un compartiment et donc seul le deuxième cas est considéré. Les coefficients de diffusion ont la dimension d'une surface divisée par un temps (ce qui donne des unités du type $\text{cm}^2 \text{ jour}^{-1}$).

2.4.8. Fugacité

Parmi les paramètres qui sont essentiels pour décrire le devenir d'un polluant dans un environnement, la concentration est le plus important et le plus intuitif. C'est à partir des concentrations dans chaque milieu qu'ont été initialement établies les constantes d'équilibres, les bilans de masse, les bilans de charges sur lesquels toute la thermodynamique est basée. Toutefois, un autre paramètre, la fugacité, est très souvent utilisé dans les modèles multimédias. Introduit par Mackay et ses collaborateurs, ce paramètre est issu de la théorie de la thermodynamique et est utilisé à la place de la concentration.

Selon Mackay (2001), la fugacité f est une grandeur thermodynamique homogène à une pression qui représente la potentialité d'une substance à quitter un compartiment. Ainsi, toute substance évolue du compartiment où sa fugacité est élevée vers celui où elle est faible. En conséquence, lorsque deux phases sont à l'équilibre, elles ont la même fugacité.

L'utilisation de la fugacité dans les modèles multimédias repose sur deux hypothèses. Il faut d'abord que la fugacité soit proportionnelle à la concentration selon l'équation :

Équation 7	$C = f \cdot Z$	<p>C : concentration de la substance (mol m^{-3})</p> <p>f : sa fugacité (Pa)</p> <p>Z : la capacité fugace du milieu ($\text{mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-3}$)</p>
-------------------	-----------------	---

La capacité fugace Z est propre au milieu considéré et est donc supposée être indépendante de la concentration. Ceci est généralement vrai pour les POP qui se trouvent dans l'environnement dans des conditions de fortes dilutions. En revanche, Z est une grandeur dépendante de la température, de la pression, de la substance et du compartiment⁴ (Mackay *et al.*, 1996b).

Si les milieux deviennent saturés, les modèles linéaires qui permettent d'obtenir l'équation de fugacité ci-dessus ne sont alors plus valables. Des équations de type de Freundlich ou Langmuir sont alors nécessaires pour évaluer les concentrations.

⁴ On a : $Z_{\text{Air}} = 1/RT$ et $Z_{\text{Eau}} = 1/H$, où R est la constante des gaz parfaits, T la température en K et H la constante de Henry Mackay, D. (2001). Multimedia environmental models. The fugacity approach, second edition/Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, USA. ISBN 1-56670-542-8. p112.

Pour pouvoir utiliser la fugacité, il faut aussi - c'est la deuxième hypothèse d'utilisation - que ce soit les lois thermodynamiques qui contrôlent l'évolution du système et non pas la cinétique des processus en jeu. Or dans certains cas de sorption et de désorption lentes, l'évolution du milieu n'est alors plus contrôlée par les lois de la thermodynamique mais par celles de la cinétique. Les équations décrites ici et généralement utilisées dans les modèles multimédias ne permettent plus de prédire les concentrations (Mackay *et al.*, 1996b).

Le développement du concept de fugacité a permis à Mackay de démontrer l'existence de relations simples entre les différents paramètres décrivant les substances dans les milieux naturels. En particulier, lorsque plusieurs compartiments sont à l'équilibre, ils ont la même fugacité. Ainsi, la fugacité d'une substance est la même dans l'eau, les particules en suspension et le sédiment d'un lac, si ces trois compartiments sont à l'équilibre les uns avec les autres (Mackay *et al.*, 2001).

D'autre part, les modèles de fugacités sont généralement conçus avec des équations linéaires qui sont additives. Ainsi la fugacité dans un compartiment peut être déduite des fugacités dans les autres compartiments et des émissions depuis chacun d'eux vers le compartiment étudié. Les masses et les flux sont aussi des quantités additives (Mackay, 2001).

D'autre part, les coefficients de partition sont reliés aux capacités fugaces par des relations du type :

Équation 8	$K_{1,2} = \frac{Z_1}{Z_2}$	$K_{1,2}$: coefficient de partition entre les milieux 1 et 2 (air, eau, sol...)
		Z_1 et Z_2 : capacités fugaces des milieux 1 et 2

Par exemple, si 1 est l'air et 2 l'eau, $K_{1,2}$ est K_{aw} , Z_1 est la capacité fugace de l'air, Z_2 celle de l'eau.

L'utilisation de la fugacité permet également d'introduire le paramètre de transport D. Le produit de D par la fugacité est le taux de transport de la substance vers ou hors du compartiment. Le produit de D par la masse de la substance présente dans le compartiment en donne le taux de dégradation. D décrit ainsi les processus d'apport ou de perte de la substance dans le milieu. Plus D est grand, plus les processus qu'il décrit sont rapides. Son unité est les mol Pa⁻¹ h⁻¹ (Mackay, 2001).

Selon Wania (1999), les modèles de fugacités présentent les avantages suivants :

- Les équilibres entre les compartiments sont rendus évidents par l'utilisation de la fugacité.
- Les valeurs Z permettent le calcul des transferts entre deux milieux de températures différentes (atmosphère et eau ou sol) alors que les coefficients de partition classiques sont établis à une température donnée.
- Un système contenant n compartiments est décrit par n valeurs Z et par n-1 coefficients de partition indépendants les uns des autres. L'utilisation du paramètre Z permet de calculer les concentrations dans chaque compartiment avec un plus petit nombre d'équations que lorsque seules les constantes d'équilibre et les concentrations dans chaque compartiment sont utilisées.
- La comparaison des valeurs D permet une comparaison instantanée de l'importance de chaque processus car ce paramètre intègre les vitesses de toutes les réactions (transports diffusifs et advectifs ainsi que les dégradations).

Ainsi, utiliser la fugacité se justifie par la simplification des systèmes d'équations à résoudre au sein du modèle multimédia. On peut toutefois regretter l'introduction d'un

paramètre dont la signification et la réalité physique sont moins facile à expliquer que celle de la concentration.

Pour mémoire, le Tableau 1 donne les correspondances qui peuvent être faites entre la fugacité f , la capacité fugace Z et le paramètre de transport D et les paramètres de l'approche plus classique qui utilise les concentrations et les constantes de stabilité K .

Tableau 1 : Correspondances entre paramètres des modèles de fugacité et des modèles utilisant les concentrations.

Modèles fugacité	Modèles concentrations	Pour décrire
Fugacité f (Pa)	Concentration (mol l ⁻¹)	L'activité d'une substance chimique dans une phase donnée.
Capacité fugace (mol Pa ⁻¹ m ⁻³)	Coefficients de partition (unités variant selon les coefficients)	Les équilibres de partage entre les différentes phases.
D (mol Pa ⁻¹ h ⁻¹)	Taux de transport et de dégradation (mol jour ⁻¹)	Les taux de transport entre compartiments et les processus de dégradation.

2.4.9. « Stickiness »

C'est la fraction d'une substance qui est retenue à la surface d'un milieu (sol, eau, particule) une fois qu'elle y a été déposée. Cette propriété décrit la capacité d'un milieu à retenir une substance une fois qu'elle y s'est déposée. Bennett *et al.* (1998) définissent cette propriété comme le rapport des dépôts net (= dépôts bruts - évaporation) sur les dépôts bruts. Elle est donc fonction de l'évaporation et des réactions qui ont lieu dans le sol et s'exprime selon l'équation (Mackay *et al.*, 2001):

Équation 9

$$S_t = \frac{k_{RS}}{k_{RS} + k_E}$$

S_t : « stickiness » (pouvoir collant) (-)

k_{RS} : taux des réactions dans le sol (jour⁻¹)

k_E : taux d'évaporation (jour⁻¹)

2.4.10. Quelques exemples de valeurs pour ces paramètres

Substances	Pression de vapeur	Log Kow	Point de fusion	Constante de Henry	Solubilité dans l'eau	Référence
Pyrène	$6 \cdot 10^{-4}$ Pa	5,18	156 °C		0,132 g.m ⁻³	(Mackay <i>et al.</i> , 1996a)
Hexachlorobenzène	$1,74 \cdot 10^{-3}$ Pa à 25 °C	5,5	230 °C	$24,76 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ à 25 °C	0,020 g.m ⁻³ à 25 °C	Volatilité intermédiaire, fortement lipophile, faible solubilité dans l'eau (Wania and Mackay, 1995)
4- monochloro biphenyl	0,120 Pa à 25 °C	4,5	77,9 °C	$14,63 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ à 25 °C	1,55 g.m ⁻³ à 25 °C	Relativement volatile et hydrophobie intermédiaire (Wania and Mackay, 1995)
Lindane (γ -HCH)	0,020 Pa à 25 °C	3.8	112,5 °C	$0.41 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ à 25 °C	14,13 g.m ⁻³ à 25 °C	volatilité intermédiaire, soluble dans l'eau (Wania and Mackay, 1995)
DDT	$6,21 \cdot 10^{-5}$ Pa à 25 °C	6.19	108,8 °C	$3.73 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ à 25 °C	$5,91 \cdot 10^{-3}$ g.m ⁻³ à 25 °C	Non volatile et lipophile (Wania and Mackay, 1995)
Chlorobenzène	1580 Pa	2.8	-45,6 °C	$368 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$	484 g m ⁻³	Volatile. (valeur donnée dans EQC, Mackay).

3. PARAMETRES POUR LA CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES

L'annexe D de la Convention de Stockholm (2001) suggère que quatre critères soient utilisés pour classer les substances chimiques comme « polluant organique persistant » (voir Section 7.1.3). Ce sont :

- la persistance,
- le potentiel de propagation à longue distance,
- la bioaccumulation,
- les effets nocifs (toxicité, écotoxicité).

Dans la littérature scientifique, d'autres paramètres sont cités, parfois dans le but de préciser la façon dont la persistance peut être quantifiée. Dans certains cas, différents auteurs font correspondre différentes définitions au même nom. Les sections ci-dessous définissent les paramètres utilisés pour caractériser la persistance et indiquent quels termes sont utilisés par différents auteurs pour désigner le même concept ou les mêmes équations.

La persistance et le potentiel de transport à longue distance des substances organiques dépendent directement des mécanismes par lesquels les molécules sont éliminées du système. Les principaux mécanismes comprennent les processus de biodégradation, de photolyse et d'oxydation et les processus de transport. La cinétique de chacun de ces mécanismes est souvent supposée suivre une loi exponentielle⁵ qui conduit à une décroissance de la concentration dans le milieu selon une équation du type :

Équation 10 $C = C_0 \cdot e^{-k t}$

C : concentration au temps t (mol l⁻¹ ou g g⁻¹)
 C₀ : la concentration à l'instant initial (t = 0) (mol l⁻¹ ou g g⁻¹)
 k : taux d'élimination (jour⁻¹)
 t : temps (jour)

Lorsque n mécanismes d'élimination ont lieu simultanément, si chacun est caractérisé par une constante de k_i, alors :

Équation 11 $k = k_1 + k_2 + \dots k_n$

k : taux d'élimination global (jour⁻¹)
 k_i : taux d'élimination par le processus i (jour⁻¹)

La Figure 1 montre une représentation graphique de l'Équation 10.

⁵ Pour les mécanismes d'élimination par advection, l'équation s'obtient en considérant un flux constant F pendant un temps dt. Celui-ci déplace hors du compartiment un volume égal à F dt contenant une masse de substance m = F dt C, où C est la concentration de la substance dans le compartiment. La variation de masse dans le compartiment due au flux F est donc dm = F dt C. Comme m = C V (où V est le volume du compartiment), on obtient dC/dt = F/V . C. L'intégration de cette équation est une exponentielle de la forme de l'Équation 18 avec k = F/V.

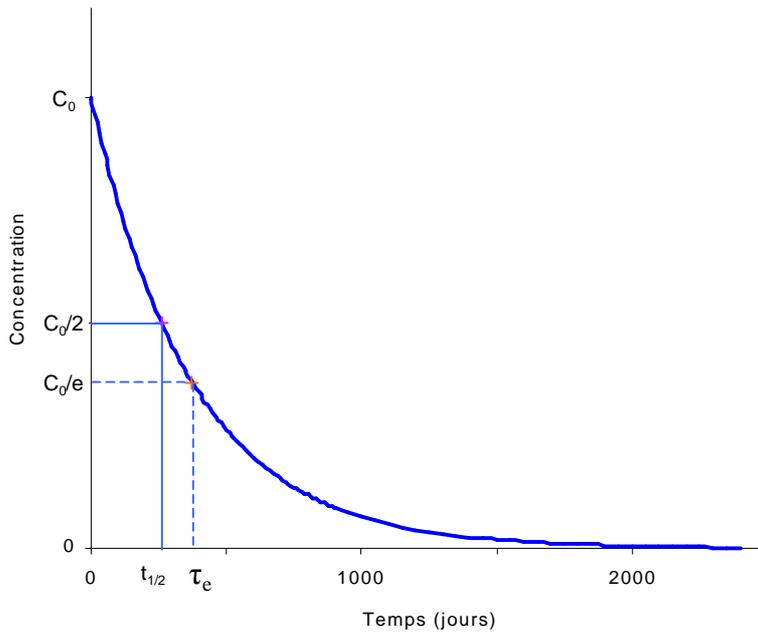


Figure 1 : Schéma de la décroissance à un taux $k = \ln 2/t_{1/2}$. La concentration initiale C_0 , le temps de demi-vie $t_{1/2}$ sont indiqués. Substance : Quinoxifène, $k_{sol} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ j}^{-1}$. $T_{1/2} = 259 \text{ j}$, $\tau_e = 374 \text{ j}$.

De l'Équation 10 sont dérivés des critères temporels et spatiaux qui seront décrits dans les sections suivantes. Les critères temporels donnent une idée du temps pendant lequel la substance se trouvera dans l'environnement en larges quantités. Ce sont : La demi-vie, le temps de résidence, le temps caractéristique et la persistance globale sont directement dérivés de cette équation. Les critères spatiaux eux, donnent une idée de la distance à la source où la substance pourra potentiellement être trouvée. Ce sont : la portée, le potentiel de condensation froide et l'échelle de hauteur atmosphérique qui sont basés sur des rapports de concentrations en différents lieux ; la distance de transport caractéristique qui se calcule en fonction du déplacement des masses d'air et des constantes de dégradation.

3.1. LES CRITERES TEMPORELS

3.1.1. Demi-vie

La demi-vie est le temps qu'il faut pour que la quantité d'une substance diminue de moitié dans un milieu donné. En utilisant l'Équation 10, on peut montrer que lorsque la concentration diminue de moitié (c'est-à-dire lorsque $C=C_0/2$), le temps de demi-vie, $t_{1/2}$, est donné par la relation :

$$\begin{aligned} \text{Équation 12} \quad t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} && t_{1/2} : \text{demi-vie (jour)} \\ &= \frac{0,693}{k} && k : \text{taux d'élimination global (jour}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Le texte de la Convention de Stockholm précise que les substances dont les demi-vies sont supérieures à 2 mois dans l'eau ou 6 mois dans le sol ou les sédiments seront classées comme persistantes.

3.1.2. Temps caractéristique ou temps de résidence

Pour un milieu composé d'un compartiment unique, le temps caractéristique ou temps de résidence τ_e d'une substance est l'inverse de sa constante de dégradation k :

Équation 13
$$\tau_e = \frac{1}{k}$$

τ_e : temps de résidence (jour)
 k : taux d'élimination global du compartiment (jour^{-1})

Et donc :

Équation 14
$$\tau_e = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}$$

τ_e : temps de résidence (jour)
 $t_{1/2}$: demi-vie dans le compartiment (jour^{-1})

On montre que lorsque le temps caractéristique s'est écoulé à $t = \tau_e$, la concentration de la substance a été divisée par e, c'est-à-dire qu'il reste environ 37% de la concentration initiale dans l'environnement. Il est intéressant de souligner que le temps de résidence, ou temps caractéristique, ne correspond donc pas au temps nécessaire pour que la totalité de la substance émise soit éliminée du compartiment considéré. Au bout du temps de résidence τ_e , ce n'est que 63% de la substance qui ont été éliminés.

Si dans un compartiment donné, n processus d'élimination caractérisés par les constantes k_i ont lieu simultanément, la concentration de la substance décroît selon l'équation :

Équation 15
$$C = C_0 \cdot e^{-(k_1+k_2+\dots+k_n)t}$$

C : concentration à l'instant t (mol g^{-1} ou mol l^{-1})
 C_0 : concentration à l'instant initial ($t=0$) (mol g^{-1} ou mol l^{-1})
 t : temps (jour)
 k_i : constante d'élimination du processus i (jour^{-1})

On peut définir des temps caractéristiques pour chacune des n processus ou pour le processus de perte global pour le compartiment :

Équations 16
$$\tau_1 = \frac{1}{k_1}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{k_2}$$

...

$$\tau_n = \frac{1}{k_n}$$

$$\tau_{tot} = \frac{1}{(k_1 + k_2 + \dots + k_n)}$$

τ_i : temps caractéristique du processus i (jour)
 k_i : constante d'élimination du processus i (jour^{-1})

Dans ces conditions, le temps caractéristique total est relié aux temps caractéristiques de chaque processus par la relation :

Équation 17
$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n}$$
 τ_{tot} : temps caractéristique total (jour)
 τ_i : temps caractéristique du processus i (jour)

Le paramètre τ_{tot} est une mesure de l'exposition sur le long terme car elle prend en compte aussi bien les processus rapides que les plus lents. Ce paramètre est une mesure d'exposition dans un seul compartiment.

La demi-vie et le temps caractéristique dans chaque compartiment sont des grandeurs qui peuvent être considérées comme étant fixées, caractéristiques de la substance dans le compartiment choisi. Elles sont indépendantes de la répartition de la substance dans la totalité de l'environnement et donc indépendantes des sources.

3.1.3. *Persistence globale (P_{glob})*

La demi-vie ou le temps de résidence définis dans les sections précédentes décrivent le comportement des substances dans un seul compartiment. Ces paramètres n'informent donc que partiellement sur le devenir des substances dans la totalité de l'environnement. En effet une longue demi-vie dans le sol n'a pas d'impact important sur la persistance dans l'environnement global pour une substance qui serait très volatile et dont toute la masse se retrouverait dans l'atmosphère.

Pour évaluer la persistance dans un environnement composé de plusieurs compartiments, l'approche est analogue à celle utilisée pour évaluer la persistance dans un seul compartiment lorsqu'il y a plusieurs processus d'élimination. Le temps caractéristique global ou persistance globale P_{glob} (« *overall persistence, P_{ov}* » en anglais) est défini par :

$$P_{glob} = \frac{\text{Masse de la substance dans tous les compartiments}}{\text{Somme des taux d'élimination}}$$

On montre que pour l'ensemble des compartiments la persistance globale peut s'exprimer sous la forme :

Équation 18
$$\frac{1}{P_{glob}} = \frac{y_{air}}{\tau_{air}} + \frac{y_{sol}}{\tau_{sol}} + \frac{y_{sed}}{\tau_{sed}} + \frac{y_{eau}}{\tau_{eau}} + \dots + \frac{y_i}{\tau_i}$$
 P_{glob} : persistance globale (jour)
 y_i : fraction de la substance dans le compartiment i (-)
 τ_i : temps caractéristique dans le compartiment i (jour)
 air, sol, sed et eau désignent les compartiments air, sol, sédiment et eau.

et où :

$$y_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$$
 Équation 19

y_i : fraction de la substance dans le compartiment i (-)
 m_i : masse de la substance dans le compartiment i (g)
 m_{tot} : masse totale de la substance dans l'ensemble des compartiments (g)

La persistance globale prend alors en compte la répartition de la substance entre les compartiments et peut dépendre du compartiment dans lequel la substance est introduite (Mackay *et al.*, 2001; Pennington, 2001).

De la même façon, la demi-vie globale se calcule grâce à l'expression :

$$\frac{1}{t_{1/2 \text{ global}}} = \frac{y_{air}}{t_{1/2 \text{ air}}} + \frac{y_{sol}}{t_{1/2 \text{ sol}}} + \frac{y_{sed}}{t_{1/2 \text{ sed}}} + \frac{y_{eau}}{t_{1/2 \text{ eau}}} + \dots + \frac{y_i}{t_{1/2 \text{ i}}}$$
 Équation 20

$t_{1/2 \text{ global}}$: demi-vie globale (jour)
 y_i : fraction de la substance dans le compartiment i (-)
 $t_{1/2 \text{ i}}$: demi-vie dans le compartiment i (jour)
 air, sol, sed et eau désignent les compartiments air, sol, sédiment et eau.

Écrite en utilisant les constantes d'élimination dans chacun des n compartiments d'un système, cette équation devient :

$$k_{glob} = \sum_n y_i k_i$$
 Équation 21

k_{glob} : taux d'élimination global du système (jour⁻¹)
 y_i : fraction de la substance dans le compartiment i (-)
 k_i : constante d'élimination dans le compartiment i (jour⁻¹)

En rapprochant cette équation de l'Équation 18, on obtient :

$$P_{glob} = \frac{1}{k_{glob}}$$
 Équation 22

P_{glob} : persistance globale (jour)
 k_{glob} : taux d'élimination global du système (jour⁻¹)

Scheringer (1996) propose une équation plus générale pour calculer la persistance. Elle ne nécessite pas l'hypothèse selon laquelle les processus de dégradations suivent la loi exponentielle décrite par l'Équation 10. Si toutefois cela est le cas, la définition de Scheringer est équivalente à la définition de la persistance globale donnée ci-dessus.

La persistance globale et la demi-vie globale ne peuvent être calculées qu'à l'aide de modèles numériques. Il est en effet nécessaire pour réaliser ces calculs de déterminer la répartition de la substance entre chaque compartiment. Celle-ci dépend des taux d'émissions de la substance dans chacun des compartiments, des processus par lesquels elle est dégradée ou éliminée et des flux de substances entre les compartiments. Ces calculs se font en prenant pour hypothèse que le système est en régime permanent mais pas forcément à l'équilibre (car les échanges entre les compartiments ne sont pas forcément instantanés).

Lorsque les temps de demi-vie globaux sont calculés par des modèles représentant plusieurs régions comprenant chacun un nombre identique de compartiments (de type ChemRange ou SimpleBox), l'advection n'est pas prise en compte. En effet, lorsqu'une substance passe d'un compartiment à un autre ou d'une région à une autre, elle ne disparaît pas de l'environnement, elle est seulement déplacée. Sa demi-vie ou sa persistance globale n'est donc pas modifiée par l'advection (Pennington and Ralston, 1999).

La persistance est maximum quand la substance est émise dans le compartiment dans lequel son taux de dégradation est le plus faible. En général, ce compartiment est le sol. C'est pourquoi la persistance globale est souvent calculée en prenant pour hypothèse que toutes les émissions ont lieu dans le sol.

3.2. LES CRITERES SPATIAUX

3.2.1. Potentiel de propagation à longue distance (LRTP)

Le potentiel de propagation à longue distance ou « *Long Range environmental Transport Potential* » (LRTP) est un des critères énoncés dans la convention de Stockholm pour caractériser les POP, mais il n'y est pas défini clairement comment il doit être quantifié. Il y est seulement suggéré que la demi-vie dans l'air puisse être utilisée. Le potentiel de propagation à longue distance correspond à la capacité d'une substance d'être « propagée dans l'environnement sur de longues distances par l'air, l'eau ou des espèces migratrices, et aboutir à un environnement récepteur en des lieux éloignés des sources de rejet » (2001). Il est important de noter que la détection d'une substance dans l'environnement est fonction de son LRTP mais aussi des quantités émises et des techniques de mesures disponibles.

Le transport à longue distance se fait essentiellement par l'air car c'est le compartiment le plus mobile. L'eau, sous forme de courants marins ou de grands fleuves, peut aussi transporter des substances sur de longues distances. Toutefois, la vitesse moyenne du vent dans l'atmosphère est souvent comprise entre 3 et 5 m s⁻¹, la vitesse de l'eau dans les rivières est également de l'ordre de quelques mètres par seconde tandis que celle des courants marins est un ordre de grandeur plus faible, à environ 0,1 m s⁻¹ ou moins (maximum vélocités mesurées dans le Gulf Stream : jusqu'à 2 m s⁻¹ mais ce ne sont que des vitesses instantanées, pas des vitesses de transport sur des distances à l'échelle de l'océan). Les transports peuvent donc se faire rapidement par les rivières à l'échelle de leurs bassins versants et rapidement par l'atmosphère à l'échelle de la planète. Ils peuvent se faire aussi à l'échelle de la planète par les courants marins, mais de façon beaucoup plus lente. Le vecteur de transport le plus « efficace » est donc l'atmosphère. C'est sans doute la raison pour laquelle plusieurs critères de transport à longue distance se basent uniquement sur le transport par l'atmosphère, négligeant à la fois le transport par les eaux et celui par les espèces migratrices. Ce dernier est sans doute le plus difficile à évaluer car il doit prendre en compte, en plus des concentrations présentes dans les différents milieux, l'assimilation des substances le long des chaînes alimentaires et le comportement de populations de proies et de leurs prédateurs. Il ne semble pas être considéré par les modèles multimédias.

Du fait de la grande mobilité de l'air, le potentiel de propagation à longue distance dépend fortement du taux de décroissance effectif des substances dans l'air. Cette décroissance est causée par la dégradation, le lessivage par les dépôts humides (pluies et brouillards), le dépôt de particules, les dépôts gazeux et la revolatilisation. La dégradation dans l'atmosphère peut être ralentie lorsque les POP adsorbent ou s'absorbent sur les aérosols. Elle peut aussi être ralentie lorsque la température diminue. Un ralentissement des taux de dégradation entraîne une augmentation du potentiel de propagation.

Plusieurs critères de transport à longue distance sont calculés par les modèles multimédias. Les plus fréquemment rencontrés sont décrits dans les sections suivantes.

3.2.2. Distance de transport caractéristique (CTD), distance de transport effective et demi-distance

La distance de transport caractéristique (CTD, « *Characteristic Travel Distance* ») d'une substance a été définie par Bennett *et al.* (1998) par analogie au temps caractéristique. C'est la distance qu'une cellule d'air doit parcourir pour que la concentration d'une substance qu'elle transporte passe d'une concentration initiale C_0 à C_0/e , c'est-à-dire pour qu'il reste environ 37% de la concentration initiale dans l'environnement. Selon ces mêmes auteurs, le choix de cette définition ne peut en aucun cas être défendu d'un point de vue purement scientifique mais c'est un concept qui peut être utilisé pour l'évaluation des risques ou par les gestionnaires de l'environnement.

Par analogie au temps de demi-vie, on peut aussi calculer la « demi-distance » qui correspond à la distance de la source à laquelle la moitié de la quantité initiale de la substance subsiste. Certains auteurs utilisent la distance de transport effective (« *Effective Travel Distance* », ETD) qui est la distance de la source à laquelle il reste dans le milieu qu'une fraction (1 ou 5% par exemple) de ce qui avait été émis. Cette approche est préférable quand toute la substance n'est pas émise dans le même milieu (Beyer *et al.*, 2000).

La façon la plus évidente et intuitive d'évaluer le transport sur les longues distances est de construire un modèle lagrangien, c'est-à-dire un modèle dans lequel on suit la particule d'air (alors que la demi-vie se calcule à partir d'un modèle eulérien dans lequel on observe ce qui se passe dans un volume fixe dans l'espace). Comme pour le calcul de la demi-vie, la CTD est dérivée d'une équation décrivant le bilan de masse dans le compartiment atmosphérique. Bennett *et al.* (1998) ont posé :

Équation 23
$$CTD = \frac{U}{k_{eff}}$$

CTD : distance de transport caractéristique, « *Characteristic Travel Distance* » (km)
 U : vitesse du vent (km/jour)
 k_{eff} : taux de dégradation « effectif » dans la parcelle d'air (jour^{-1})

k_{eff} , le taux de dégradation « effectif » dans la parcelle d'air, se calcule en fonction des taux de dégradation dans les différents compartiments du milieu et de la répartition de la substance dans l'environnement :

Équation 24
$$k_{eff} = \frac{m_{air}k_{air} + m_{sol}k_{sol} + m_{veg}k_{veg} + m_{eau}k_{eau}}{m_{air}}$$

k_{eff} : taux de dégradation « effectif » dans la parcelle d'air (jour^{-1})
 k_i : taux de dégradation dans le compartiment i (jour^{-1})
 m_i : masse de la substance dans le compartiment i (g)
 air, sol, veg et eau désignent les compartiments air, sol, végétation et eau.

En utilisant l'Équation 21, il est aisé de démontrer que :

Équation 25 $k_{glob} = y_{air} k_{eff}$

k_{glob} : taux de dégradation dans l'ensemble des compartiments (jour⁻¹)
 y_{air} : fraction de la substance dans l'air (-)
 k_{eff} : taux de dégradation « effectif » dans l'air (jour⁻¹)

En combinant cette équation avec l'Équation 22, on obtient :

Équation 26 $k_{eff} = \frac{1}{y_{air} P_{glob}}$

k_{eff} : taux de dégradation « effectif » dans l'air (jour⁻¹)
 y_{air} : fraction de la substance dans l'air (-)
 P_{glob} : persistance globale (jour)

On peut alors déduire une relation entre la CTD et la persistance globale, P_{glob} :

Équation 27 $CTD = UP_{glob} y_{air}$

CTD : distance de transport caractéristique, « *Characteristic Travel Distance* » (km)
 U : vitesse du vent (km jour⁻¹)
 P_{glob} : persistance globale (jour)
 y_{air} : fraction de la substance dans l'air à l'équilibre (-)

Cette expression mathématique simple reliant le critère spatial de la CTD au critère temporel de la persistance globale s'obtient en posant les hypothèses suivantes :

- la source de la substance chimique est continue,
- le système a atteint le régime permanent,
- il n'y a pas de dispersion latérale dans la cellule d'air considérée,
- le vent peut être représenté par un vent unidirectionnel permanent,
- les propriétés du paysage ne varient pas dans l'espace (ou peuvent être moyennées),
- la hauteur de la couche de mélange dans l'atmosphère est constante.

En posant les équations de bilan de masse différemment, Mackay *et al.* (2001) obtiennent :

Équation 28 $CTD = \frac{U}{k_R + k_D S_t}$

CTD : distance de transport caractéristique, « *Characteristic Travel Distance* » (km)
 U : vitesse du milieu mobile (air ou eau) (km jour⁻¹)
 k_R : vitesse brute de réaction (qui regroupe les processus d'apport et les processus de dégradation de la substance) (jour⁻¹)
 k_D : taux de transfert vers les autres milieux (jour⁻¹)
 S_t : « stickiness » du milieu (-)

La vitesse brute de réaction, k_R , regroupe les processus d'apport et les processus de dégradation de la substance). La « stickiness » du milieu est la fraction de la substance qui est retenue de façon permanente par le sol (voir Section 2.4.10).

Selon Mackay *et al.* (2001), la persistance globale ou temps caractéristique est alors :

Équation 29
$$P_{glob} = \frac{1}{k_R + k_D S_t}$$

P_{glob} : persistance globale (jour)
 k_R : vitesse brute de réaction (jour⁻¹)
 k_D : taux de transfert vers les autres milieux (jour⁻¹)
 S_t : « stickiness » du milieu (-)

Les calculs de la CTD ont été généralement établis en ne considérant que l'atmosphère comme milieu transportant les substances. L'approche peut être élargie aux courants marins ou aux rivières. Il a été en effet montré que le transport de certaines substances pouvait être accéléré par l'effet de déplacements simultanés dans l'air et dans l'eau combiné à un cycle de solubilisation et de volatilisation entre l'eau et l'air (effet sauterelle). Initialement, la modélisation d'un tel élargissement a semblé irréalisable car les processus d'échanges entre les eaux et leurs sédiments ou l'atmosphère et l'influence des mouvements de l'atmosphère au-dessus des eaux sont trop mal connus pour être paramétrés et modélisés (Beyer *et al.*, 2000). La CTD dans de nombreux modèles multimédias réfère donc à la distance que peut parcourir une substance au-dessus des sols.

3.2.2. Portée (R, « spatial range »)

Selon Scheringer and Wania (2003), la portée est la distance autour du point d'émission à laquelle on retrouve 95% de la substance émise (Figure 2). Pour évaluer la portée, il est d'abord nécessaire de calculer la distribution des concentrations en tous les points de l'environnement (représentées par les barres verticales de la Figure 2), puis de les additionner pour déterminer la zone dans laquelle on retrouve 95% des émissions. Il n'y a donc pas une équation simple semblable à celle qui décrit la CTD pour calculer la portée, mais une série d'équations qui font intervenir le transport des substances tout autour de la terre (elles peuvent en faire le tour plusieurs fois) et les échanges entre compartiments. La portée est une grandeur indépendante de la quantité de substance qui a été relâchée dans le milieu. Différentes portées peuvent être observées pour la même valeur de la persistance globale (Scheringer, 1996).

Comme la persistance, la portée peut être calculée pour chaque compartiment ou pour l'ensemble du système. D'après Scheringer (1996), il n'est en général pas intéressant de calculer une « portée globale », qui intégrerait les portées dans chaque compartiment, comme il est fait pour le temps caractéristique ou les demi-vies globales. En effet, pour les substances extrêmement volatiles (ou à l'inverse extrêmement peu volatiles), la portée globale serait dominée par le comportement dans l'air (ou à l'inverse dans le sol). Pour les substances de solubilité et de volatilité moyennes, les comportements dans chaque milieu ne peuvent être différenciés et on obtient donc des informations qu'il est difficile d'interpréter. Il est alors beaucoup plus parlant d'utiliser les portées de chaque milieu.

Selon Scheringer (2002), il existe la relation suivante entre la portée R calculée par le modèle ChemRange et la CTD :

Équation 30
$$CTD \approx 0.333R$$

CTD : distance de transport caractéristique (km)
R : portée (« spatial range ») (% de la circonférence de la terre)

Scheringer (2002) propose aussi de compléter les informations fournies par la portée par un nouvel indicateur, « l'efficacité de transport » (ou « transport efficiency »). C'est le rapport entre la concentration à l'endroit où la substance est émise par la concentration aux antipodes de ce point calculé par le modèle ChemRange. Pour des substances dont la portée est élevée, ce rapport est proche de 1, lorsque que la portée est de l'ordre de 30%

ce rapport approche 10^{-4} et pour des substances peu susceptibles d'être transportées sur de longues distances il est de l'ordre de 10^{-15} .

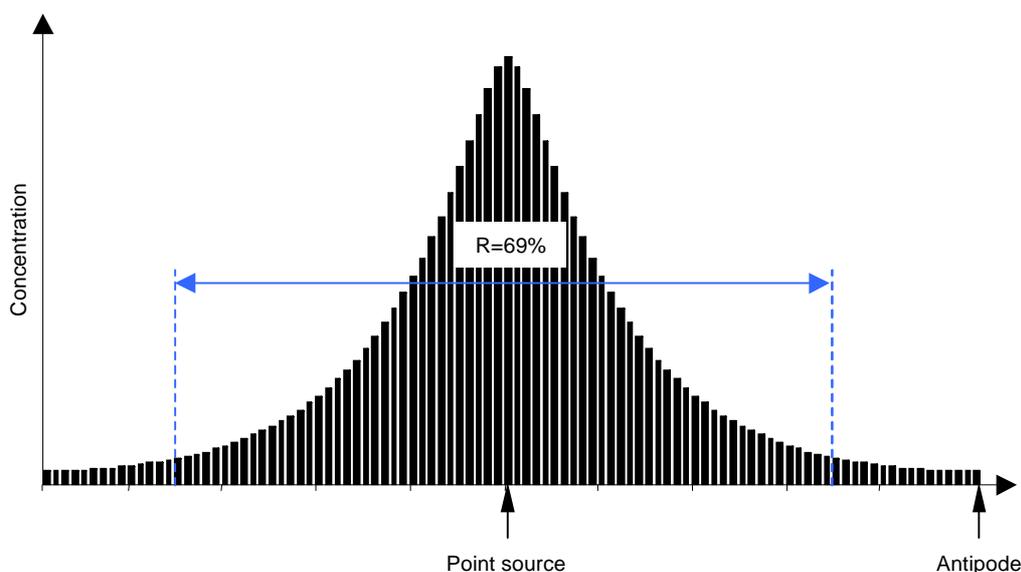


Figure 2 : Distribution d'une substance autour de la terre après émission au point source. L'axe horizontal représente la circonférence terrestre et est divisé en 100 intervalles égaux. Le 100^{ème} intervalle est à l'antipode du point source (50^{ème} intervalle). La double flèche horizontale donne l'étendue de la portée, R=69%. Émission dans le sol du polychlorobiphényle CB153. Résultat du modèle ChemRange.

3.2.3. Potentiel de condensation froide ou potentiel d'accumulation arctique

Le potentiel de condensation froide (« *cold potential condensation* ») ou le potentiel arctique (« *arctic accumulation potential* », AAP) décrivent la tendance d'une substance à se déplacer vers les régions polaires et à s'y accumuler. Ils se mesurent par le rapport de la concentration aux pôles et la concentration minimale entre l'équateur et les pôles (Scheringer and Wania, 2003).

Ces paramètres ne peuvent être calculés que par des modèles qui différencient des zones géographiques en fonction de leurs températures. Ils permettent alors de rendre compte simultanément de deux caractéristiques des substances :

- Leur potentiel de transport sur longues distances, du fait de leur volatilité élevée dans les zones tempérées ;
- Leur capacité de se condenser et de se déposer dans les zones arctiques, du fait de leur volatilité faible aux basses températures.

Certaines substances ont ces propriétés. On peut alors les retrouver à des concentrations particulièrement élevées dans les sols et les eaux des zones polaires ou de haute altitude.

3.3. CINQ TYPES DE SUBSTANCES SELON MACKAY

Mackay *et al.* (1996b) suggèrent de définir 5 types de substances selon leur pression de vapeur P_v et leur solubilité S . La connaissance du type de chaque substance permet de définir quels coefficients de partition sont nécessaires pour utiliser le modèle EQC (voir Section 4.2.1). Les définitions de ces 5 types sont données ci-dessous et la Figure 3 en est une représentation graphique.

Type 1 : Les substances qui se retrouvent dans toutes les phases : Tous les coefficients de partition sont nécessaires pour la modélisation de ces substances par les modèles

multimédias. Ces substances sont caractérisées par $S > 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ et $P_v > 10^{-7} \text{ Pa}$. Exemples : DDT, Benzo(a)pyrène.

Type 2 : Substances peu ou pas volatiles : Les coefficients de partition relatifs à la solubilité dans l'eau sont les plus importants à obtenir avec précision. Les demi-vies dans tous les compartiments sauf dans l'air sont requis. Ces substances sont caractérisées par $S > 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ et $P_v < 10^{-7} \text{ Pa}$. Exemples : Sodium dodecyl sulfate, 6,6'-di-tert-Butyl-2,2'-Methylenedi-p-Cresol, L-Ascorbic acid.

Type 3 : Substances peu solubles dans l'eau : Les coefficients de partition décrivant les affinités des substances pour le sol et l'air doivent être déterminées avec précision. Les demi-vies sont requises pour tous les compartiments sauf dans l'eau. Ces substances sont caractérisées par $S < 10^{-6} \text{ g m}^{-3}$ et $P_v > 10^{-7} \text{ Pa}$.

Type 4 : Substances non volatiles et peu solubles dans l'eau. La substance se trouve probablement sous la forme d'une phase pure (non mélangée ni à l'air ni à l'eau) ou peut être légèrement soluble dans les corps gras. Les modèles multimédias ne sont pas adaptés pour l'évaluation de la répartition de ce type de substances dans l'environnement. Exemple : OCDD (octochlorodibenzo-*para*-dioxine).

Type 5 : Les substances pour lesquelles la spéciation chimique est importante. Ces substances peuvent prendre plusieurs formes chimiques qui sont en équilibre les unes avec les autres. L'approche multimédia peut être adaptée à l'étude de la distribution des ces substances dans l'environnement mais nécessite de connaître et d'inclure les constantes d'équilibre pour chacun des équilibres chimiques. Il s'agit alors de modèles élaborés spécifiquement pour chaque substance. Exemples : les métaux, en particulier le mercure.

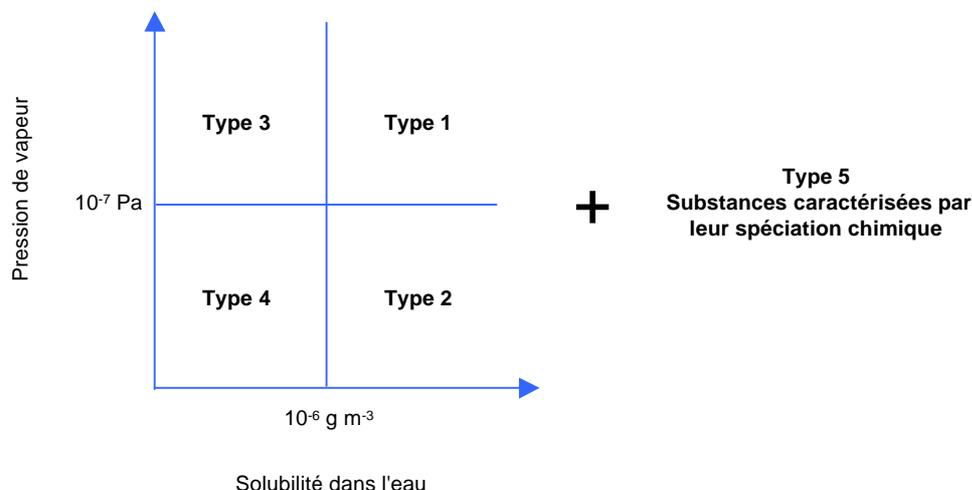


Figure 3 : Critères de sélection pour types de substances de 1 à 5 selon Mackay *et al.* (1996b).

3.4. CONCLUSIONS

Ni la portée, ni la CTD ne décrivent une distance de transport réelle. De même, la persistance ne décrit pas une durée d'exposition réelle. Ces paramètres mesurent le **potentiel** des substances à être transportées sur de longues distances et à être dégradées lentement. Les conditions environnementales réelles détermineront leur comportement. Des périodes de temps calme ralentiront le transport ; des périodes de fort ensoleillement et de chaleur peuvent accélérer la dégradation par photolyse ou la biodégradation (Scheringer *et al.*, 2002). Persistance et LRTP sont donc des indicateurs qui permettent d'évaluer la présence potentielle de substances chimiques dans l'environnement. La portée ou la CTD caractérisent l'étendue spatiale de cette présence, tandis que la

persistance indique son étendue temporelle. Ce sont des indicateurs de processus dans l'environnement global (à l'échelle de la planète). Ces paramètres permettent de donner des réponses préliminaires à des questions du type :

- qui émet quoi vers où ?
- combien de temps dureront les influences de la substance et sur quelle proportion de la surface de la planète se retrouveront-elles ?
- quels sont les avantages et les inconvénients auxquels pollueurs et pollués seront soumis ?
- peut-on appliquer le principe du pollueur payeur ?

Portée et persistance ne sont pas des indicateurs adaptés à des études à petites échelles, ni sur des sites géographiques donnés. Ils ne peuvent pas, par exemple, refléter les effets sur la répartition géographique de multiples points d'émissions. Ils peuvent être comparés et reliés à des observations empiriques mais n'en remplacent pas les spécificités et n'en donnent pas la même précision de détail.

De façon simplificatrice, on peut dire que les composés qui ont une grande CTD sont souvent des composés volatils car l'atmosphère est le vecteur de transport le plus efficace. Par contre, une grande persistance reflète d'abord une faible capacité de dégradation. En conséquence, les substances peu volatiles et peu dégradables dans le sol pourront avoir une grande persistance mais une faible CTD. De telles substances sont susceptibles de poser des problèmes environnementaux à proximité de leurs points d'émission. D'autre part, les substances très volatiles et dégradables dans le sol peuvent être caractérisées par une forte CTD mais une faible persistance. Ce type de substance présente potentiellement un risque environnemental loin de sa source d'émission. Enfin, les substances solubles dans l'eau mais peu dégradables seront transportées lentement par les rivières et les courants marins mais pourront éventuellement se retrouver dans toutes les régions de la planète. Cette schématisation, très grossière, est reprise dans la Figure 4.

La portée et la persistance sont avant tout des **indicateurs de menace potentielle** sur l'environnement. Ils n'informent pas sur la nature du danger réel : pour cela il est nécessaire de connaître en plus la toxicité des substances. En tant qu'indicateurs de menace, la portée et la persistance peuvent paraître moins inquiétants qu'un niveau de toxicité avéré mais ils ont l'avantage de permettre une évaluation de cette menace avec un jeu de données réduit et plus simple à obtenir que ceux mesurant les effets (Scheringer, 2002).

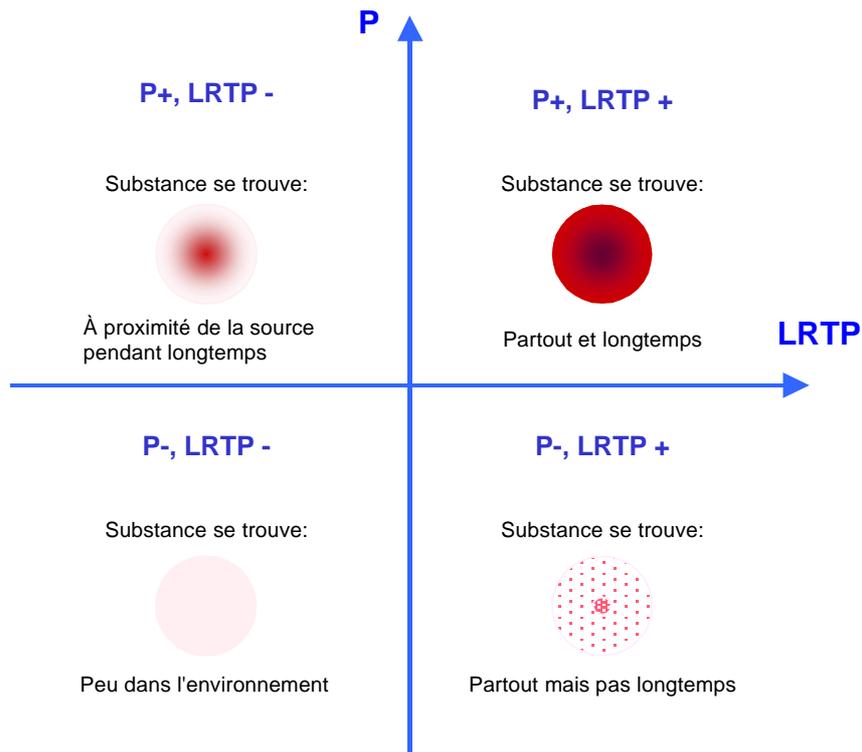


Figure 4 : Schéma illustrant les relations entre les caractéristiques de persistance et de potentiel de transport des substances et leur répartition attendue dans l'environnement.

4. DESCRIPTION DES MODELES MULTIMEDIAS

4.1. CONCEPTS DE BASE DES MODELES MULTIMEDIAS

4.1.1. Buts et défis des modèles multimédias

Les modèles multimédias ont été conçus pour évaluer le devenir des substances dans l'environnement. Ils simulent le transfert des substances entre les plusieurs compartiments (d'où le nom « multi » et « médias »). Toutefois, la complexité du milieu naturel est trop importante pour que tous les processus qui concourent au devenir des polluants organiques dans l'environnement puissent actuellement être pris en compte par les modèles. De plus, il existe un besoin pour des outils simples, rapides à utiliser et qui donnent des informations qui si elles ne sont pas très précises sont toutefois fiables. Un certain nombre de modélisateurs ont tenté de répondre à ce besoin en proposant des modèles multimédias plus ou moins simples : EQC, Elpos, CozMoPop, ChemFrance, ChemRange, ChemCan, POPCycling... Chacun de ces modèles a un champ d'application défini et a été construit dans une optique particulière (devenir dans les eaux de surface, dans une région donnée, dans les sols, dans un environnement type...). Ces modèles permettent de calculer des paramètres d'exposition tels que les concentrations, le potentiel de transport, la persistance. Ils peuvent être utilisés seuls ou peuvent être intégrés dans des modèles plus complexes d'analyse de risque. C'est le cas de SimpleBox qui permet de calculer les concentrations dans l'environnement au sein du modèle d'analyse de risque EUSES. Ainsi, les modèles pour les analyses de risque comprennent à la fois des modules d'exposition et des modules d'effets qui sont basés sur la toxicité des substances. Le résultat de l'analyse de risque est donné par la comparaison de l'exposition et de l'effet.

Le défis pour les concepteurs des modèles multimédias est d'obtenir avec le plus petit jeu possible de données décrivant la substance et l'environnement des valeurs pour les paramètres d'exposition les plus réalistes possibles. Il en découle qu'un certain nombre de compromis doivent être faits et acceptés, autant par les utilisateurs que par les concepteurs des modèles.

4.1.2. Hypothèses simplificatrices

Tout d'abord, il est possible de faire des **hypothèses sur l'espace**. Les modèles multimédias considèrent que l'environnement est une juxtaposition de compartiments homogènes, dont le nombre minimum est de trois (sol, air, eau). Chaque compartiment est défini par sa taille, par ses propriétés physiques et chimiques et par les relations qu'il a avec les compartiments voisins. Le choix de la taille des compartiments est souvent arbitraire et dépend des auteurs. Ainsi le compartiment atmosphérique a une épaisseur de 1000 m dans le modèle EQC (Mackay *et al.*, 1996a) alors qu'elle est de 6000 m dans le modèle ChemRange (Scheringer *et al.*, 2002). Les échanges entre compartiments sont fonctions des transferts de matières possibles (dépôts de particules, lessivage, vitesse des courants) et des propriétés des substances (affinité pour la matière organique, pour l'eau...). Pour tenter de décrire au mieux le devenir des substances, des compartiments peuvent être ajoutés aux trois compartiments de base. On retrouve les particules en suspension dans l'air ou dans l'eau, les sédiments, les plantes, les animaux... Toutefois, tous les processus qui entrent en jeu ne sont pas suffisamment bien compris pour être simulés mathématiquement ou sont trop complexes pour être inclus dans des modèles qui ont pour objectif de rester simples.

La deuxième série d'**hypothèses** est donc faite sur les relations par lesquelles les transferts de polluants sont possibles. Seul un nombre réduit d'**échanges** est décrit dans les modèles multimédias. De plus, ces processus sont représentés par des équations simples qui ne prennent généralement pas en compte les variations temporelles

(journalières, saisonnières, interannuelles) ou géographiques (altitude, climat, relief du terrain, présence et nature de la végétation).

La troisième série d'hypothèses concerne la description des propriétés physico-chimiques des substances. Les paramètres utilisés ont été décrits dans la Section 2.4 et quelques exemples de gammes de valeurs possibles ont été donnés en Section 2.4.11. Le modélisateur doit donc choisir les valeurs qu'il utilisera, en fonction de critères qu'il se fixe.

Enfin, les émissions sont en général considérées comme un flux continu en un point géographique donné dans un ou plusieurs compartiments de l'environnement, bien que dans la réalité elles puissent être diffuses ou provenir de différentes locations et être intermittentes. Il est clair que le nombre et la position de source influe sur la distribution géographique des substances. Cela ne pourra pas être établi par la majorité des modèles multimédias.

En fin de compte, les valeurs choisies pour les différents paramètres sont souvent ou bien des moyennes des milieux ou des processus décrits, ou bien des valeurs représentant les pires situations envisageables (« *worst case scenarios* »).

Les hypothèses simplificatrices ont l'avantage de diminuer le nombre de données nécessaires pour initialiser le modèle et de diminuer les temps de calcul. Elles présentent potentiellement l'inconvénient de limiter la validité du modèle et la précision de ses résultats.

4.1.3. Processus pris en compte

Quelle que soit la simplicité du modèle vers laquelle on tend, il y a quatre groupes de processus qu'il faut impérativement prendre en compte pour la modélisation du devenir des POP dans l'environnement (Scheringer and Wania, 2003):

- a) **Les émissions** : Il est important pour tous les types de modèles multimédias de connaître le compartiment dans lequel les substances sont rejetées car cela peut influencer à la fois la persistance globale et le potentiel de transport à longue distance. Les modèles spatialisés nécessitent en plus d'en connaître la position géographique pour pouvoir calculer les distributions dans les zones étudiées. Les quantités émises n'influent pas sur la persistance et le potentiel de transport mais sont nécessaires pour calculer les concentrations dans les différents compartiments.
- b) **Les processus de dégradation et de transformation** : Ce sont essentiellement la photolyse, l'hydrolyse et la biodégradation. Ces processus sont en première approximation décrits par des équations de décroissance exponentielle avec le temps (Équation 10). Ils sont donc caractérisés par la constante de dégradation k ou par son inverse, la demi-vie, $t_{1/2}$. Selon les connaissances disponibles, les valeurs données à ces paramètres représentent ou bien des réactions distinctes ou bien l'effet agrégé de toutes les réactions. Elles peuvent aussi être exprimées en fonction des conditions environnementales (température, humidité, concentrations de radicaux libres dans l'atmosphère...). Toutefois, la dépendance de ces processus aux conditions environnementales, bien que généralement reconnue, est souvent mal documentée. Elle est donc souvent négligée.
- c) **Les échanges ou transferts réversibles entre milieux** : Ils sont supposés résulter de mécanismes de diffusion et sont calculés grâce aux équations thermodynamiques (coefficients de partition ou capacités fugaces). Ces équations ne sont valables qu'en prenant pour hypothèse que la cinétique de ces réactions est très rapide.
- d) **Le transport dans l'atmosphère et l'océan** : Il se fait par advection, c'est-à-dire suite au transport de matière par les vents ou les courants, ou par diffusion, un processus qui résulte du mouvement aléatoire des molécules dans les fluides.

Ces quatre processus sont supposés continus et peuvent être modélisés de façon simple à l'échelle macroscopique à partir des concentrations dans les compartiments considérés. Les équations utilisées sont celles décrites au début de la Section 3.

Au fur et à mesure que les connaissances sont approfondies et que les demandes deviennent plus précises, d'autres processus peuvent être intégrés dans les modèles multimédias. Cela a bien évidemment un coût, en termes de temps de calcul et de données nécessaires au moment de l'initialisation du modèle. Parmi ces processus, une première famille (e, f, g ci-dessous) permettent d'affiner la description des mécanismes b à d :

- e) Le lessivage des sols, c'est-à-dire le flux d'eau qui traverse le sol. Plus ce flux est important, plus les substances auront tendance à s'y dissoudre et à être emportées du sol vers le compartiment eau (eau souterraine, eau de surface puis eau de mer). Ce processus peut donc accélérer le transfert du sol vers les eaux et rendre une substance plus mobile. Le potentiel de transport à longue distance peut s'en trouver accru.
- f) L'assimilation et l'élimination par les plantes et par les animaux : Les organismes vivants assimilent par contact direct, par la respiration ou par leur alimentation les substances présentes dans l'environnement. Certaines sont dégradées par leur métabolisme alors que d'autres sont accumulées et stockées, souvent dans les tissus les plus gras. Les prédateurs, même s'ils ne sont pas en contact direct avec les substances, absorbent alors ces substances : C'est le processus de bioaccumulation à travers la chaîne alimentaire. Les modèles qui prennent en compte ce processus ont souvent pour but de calculer l'exposition. Le prédateur en bout de chaîne est alors l'homme. Pour prendre en compte ces mécanismes, certains modèles, dont SimpleBox, introduisent des compartiments « végétation » et « animaux ». Les transferts entre ces compartiments, l'air, l'eau et le sol sont alors décrits par des équations spécifiques.
- g) L'occupation des sols : Elle influence la rugosité des surfaces et donc les échanges sol-atmosphère. Ainsi, d'après le modèle utilisé par Bennett *et al.* (1998) (SIMPLEBOX), la présence de végétation pourrait diminuer la CTD de la dioxine (TCDD 2,3,7,8) d'un ordre de grandeur. L'occupation des sols, via l'urbanisation, modifie aussi les chemins par lesquels les substances passent entre le sol et l'eau.

Une autre famille regroupe les processus qui font intervenir un sous-compartiment spécifique, tel que les particules dans l'air ou dans l'eau, dont il faut alors intégrer les caractéristiques et le cas échéant le comportement. Des variables telles que la concentration de particules, leur vitesse de dépôt ou de sédimentation sont alors définies dans le modèle. Les points h à l décrivent quelques-uns de ces processus.

- h) L'enfouissement dans les sédiments, le transfert dans les eaux océaniques profondes ou le transfert en dehors de l'atmosphère. Ce sont trois processus qui « éliminent » la substance de l'environnement. Cette élimination est effective à court terme mais les processus inverses (resuspension des sédiments, retour en surface des eaux profondes) peuvent avoir lieu, au moins sur le long terme.
- i) La remise en suspension des particules : Processus inverse de l'enfouissement, la remise en suspension des particules peut avoir lieu dans l'air (pour les particules du sol) ou dans l'eau pour les particules du sédiment. Ce processus a lieu en continu dans la couche limite entre le sol et l'air ou le sédiment et l'eau. Il est alors pris en compte par le calcul des coefficients de transfert entre ces milieux. Les événements exceptionnels tels que les tempêtes le sont moins souvent car beaucoup moins bien connus : ils sont en effet difficiles à observer de part leur caractère violent et leur irrégularité. Leur importance relative aux processus d'échanges « normaux » est parfois pressentie comme significative.
- j) Le transfert sur les particules dans l'air ou dans l'eau : Les substances hydrophobes ont tendance à s'adsorber sur les particules. Les formes gazeuses dans l'air ou dissoutes

dans l'eau peuvent prendre des concentrations bien plus faibles, voire négligeables, par rapport aux concentrations particulières. Les particules sont alors un vecteur de transport plus important que l'eau elle-même ou la phase gazeuse dans l'air. Ces processus sont particulièrement importants pour les substances qui sont peu volatiles.

- k) Les dépôts secs : Il en existe deux formes : La première est le dépôt direct des substances présentes dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Ce type de dépôt est en fait déjà inclus dans les échanges réversibles entre milieux (processus c). La seconde forme de dépôt sec, le dépôt de la substance sous forme particulaire, se traite distinctement en calculant la concentration des substances adsorbées ou absorbées sur les particules puis en estimant la vitesse de dépôt des particules qui peut dépendre de leur densité, de leur taille, de la rugosité du sol ...
- l) Les dépôts humides : Comme pour les dépôts secs, on distingue les dépôts humides gazeux des dépôts humides particuliers. Les premiers sont le résultat de la diffusion de la substance à l'état gazeux à travers la surface des gouttes d'eau lorsque ces dernières traversent l'atmosphère. Toutefois, le processus le plus important est le dépôt humide particulaire. Il est dû à l'interception des particules par les gouttes d'eau (de pluie, de neige ou de brouillards) puis à leur dépôt lors de la chute de ces dernières.

Il est clair que l'introduction de ces processus dans les modèles en augmente la complexité. Plus les descriptions sont précises, plus elles nécessitent des données pour les paramétrer et pour contrôler la validité des résultats obtenus. Dans les modèles multimédias simples (EQC, ChemRange, SimpleBox), ces processus sont moyennés sur de longues périodes et sur de vastes zones géographiques. Il est cependant possible d'accroître le niveau de complexité en prenant en compte leurs variabilités temporelles et spatiales.

Pour simuler tous ces processus, des données décrivant l'environnement et la substance sont nécessaires. Celles qui sont les plus couramment utilisées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : Données généralement nécessaires pour utiliser les modèles multimédia.

Propriétés des substances	Kow Constante de Henry Constantes de dégradation ou demi-vies dans chaque compartiment
Propriétés de l'environnement	Taille des compartiments Vitesse du vent Caractéristiques du sol (densité, fraction organique...) Données météorologiques (température, précipitations, ensoleillement)
Émissions	Flux horaires ou journaliers Location des sources (pour les modèles spatialisés) Quantités (pour les modèles dynamiques)

4.1.4. Spatialisation

Lorsque les compartiments sont définis par des propriétés moyennes de l'environnement réel (par exemple atmosphère de 1000 m de haut, profondeur de l'océan de 200 m, vitesse du vent de $4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$...) le modèle est dit **évaluatif ou générique**. Ce dernier terme est à employer avec précaution car son sens peut varier d'un auteur à l'autre.

Parfois il est avantageux de définir les compartiments par des propriétés qui identifient un site réel particulier, à l'échelle d'un site industriel, d'un pays ou d'un continent donné. Le modèle est alors **géoréférencé ou spatialisé**.

Les modèles ChemCan ou ChemFrance sont géoréférencés. Les compartiments ont les dimensions et les caractéristiques moyennes des zones réelles qu'ils représentent (le Canada et la France respectivement). Ce type de modèle ne permet toutefois pas de représenter des différences dans l'exposition à différentes distances des sources. Cela ne peut se faire qu'avec des modèles spatialisés qui représentent des régions avec des résolutions spatiales plus ou moins fines grâce à des grilles dont chaque carré (la « maille ») représente une zone géographique de dimensions fixées. La Figure 5 montre la grille de 150 km par 150 km du modèle EMEP. Dans chaque maille, les conditions environnementales sont supposées être homogènes. Plus les grilles sont fines, ou plus les zones sont étendues, plus la quantité de données nécessaires est importante. Certains modèles, initialement conçus pour des polluants classiques, mieux caractérisés et davantage mesurés que les substances organiques, ont été adaptés aux POP. Le risque encouru alors est d'avoir un modèle dont la précision mathématique est supérieure à la précision des données disponibles pour l'initialiser, le paramétrer et le valider.

En principe, de tels modèles pourraient être validés par des mesures sur le terrain. En pratique, et en particulier pour les modèles continentaux de type EMEP, les données de terrain sont trop rares pour que de réelles validations soient possibles. De plus ces modèles souffrent de temps de calculs qui peuvent être prohibitifs dans l'optique des analyses de risque préliminaires pour les POP (Wania, 1999).

Dans le cadre d'études bien spécifiques et utilisés par des personnes qui en connaissent bien les difficultés et les limites, ces modèles restent néanmoins des outils utiles pour la recherche. Ils permettent de comparer l'importance des différents processus et de tester les hypothèses sur les effets du climat sur les transferts des POP.

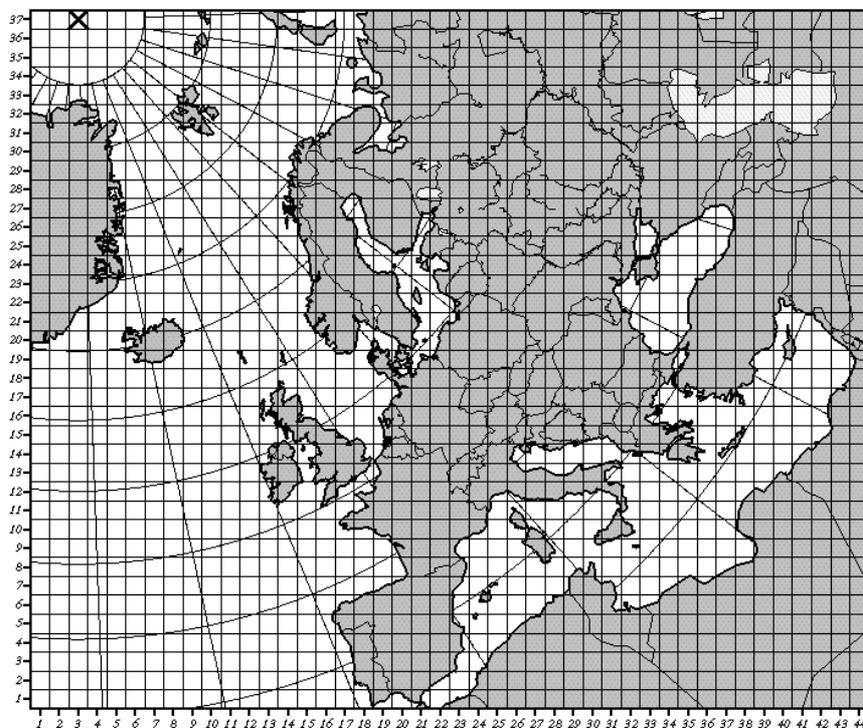


Figure 5 : La grille EMEP pour l'Europe. Chaque carré représente une maille de 150 x 150 km². <http://www.emep.int/grid/grid150.html>

4.1.5. Niveaux des modèles

Mackay a introduit la notion de niveaux des modèles de fugacité (Mackay, 2001). Les niveaux permettent de classer les modèles selon qu'ils décrivent des systèmes à l'équilibre (niveaux 1 et 2), en régime permanent mais pas à l'équilibre (niveau 3) ou en régime dynamique (niveau 4). À partir du niveau 2, des processus d'apport et de dégradation sont inclus. La Figure 6 schématise cette classification. Les réservoirs représentent les compartiments de l'environnement, les niveaux d'eau les fugacités, les flèches et les vannes les processus de transport et les éclairs les processus de dégradation.

Plus le niveau d'un modèle est élevé plus il est nécessaire d'avoir des données pour caractériser les milieux et les substances. Plus le niveau d'un modèle est élevé, plus il donne des informations détaillées. Il est donc avantageux de pouvoir cibler le type de modèle à utiliser en fonction des informations recherchées. Une description succincte des caractéristiques de chacun de ces niveaux et des informations que l'on peut attendre de chaque est donnée ci-dessous (Mackay *et al.*, 2001):

- **Niveau I :**
 - ⇒ Description : Système fermé (pas d'échanges avec l'extérieur) à l'équilibre (les échanges entre compartiments sont instantanés) en régime permanent (pas de variations dans le temps) au sein duquel il n'y a pas de pertes par dégradation.
 - ⇒ Informations obtenues : Les principaux compartiments dans lesquels la substance se retrouvera ; une approximation des concentrations relatives dans chaque compartiment.
- **Niveau II :**
 - ⇒ Description : Système ouvert (il y a des flux de matière entre le système et l'extérieur) en régime permanent au sein duquel il y a équilibre entre les compartiments. Des processus d'élimination de la substance (flux vers l'extérieur ou dégradation) sont considérés. Les apports sont égaux aux pertes.
 - ⇒ Informations obtenues : Une approximation de la persistance dans l'environnement ; les importances relatives des principaux mécanismes de perte par réaction ou advection.
- **Niveau III :**
 - ⇒ Description : Les apports sont toujours égaux aux pertes, le régime est toujours permanent. Il n'y a cependant plus d'équilibre entre les compartiments à cause de mécanismes résistifs qui limitent les transferts entre les compartiments et qui sont symbolisés par les valves sur la Figure 6.
 - ⇒ Informations obtenues : Résultat modifié selon le compartiment dans lequel la substance est émise ; importance relative des processus de transport ; identification des processus de transfert d'un milieu vers un autre ; calcul de la persistance et du potentiel de transport à longue distance.
- **Niveau IV :**
 - ⇒ Description : Les sources d'émission et les caractéristiques du milieu varient dans le temps : on parle de régime dynamique.
 - ⇒ Informations obtenues : Évolution dans le temps de la concentration au sein de chaque compartiment.

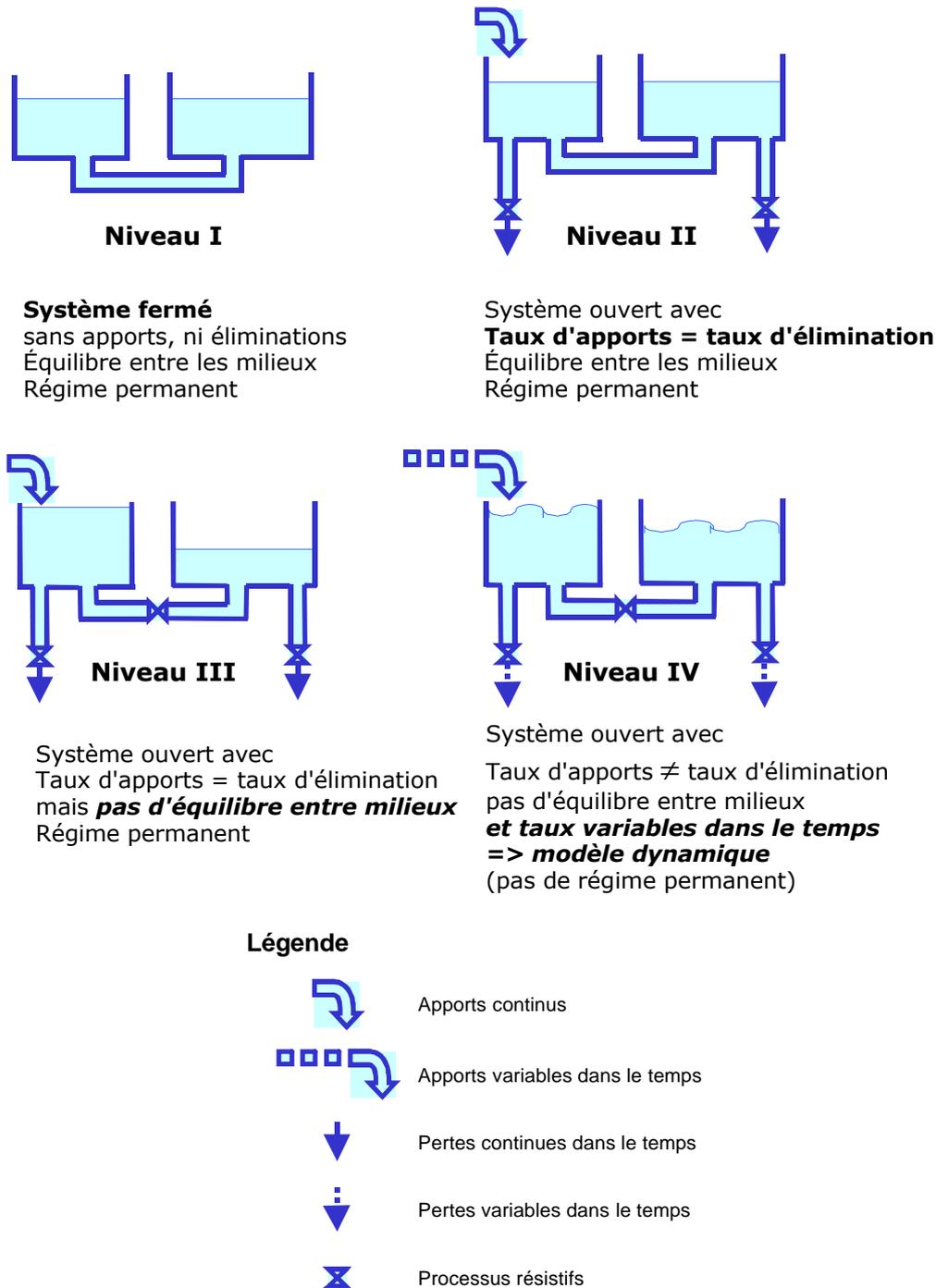


Figure 6 : Schématisation des niveaux des modèles selon Mackay (Mackay and Paterson, 1982). Chaque réservoir représente un compartiment, le niveau de l'eau représente la fugacité de la substance. Les valves représentent des processus résistifs qui limitent le transfert avec l'extérieur ou entre les compartiments.

On rencontre de plus en plus de modèles dynamiques (niveau IV). Toutefois la nécessité de disposer d'un jeu de données environnementales souvent imposant empêche l'application de tels modèles à toutes les situations. Les modèles de types niveaux I à III sont donc utilisés, en fonction à la fois des données disponibles et du degré de fiabilité ou de précision que doit avoir la réponse. Pour calculer la persistance globale d'une substance dans un environnement multimédia, un modèle de niveau III minimum est requis.

4.1.6. Complexité croissante des modèles et contraintes afférentes

Il existe en fin de compte un large spectre de modèles de complexité croissante. Comme exposé dans les Sections 4.1.4 et 4.1.5, cette complexité peut provenir soit du degré de détail dans la description spatiale, soit du « niveau » du modèle qui reflète la nature des processus pris en compte.

Gagner en précision et en fiabilité est bien sûr l'objectif des concepteurs de modèles. Jusqu'à un certain point (voir Section 5.4.1), l'incertitude diminue et la précision augmente lorsque la complexité du modèle augmente. Mais parallèlement à une augmentation de la précision, une complexité accrue implique un besoin accru de données fiables :

- pour décrire plus précisément l'environnement (davantage de compartiments, précision spatiale accrue...) ;
- pour caractériser la substance (paramètres physico-chimiques si possible mesurés dans des conditions proches de celles du milieu dans lequel se trouvera la substance) ;
- pour décrire le ou les scénarios d'émissions possibles ;
- pour valider le modèle dans les conditions d'utilisation (données de surveillance). La validation est une étape de la mise au point du modèle dont l'utilisateur « simple » n'a pas à se soucier.

En conséquence, plus un modèle est complexe plus son coût d'utilisation et le temps requis pour obtenir un résultat sont élevés. De plus, le niveau d'expertise de l'utilisateur doit également augmenter, tant pour alimenter le modèle que pour en interpréter les résultats. Il en découle que l'applicabilité d'un modèle diminue lorsque sa complexité augmente (Figure 7). Il n'est donc pas forcément souhaitable d'utiliser un modèle complexe pour évaluer une substance.



Figure 7 : Complexité des modèles et contraintes associées.

4.2. TROIS EXEMPLES DE MODELES MULTIMEDIAS

Dans cette section, trois exemples de modèles multimédias de complexité croissante sont décrits. Ils sont de niveau III et considèrent donc l'environnement comme étant en régime permanent. Ils permettent de simuler des émissions de substances organiques dans différents compartiments.

Le premier EQC a été choisi parce qu'il est un des modèles multimédias les plus simples, ne simulant le devenir des substances que dans 4 compartiments génériques. Le deuxième,

ChemRange, calcule la persistance et la portée des composés organiques le long d'un cercle qui représente la terre. Dans ce modèle, l'environnement est décrit par trois compartiments, le sol, la terre et l'eau de mer. Enfin, le troisième modèle multimédia est SimpleBox qui permet de simuler le devenir des substances dans dix compartiments au sein du modèle d'analyse de risque EUSES.

Ces modèles sont décrits ici pour illustrer les concepts discutés plus haut et permettront plus bas d'illustrer les problèmes relatifs à l'incertitude des modèles multimédia. Le choix de ces trois modèles ne reflète en aucun cas un jugement sur leur valeur ou sur celle d'autres modèles existants, trop nombreux pour être tous décrits ici.

4.2.1. EQC

4.2.1.1. Description

Le modèle EQC (« *Equilibrium Criterion model* ») a été développé par l'équipe de D. Mackay au Canada pour évaluer le comportement de substances existantes ou nouvelles dans l'environnement (Mackay *et al.*, 1996a; Mackay *et al.*, 1996b; Mackay *et al.*, 1996c). Il permet d'établir dans quel compartiment les substances auront une tendance à se partitionner, en fonction de leurs propriétés, des principaux mécanismes de dégradation et des transports entre les milieux.

C'est un exemple simple de modèle multimédia : il se compose de 4 compartiments (air, sol, eau douce et sédiments) dans chacun desquels les émissions peuvent avoir lieu. Ensuite, les calculs simulent la partition de la substance entre les quatre compartiments ainsi que l'élimination due à la dégradation de la substance dans le milieu et les processus de transport entre compartiments et vers l'extérieur de la zone de 100 000 km² décrite par le modèle. Celle-ci correspond selon ses concepteurs à une entité juridictionnelle moyenne, c'est-à-dire à la taille de l'Ohio aux États Unis ou de la Grèce en Europe. Les caractéristiques pour l'eau et les sédiments correspondent à celles que l'on trouve dans les grands lacs nord américains (eau douce, profondeur de 20 m). Ces caractéristiques de l'environnement ne peuvent pas être modifiées par l'utilisateur. La Figure 8 montre les différents compartiments et les processus simulés dans EQC.

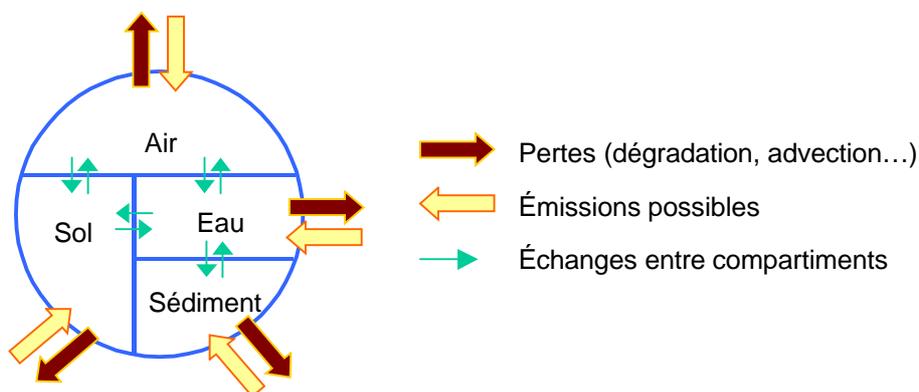


Figure 8 : Représentation schématique des compartiments et des transferts de substances dans le modèle EQC. D'après Wania (1998).

La plus grande particularité d'EQC est d'être un des modèles multimédias les plus simples et les plus génériques qui semble avoir été publié. Les quatre compartiments ainsi assemblés forment une unité de base à partir de laquelle d'autres modèles plus complexes ou géoréférencés peuvent être construits. En effet, en juxtaposant plusieurs de ces unités les unes à côté des autres et en spécifiant des caractéristiques environnementales

différentes dans chacune de ces unités, on peut obtenir un modèle géoréférencé, représentant par exemple plusieurs régions ou plusieurs types d'occupation des sols. C'est le cas des modèles ChemCan ou ChemFrance dont les compartiments représentent le Canada ou la France. Le modèle ChemRange décrit ci-dessous est également construit comme une juxtaposition de ce type d'unités.

4.2.1.2. Utilisation d'EQC

Les calculs se font, au choix de l'utilisateur, aux niveaux I, II ou III et sont basés sur le concept de la fugacité. L'interface d'EQC est en Visual Basic. Les données d'entrées peuvent être tapées substance par substance ou être stockées dans un fichier de la base de données Microsoft Access 97. De façon à utiliser le modèle il est nécessaire de classer les substances selon 5 types que Mackay *et al.* (1996b) ont défini comme il a été décrit dans la Section 3.3. Le modèle ne vérifie pas si les données physico-chimiques de la substance que l'utilisateur ajoute à la base de données correspondent bien au type choisi.

EQC calcule les concentrations des substances dans chacun des compartiments ainsi que le temps de résidence total. Ces calculs se font pour une substance à la fois mais aux niveaux I, II et III de façon simultanée. Les résultats s'obtiennent immédiatement et se présentent sous forme de tableau ou sous forme de graphe. Ce modèle ne calcule pas le potentiel de transport à longue distance. Toutefois, l'utilisation de l'Équation 27 pourrait permettre de calculer la CTD à partir du temps de résidence total tout en respectant les concepts sur lesquels le modèle est construit.

4.2.2. ChemRange

4.2.2.1. Description

ChemRange est un modèle circulaire à une dimension développé par Scheringer *et al.* (2002). Un nombre fixé d'unités de base comprenant trois compartiments (air, sol et eau de mer) est réparti sur un cercle (Figure 9). Les échanges se font entre les compartiments à la fois entre unités de base et au sein de chaque unité. Cela permet le calcul du devenir dans chacun des milieux eau, sol et atmosphère tout autour du cercle. Bien que ce cercle représente la terre (sa circonférence est de 40 000 km), ChemRange n'est pas un modèle géoréférencé puisque tous les compartiments ont les mêmes propriétés, notamment la même température. Il n'y a donc aucune régionalisation dans ce modèle. Les émissions sont arbitrairement fixées dans une des unités de base qui sert de point 0 pour le calcul du transport. La structure de ChemRange permet de prendre en compte dans les calculs la présence de molécules qui feraient plusieurs fois le tour de la terre. De plus, les transports des substances dans l'atmosphère et dans l'eau sont couplés. Ceci implique qu'il est possible de calculer le transport de substances qui passent de l'eau à l'air plusieurs fois avant de disparaître de l'environnement. Ces échanges peuvent être significatifs au cours du transport de substances solubles dans l'eau. Ce type de calcul n'est réalisé que dans un nombre réduit de modèles disponibles (comprenant le modèle de Beyer and Matthies, 2001), la plupart ne calculant le transport que dans l'air, ou parfois dans l'eau, indépendamment des échanges possibles entre ces deux compartiments.

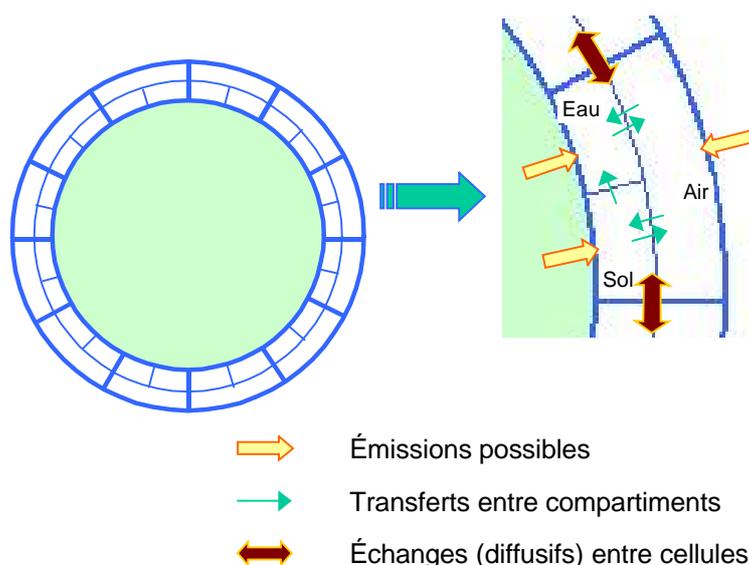


Figure 9 : Représentation schématique des unités de bases arrangées le long d'un cercle dans le modèle ChemRange. La partie droite de la figure représente une de ces unités, les trois compartiments atmosphère, sol et eau et les transferts de substances possibles (Scheringer *et al.*, 2002). Dans le modèle ChemRange, la surface de la terre est représentée par 100 unités identiques.

ChemRange calcule la persistance et la portée des substances dans chacun des 3 compartiments à partir de 5 paramètres caractérisant leurs propriétés physico-chimiques :

- les demi-vies dans chacun des 3 compartiments,
- les constantes de partage K_{ow} et K_{aw} (c'est-à-dire la constante de Henry sans dimension).

ChemRange calcule aussi la masse de substance dans chacun des compartiments lorsque le système atteint le régime permanent.

Le milieu naturel est caractérisé par 27 paramètres modifiables par l'utilisateur. Ceux-ci permettent de décrire chacun des compartiments (taille, composition, propriétés physiques...) et les transports possibles entre eux (vitesse des vents et des courants, coefficients de diffusivité d'un milieu à l'autre, précipitation, constantes de diffusion turbulentes...). La possibilité de modifier ces paramètres permet de les adapter aux connaissances et au savoir-faire de l'utilisateur mais ne permet pas de spatialisation du modèle puisque les 100 unités de base du modèle ont les mêmes caractéristiques. Les émissions sont définies par les flux journaliers dans un, deux ou dans les trois compartiments d'une unité de base. Celle-ci, numérotée 50, est l'origine à partir de laquelle la portée est calculée. La cellule 100 est à l'antipode de la cellule 50.

Il faut noter que le compartiment eau de ChemRange représente les eaux océaniques de surface. Il a une épaisseur de 200 m, ce qui correspond approximativement à la profondeur des eaux continentales le long des côtes. Cette particularité qui influe sur le transport des substances sur les longues distances, puisque les transports dans l'eau et dans l'air sont couplés, est basée sur l'hypothèse qu'à l'échelle de la planète, le système océanique est un vecteur de transport plus important que celui des fleuves. Il est clair que certains fleuves peuvent être des vecteurs de transport conséquents à l'échelle des continents mais le système de courants océaniques transporte d'importantes masses d'eau d'un pôle à l'autre et d'un océan à l'autre. D'autre part, puisque le compartiment « eau » représente l'océan, il n'y a pas de transferts de l'eau vers le sol calculés par ChemRange, ce qui est

logique dans la mesure où dans l'environnement il n'y a pas de transferts de matière directs des océans vers les sols.

Dans ChemRange, le transport dans l'air et dans l'eau est basé sur la théorie du transport turbulent, initialement développée pour le transport par les masses d'eaux océaniques. Cette approche diffère de celle suivie dans la plupart des autres modèles multimédias dans lesquels le transport est considéré comme le résultat de l'advection, c'est-à-dire du déplacement plus ou moins linéaire des masses d'air ou d'eau suivant le vent ou les courants océaniques. Les avantages et les inconvénients des deux approches restent un sujet de discussion entre experts. Selon Max Stroebe (ETH, Zurich), les deux approches donnent des résultats comparables si les transports dans l'eau et dans l'air sont calculés simultanément tant que les ratios entre les volumes d'eau et d'air sont les mêmes dans les différents modèles. Les deux approches sont particulièrement sensibles aux valeurs choisies pour la vitesse du vent et pour les coefficients de diffusion des substances dans les milieux.

4.2.2.2. Utilisation de ChemRange

ChemRange se présente sous la forme d'un fichier Excel. Il est donc facile de rentrer les données relatives aux substances en faisant des copiés-collés à partir d'autres fichiers. Il est également aisé d'extraire les résultats pour les exploiter sous forme de graphes ou de tableaux. Ceci est particulièrement utile lorsque plusieurs substances doivent être comparées entre elles. Ce logiciel permet donc facilement de classer les substances entre elles selon leur persistance ou leur portée.

ChemRange a été développé pour des substances organiques non polaires et plutôt volatiles (constante de Henry comprise entre 0,05 et $6 \cdot 10^5 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$). Pour des substances semi-volatiles, il est nécessaire d'adapter le modèle car leur devenir dépend beaucoup de leurs interactions avec les aérosols (Scheringer, 2002).

Il existe actuellement dans la littérature deux équations couramment utilisées qui permettent de calculer les échanges de substances organiques entre les solides (sols, particules) et l'air. Ce sont les équations de Finizio et de Junge-Pankow. Finizio a en fait proposé deux équations, une pour les organochlorés, l'autre pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Finizio *et al.*, 1997) tandis que la relation de Junge-Pankow a été établie au début des années 80 et a été testée avec une série de HAP et d'organochlorés (Pankow, 1987).

Dans ChemRange, la capacité de d'adsorption de la substance sur les particules est calculée par l'équation de Finizio pour les organochlorés. L'utilisateur n'a pas la possibilité de modifier ces calculs. Simultanément, il est demandé à l'utilisateur de fournir pour chaque substance la fraction de la substance absorbée sur les aérosols (variable Φ). La valeur donnée à cette variable influence les résultats des calculs de dépôts secs. L'utilisateur peut choisir d'utiliser l'équation de Finizio, et tous les calculs de partition air-solide sont réalisés avec la même équation. Il peut également choisir d'utiliser l'équation de Junge-Pankow ou des résultats dérivés de mesures expérimentales. Les auteurs du modèle reconnaissent qu'il y a là risque d'incohérence mais que ce risque est compensé puisqu'il est alors possible d'étudier les effets sur les résultats du modèle de dépôts variables.

Notons ici que tous les modèles qui simulent les échanges entre air-particules utilisent des équations du type de celle de Finizio ou de Junge-Pankow. Ces équations ont été établies et validées avec une gamme réduite de composés appartenant à deux familles organiques, les organochlorés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Or les modèles multimédias sont appelés à être utilisés pour une gamme bien plus large de composés (organofluorés, organobromés, hydrocarbures aliphatiques...). Cela revient donc à utiliser les modèles dans des conditions pour lesquelles il n'y a eu aucune validation. Dans l'état

actuel des connaissances, les équations disponibles permettent malgré tout d'obtenir des informations utiles (Pankow, 1987).

Dans le modèle circulaire de ChemRange, la portée s'exprime en pourcentage de la circonférence de la terre. Dans la mesure où la portée est la distance du point d'émission dans laquelle on retrouve 95% des quantités émises et où les concentrations décroissent à partir du point d'émission (voir Figure 2), on peut montrer qu'une partie de la substance atteint l'antipode de son point d'émission pour des portées supérieures ou égales à environ 35% (Scheringer, 2002).

Selon Scheringer (2002), la portée calculée par ChemRange doit être interprétée avec un degré de confiance variable :

- Les substances pour lesquelles la portée est grande (composés volatiles et persistants) ont été mesurées dans les régions les plus éloignées de leurs sources. Les résultats du modèle sont donc corroborés par les mesures expérimentales.
- Les substances pour lesquelles une portée intermédiaire a été calculée n'ont pas toutes été mesurées aux pôles. Une portée intermédiaire est donc seulement une indication de leur potentiel de transport à longue distance.
- Une faible portée n'indique pas que la substance ne se retrouvera qu'à proximité de la source car les processus de dispersion aux échelles locales et régionales ne sont pas inclus dans le modèle. Toutefois, ces substances ont probablement un potentiel de transport à longue distance faible.

Les auteurs de ce modèle soulignent que les résultats de ChemRange (concentrations, persistance, portée) sont dépendants du modèle et ne sont pas comparables quantitativement aux concentrations trouvées dans l'environnement. Toutefois le modèle est assez flexible et robuste pour permettre d'une part de faire des comparaisons entre les substances, d'autre part d'étudier le comportement des substances semi-volatiles en présence d'aérosols (Scheringer, 2002).

4.2.3. SimpleBox, modèle multimédia au sein de EUSES

4.2.3.1. Description

Le modèle EUSES (« *the European Union System for the Evaluation of Substances* ») est un outil d'aide à la décision. Il a été conçu pour évaluer en première approche le risque que présente une substance chimique pour l'environnement et pour la santé humaine au cours de son cycle de vie (EC, 1996a). Le modèle EUSES est actuellement utilisé au sein de l'Union Européenne pour effectuer des analyses de risques pour les substances nouvelles ou existantes. Les résultats qu'il donne peuvent donc potentiellement avoir un impact sur la production d'une substance. En effet, si le modèle prévoit qu'une concentration dans un des compartiments de l'environnement est supérieure à une valeur seuil jugée nuisible, des mesures sont envisagées pour réduire les émissions. Il peut par exemple s'agir de l'interdiction d'un usage précis, de l'interdiction d'un procédé de fabrication ou d'imposer une réduction des quantités produites. La littérature qui décrit, discute et critique ce modèle est conséquente, probablement à cause de l'enjeu économique associé à l'utilisation de ce modèle (Berding and Matthies, 2002; Berding *et al.*, 1999, 2000; EC, 1996a; Jager and De Bruijn, 2001; Jager *et al.*, 2000; Jager *et al.*, 1997; Karcher, 1998; Schwartz, 2000; Vermeire *et al.*, 1997).

EUSES comprend plusieurs modules, dont deux modèles multimédias de niveau III SimpleTreat et SimpleBox. SimpleTreat décrit le devenir de polluants dans les stations d'épuration, SimpleBox est un modèle simulant le devenir des substances dans l'environnement, comme EQC et ChemRange. C'est donc sur SimpleBox que se portera surtout cette section.

SimpleBox est un modèle qui calcule les concentrations de contaminants à trois échelles différentes : l'échelle régionale (zone de 40 000 km² équivalent à la superficie des Pays Bas), l'échelle continentale (zone de 3,56 millions km², équivalent à la superficie de l'Europe de l'Ouest) et l'échelle globale (zone de 352 millions km², équivalent à la superficie du continent européen). Les trois échelles sont représentées par trois unités qui s'emboîtent les unes dans les autres comme indiqué sur la Figure 10. Aux échelles régionale et continentale, l'environnement est représenté par dix compartiments schématisant l'atmosphère, les eaux douces et marines, leurs sédiments, trois types de sol (agricole, forestier, industriel) et la végétation sur les sols naturels et agricoles. Des sous-compartiments, tels que les racines et les aérosols sont aussi représentés. Ils sont supposés être en équilibre thermodynamique avec le compartiment dans lequel ils se trouvent. Dans EUSES, les compartiments « végétation » et l'échelle globale ne sont pas utilisés mais les calculs de concentrations supplémentaires sont faits à une échelle locale (cercle de 1000 m centré sur la source). À cette échelle, les processus de dégradation sont négligés (EC, 1996a). Les substances peuvent être émises dans l'air, les sols industriels, les eaux de surface et les eaux usées (Leßmann, 2002). Les transferts de substances causés par l'advection ou la diffusion peuvent avoir lieu entre chaque compartiment et entre les différentes échelles spatiales. Les flux de substances dans et hors des boîtes sont modélisés en écrivant les équilibres de masses dans chacune. Les concentrations dans les six boîtes sont calculées en résolvant les équations des équilibres de masses simultanément. Contrairement à EQC et à ChemRange, SimpleBox n'utilise pas le concept de fugacité. Tous les calculs y sont donc faits en termes de concentrations.

Contrairement à ChemRange, ce modèle utilise l'équation de Junge-Pankow pour calculer la partition entre l'atmosphère et les aérosols (Berding, 2000).

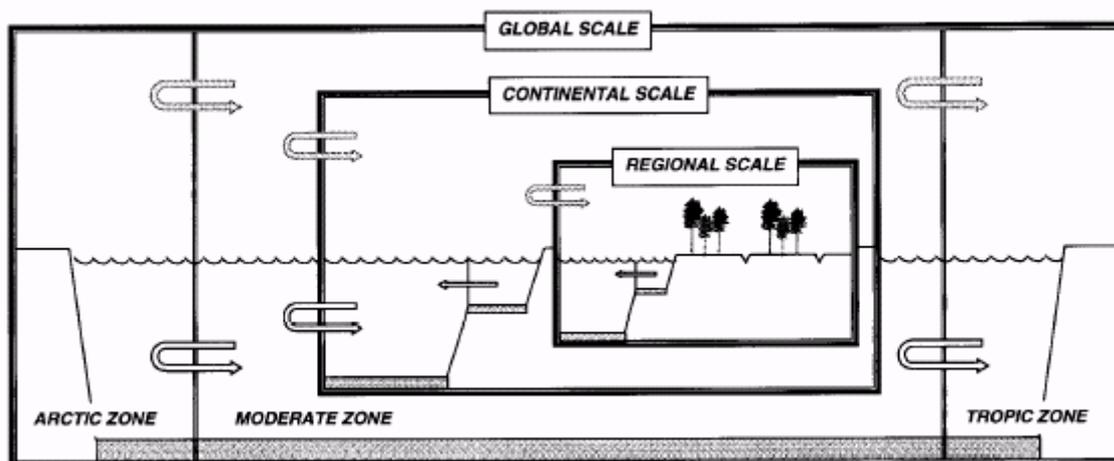


Figure 10 : Représentation des différents blocs représentant les 3 échelles de SimpleBox. Les flèches symbolisent les transferts entre les différentes « boîtes » (copié de Brandes *et al.*, 1996).

Le modèle ELPOS (« *Environmental Long range transport and Persistence of Organic Substances* ») est une version de SimpleBox modifiée pour calculer la persistance et la distance de transport caractéristique (Beyer and Matthies, 2002).

4.2.3.2. Utilisation

Selon Berding *et al.* (2000), il n'est pas possible d'évaluer SimpleBox indépendamment de EUSES car certains calculs préliminaires sont indispensables. L'utilisation de SimpleBox passe donc par celle de EUSES.

L'interface de ce modèle se présente sous la forme de neuf séries de tableaux à renseigner. La somme de données est importante, mais il est possible d'utiliser les valeurs par défaut proposées par les concepteurs. Celles-ci ont été dérivées de leurs connaissances sur les Pays Bas.

Les coefficients de partition (air-aérosols, eau-particules, air-pluie...) peuvent être renseignés par l'utilisateur mais peuvent également être calculés par des sous-routines du modèle. Le rapport présentant SimpleBox indique clairement que certaines des relations utilisées par le modèle ne sont valables que pour les classes de substances pour lesquelles elles ont été établies (organiques non ioniques) et que leur utilisation pour d'autres classes de substances (surfactants, métaux, acides et bases présents en partie sous forme ionique) peut conduire à des erreurs (Brandes *et al.*, 1996).

D'après Jager and De Bruijn (2001) et Pederson *et al.* (2001), SimpleBox donne des valeurs de concentrations relativement basses par rapport aux mesures. Jager and De Bruijn (2001) rappellent toutefois que les mesures qu'ils ont utilisées ont été faites dans des zones « à problème », c'est-à-dire dans des zones où les concentrations étaient sans doute fortes par rapport à la moyenne dans l'environnement. Or, un modèle multimédia comme SimpleBox ne vise qu'à simuler les concentrations de polluants à l'état permanent et donc on ne peut en attendre autre chose que des valeurs moyennes de ces concentrations. Pederson *et al.* (2001) suggèrent que les valeurs faibles obtenues par le modèle sont causées par une dilution trop importante dans les compartiments du modèle qui seraient surdimensionnés par rapport à la dispersion réelle des substances dans les différents milieux.

4.2.4. Comparaison des trois modèles

4.2.4.1. Quelques points communs

EQC, ChemRange et SimpleBox sont trois modèles de niveaux III, schématisant la complexité et la variabilité de l'environnement par un nombre réduit de compartiments. Ce sont des modèles conçus pour évaluer en première approche comment des substances organiques non polaires se répartissent dans l'environnement lorsqu'elles sont émises, dans l'un ou l'autre de ses compartiments (air, sol, eau). Ces trois modèles nécessitent un petit nombre de paramètres pour caractériser d'une part les propriétés physico-chimiques des substances et d'autre part les propriétés de l'environnement. A partir de là, ces modèles calculent les concentrations et les quantités dans chacun des compartiments et les flux entre les compartiments. EQC et ChemRange calculent aussi la persistance globale des substances.

La persistance globale dépend largement du mode d'entrée mais elle est indépendante des quantités émises. Le Tableau 3 illustre cela avec des calculs faits pour le chlorobenzène avec EQC.

Tableau 3 : Persistance globale du chlorobenzène calculée par EQC: Elle est indépendante des quantités émises dans un compartiment mais dépendante du compartiment d'émission.

Compartiment d'émission	Taux d'émission	Persistance globale
sol	1 kg h ⁻¹	484 h
sol	100 kg h ⁻¹	484 h
air	100 kg h ⁻¹	72 h
eau	100 kg h ⁻¹	316 h

D'autre part, s'il y a émission dans plusieurs compartiments, la persistance globale est égale à la somme pondérée des persistances globales calculées pour des scénarios dans lesquels il y a émission dans un seul compartiment à la fois. Les facteurs de pondération sont proportionnels aux taux d'émission dans chacun des compartiments. Une illustration en est donnée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Illustration de la linéarité des calculs de la persistance dans les modèles multimédias. Calculs réalisés pour le chlorobenzène avec EQC.

Compartiment d'émission	Taux d'émission	Persistance
Sol	1 kg h ⁻¹	484 h
Air	5 kg h ⁻¹	72 h
Eau	2 kg h ⁻¹	316 h
Total	8 kg h ⁻¹	$P_{glob} = \frac{1}{8} \times 484 + \frac{5}{8} \times 72 + \frac{2}{8} \times 316$ $= 185 \text{ h}$

Si la persistance est utilisée comme critère pour classer des substances entre elles, les scénarios d'émissions doivent donc être choisis avec soin car ils influenceront sur l'ordre dans lequel les substances seront classées. Mais alors il faudra décider si le même scénario d'émission doit être utilisé pour toutes les substances ou si des scénarios d'émission adaptés à l'utilisation réelle ou supposée de chaque substance devraient être utilisés. Dans la mesure où les scénarios d'émission sont de toutes les façons mal caractérisés pour la plupart des substances, si ces modèles sont destinés à être utilisés comme première étape de l'évaluation du risque, il est souhaitable qu'un scénario standard soit utilisé de façon identique pour toutes les substances. Dans ce cas, quel est le scénario le plus approprié ?

Les taux de dégradation sont en général, mais pas toujours, plus lents dans les sols que dans les autres compartiments. Donc, en général, le pire scénario en terme de persistance sera représenté par une émission dans le sol. De même, le pire scénario en terme de transport sera en général représenté par une émission dans un milieu mobile (air ou eau). Toutefois, cela n'est pas toujours vrai pour toutes les substances.

Le calcul de la persistance globale et du potentiel de transport doit donc tenir compte des scénarios d'émission. Deux cas se présentent :

- Le scénario d'émission est connu : il est alors utilisé pour calculer la persistance et le potentiel de transport de la substance.
- Le scénario d'émission n'est pas connu avec précision : de façon à connaître les valeurs maximales que peuvent prendre la persistance globale et le potentiel de transport, les calculs doivent être réalisés plusieurs fois avec la totalité des émissions dans chacun des compartiments.

4.2.4.2. Divergences

EQC a été conçu pour calculer la persistance globale. Il est possible d'en dériver une CTD en utilisant l'Équation 27. Cette grandeur peut prendre n'importe quelle valeur positive : elle n'est pas limitée. ChemRange calcule la portée, sur une échelle de 0 à 100, qui correspond aux pourcentages de la circonférence terrestre que la substance est susceptible de parcourir. Dans sa version originale, SimpleBox ne calcule ni la portée ni la persistance

mais a tous les éléments pour le faire. Ce modèle a été conçu pour simuler les concentrations trouvées dans l'environnement.

EQC et ChemRange calculent également les concentrations dans les différents compartiments. Les trois modèles donnent nécessairement des résultats très différents pour ce paramètre car il est fonction des volumes des compartiments, qui diffèrent d'un modèle à l'autre. Si les résultats de SimpleBox doivent s'approcher de la réalité puisque ce sont les PEC (« *predicted environmental concentrations* ») de EUSES, les concentrations données par EQC et ChemRange n'ont pas vocation à ressembler à des mesures faites sur le terrain. Elles peuvent être utilisées pour vérifier la cohérence du modèle mais elles ne peuvent pas servir à le valider.

La différence des volumes considérés pour les différents compartiments provient des hypothèses de construction des modèles. Le volume du compartiment air reflète l'épaisseur de la couche d'atmosphère dans lequel les modélisateurs estiment que se propage les substances. Le volume du compartiment eau prend en compte deux facteurs : d'abord l'importance donnée au milieu marin ou au système des eaux de surface terrestre. MacKay a conçu un modèle pour représenter des régions d'Amérique du Nord : son modèle inclut un compartiment eau qui représente les grands lacs. Scheringer qui construit un modèle à l'échelle de la terre considère que ce sont les océans qui sont importants dans le transport des substances loin de leur source. Il fixe la couche mélangée de ses océans à 200 m, ce qui est un choix tout aussi arbitraire que de fixer la couche de mélange de l'atmosphère à 6000 m. Elle est de 1000 m dans EQC et dans SimpleBox.

En fait, pour que les résultats de deux modèles multimédias soient comparables, il faut que la proportion des volumes des différents compartiments soit la même dans ces modèles (Max Stroebe, pers. comm.). De ce point de vue, les résultats d'EQC et ChemRange ne peuvent pas être comparés car les deux modèles simulent deux types d'environnements différents.

Une autre différence importante entre les modèles disponibles est la façon dont la partition entre les particules et l'air sont calculés. Il existe actuellement deux équations qui décrivent cette partition, celle de Junge et celle de Finizio (Finizio *et al.*, 1997; Junge, 1977). EQC et SimpleBox utilisent la première, ChemRange la seconde. Évaluer les avantages et les inconvénients de chacune sort du cadre de ce rapport.

En fin de compte, les approches diffèrent d'un modèle à l'autre sur des points qui sont encore controversés entre les experts. Mais fondamentalement, leurs résultats se ressemblent, surtout si on prend en compte les incertitudes.

5. UTILISATION DES MODELES MULTIMEDIA

5.1. CLASSIFICATION DES SUBSTANCES AVEC LA PERSISTANCE ET LE LRTP

5.1.1. Utilisation combinée de la persistance et du LRTP

Actuellement, la classification des substances en tant que POP se fait, au sein de la Convention de Stockholm et du protocole d'Århus, en utilisant des critères basés sur des mesures sur le terrain ou sur des valeurs seuil des propriétés physico-chimiques des substances (voir Section 7.1). Selon les législateurs, une demi-vie dans l'air supérieure à deux jours suggère un risque de transport à longue distance, puisque ce type de transport se fait essentiellement dans l'air. La persistance est caractérisée par les demi-vies dans l'eau, le sol ou les sédiments car ces milieux, moins dynamiques que l'air, peuvent devenir des réservoirs importants, en particulier à proximité des sources.

Toutefois, ces critères ne prennent toutefois pas en compte les transferts de substances possibles entre les milieux. Par exemple, l'effet « sauterelle » de par lequel une substance passe plusieurs fois de l'eau vers l'air et de l'air vers l'eau (voir Section 3.2.2) peut conférer à une substance un potentiel de transport plus important que ne le laisse supposer sa seule demi-vie dans l'air. Les modèles multimédias peuvent prendre en compte ce type de phénomènes et donc calculer un potentiel de transport plus réaliste que la simple demi-vie dans l'air. Concernant la persistance, une substance peut avoir une demi-vie plus élevée dans un milieu donné (par exemple dans le sédiment) que dans les autres tout en étant peu susceptible de l'intégrer à cause d'une faible affinité pour ce milieu. La persistance globale qui prend en compte la partition entre les compartiments est alors plus représentative de ce qui peut se passer dans l'environnement réel que la seule demi-vie dans le sédiment. L'information donnée par cette dernière est alors très, peut-être trop, conservative. À l'inverse, une substance, comme par exemple le lindane, émise essentiellement dans l'air où sa demi-vie est plutôt faible peut s'accumuler dans les océans. Sa persistance globale est alors plus longue que ne le laisse suggérer sa demi-vie dans l'air. On voit donc sur ces exemples que la persistance globale et le potentiel de transport calculés par des modèles multimédias sont des paramètres plus représentatifs du comportement des substances dans l'environnement réel que les demi-vies dans chacun des compartiments.

C'est sans doute pourquoi les textes des accords internationaux laissent la place à l'utilisation d'outils, tels que les modèles, pour caractériser la persistance des substances et leur potentiel de transport sur les longues distances.

De façon à cibler les efforts sur les substances qui sont les plus susceptibles de poser des problèmes dans l'environnement, il est utile de classer les substances entre elles, en prenant en compte à la fois leur persistance globale et leur potentiel de transport. Une idée développée au sein du groupe de travail de l'OCDE consiste à classer les substances en en représentant la persistance et le potentiel de transport sur un même graphe. La Figure 11 est un exemple d'un tel graphe construit avec un petit échantillon de 47 substances (essentiellement organochlorés et hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP). Leur persistance et leur portée ont été calculées par ChemRange. Comme sur la Figure 4, les substances positionnées en haut à droite sont les substances les plus préoccupantes car elles sont à la fois fortement persistantes et susceptibles d'être transportées loin de leurs sources. Un exemple typique et bien documenté est le CFC⁶ qui se retrouve dans la haute atmosphère au-dessus de l'antarctique alors qu'il a surtout été utilisé à la surface de la terre dans l'hémisphère nord. Les substances qui se trouvent dans le coin inférieur gauche du graphe sont *a priori* moins préoccupantes (tant qu'on ne prend

⁶ Les CFC ne sont cependant pas des POP car ils ne répondent pas aux critères de toxicité.

pas en compte leur toxicité) : leurs vitesses de dégradation et leurs caractéristiques physico-chimiques en font des substances qui sont rapidement dégradées dans l'environnement et plutôt associées aux particules du sol, ce qui en limite le transport. C'est le cas du pesticide p-cresol. Il pourrait donc être possible de classer les substances sur un tel graphe en y définissant des zones de « désirabilité » croissantes.

Sur la Figure 11, la ligne continue représente la solution analytique de l'équation différentielle qui relie la persistance à la portée dans l'air calculées par ChemRange lorsque les substances sont émises dans l'air. Cette courbe est intéressante car le comportement dans l'air de nombreuses substances est déterminant pour leur devenir. Toutefois, certaines substances ont une forte tendance à être adsorbées sur les particules du sol. Leur devenir diffère alors de la courbe théorique : elles se retrouvent sur la droite de la courbe (les PCB par exemple). L'effet de la partition vers la matière organique est plus marqué quand les substances sont émises dans les sols : c'est ce qui fait la différence entre la Figure 11 et la Figure 12 qui ont été obtenues en imposant des émissions dans l'air et dans les sols respectivement. De nombreux points sont en dessous de la courbe sur la Figure 12, indiquant que leur partition préférentielle vers le sol augmente leur persistance et limite parfois leur mobilité. Au-dessus de la courbe, sur la gauche du graphe, on trouve les substances pour lesquelles la persistance dans le sol est inférieure à la persistance dans l'air. Il y a relativement peu de substances pour lesquelles c'est le cas (Scheringer, 2002).

5.1.2. Classification absolue et classification relative

Les différences entre la Figure 11 et la Figure 12 soulignent l'importance du choix du scénario d'émission discuté dans la Section 4.2.4.1. Il est clair qu'il est beaucoup plus commode de classer des substances qui se trouvent réparties le long d'une ligne comme sur la Figure 11 que des substances qui se répartissent dans un plan.

En utilisant un graphe semblable à la Figure 12, il y a deux façons d'envisager de classer des substances : par rapport à des valeurs seuil - on a alors une classification « absolue » - ou par rapport à des substances repère (« *benchmarks substances* ») - on a alors une classification relative -. Les valeurs seuil peuvent apparaître comme transparentes mais elles seraient en fait dépendantes du modèle choisi. Les connaissances actuelles et la précision des modèles qui en découlent sont actuellement insuffisantes pour établir des valeurs de persistance et de LRTP qui pourraient être validées par des mesures sur le terrain (OECD, 2003).

Une classification relative à des substances repères s'affranchirait de tels problèmes en caractérisant les substances par rapport à un petit nombre d'entre elles dont les propriétés de persistance et de potentiel de transport ont été bien établies, tant par les modèles que par des observations sur le terrain. Il suffirait alors de comparer le comportement attendu de la substance étudiée X de celles de substances connues : Si X se positionne à proximité des CFC, son transport et sa persistance auront potentiellement les mêmes conséquences que celles observées pour les CFC et la substance sera indésirable. Si X se positionne à proximité du crésol, son devenir dans l'environnement sera *a priori* peu préoccupant.

Le mérite de l'approche relative est qu'elle pourra être davantage indépendante du modèle utilisé que l'approche absolue. Les Figure 11 et Figure 12 ont été obtenues avec ChemRange et la forme de la courbe sur la Figure 11 est caractéristique de ce modèle. Toutefois d'autres modèles donneront le même type de résultat. De plus selon Wania and Mackay (2000a), le classement relatif des substances varie peu d'un modèle à l'autre. Une méthodologie pour calibrer les modèles entre eux, en utilisant une large gamme de substances fictives, est en cours de discussion (OECD, 2003).

La difficulté d'une telle méthodologie pour classer les substances réside dans le choix des substances repères (combien en faut-il ? lesquelles ?) et dans la façon dont on peut mesurer la distance qui les sépare sur le graphe des substances à caractériser. Enfin, les sections suivantes montrent qu'il sera important de prendre en compte les incertitudes associées aux modèles multimédias si l'on veut en faire des outils efficaces et crédibles pour l'aide à la décision.

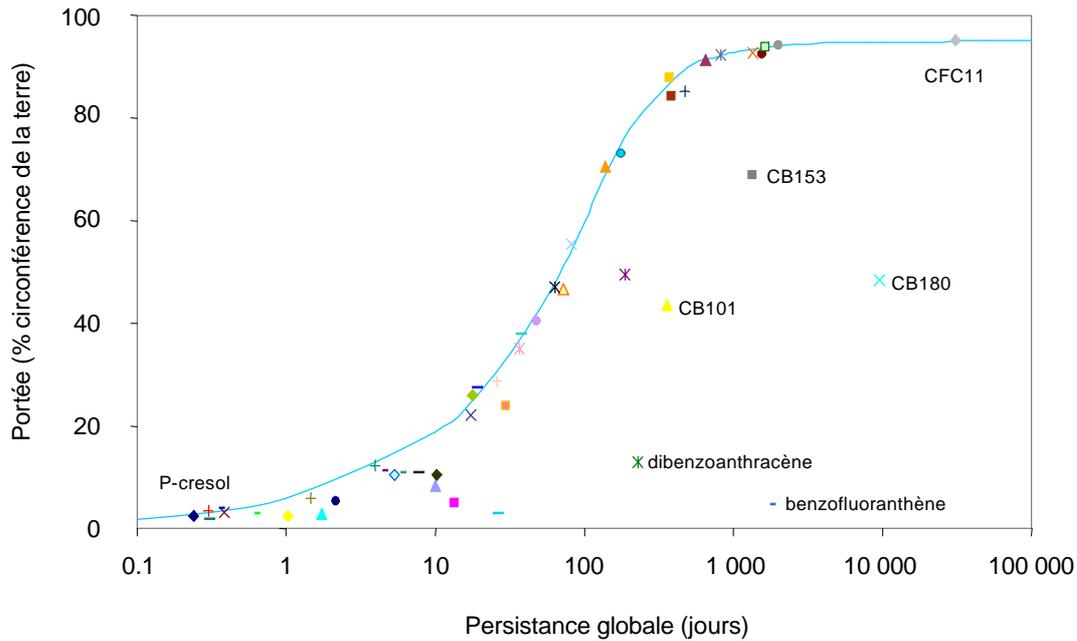


Figure 11 : Portée versus persistance pour 48 substances (hydrocarbures polycycliques aromatiques et substances chlorées) calculées par ChemRange. Les émissions sont dans le sol, la portée dans l'air. La ligne représente la solution analytique de l'équation différentielle qui relie la persistance dans l'air à la portée dans ChemRange.

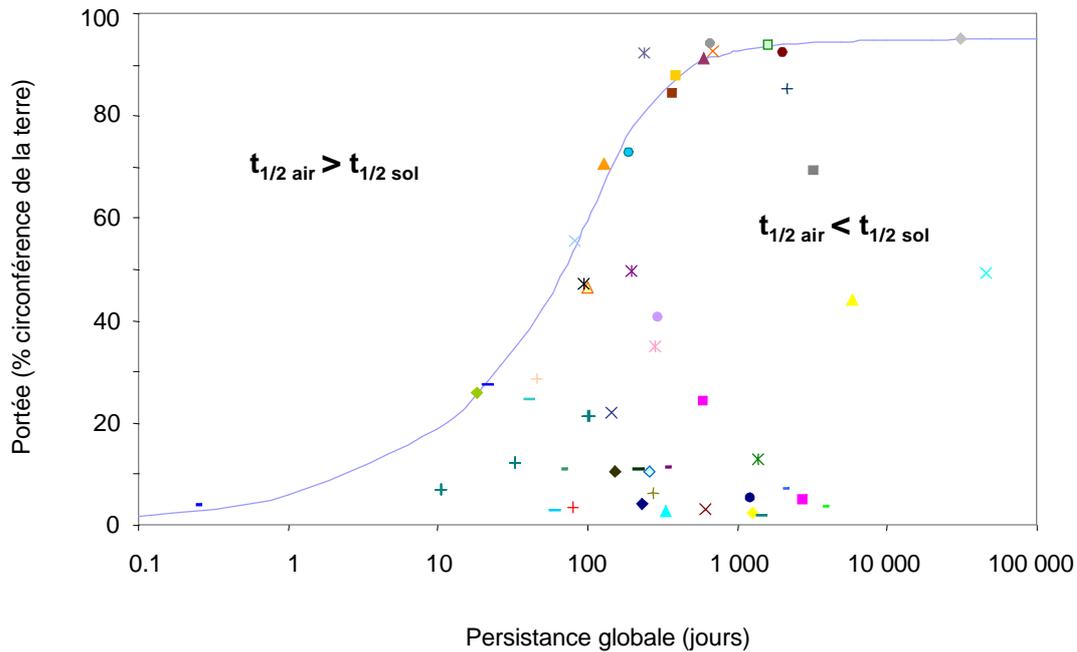


Figure 12 : Portée dans l'air versus persistance pour 48 substances (hydrocarbures polycycliques aromatiques et substances chlorées) calculées par ChemRange. Les émissions sont dans le sol, la portée dans l'air. La ligne en pointillés représente la solution analytique de l'équation différentielle qui relie la persistance dans l'air à la portée dans ChemRange. Tous les points qui sont sur la droite de la courbe représentent des substances dont la persistance est plus importante dans le sol et dans l'eau que dans l'air.

5.2. L'APPROCHE PAS A PAS

Comme expliqué précédemment, il existe des modèles de complexité croissante qui sont supposés donner des résultats de plus en plus précis mais qui demandent un effort important car ils nécessitent un grand nombre de données de grande qualité. Or il n'est pas nécessairement possible ni même nécessaire de commencer une évaluation de risque en utilisant les outils les plus précis. Pour aplanir un sol, on peut commencer par utiliser une pelleuse, puis une pelle et finir avec un râteau et un niveau à eau. De même, en analyse de risques, il est possible de suivre une procédure itérative, « pas à pas », qui permet de raisonner par niveaux de « *screening* » ou « *écrémages* » successifs illustrés par le schéma ci-dessous (Figure 13).

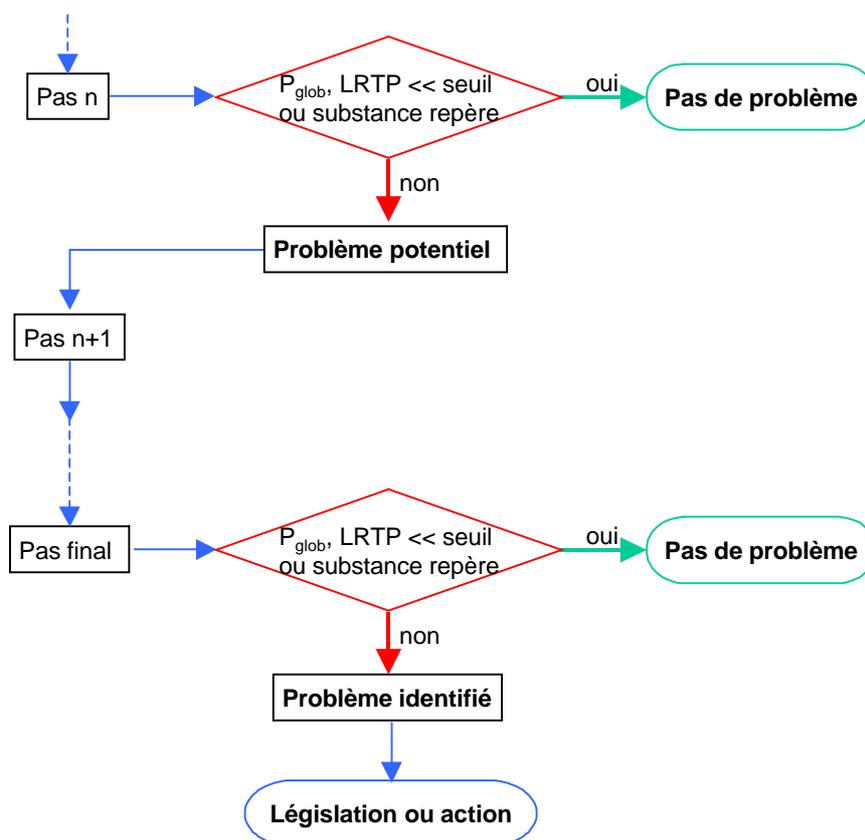


Figure 13 : Schéma de l'approche pas à pas de l'analyse de risque. À chaque pas correspond un modèle de complexité croissante ou un jeu de données de plus grande fiabilité.

Une telle approche nécessite deux prérequis :

- le choix de plusieurs modèles de complexité croissante ou éventuellement un même modèle avec des niveaux de précision affinés d'un pas à l'autre, qui peut être par exemple généré par l'utilisation d'un jeu de données d'entrée plus adaptées à la zone géographique étudiée ou issues de campagne de mesures dans l'environnement plutôt que d'expériences de laboratoire.
- Le choix d'une règle de décision pour passer d'un niveau à l'autre, en fonction des résultats du modèle. À noter que cette règle peut être « absolue », si on utilise des valeurs seuils, ou « relative », si on utilise des substances repères.

À chaque niveau n, si la substance est estimée ne pas poser de problèmes, alors elle sort du système d'évaluation. Sinon, la procédure est continuée vers le niveau n+1 avec un modèle plus complexe qui doit conduire à une évaluation plus précise. Si le dernier niveau est atteint et si la substance est encore jugée préoccupante, il faut envisager une action telle qu'une décision réglementaire, une limitation de production, etc.

Raisonnablement, on peut penser qu'une telle procédure « pas à pas » devrait comporter 3 à 4 niveaux. L'évaluation - ou le « *screening* » - commencerait au niveau le plus bas, notamment dans le cas d'une substance nouvelle, c'est-à-dire dont la production n'a pas encore commencé et pour laquelle les données physico-chimiques disponibles seront peu nombreuses et relativement peu fiables. Toute substance qui « sortirait » du processus itératif avant le dernier niveau bénéficierait ainsi d'une évaluation relativement peu coûteuse en temps et en argent.

Cependant une attention particulière doit être accordée aux choix des règles de décision car l'objectif premier est d'éviter un « faux négatif », c'est-à-dire qu'une substance sorte du processus alors qu'elle est préoccupante. Que ce soit en utilisant des critères relatifs ou absolus, il est donc nécessaire de prendre des critères d'autant plus conservatifs ou pénalisants que le niveau est bas.

Cette procédure pas à pas peut être rapprochée de celle proposée par Scheringer *et al.* (2001). Ces auteurs proposent une procédure de gestion du risque qui inclut les critères énoncés dans la Convention de Stockholm, en particulier la persistance et le potentiel de transport. Elle se décompose en trois étapes (Figure 14):

- L'identification du danger potentiel : Ce danger potentiel est un élément déclencheur de l'analyse du risque, comme par exemple la présence d'une substance loin de sa source ou la mise sur le marché d'une nouvelle substance. La réglementation en vigueur exige alors que des études soient réalisées pour déterminer le niveau de risque que présente cette substance. La procédure d'étude est initiée.
- L'évaluation des dangers potentiels : Les indicateurs d'exposition (persistance et potentiel de transport) et d'effet (toxicité et bioaccumulation) sont évalués mais sans que soient prises en compte les quantités de substances émises. La persistance et le potentiel de transport sont calculés en utilisant des modèles relativement simples tels que EQC ou ChemRange. Il n'y a pas de dangers potentiels si tous les indicateurs sont faibles. On sort alors de la procédure. Dans le cas contraire, une étude plus approfondie est nécessaire, avec un modèle plus complexe, c'est l'évaluation des risques.
- L'évaluation des risques : Elle prend en compte les quantités émises et permet d'évaluer les concentrations touchant des cibles (environnement ou homme). Les modèles utilisés sont plus complexes, comme par exemple EUSES. Le risque est alors exprimé par le rapport PEC/PNEC (« *predicted environment concentration* » / « *predicted no-effect concentration* »). Le risque est considéré faible si ce rapport est inférieur à 1.

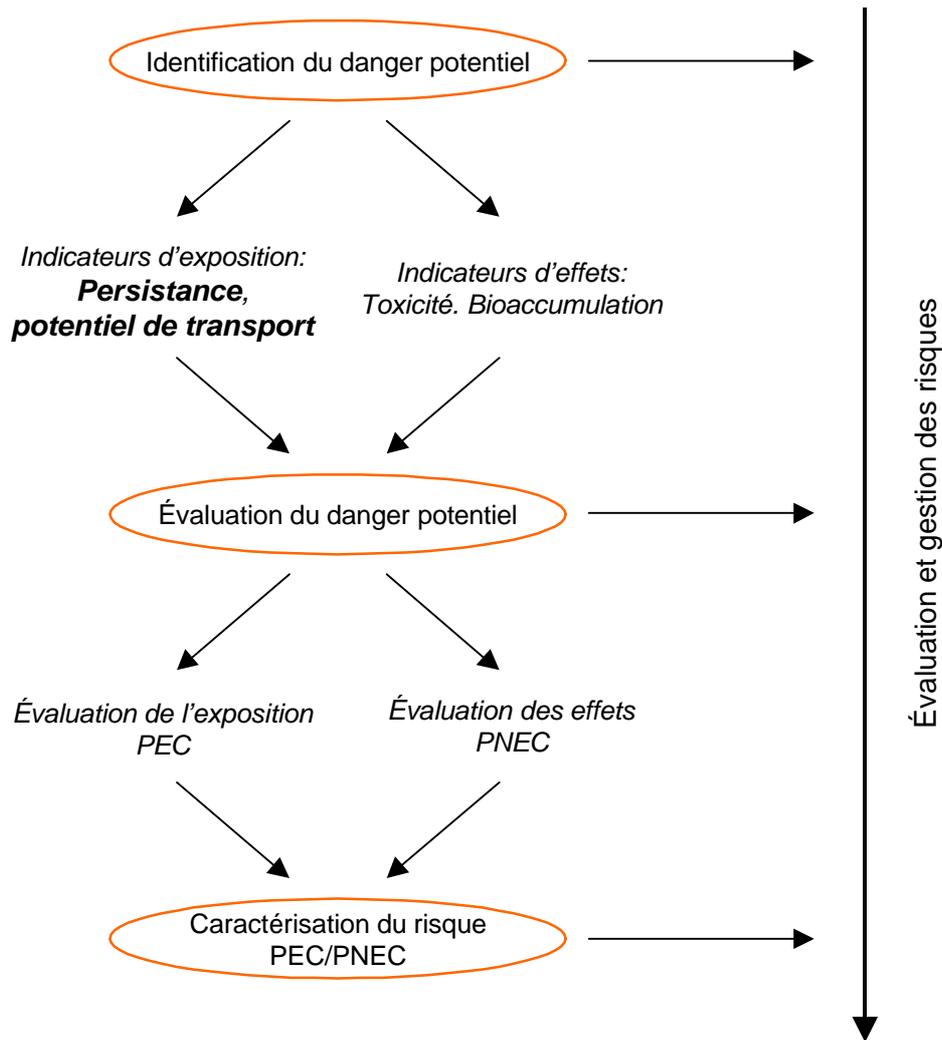


Figure 14 : Utilisation de la persistance et du potentiel de transport en gestion du risque (d'après Scheringer *et al.*, 2001).

Une analyse de risques classique, comme celle décrite dans le rapport INERIS (2000), comprend quatre étapes (identification des dangers, évaluation du rapport dose - réponse, évaluation de l'exposition, et caractérisation des risques). Ces quatre étapes se retrouvent dans l'approche de Scheringer et co-auteurs qui y ajoutent le calcul de la persistance et du potentiel de transport comme indicateurs de dangers potentiels, parmi les premières étapes de l'analyse. La persistance et le potentiel de transport peuvent être considérés comme des évaluations du transfert des substances vers les générations à venir et vers des populations éloignées de la source et non-utilisatrices. L'exemple des CFC et du trou d'ozone montre qu'il est envisageable que des effets négatifs soient observés bien après que les substances sont mises en production et utilisées. Une analyse de risque qui prendrait en compte le concept de développement durable devrait donc inclure ces facteurs.

5.3. ÉTUDE DE SENSIBILITE

Un modèle mathématique consiste en une série de calculs basés sur un nombre fini de paramètres (tels que les données d'entrée ou les paramètres internes fixés par le modélisateur). Les résultats d'un modèle sont donc des fonctions des valeurs choisies pour ces paramètres. Or ces valeurs sont parfois sujettes à des erreurs ou des incertitudes de mesures qui peuvent être transmises à travers la chaîne de calculs jusqu'au résultat. Au cours de cette transmission, l'erreur peut être amplifiée ou minimisée, selon la forme des

équations utilisées. Le but d'une étude de sensibilité est d'évaluer comment cette erreur évolue dans le modèle.

La sensibilité à un paramètre d'entrée sur une variable de sortie d'un modèle est souvent exprimée comme le rapport de la variation de la valeur d'une variable de sortie du modèle pondérée par la variation imposée au paramètre testé (Mackay, 2001) :

« entrée » : valeur initiale du paramètre d'entrée choisi
 Δentrée : variation imposée à ce paramètre
 « sortie » : valeur de la variable de sortie du modèle obtenue avec « entrée »
 Δsortie : différence entre la valeur de la variable de sortie obtenue avec « entrée » et la valeur de la variable de sortie obtenue avec la valeur modifiée du paramètre d'entrée

Équation 31
$$Sensibilité = \frac{\frac{\Delta_{sortie}}{sortie}}{\frac{\Delta_{entrée}}{entrée}}$$

« Δentrée » est généralement de 10 ou 20% mais peut être d'un ordre de grandeur pour des paramètres tels que les Kow dont les protocoles de mesure sont délicats. Si la sensibilité est égale à 1, cela signifie que toute la variation imposée au paramètre d'entrée est propagée à travers la chaîne de calculs et est transmise au résultat. Selon Mackay (2001), la sensibilité d'un système linéaire devrait toujours être inférieure à 1.

La sensibilité peut être représentée graphiquement, ce qui permet de « voir » l'influence de la variation des paramètres d'entrée sur les variables de sortie. La Figure 15 montre la sensibilité des différents résultats de ChemRange au paramètre Kow lorsque 1 kg de chlorobenzène est émis dans le sol chaque jour. Il est clair que les deux paramètres les plus sensibles à la valeur choisie pour Kow sont la persistance et la masse de chlorobenzène calculée être dans le sol une fois le régime permanent atteint alors que les portées dans les différents compartiments ne le sont pas ou peu.

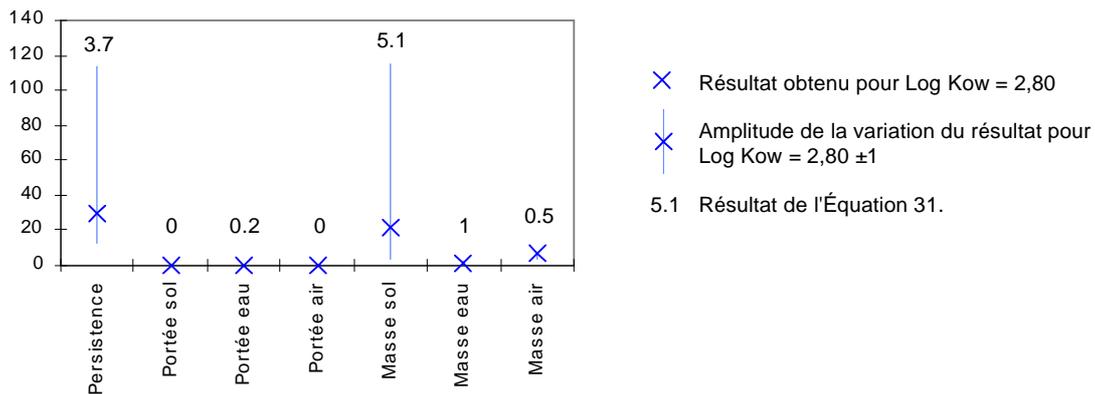


Figure 15 : Exemple de graphe montrant la sensibilité d'un modèle à un paramètre d'entrée (Kow). Abscisse : paramètres sur lesquels la sensibilité a été calculée. Substance : chlorobenzène, Log Kow = 2,80; Émission : 1 kg/jour dans le sol ; Modèle : ChemRange.

Les propriétés des substances mais aussi les conditions dans lesquelles elles sont émises influencent leur partition entre les différents compartiments et donc leur persistance et leur transport sur les longues distances. Il en découle qu'une étude de sensibilité complète

doit examiner les variations de tous les paramètres d'entrée d'un modèle mais doit aussi le faire en changeant les scénarios d'émission. Par exemple, pour le chlorobenzène, la persistance calculée par ChemRange est de 7, 29 et 58 jours si les émissions ont lieu respectivement dans l'air, le sol et dans l'eau. La sensibilité de ces résultats à une variation d'une unité log du Kow est de 3,7 lorsque le chlorobenzène est émis dans le sol, 0 autrement. Ceci s'explique car le chlorobenzène est une substance volatile qui a tendance à rester dans l'atmosphère lorsqu'elle y est émise. Dans ce cas là, son affinité pour la matière organique, représentée par son Kow, n'influe pas. Toutefois, si cette substance est émise dans le sol, sa volatilisation sera ralentie si son affinité pour la matière organique est grande. C'est pourquoi la valeur du Kow influe sur les calculs quand l'émission est dans le sol.

Les paramètres caractérisant les processus dans l'air (vitesse du vent, hauteur du compartiment air, pluviométrie, paramètres décrivant les aérosols) et ceux relatifs au devenir de la molécule dans l'air (taux de dégradation dans l'air, pression de vapeur ou constante de Henry) sont souvent ceux auxquels le LRTP est le plus sensible, ce qui est normal puisque le transport sur les longues distances a lieu essentiellement dans l'air. Il n'y a que quelques substances particulièrement solubles pour lesquelles le transport dans l'eau est important. Pour la persistance globale, les paramètres les plus importants sont le Kow et les constantes de dégradation dans les compartiments vers lesquels la substance se partitionne. Les paramètres environnementaux auxquels la persistance calculée par les modèles multimédias est souvent sensible sont la taille des compartiments, les concentrations en radicaux hydroxyles (OH), la vitesse du vent, la pluviométrie.

5.4. ÉTUDE D'INCERTITUDE

5.4.1. Définition

Alors que l'analyse de sensibilité permet de quantifier les effets de la variation d'un paramètre d'entrée sur les résultats d'un modèle, l'analyse d'incertitude devrait prendre en compte les effets sur les résultats du modèle de toutes les sources d'incertitude (Jager *et al.*, 2001b; Leßmann, 2002; McColl *et al.*, 2000; Scheringer, 2002). Il existe plusieurs approches possibles de ces incertitudes. Ici, nous les classerons en trois groupes :

- Les incertitudes structurelles du modèle.
- Les incertitudes naturelles.
- Les incertitudes sur les données.

Les premières découlent soit d'une méconnaissance du milieu soit d'une mise en équation inadéquate -peut-être trop simplifiée - de certains processus. En principe au moins, les effets de la méconnaissance du milieu peuvent être diminués par un effort de recherche tandis que l'inadéquation des équations mathématiques devrait pouvoir être mise en évidence par une étude détaillée du modèle et des concepts sur lesquels il est bâti. En pratique, le milieu naturel est assez complexe pour qu'on ne puisse pas envisager de comprendre comment le mettre en équation dans un futur proche (Scheringer, 2002). D'autres simplifications rendues nécessaires par la modélisation peuvent être incluses dans cette catégorie d'incertitudes, tel que le découpage de l'environnement en un nombre limité de compartiments qui sont de surcroît supposés homogènes.

Les incertitudes naturelles découlent de la variabilité des processus dans le système étudié. Cette variabilité peut être très bien connue, comme c'est le cas de la température, mais ne peut être prise en compte par les modèles multimédias auxquels on demande d'être à la fois simples et génériques. En conséquence, cette variabilité est « effacée » par l'utilisation de valeurs qui doivent être représentatives de régions entières, voire de la terre entière, et qui sont des moyennes annuelles ou pluriannuelles. Or utiliser une moyenne plutôt que toute la gamme de valeurs possibles conduit à une perte

d'informations et cause donc des incertitudes dans le modèle. Il n'y a bien entendu aucun moyen de diminuer la variabilité d'un système naturel, puisqu'elle est intrinsèque au milieu naturel. Elle peut seulement être bien comprise et bien quantifiée par des études approfondies. On peut alors soit la prendre en compte en donnant au paramètre une valeur minimale et une valeur maximale, soit, si les connaissances sont suffisantes, en lui attribuant une distribution de valeurs (Leßmann, 2002; McColl *et al.*, 2000; Scheringer, 2002). Ce type d'incertitude est par essence particulièrement présent dans les sciences environnementales.

Le troisième type d'incertitude, sur les données, provient de deux types d'erreurs : l'erreur aléatoire et l'erreur systématique. La première peut potentiellement être réduite par une amélioration de la méthodologie de mesure mais surtout elle peut être quantifiée en répétant les mesures un nombre de fois statistiquement significatif (c'est-à-dire 5 fois ou plus). L'erreur systématique provient d'une mise en œuvre de la méthodologie de mesure inadéquate. Elle est aisément mise en évidence lors de calibrations des appareils et peut alors être corrigée par l'opérateur.

De façon à augmenter la précision, il est tentant d'inclure dans un modèle le plus grand nombre de paramètres connus et de définir des résolutions spatiales et temporelles les plus fines possibles. Cela permettrait de mieux décrire la réalité physique du milieu et de diminuer l'influence des variations naturelles car elles seraient alors incorporées dans les équations mathématiques. Cependant, on introduirait une plus grande incertitude due aux erreurs associées aux données, aux difficultés de mesure sur le terrain ou simplement aux erreurs inhérentes aux techniques d'analyse (c'est-à-dire des incertitudes du premier et du troisième type). C'est ainsi que pour chaque modèle, il existe sans doute une valeur optimum du nombre de paramètres pour laquelle l'incertitude sur les résultats sont minimum comme indiqué sur la Figure 16. Par exemple, Wania (1999) suggère qu'il doit exister une résolution spatiale optimale pour les modèles multimédia. Il est toutefois difficile de déterminer où est cet optimum. En pratique, lorsqu'on augmente la complexité d'un modèle, on espère se trouver sur la première moitié de la courbe « incertitude totale » représentée sur la Figure 16, c'est-à-dire dans une zone où l'incertitude diminue.

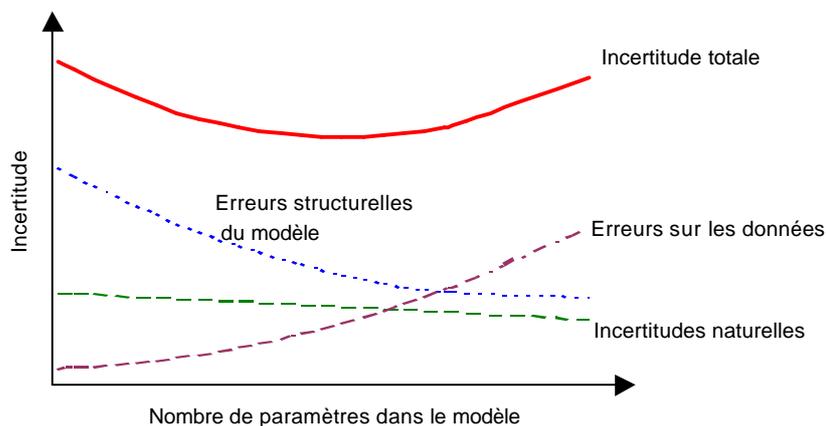


Figure 16 : Relations entre incertitude et nombre de paramètres dans un modèle.

La plupart des auteurs ne considèrent que l'effet des incertitudes du troisième type (incertitudes sur les données) lorsqu'ils réalisent des analyses d'incertitudes. Ceci découle essentiellement du fait que ce sont les seules qui sont aisément quantifiables et pour lesquelles il est possible d'avoir une approche mathématique, théoriquement impartiale et

rigoureuse. Les sections suivantes sont consacrées à une description et une discussion de cette approche mathématique.

Notons toutefois qu'avant d'utiliser un modèle, il serait souhaitable d'évaluer les autres types d'incertitudes. Peu de méthodologies sont proposées pour cela. Schwartz (2000) suggère une approche qui suivrait un protocole semblable à un « contrôle qualité » au cours duquel non seulement les équations du modèle sont évaluées mais aussi son applicabilité au problème posé, la pertinence et la précision de sa documentation, les données qu'il requiert... Une telle évaluation ne peut conduire à un chiffre mais permet de déterminer dans quelles limites le modèle correspond d'une part à la question posée, d'autre part aux moyens existants pour l'utiliser. Ce type de contrôle qualité générerait de la transparence tant dans l'élaboration que dans l'utilisation des modèles. D'autre part, les intercomparaisons des modèles entre eux, telle que celle entreprise au sein de l'OCDE (OECD, 2003), permettraient d'expliquer leurs différences, en évaluant l'importance des hypothèses de chaque modèle sur ses résultats, et pourraient utilement compléter un tel système de contrôle qualité.

De telles analyses vérifieraient par exemple que toutes les équations d'un modèle seraient applicables aux familles de substances pour lesquelles le modèle doit être utilisé. En effet, souvent les données d'entrée des modèles consistent en un jeu réduit de coefficients de partition (K_{ow} , K_{aw} , solubilité, pression de vapeur) à partir desquels sont calculés les coefficients de partition particule-air ou particule-eau en fonction de la teneur en matière organique des particules notamment. Ces calculs sont eux-mêmes faits à l'aide d'équations de régression ou de QSAR qui ont été validés soit pour seulement une famille de composés (organochlorés ou HAPs comme c'est le cas pour ChemRange) ou pour des conditions environnementales données (composition des sols et particules). Il n'existe pas actuellement de telles relations pour toutes les familles de substances ni pour tous les types de particules (sols, sédiments ou aérosols (Mackay *et al.*, 1996a)). Utiliser ces relations pour d'autres familles de substances ou pour d'autres types de support revient à utiliser le modèle dans des conditions qui ne sont pas du tout celles dans lesquelles il a été conçu et validé. Il est alors impossible de prévoir l'erreur ou la précision des résultats. L'unique alternative, qui n'est pas souvent disponible, est d'utiliser des coefficients issus de mesures faites sur le milieu et avec la ou les substances étudiées.

5.4.2. Les paramètres qui causent de l'incertitude

Pour qu'un modèle soit incertain à cause d'un paramètre, il faut que la mesure ou l'évaluation de ce paramètre soit entachée d'incertitude ou de variabilité et que le modèle soit sensible à ce paramètre. Extraite d'une étude de sensibilité du modèle EQC, la Figure 17 donne un exemple de l'effet des variations de deux coefficients de partition (K_{aw} et K_{ow}) sur la persistance calculée par le modèle EQC. Aux valeurs extrêmes des paramètres K_{aw} et K_{ow} , la persistance globale varie peu : de fortes variations de ces coefficients modifient peu le résultat du modèle. Ce sont les « plateaux » de la Figure 17. Par contre, elle varie rapidement dans des gammes de valeurs de K_{ow} et de K_{aw} intermédiaires (parties « verticales » de la figure), qui correspondent aux valeurs attribuées à ces paramètres pour de nombreuses substances organiques. L'amplitude de ces variations montre que de faibles erreurs sur les paramètres K_{ow} et K_{aw} peuvent avoir de fortes répercussions sur les valeurs de la persistance globale. Il en découle une incertitude du modèle EQC, en particulier parce que ces paramètres sont difficiles à mesurer.

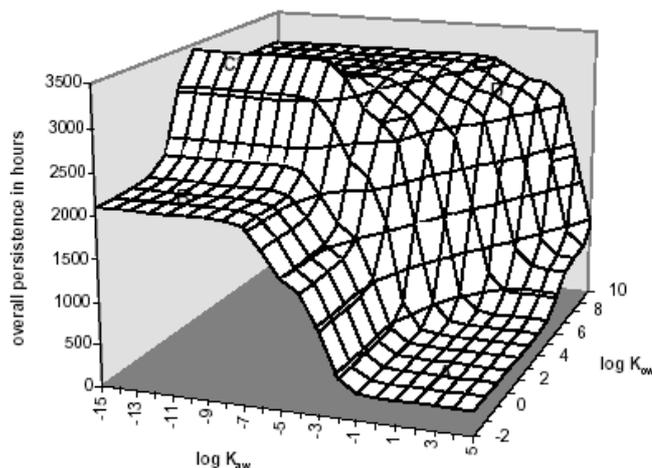


Figure 17 : Relation entre la persistance globale et les propriétés physico-chimiques (K_{ow} et K_{aw}) des substances dans le modèle EQC présenté par Wania (1998). Les zones où de faibles variations des propriétés chimiques causent de larges variations dans les résultats du modèles sont celles où les courbes sont le plus distantes les unes des autres (zones “verticales”). Hypothèses du modèle : émissions égales dans l’air, l’eau et le sol; demi-vies de 2 jours dans l’air, 2 mois dans l’eau et 6 mois dans le sol (critères UN-ECE); modèle de niveau III.

L’analyse de la littérature montre que chaque étude de l’incertitude d’un modèle donne une liste des paramètres qui sont sources d’incertitude. La liste précise dépend du modèle. Cependant, certains paramètres sont fréquemment incriminés. Ce sont les demi-vies, les coefficients de partition, les coefficients de transfert entre compartiment, la taille (relative) des compartiments (entre eux), la vitesse du vent, la pluviométrie et, pour les modèles d’analyse de risque de type EUSES, les inventaires d’émissions. Cette liste varie légèrement entre les substances : comme pour la sensibilité, les paramètres décrivant le comportement des substances dans un milieu seront plus important si cette substance se partitionne principalement dans ce milieu. De plus le nombre de paramètres causant de l’incertitude a tendance à se rallonger lorsque les modèles deviennent plus complexes.

Voici en quelques mots les causes d’incertitude de certains paramètres :

- Les coefficients de partition : il est difficile de mesurer avec certitude les pressions de vapeur faibles ($< 10^{-5}$ Pa), les K_{ow} et les K_{oa} élevés ($\log K_{ow} > 6$, $\log K_{oa} > 12$) (OECD, 2003) et les valeurs des coefficients de partition peuvent varier dans la littérature de plusieurs ordres de grandeurs (Eganhouse and Pontolillo, 2002; Scheringer and Wania, 2003). Des développements méthodologiques sont sans doute nécessaires pour accroître la confiance que l’on peut mettre dans ces paramètres.
- Les demi-vies : souvent mesurées en laboratoire, leur extrapolation au milieu naturel est nécessaire mais non vérifiable. Dans l’atmosphère, elles dépendent en particulier des concentrations des radicaux OH et des concentrations sur les aérosols.
- Les coefficients de transferts : ils permettent de simuler les transferts entre les milieux causés par les processus de diffusion. Ils dépendent donc des conditions physico-chimiques des milieux (tels que la forme et la composition des particules) et sont donc naturellement très variables.

- Les paramètres environnementaux : Prenons pour exemple la température : elle influe sans doute sur les valeurs des coefficients de partition et des demi-vies. En effet, les résultats de mesures suggèrent que les basses températures favorisent le piégeage de certaines substances organiques comme le HCH alors que les hautes températures en favorisent la dégradation. Est-ce que de telles observations peuvent être généralisées ? Comment les exprimer sous forme mathématique ? Des questions semblables sont applicables à d'autres paramètres environnementaux (pluviométrie, vitesse du vent). En l'absence de réponses claires, les modèles spatialisés couvrant de larges zones géographiques utilisent généralement les mêmes valeurs des tropiques aux pôles (à l'exception notable de GloboPOP). Les distributions géographiques calculées s'en trouvent sans doute faussées.
- La composition des particules et du sol : la partition des substances organiques est fortement dépendante de la quantité de matière organique présente sur les particules et dans les sols. Il est donc prévisible que les substances organiques n'aient pas le même comportement dans les sols européens ou dans les sables des zones désertiques. Il n'y a cependant pas ou peu de mesures disponibles pour ces dernières.
- Les inventaires d'émissions : ils ne sont disponibles que dans les pays industrialisés alors que le besoin est à l'échelle de la planète. De plus, il est nécessaire de connaître les compartiments dans lesquels les substances sont émises pour calculer correctement la portée ou la CTD. Le manque d'informations qui découle d'inventaires incomplets ne permet pas de calculer précisément les distributions de POP dans l'atmosphère, dans les sols ou dans les eaux.

5.4.3. Diminuer l'incertitude : choisir les paramètres essentiels à mesurer

A terme, les modèles multimédias seront sans doute utilisés comme un moyen relativement simple pour classer les substances entre elles. Toutefois, ils nécessitent à la fois des données sur l'environnement et sur les caractéristiques physico-chimiques des substances. Dans la mesure où ces données sont parfois difficiles à obtenir, plusieurs chercheurs ont proposé quelques règles rudimentaires pour que les moyens disponibles soient ciblés pour obtenir les données qui influencent le plus les résultats des modèles. Ces règles, résumées dans le Tableau 5, sont simples et ne sont donc pas universelles. Elles ne sont que des guides proposées aux évaluateurs, qui doivent s'assurer que la substance qu'ils étudient n'est pas un cas particulier.

Tableau 5 : Quelques valeurs suggérées comme guides pour évaluer quels paramètres doivent être connus avec précision dans les modèles multimédias.

Valeurs guides des paramètres	Propriétés des substances	Paramètres essentiels	Référence
$H < 0,07 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Peu volatiles	Épaisseur de la couche stagnante au-dessus du sol	Dasinger <i>et al.</i> , 1997
$H < 0,25 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $\text{Log Kaw} < -3$	Non volatiles mais solubles dans l'eau	Diffusion dans l'air	Mackay, 2001
$H < 1 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Non volatiles	Demi-vie dans l'eau	Pennington, 2001
$H > 0,01 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$	De peu à très volatiles	Demi-vie dans l'air	Pennington, 2001
$H > 250 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $\text{Log Kaw} > 3$	Volatiles	Diffusion dans l'eau	Mackay, 2001
$\text{Log Kow} > 3$	Lipophiles et hydrophobes	Demi-vie dans le sol	Pennington, 2001
$\text{Log Kow} > 6$	Très hydrophobes et très lipophiles	Demi-vie dans les sédiments	Pennington, 2001
Pression de vapeur $< 10^{-3} \text{ Pa}$	Associées aux particules plutôt qu'à la phase gazeuse	Concentrations et mouvement des particules ; Demi-vie sur les particules.	

5.4.4. Quel est l'ordre de grandeur de l'incertitude ? Son effet sur les résultats ?

Il peut y avoir un écart d'un à deux ordres de grandeur entre la valeur du plus petit résultat probable (5^{ème} percentile) et celle du plus grand résultat probable (95^{ème} percentile) d'un même modèle multimédia (OECD, 2003). Ces ordres de grandeurs sont assez communs dans les erreurs jugées acceptables dans les analyses de risques. Ils reflètent les incertitudes sur les données, plus que sur les modèles, leurs concepts et leurs structures qui sont en général jugés aussi robustes les uns que les autres (Kawamoto *et al.*, 2001).

Ces incertitudes doivent être présentées pour que les décisions, prises au vu des résultats des modèles, soient prises en toute connaissance de cause. Il est à noter que selon que l'on prend la moyenne, la médiane ou par exemple le 90^{ème} percentile de la persistance ou d'une portée d'une série de substances, leur classement peut varier (Beyer and Matthies, 2001). Cela se vérifie sur la Figure 18 où les substances sont classées par valeur croissante de la moyenne des persistances. Si le 90^{ème} percentile (point haut de la barre) avait été choisi le classement aurait été différent pour certaines substances. Ainsi, considérer uniquement les résultats moyens risquerait de masquer certains cas particuliers que l'analyse conjointe des 5^{ème} ou des 95^{ème} percentiles aurait identifiés.

D'autre part, l'existence d'une incertitude dans les calculs implique qu'il n'est pas pertinent de différencier des substances pour lesquelles les résultats des modèles se recouvrent. Leurs caractéristiques ne sont en effet pas significativement différentes. Ainsi, selon le modèle de Bennett *et al.* (1998) dont les résultats sont représentés en gris sur la Figure 18, on ne peut distinguer avec certitude l'atrazine d'aucune substance entre le benzo(a)anthracène et le diethyl phthalate sur le seul critère de la portée mais on peut dire que l'atrazine a une portée inférieure à celle du benzène. Pourtant le diethyl phthalate et le benzène ne peuvent pas eux, être différenciés. Il est clair que la prise en compte des incertitudes rend l'interprétation de la classification plus difficile mais aussi plus réaliste que quand seule la médiane est considérée.

Sur la Figure 18, la persistance calculée par le modèle de Bennett *et al.* (1998) (en gris) et la persistance calculée par ChemRange (en noir) sont comparées. Les différences s'expliquent par la façon dont le transport et la taille de l'environnement sont pris en compte. Dans le modèle de Bennett *et al.* (1998), le transport est considéré comme advectif (transport de la substance au sein d'un volume d'air selon la direction du vent) alors que ChemRange calcule le transport comme un processus diffusif, dû aux mouvements turbulents de l'air. De plus, dans ChemRange, l'environnement est circulaire et la portée ne peut donc pas être supérieure à 100% de la circonférence de la terre alors que Bennett *et al.* (1998) considère un environnement ouvert, au sein duquel la distance de transport n'est pas limitée. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode sont la source de longues discussions techniques.

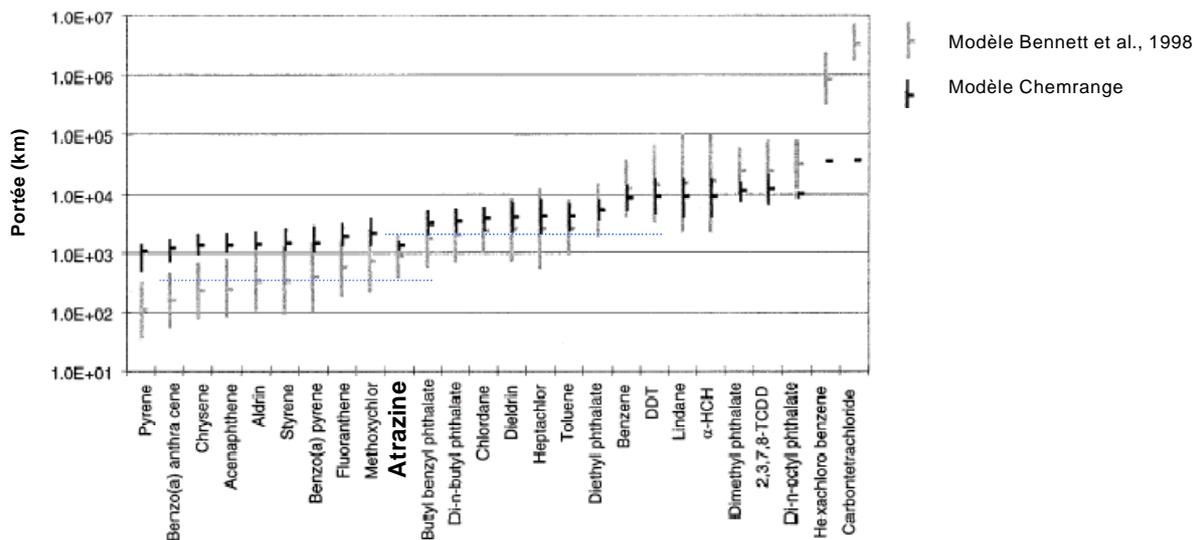


Figure 18 : Classification de 26 substances selon la médiane de leur portée obtenue avec le modèle de Bennett *et al.* (1998). Les tirets représentent les médianes des portées calculées, les barres verticales donnent la gamme de valeurs possibles entre le 10ème et le 90ème percentile. Les lignes horizontales en pointillés matérialisent le 10^{ème} et le 90^{ème} percentiles de la portée de l'atrazine. Figure issue de Bennett *et al.* (2001).

5.4.5. Incertitude due à la variabilité naturelle : approche par scénarios

Dans de nombreux cas, la variabilité naturelle (deuxième type d'incertitudes) peut être représentée par les modèles en utilisant des scénarios, c'est-à-dire en faisant varier simultanément plusieurs paramètres de façon à recréer des situations plausibles. Cette approche peut également être suivie lorsqu'on manque de données sur un processus. Ainsi les scénarios sont utilisés pour identifier les effets qui correspondent par exemple à un changement climatique (représentant les conditions du sud et du nord de l'Europe), à différents inventaires d'émissions ou, dans EUSES, à des conditions démographiques différentes (villes versus campagnes). Si des mesures de terrain sont disponibles, les résultats d'études de scénarios peuvent leur être comparés. Les conditions les plus plausibles peuvent alors être déterminées. La Figure 19 donne un exemple d'une telle étude.

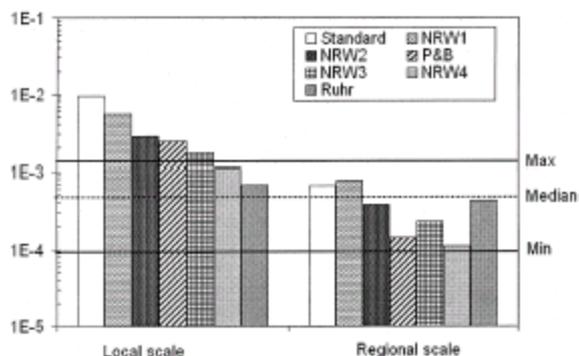


Figure 19 : Comparaison entre les concentrations de HHCB calculées dans l'eau par EUSES (barres) et les concentrations mesurées en Allemagne (lignes horizontales). « *Local scale* » et « *regional scale* » indiquent les résultats calculés pour les deux échelles spatiales de EUSES. Standard, NRW1, 2, 3 et 4, Ruhr et P&B correspondent aux 7 scénarios considérés. Median, Max et Min sont les médianes, les maxima et minima des mesures réalisées sur le terrain (Schwartz *et al.*, 2000).

Souvent, dans les analyses de risques, la variabilité naturelle est prise en compte par l'utilisation de « pires cas » (« *worst case scenarios* ») ou par l'introduction de facteurs majorants. Une telle approche permet de prendre les précautions qui abriteront sans doute des situations les pires mais si plusieurs « pires cas » sont cumulés les uns aux autres, le scénario final peut devenir complètement irréaliste.

Bien documentée, l'approche par scénario est transparente. Elle rend cependant la prise de décision plus délicate dans la mesure où il est alors nécessaire de juger de la pertinence des scénarios et de n'utiliser que des « pires cas réalistes ». En aucun cas, cette approche ne peut conduire à une évaluation quantitative de l'incertitude.

5.4.6. Incertitudes sur les données : approche probabiliste

L'incertitude introduite dans les modèles multimédias par l'incertitude sur les données est la seule qui puisse s'évaluer quantitativement en utilisant une approche probabiliste.

De façon générale, si le ou les paramètres auquel le modèle est sensible sont bien connus et peuvent être mesurés avec précision, ils ne causeront pas une grande incertitude dans le résultat final. En revanche, si des paramètres sont mal définis ou difficilement mesurables et que la sensibilité du modèle à ces paramètres est grande, l'incertitude associée à ces paramètres se propage le long des calculs et génère une incertitude sur le modèle, en créant une gamme de valeurs possibles pour le résultat final. La crédibilité du modèle ou son domaine d'application peuvent en être réduites. S'il n'y a qu'un paramètre qui influence ainsi le modèle, l'incertitude est aisée à cerner. Comme la sensibilité, elle pourrait être donnée sur des graphes semblables à la Figure 15. Les modèles multimédias sont toutefois des modèles assez complexes pour qu'ils puissent contenir une série de paramètres qui posent problème. L'incertitude créée alors est plus difficilement quantifiable et les méthodes probabilistes sont alors d'utiles aides à la décision (Jager *et al.*, 1997). La méthode de Monte Carlo est la plus utilisée mais il en existe d'autres (Cox and Baybutt, 1981; Iman and Helton, 1988; MacLeod *et al.*, 2002; Walcher *et al.*, 2003). Toutes les méthodes d'analyse de l'incertitude permettent d'évaluer l'amplitude de cette incertitude mais pas sa source. Celle-ci ne peut s'établir qu'en faisant une analyse de sensibilité.

Au cours d'une analyse d'incertitude tous les paramètres sont variés de façon simultanée et aléatoire à l'intérieur de gammes prédéfinies, les distributions des paramètres. La distribution choisie doit refléter l'« état de l'art » des connaissances sur ces paramètres. Trois types de distributions sont utilisés couramment (Figure 20). La distribution uniforme ou rectangulaire est en général une distribution conservatrice des données : elle englobe une gamme de valeurs probablement trop large par rapport aux valeurs réelles que peuvent prendre les paramètres considérés. Cette distribution devrait être utilisée rarement. La distribution triangulaire est un peu moins conservatrice que la distribution rectangulaire et peut être vue comme une représentation simplifiée de la troisième distribution, la distribution log-normale. Souvent prise comme distribution par défaut, la distribution log-normale semble être celle qui représente le mieux les variations constatées des paramètres physico-chimiques dans l'environnement. Elle peut être caractérisée par la valeur moyenne μ et la déviation standard σ de la gamme de données disponibles.

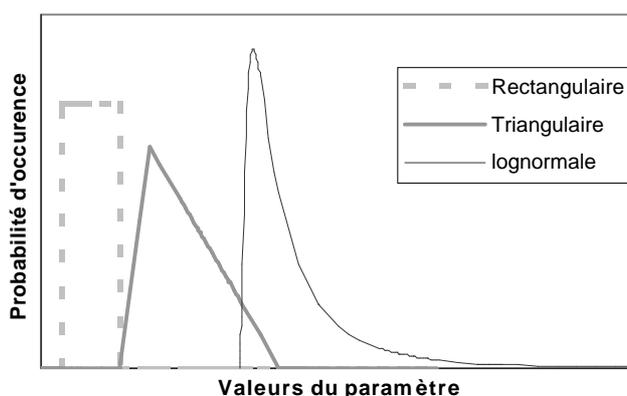


Figure 20 : Représentation schématique des trois types de distributions utilisées le plus fréquemment pour caractériser l'incertitude des données dans les modèles multimédias.

Le choix fait pour le type de distribution appliqué aux paramètres d'entrée peut influencer notablement les résultats d'une analyse d'incertitude. En conséquence, les choix des distributions par les scientifiques devraient être transparents pour les gestionnaires de l'environnement. Il y aurait besoin d'un jeu reconnu et accepté de distributions par défaut pour les paramètres utilisés dans les évaluations de risques car les évaluateurs semblent n'avoir qu'une faible confiance dans les distributions issues des « jugements d'experts » (Jager *et al.*, 2000; Jager *et al.*, 2001b). Webster *et al.* (1998) donnent quelques règles simples pour évaluer en première approche la distribution des masses de polluants entre les compartiments.

Le résultat de l'analyse d'incertitude donne les gammes de valeurs que peuvent prendre les résultats du modèle lorsque ses paramètres varient selon les distributions qui leur ont été attribuées. Les résultats sont souvent présentés en utilisant les percentiles ou sous forme de fonctions de distribution cumulatives.

Le $n^{\text{ième}}$ percentile est la valeur à laquelle $n\%$ des données est inférieur ou égal. Par exemple, 90 % des portées calculées par un modèle sont inférieures ou égales au 90^{ème} percentile de la portée. Le 10^{ème} percentile est la valeur en dessous de laquelle on ne retrouve que 10% des résultats. Le 5^{ème} et le 95^{ème} ou le 10^{ème} et le 90^{ème} percentiles sont souvent utilisés pour limiter la gamme des valeurs utilisées ou dont la probabilité d'occurrence est non négligeable. C'est ainsi que sur la Figure 18 les barres verticales couvrent la gamme de valeurs entre le 10^{ème} et le 90^{ème} percentile de la portée calculée pour chaque substance.

Les fonctions de distribution cumulative permettent de visualiser les percentiles. Lorsque les valeurs sont distribuées selon une forme de cloche (comme c'est le cas pour les distributions représentées Figure 20) les fonctions de distributions ont des formes de S plus ou moins aplatis (Figure 21).

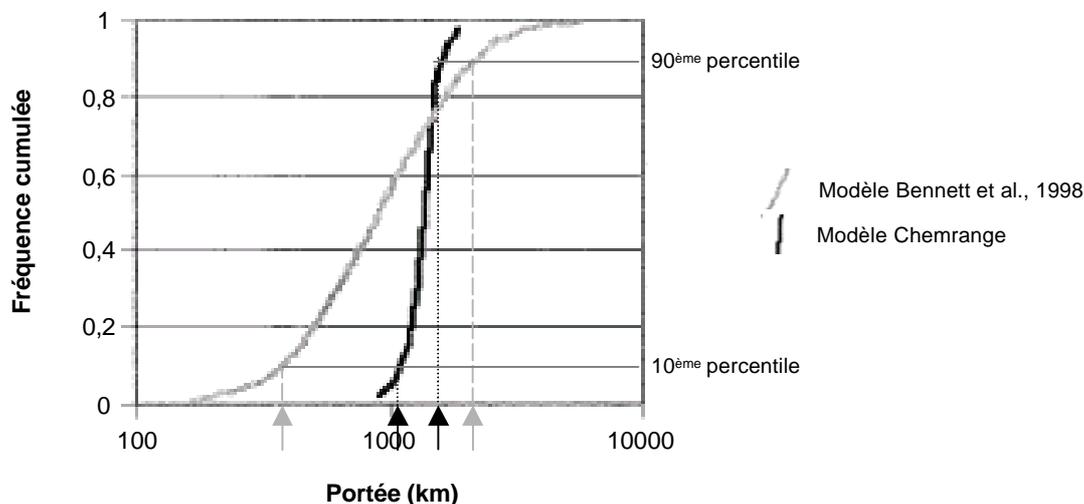


Figure 21 : Fonctions de distributions cumulées de la portée de l'atrazine calculée par une analyse d'incertitude utilisant la méthode de Monte Carlo sur ChemRange et sur le modèle de Bennett *et al.* (1998). Les flèches indiquent pour chacune des courbes les valeurs approximatives des 10^{ème} et 90^{ème} percentiles. D'après Bennett *et al.* (2001).

La fonction de distribution du modèle de Bennett *et al.* (1998) est plus aplatie, ce qui implique que la gamme de valeurs calculées par ce modèle est plus étendue que par le modèle ChemRange, et donc que l'incertitude est plus importante. Cela s'explique par le fait que d'une part la portée dans le modèle de Bennett *et al.* est une fonction de la vitesse du vent qui est un paramètre avec une forte incertitude. D'autre part, l'influence du taux de dégradation dans l'atmosphère, un autre paramètre assorti d'une forte incertitude, est moins grande pour ChemRange que pour le modèle de Bennett *et al.* (2001).

L'approche probabiliste de l'incertitude est soutenue pour sa transparence mais est aussi critiquée. Elle nécessite en effet qu'on puisse définir une cible observable (comme par exemple, une concentration acceptable d'une substance dans le milieu) et qu'on puisse reproduire les observations de cette cible (par exemple dans des lieux différents), ce qui est parfois difficile en sciences environnementales. Dans de telles conditions, la théorie des probabilités peut ne pas être applicable (Power and Adams, 1997). Une autre critique couramment faite à la méthode de Monte Carlo est le temps et les ressources informatiques qu'il lui faut (les calculs doivent être répétés plusieurs centaines de fois pour chaque substance). Pour les modèles génériques simples, MacLeod *et al.* (2002) ont mis au point une autre méthode d'analyse de la sensibilité, plus simple et qui, selon ces auteurs, permet d'obtenir plus aisément le même type d'information, c'est-à-dire quel est le niveau d'incertitude des modèles et quels sont les paramètres ou, plus généralement, les causes les plus importantes de cette incertitude. Enfin, rappelons que l'approche probabiliste n'est pas applicable pour évaluer les incertitudes causées par les concepts et la structure d'un modèle ni celles causées par les variations de scénarios (Morgan and Henrion, 1990, cité par Schwartz, 2000).

Il est communément admis que l'approche probabiliste est un pas important vers une évaluation des risques plus réaliste que la juxtaposition de scénarios majorants (« *worst case scenario* »). Elle permettrait en effet de fournir une distribution de résultats possibles, éléments utiles à un décideur qui pourra alors positionner ces résultats par rapport aux niveaux de risques qu'il juge acceptables et par rapport aux autres contraintes (sociales, économiques) qu'il peut avoir à gérer simultanément.

Selon Jager *et al.* (2000), en se débarrassant des approches qui font intervenir les concepts de « protection » et de, il serait possible de rendre plus crédible et plus réaliste les évaluations de risques. L'approche probabiliste serait un pas dans cette direction. Elle permettrait de décider, en connaissant les distributions de résultats possibles, quels sont les niveaux de risques qui sont acceptables ou pas. Cette décision appartiendrait alors aux gestionnaires de l'environnement et aux décideurs.

5.4.7. *Quel est l'effet de l'incertitude sur l'utilisation des modèles multimédias? Sur leur crédibilité ?*

Les modèles multimédias permettent de « réduire » un grand nombre de données en quelques résultats chiffrés qui forment une synthèse pour faciliter une prise de décision. Ajouter à ces résultats une évaluation de leur incertitude revient à augmenter les données à prendre en compte lors de la décision. Est-ce un retour vers une masse plus importante d'informations difficilement gérables ou est-ce que l'évaluation de l'incertitude a une valeur ajoutée réelle ?

Une des critiques que l'on peut faire à l'évaluation des incertitudes est le temps que demande sa réalisation. En particulier dans le cadre des activités réglementaires où les ressources humaines sont souvent jugées insuffisantes face à la tâche à accomplir, cet argument a du poids : il est peut être plus important de passer au crible le plus grand nombre de substances possibles que de s'appliquer à figurer quelques études. De plus, on l'a vu plus haut, les paramètres qui causent le plus d'incertitudes dans les modèles multimédias sont connus : les valeurs des paramètres physico-chimiques (Kow, pression de vapeur, demi-vies ...), les processus qui contrôlent le transfert entre les milieux, les inventaires d'émissions ... Dans le cas de modèles tels que EUSES, les connaissances sur la toxicité des substances sont également à approfondir. Un effort substantiel est donc nécessaire pour améliorer les connaissances de terrain et de laboratoire pour ces paramètres.

En parallèle et en attendant le résultat de ces recherches, l'analyse d'incertitude a comme résultat de proposer une gamme de valeurs plutôt qu'une valeur unique comme résultat des modèles. Cette gamme de valeurs couvre les valeurs qu'il est probable que le paramètre calculé prendra dans le milieu naturel. Cette gamme de valeur est une réflexion des limites de nos connaissances scientifiques, et il est souhaitable que ces limites soient prises en compte dans les décisions politiques.

L'analyse d'incertitude permet aussi de réaliser que différencier les propriétés de deux substances n'est pas toujours possible. Si une distinction doit être néanmoins faite, elle devra résulter d'études plus poussées que celle permise par les modèles utilisés. En revanche, si, une fois l'incertitude prise en compte, ces propriétés apparaissent différentes, cette différence doit être considérée significative. Le poids de la décision politique qui s'ensuit est accru.

Actuellement, il ne semble pas exister, dans le cadre des études européennes, de méthodologies pour standardiser les analyses d'incertitudes dans les modèles multimédias. La littérature contient quelques suggestions, y compris la thèse doctorale de Schwartz qui propose une approche « assurance qualité » (Schwartz, 2000). Notons également qu'une analyse de Monte Carlo est intégrée dans le modèle d'évaluation de la qualité de l'eau à l'échelle des bassins versants GREAT-ER et que le RIVM a publié un exemple d'analyse

d'incertitude fait sur le dibutylphthalate (Jager *et al.*, 2001a). La réflexion est peut être plus avancée aux États Unis où certains modèles (MM-SOILS) de l'US-EPA sont structurés pour faire aisément des analyses de Monte Carlo lors de l'analyse de risque. Dans le cadre plus précis de l'utilisation du modèle EUSES, les PNEC posent un problème particulier. Ce sont essentiellement des seuils conservatifs qui ne doivent pas être dépassés par les PEC. On ne sait toutefois pas chiffrer leur degré de conservatisme ni donc leur incertitude. Selon Jager *et al.* (2001b), l'évaluation de l'incertitude de EUSES nécessiterait de suivre l'une des trois options suivantes :

- établir des relations dose-réponse plus nombreuses, plus précises et pertinentes pour les écosystèmes plutôt que pour quelques espèces élevées en laboratoire ;
- utiliser des rapports PEC/PNEC probabilistes en appliquant par exemple aux PNEC un facteur de protection de 100 avec une incertitude de 10 au lieu d'un seul facteur de protection de 1000 uniquement déterministe ;
- ne considérer l'incertitude que des PEC, calculable à partir des données d'entrée, et négliger celle qui peut exister sur les PNEC qu'on ne sait pas évaluer.

Enfin, l'analyse d'incertitude peut se faire aussi en faisant varier les scénarios. Cette approche est sans doute plus concrète et plus parlante qu'une analyse de Monte Carlo. Elle adresse les problèmes particuliers des variations climatiques et environnementales. Elle peut être particulièrement utile pour évaluer les différences entre différentes régions d'Europe (nord et sud).

5.5. VALIDATION OU CONFIRMATION

Un modèle est toujours une représentation simplifiée de la réalité. Cette représentation comporte donc nécessairement des imperfections. Il est donc important d'évaluer le comportement de tout modèle en le « validant », c'est-à-dire en vérifiant qu'il donne une représentation adéquate de la réalité.

Une validation peut se décomposer en trois niveaux (EC, 1996a): On rejoint là la discussion sur le contrôle qualité des modèles.

- La validation conceptuelle : elle permet de vérifier si les hypothèses et les théories utilisées sont correctes.
- La validation opérationnelle : elle permet de s'assurer que le modèle est approprié pour l'utilisation que l'on souhaite en avoir.
- La validation numérique : elle consiste à vérifier que ses résultats numériques correspondent bien à des mesures réalisées dans le milieu naturel de façon indépendante du modèle et des mesures utilisées pour sa calibration. Cette validation numérique est rendue difficile en sciences de l'environnement par la variabilité spatiale et temporelle des processus et donc des concentrations qui peuvent être observés sur le terrain.

La validation des modèles se fait généralement en comparant les résultats du modèle avec des mesures réalisées sur le terrain. Or les modèles multimédias génériques sont des modèles qui représentent un environnement type, dont les caractéristiques sont moyennées dans le temps (hypothèse de régime permanent des modèles) et dans l'espace ou sont choisies pour représenter les pires cas envisageables. Cet environnement type est donc fictif et ne correspond exactement à aucune réalité mesurable sur le terrain où la plupart des paramètres sont susceptibles de varier dans le temps et dans l'espace. L'existence de différences entre mesures et résultats de modèle n'implique pas que le modèle n'est pas valide mais souligne à la fois les limites d'applicabilité et d'utilisation du modèle et des mesures de terrain. Clairement, le modèle multimédia générique n'est pas adapté pour décrire précisément le devenir d'une substance dans un lieu géographique

donné. Il permet plutôt de prédire son comportement de façon générale pour des conditions géographiques et climatiques d'une région ou de la totalité du globe terrestre (Jager and De Bruijn, 2001). Les mesures de terrain quant à elles sont des images partielles des caractéristiques d'un lieu donné à un instant donné. Elles sont partielles car l'hétérogénéité du milieu naturel peut difficilement être complètement identifiée et caractérisée.

Dans ces conditions, certains auteurs suggèrent de « confirmer » les modèles multimédias plutôt que de les « valider » comme il est fait pour des modèles spécifiques. La confirmation a lieu lorsque le degré de cohérence entre les résultats du modèle et les mesures expérimentales est établi pour plusieurs substances ayant des propriétés assez différentes. Les résultats du modèle doivent refléter ses hypothèses et en particulier, pour les modèles génériques, les moyennes qui sont faites sur les conditions environnementales. Il en découle qu'un modèle a des limites d'application dont l'utilisateur doit être conscient pour pouvoir en interpréter les résultats.

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de la Convention de Stockholm et du protocole d'Århus, les substances dont les propriétés de persistance, de propagation sur les longues distances, de bioaccumulation et de toxicité sont élevées sont désignées comme polluants organiques persistants (POP) et sont déclarées indésirables. Ces accords internationaux ont dressé des listes de substances actuellement identifiées comme POP mais ont également inclus des dispositions permettant d'allonger ces listes. Les modèles multimédias décrits dans ce rapport sont des outils conçus ou modifiés pour évaluer la persistance et le potentiel de transport sur les longues distances, deux des caractéristiques des POP selon les définitions données par la Convention de Stockholm et le Protocole d'Århus.

La persistance et le potentiel de transport sur les longues distances peuvent être évalués à partir de paramètres simples comme les demi-vies ou avec l'aide de modèles multimédias conçus pour déterminer le devenir de contaminants organiques émis dans l'environnement. Il en existe toute une gamme. Ceux sur lesquels s'est concentré ce rapport sont basés sur la représentation d'un environnement « générique », fictif mais réaliste. Ils ont peu ou pas de résolution spatiale et réduisent toute la complexité du milieu naturel à un petit nombre de compartiments homogènes (au minimum le sol, l'air et l'eau). Ils n'ont en général pas de résolution temporelle (hypothèse de régime permanent). Ils présentent cependant l'avantage de prendre en compte à la fois les propriétés des milieux naturels, les caractéristiques physico-chimiques des substances et le compartiment récepteur lors de l'émission (l'air, l'eau ou le sol).

Lorsqu'ils sont calculés par les modèles multimédias, la persistance et le potentiel de transport à longue distance intègrent tous ces facteurs. Ces paramètres sont des estimations du potentiel qu'une substance peut avoir à se propager dans l'espace ou à être conservée dans le temps (ce qui revient à « se propager dans le temps »).

Les modèles multimédias sont simples d'utilisation ce qui permet de calculer rapidement la persistance et le potentiel de transport d'un grand nombre de substances à partir d'un petit jeu de données de bases. Il est alors possible de classer les substances par ordre croissant de persistance ou de potentiel de transport ou encore de reporter les résultats sur des graphes représentant le potentiel de transport en fonction de la persistance. Sur de tels graphes, la position de substances dont le caractère POP a été reconnu par la Convention de Stockholm et la position de substances connues comme non POP permettent de séparer les substances dont le comportement est préoccupant de celles qui ne le sont pas. Les méthodologies pour affiner de telles classifications sont en cours de discussion au sein de groupe d'experts, notamment issus de l'OCDE. De tels classements des substances entre elles permettraient de donner un ordre de priorité pour l'évaluation de chaque substance.

Toutefois, dans l'état actuel des connaissances, les classements entre les substances peuvent varier selon les modèles utilisés et également selon les données d'entrée choisies pour faire « tourner » les modèles. Ces différences reflètent plusieurs types d'incertitudes : celles intrinsèques aux modèles causées par l'utilisation d'hypothèses simplificatrices ; celles qui existent sur la mesure des propriétés physico-chimiques des substances ; celles causées par la variabilité naturelle de l'environnement ; et celles causées par la méconnaissance de certains processus qui interviennent dans le transport des substances organiques (tels que les dépôts lors des épisodes pluvieux ou le calcul des coefficients de partition qui n'ont parfois été validés que pour quelques familles de substances).

Le décideur doit être conscient de l'existence, et si possible de l'ampleur, de ces incertitudes car elles indiquent si les différences entre deux résultats sont ou non

significatifs. Dans ce cadre, les approches probabilistes de l'incertitude pourraient permettre une vision nuancée de la valeur du potentiel de transport ou de la persistance donnée comme résultat du modèle. Elles donneraient une estimation de la gamme des valeurs possibles selon les incertitudes sur les données d'entrée, qui sont à l'heure actuelle une des sources les plus importantes d'incertitude. Une telle connaissance rendrait aux gestionnaires de l'environnement la capacité de juger de la pertinence et de la fiabilité de certains résultats. En particulier ils auraient alors la possibilité de faire des choix entre des substances pour lesquelles persistances et potentiel de transport sont, dans l'état actuel des connaissances, proches.

Une persistance ou un potentiel de transport élevés n'impliquent pas un danger immédiat mais suggèrent qu'un problème peut apparaître s'il s'avère que la substance est toxique ou bioaccumulable. C'est pourquoi les concepts de persistance et de transport peuvent être utilisés en gestion des risques en parallèle à la toxicité et au potentiel de bioaccumulation. Les calculs de la persistance et du potentiel de transport peuvent alors être considérés comme une première étape de tri dans une approche pas à pas de la gestion du risque.

Pour des évaluations de risque complètes, l'utilisation de modèles plus spécifiques et plus détaillés reste incontournable (un peu à l'image de ce qui se fait actuellement dans l'Union Européenne avec EUSES). Il y a donc une forte complémentarité entre modèles génériques et modèles plus complexes, dans lesquels les résolutions dans le temps et dans l'espace sont affinées.

Dans tous les cas, les modèles ne sauraient donner une représentation du monde plus précise et plus exacte que la compréhension conceptuelle que nous en avons. Celle-ci reste actuellement limitée et ne peut s'améliorer sans que davantage de mesures soient faites sur le terrain ou en laboratoire. Par exemple, une méconnaissance des demi-vies limite à la fois l'utilisation des modèles et la mise en œuvre des accords internationaux. D'autre part, une meilleure compréhension de l'environnement passe par la compréhension des processus qui contrôlent le devenir des substances organiques. Parmi les axes d'études qui apparaissent pour améliorer la pertinence des modèles actuels, on peut citer l'évaluation simultanée du devenir d'une substance et de ses produits de dégradation, l'amélioration des équations de transfert entre les milieux et vers les organismes vivants et, comme mentionné plus haut, la mesure des demi-vies des substances, en particulier dans l'air.

7. ANNEXES

7.1. ANNEXE 1 : LE PROTOCOLE D'ÅRHUS ET LA CONVENTION DE STOCKHOLM

Dans les deux textes cités ci-après la définition d'un POP est complétée par son caractère toxique et par sa capacité à être bioaccumulé par les organismes vivants (Voir Section 7.2).

7.1.2. Résumé du protocole d'Århus

La Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance (ci-après dénommée « la Convention de Genève ») a été signée le 13 novembre 1979 à Genève par 33 pays. Depuis lors, elle a été approuvée ou ratifiée par 46 pays (dont la France le 3 novembre 1981) et elle est entrée en application en 1983. Les signataires sont les pays d'Europe (Russie et Turquie comprises) ainsi que les États-Unis et le Canada. Le secrétariat de cette convention est assuré par la Commission Économique pour l'Europe au sein de l'ONU (UN-ECE).

L'objectif de la Convention de Genève est d'interdire ou de limiter, selon les cas, l'usage et la production de différents produits. Après avoir défini la notion de POP, le protocole d'Århus, qui est spécifique à ce type de substances, édicte des objectifs généraux. Le cas de chaque substance est détaillé en annexe et est destiné à être révisé régulièrement. L'Annexe IV donne la définition de l'équivalent de toxicité (TE) par référence à la dioxine 2,3,7,8-TCDD.

L'Annexe I liste 12 substances ou catégories de substances dont la production et l'usage sont interdits, dont 8 immédiatement, les stocks existants devant être détruits (« *de manière écologiquement rationnelle* »). Quatre substances bénéficient d'un délai (dans l'attente d'un produit de substitution adéquat) ou de tolérances : DDT, heptachlore, hexachlorobenzène, PCB, ces 2 derniers étant tolérés pour les économies de transition, et pour des usages strictement limités (Annexe II). Un inventaire des productions et ventes doit être transmis régulièrement par chaque pays.

Chaque partie signataire s'engage de plus à ramener ses émissions totales pour certaines substances au niveau de 1990, année de référence (ou une année entre 1985 et 1995 s'il le justifie lors de la ratification). Ces substances sont précisées en Annexe III : à ce jour, hexachlorobenzène, dioxines et furanes, HAP. Un inventaire des émissions doit être transmis régulièrement par chaque pays.

Les polluants cités peuvent être des résidus, intermédiaires de fabrication, sous-produits, ou contaminants d'autres produits. Ils sont alors concernés par l'Annexe III qui vise toutes les émissions, tandis que les interdictions et limitations énoncées en Annexes I et II se rapportent seulement à leur production intentionnelle, destinée à un usage.

Chaque pays doit, dans un délai de huit ans :

- En ce qui concerne les sources stationnaires, mettre en place les meilleures technologies disponibles (BAT : « *best available technologies* ») décrites en Annexe V. Cette annexe importante, presque deux fois plus longue que le protocole lui-même, détaille les technologies par secteur d'activité.
- En ce qui concerne les incinérateurs de déchets (domestiques, médicaux ou dangereux), faire respecter des limites d'émissions de dioxines et furanes (Annexe IV).
- En ce qui concerne les sources mobiles, faire respecter des limites d'émissions (particules, hydrocarbures, NOx) ; limiter les additifs halogénés dans les carburants et les lubrifiants.

Certains usages particuliers peuvent être exclus du champ d'application du protocole : recherche, urgence de santé publique ou autres à justifier.

Enfin, le protocole prévoit :

- le développement de la coopération internationale ;
- une large information du public par chaque pays, notamment via le «labelling», sur le danger des polluants, l'évaluation du risque, les possibilités de réduire ou substituer leur usage ;
- la mise en place de mesures économiques ou de type «managerial».

7.1.2. Définition de la persistance et du potentiel de transport par le protocole d'Århus

« a) *Le risque de transport atmosphérique transfrontière à longue distance : éléments prouvant que la substance a une pression de vapeur inférieure à 1 000 Pa et une demi-vie atmosphérique supérieure à deux jours, ou des données de surveillance attestant la présence de la substance dans des régions éloignées.*

...

c) *La persistance : éléments prouvant que la demi-vie de la substance dans l'eau est supérieure à deux mois, que sa demi-vie dans le sol est supérieure à six mois ou que sa demi-vie dans les sédiments est supérieure à six mois ou, à défaut, que la substance est suffisamment persistante pour relever du champ d'application du protocole. »*

7.1.3. Définition de la persistance et du potentiel de transport par la Convention de Stockholm (annexe D)

« b) **Persistance :**

- i) *preuve que la demi-période de vie de la substance chimique dans l'eau est supérieure à deux mois, ou que dans le sol elle est supérieure à six mois, ou que dans les sédiments elle est supérieure à six mois ;*
- ii) *ou preuve que la substance est par ailleurs suffisamment persistante pour en justifier l'examen dans le cadre de la présente Convention.*

...

d) Potentiel de propagation à longue distance dans l'environnement :

- i) *concentrations de la substance chimique relevées en des lieux éloignés des sources de rejet potentiellement préoccupantes ;*
- ii) *données de surveillance indiquant qu'une propagation à longue distance de la substance par l'air, l'eau ou des espèces migratrices, avec un potentiel de transfert dans un environnement récepteur, peut s'être produite ;*
- iii) *ou propriétés de la substance du point de vue de son devenir dans l'environnement et/ou résultats de modèles démontrant qu'elle peut être propagée dans l'environnement sur de longues distances par l'air, l'eau ou des espèces migratrices, et aboutir à un environnement récepteur en des lieux éloignés des sources de rejet. Dans le cas d'une substance dont la propagation atmosphérique est importante, la demi-période de vie dans l'air devrait être supérieure à deux jours. »*

7.1.4. Substances citées dans la Convention de Stockholm et dans le Protocole d'Århus

Citées pour	Convention de Stockholm	Protocole d'Århus	Pesticide ?
Élimination	Aldrine	Aldrine	Oui
	Chlordane	Chlordane	Oui
	Dieldrine	Dieldrine	Oui
	Endrine	Endrine	Oui
	Heptachlore	Heptachlore	Oui
	Hexachlorobenzène	Hexachlorobenzène	Oui
	Mirex	Mirex	Oui
	Toxaphène	Toxaphène	Oui
	PCB	PCB	
		Chlordécone	Oui
	Hexabromobiphényle		
Restriction	DDT	DDT	Oui
		HCH	Oui
		PCB	
Réduction des émissions	PCDD	PCDD	Oui
	PCDF	PCDF	
	Hexachlorobenzène	Hexachlorobenzène	
	PCB	PCB	
		HAP	
	= la « dirty dozen »		

PCB : polychlorobiphényles.

DDT : 1,1,1-trichloro-2,2-bis-(4-chlorophényl) éthane.

PCDD : polychlorodibenzo-*p*-dioxines.

PCDF : polychlorodibenzo furanes.

HCH : Hexachlorocyclohexane (le γ -HCH est le lindane).

7.1.5. Substances candidates à la dénomination de POP

Hexachlorobutadiène ; pentabromodiphénylether ; pentachlorobenzène ; polychloronaphtalène et dicofol ; endosulfan ; paraffines chlorées à chaîne courte.

Le caractère POP des trois dernières n'a pas encore été officiellement reconnu (avril 2003) (Bintein, 2003).

Texte de la Convention de Stockholm :

http://untreaty.un.org/English/TreatyEvent2002/Texts/French/Stockholm_25.pdf

Texte du protocole d'Århus :

<http://www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.Pops.f.pdf>

7.2. ANNEXE 2 : COMPARAISON DE CRITERES DE CLASSIFICATIONS DES SUBSTANCES CHIMIQUES ENTRE DIVERS INSTRUMENTS INTERNATIONAUX

Type de critère	Critères quantitatifs pour le protocole d'Århus	Critères quantitatifs pour la convention de Stockholm	Union Européenne PBT (persistant bioaccumulable et toxique)	Union Européenne VPVB (« <i>very persistent and very bioaccumulable</i> »)
Potentiel de propagation à longue distance	<ul style="list-style-type: none"> - Pression de vapeur < 1000 Pa <u>et</u> Période de demi-vie dans l'atmosphère > 2 j. - Données attestant de la présence en des lieux éloignés des sources 	<ul style="list-style-type: none"> - Données attestant de la présence en des lieux éloignés des sources - Données de surveillance indiquant une propagation à longue distance par l'air, l'eau ou les espèces migratrices - Résultats de modèles montrant que la substance peut être propagée dans l'environnement 	Non applicable	Non applicable
Toxicité (santé humaine ou environnement)	- pas de critère quantitatif	- pas de critère quantitatif (« preuves d'effets nocifs », « données de toxicité ou d'écotoxicité »...)	NOEC chronique <0,01 mg/l ou CMR ou perturbateurs endocrinien	Non applicable
Persistance	<ul style="list-style-type: none"> - Période de demi-vie dans l'eau > 2 mois - Période de demi-vie dans le sol ou les sédiments > 6 mois - Autre preuve que « la substance est suffisamment persistante » 	<ul style="list-style-type: none"> - Période de demi-vie dans l'eau > 2 mois - Période de demi-vie dans le sol ou les sédiments > 6 mois - Autre preuve que « la substance est suffisamment persistante » 	Demi-vie > 60 jours dans l'eau de mer ou >40 jours dans les eaux douces ou demi-vie >180 jours dans les sédiments marins ou > 120 jours dans les sédiments d'eaux douces	Demi-vie > 60 jours dans les eaux douces ou marines ou > 180 jours dans les sédiments marins ou d'eaux douces
Bio-accumulation	<ul style="list-style-type: none"> - Facteur de bio-accumulation > 5000 - log Kow > 5 	<ul style="list-style-type: none"> - Facteur de bio-accumulation > 5000 - log Kow > 5 - « Autres motifs de préoccupation » ou données provenant de la surveillance des biotas indiquant un potentiel de bioaccumulation 	Facteur de bioconcentration > 2000	Facteur de bioconcentration > 5000

7.3. ANNEXE 3 : CONSTRUCTION MATHÉMATIQUE DE MODÈLE

Lors de la construction d'un modèle, il y a plusieurs niveaux (mathématique, description de la substance, description du milieu) à considérer (Figure 22). Dans chacun, plusieurs approches sont possibles qui permettent de représenter la même réalité physique mais à partir de points de vue différents. Les choix sont réalisés selon les objectifs du modélisateur qui pèse, pour chaque approche, les avantages et les inconvénients. Le modélisateur combine les approches pour obtenir celle qui, pour un problème donné, présente le plus d'avantages et le moins d'inconvénients, que ce soit en temps de calcul, en nombre d'hypothèses simplificatrices prises, en transparence de la construction du modèle, ou pour la fiabilité des résultats.

D'un point de vue strictement mathématique, il y a deux types principaux d'approches possibles. C'est de décrire les processus de façon stochastique (statistique) ou bien de façon déterministe. Ces approches correspondent à des techniques de résolution des équations mathématiques particulières et sont mises en œuvre selon la quantité et la représentativité des données disponibles. L'approche stochastique est utile lorsqu'on connaît mal les processus mais que l'on a une grande quantité de données qui permet de donner une probabilité de réalisation de certains résultats. L'approche mécanistique cherche à décrire avec précision le déroulement de chaque processus modélisé. Elle peut être plus facile à comprendre et à suivre dès lors qu'on connaît les descriptions qualitatives et quantitatives de tous les processus significatifs dans le système.

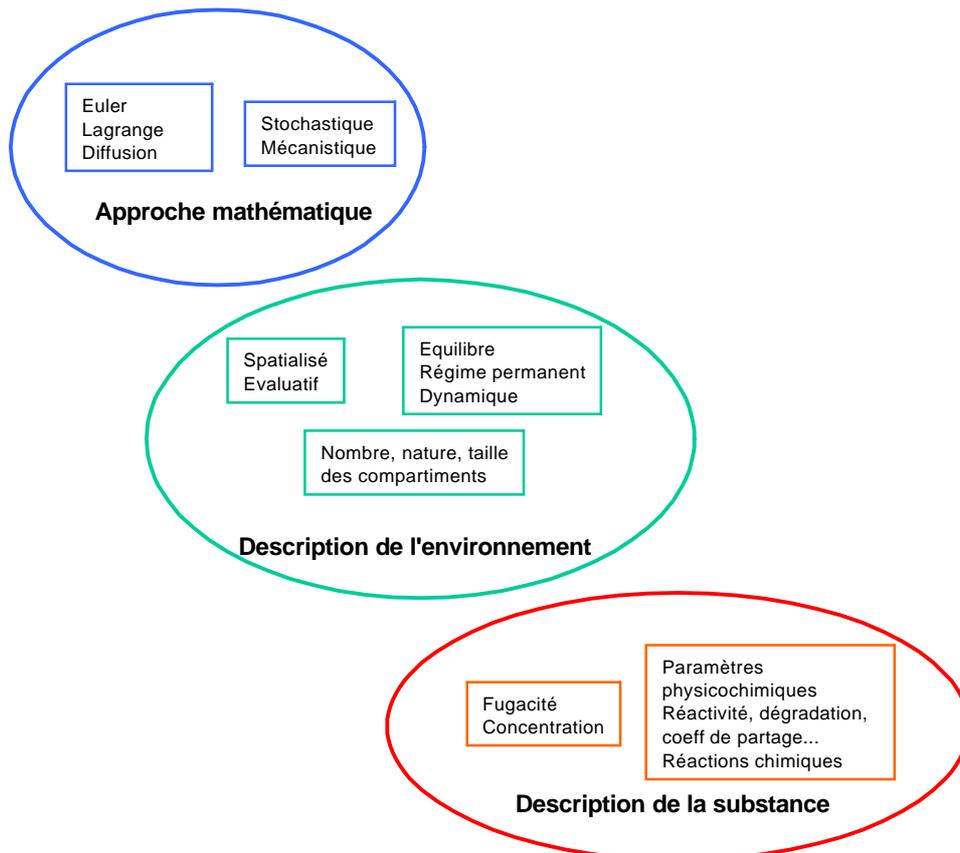


Figure 22 : Représentation schématique des différents niveaux et des différentes approches possibles lors de la construction d'un modèle multimédia.

Parallèlement au choix entre représentation mécanistique ou stochastique, les compartiments du modèle peuvent être décrit selon une approche eulérienne, lagrangienne ou diffusive :

- L'approche eulérienne : on observe l'évolution dans le temps dans un volume fixe dans l'espace, considéré comme homogène. C'est l'approche la plus utile pour calculer la persistance.

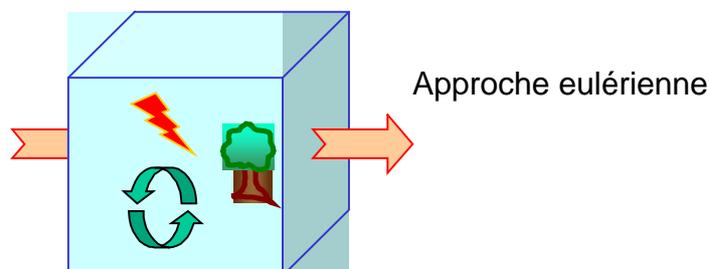


Figure 23 : Représentation schématique de l'approche eulérienne: Le compartiment est fixe et la parcelle d'air ou de contaminant le traverse entre l'instant t_1 et l'instant t_2 représentés par les flèches droites. L'éclair et les flèches rondes représentent les processus de dégradation et de recyclage au sein du compartiment.

- L'approche lagrangienne : on suit un volume défini d'air ou d'eau dans ses déplacements dans l'espace et on observe comment la substance chimique qu'il contient évolue au cours de ce déplacement. Cette approche est la plus intuitive lorsqu'on veut calculer le potentiel de transport sur les longues distances.

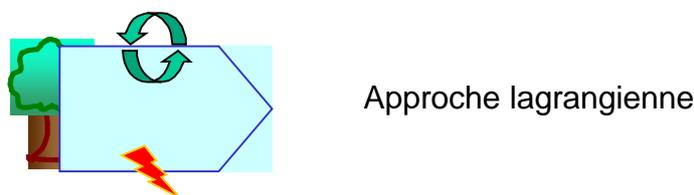


Figure 24 : Représentation schématique de l'approche lagrangienne. La parcelle d'air est suivie et à chaque instant passe devant un lieu géographique où elle subit des modifications (dégradation, recyclage).

- La diffusion : cette approche est utile lorsque le milieu est caractérisé par son hétérogénéité et l'évolution de la substance chimique par diffusion, advection ou réactions biotiques et abiotiques ne peuvent être représentées que par une série d'équations différentielles. C'est souvent le cas des sédiments, mais ça peut l'être pour l'atmosphère ou pour un système aquatique stratifié. En général, seuls des environnements bien définis nécessitent ce type de traitement.

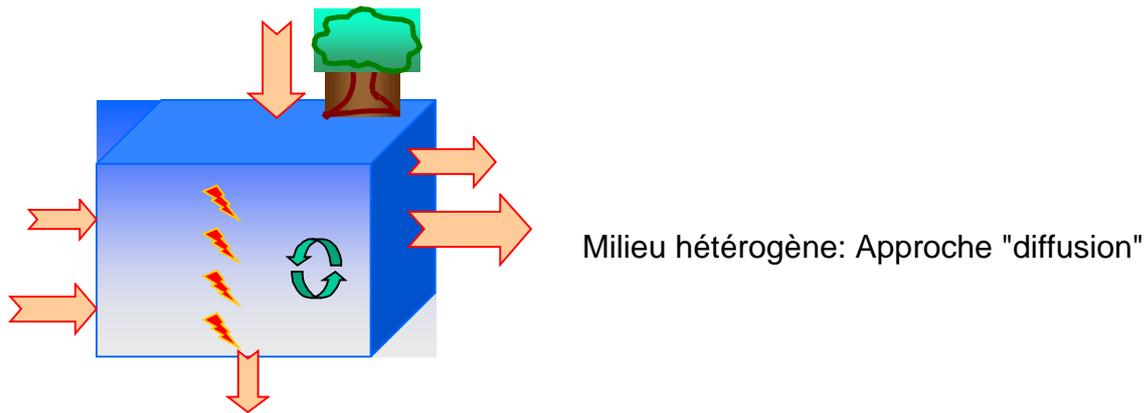


Figure 25 : L'approche "diffusion". Le milieu est hétérogène et les réactions de dégradation et de recyclage varie au sein même de la parcelle d'air suivie dans le temps. Ce schéma représente une approche lagrangienne sur laquelle est surimposée une approche diffusion.

7.4. ANNEXE 4 : PRESSION DE VAPEUR SATURANTE ET DIAGRAMME PRESSION-TEMPERATURE

De façon classique en thermodynamique, le diagramme d'état d'une substance se présente sous la forme illustrée en Figure 1 (diagramme P,T) : il précise l'état d'une substance - gazeux, liquide ou solide- en fonction de sa température et de sa pression ; il donne aussi les courbes de changement d'état, par exemple l'équilibre liquide/vapeur entre le Point Triple (où les 3 états coexistent) et le Point Critique : le long de cette courbe, la pression de la substance à l'état gazeux dite égale à la pression de vapeur saturante du liquide P_L^o .

La forme de cette courbe est souvent estimée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

Équation 32
$$\ln P_L^o = A - \frac{L_v}{R.T}$$

P_L^o : pression de vapeur saturante du liquide (Pa)
 L_v : chaleur latente de vaporisation ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)
 R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
 T : température (K)
 A : constante

Au-delà du point critique (donc à des températures et pressions fortes), on ne peut plus distinguer l'état liquide et l'état gazeux : on parle d'un fluide supercritique.

En deçà du Point Triple, on passe de l'équilibre liquide/vapeur à la courbe d'équilibre solide/vapeur, au long de laquelle on peut définir la pression de vapeur saturante du solide P_s^o .

Cependant il est possible que la substance soit encore à l'état liquide pour des températures inférieures au point triple : on parle alors de surfusion (liquide surfondu). Par exemple de l'eau qui se refroidit peut très bien ne pas geler en dessous de 0°C à pression ambiante, cela étant facilité si l'eau est relativement pure ou si elle est en mouvement (dans un nuage on peut trouver de l'eau en surfusion jusqu'à -40°C). Or il est très important de considérer l'état de surfusion dans notre problématique : une substance organique dissoute dans un liquide ou une phase organique, si elle est très diluée, se comporte comme un liquide même si elle est théoriquement solide à température ambiante (ce qui est le cas de nombreuses substances communément étudiées). En effet, les diverses molécules de la substance ne peuvent se rencontrer pour former un solide, ou autrement dit, chaque molécule "n'a pas connaissance" de l'état de stabilité supérieure que serait l'état solide et donc "pense" qu'elle est à l'état liquide.

On peut alors définir une autre courbe de changement d'état entre le liquide en surfusion et le gaz. Le long de cette courbe, on définit une pression de vapeur saturante du liquide en surfusion, que l'on notera P_{LS}° dans le présent paragraphe (en anglais : « *supercooled liquid vapor pressure* », ou parfois « *subcooled liquid vapor pressure* »). En fait cette courbe (en pointillés sur la figure) prolonge la courbe de P_L° définie ci-avant pour des températures plus élevées.

On peut noter qu'il n'est pas possible de mesurer P_{LS}° expérimentalement par des mesures directes, contrairement à P_L° ou P_S° même si pour les composés non polaires, il est possible d'estimer P_{LS}° indirectement à partir d'expériences de chromatographie en phase gazeuse. Généralement on estime P_{LS}° par une relation thermodynamique du type :

$$\text{Équation 33} \quad \ln P_{LS}^{\circ}(T) = \ln P_S^{\circ}(T) + \frac{\Delta S_f}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right)$$

P_S° : pression de vapeur saturante (Pa)
 P_{LS}° : pression de vapeur saturante du liquide en surfusion (Pa)
 T_f : la température de fusion (K)
 ΔS_f : l'entropie de fusion ($\text{J mol}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
 R : constante des gaz parfaits ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 T : la température (K)

Généralement on peut supposer que ΔS_f n'est pas éloigné de $56 \text{ J mol}^{-1} \text{kg}^{-1}$ (loi de Walden, voir aussi (Finizio *et al.*, 1997)) d'où :

$$\text{Équation 34} \quad \ln P_{LS}^{\circ}(T) = \ln P_S^{\circ}(T) + 6,79 \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right)$$

P_S° : pression de vapeur saturante (Pa)
 P_{LS}° : pression de vapeur saturante du liquide en surfusion (Pa)
 T_f : la température de fusion (K)
 T : la température (K)

On a toujours $P_{LS}^{\circ} > P_S^{\circ}$ ainsi que le montre la figure.

La pression de vapeur saturante est également appelée "pression de vapeur saturée" ou "tension de vapeur" et peut se noter P_{sat} .

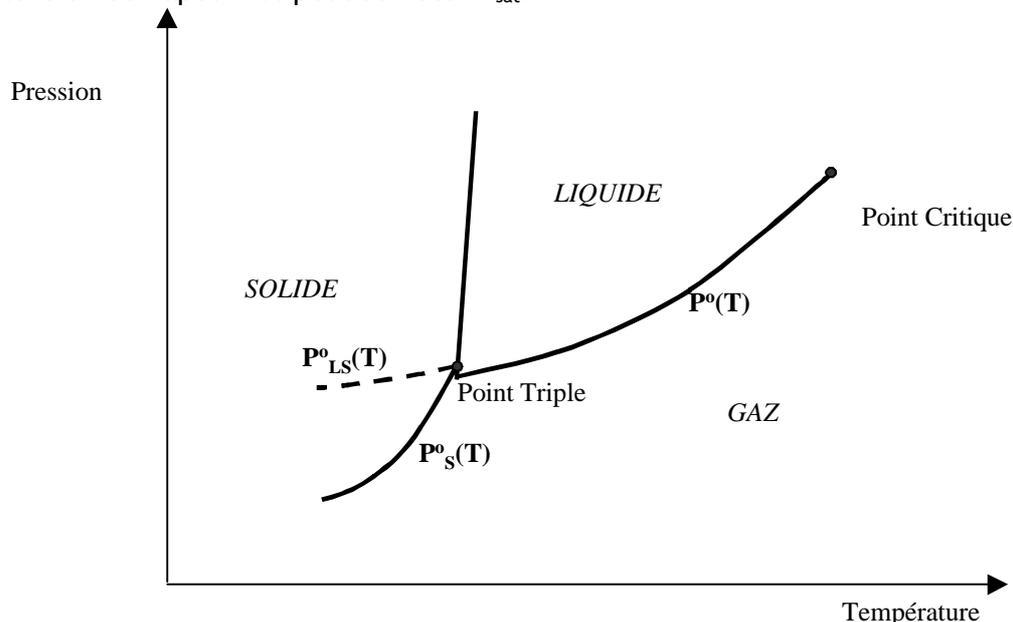


Figure 26 : Diagramme pression - température pour une substance pure.

7.5. ANNEXE 5 : REFERENCES

- (2001). Stockholm convention on persistent organic pollutants / Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP). pp. 46. Site internet : http://untreaty.un.org/English/TreatyEvent2002/Texts/French/Stockholm_25.pdf
- Bennett, D. H., McKone, T. E., Matthies, M., and Kastenberg, W. E. (1998). General formulation of characteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment. *Environmental Science & Technology* **32**, (24), 4023-4030.
- Bennett, D. H., Scheringer, M., McKone, T. E., and Hungerbühler, K. (2001). Predicting long-range transport: a systematic evaluation of two multimedia transport models. *Environmental Science & Technology* **35**, (6), 1181 - 1189.
- Berding, V. (2000). Validation of a regional distribution model environmental risk assessment of substances. Doctoral thesis, Institute of environmental systems research, Osnabrück, Germany.
- Berding, V., and Matthies, M. (2002). European scenarios for EUSES regional distribution model. *Environmental Science and Pollution Research* **9**, (3), 193-198.
- Berding, V., Schwartz, S., and Matthies, M. (1999). EU Risk Assessment Guidelines - II: Visualisation of the complexity of EUSES. *Environmental Science and Pollution Research* **6**, (1), 37-43.
- Berding, V., Schwartz, S., and Matthies, M. (2000). EU Risk Assessment Guidelines - III: Scenario analysis of a level III multimedia model using generic and regional data. *Environmental Science and Pollution Research* **7**, (3), 147-158.
- Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F., and Webster, E. (2000). Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology* **34**, (4), 699 - 703.

- Beyer, A., and Matthies, M. (2001). Long-range transport potential of semivolatile organic chemicals in coupled air-water systems. *Environmental Science and Pollution Research* **8**, (3), 173-179.
- Beyer, A., and Matthies, M. (2002). Criteria for atmospheric long range transport and persistence of pesticides and industrial chemicals. UBA, Umweltbundesamt, Berlin, Germany. Site internet: <http://www.usf.uni-osnabrueck.de/projects/elpos>
- Bintein, S. (2003). Compte rendu de la 4ème réunion du groupe d'experts ad hoc sur les POPs dans le cadre du protocole UNECE (Oslo, 17-19 mars), *Compte rendu de réunion UNECE*. UNECE, Oslo, Norway. 2 p.
- Boeije, G. (1999). GREAT-ER Technical Documentation - Chemical Fate Models. Department of applied mathematics, biometrics and process control, Gent University, Gent, Belgium. 36 p. Site internet: http://www.great-er.org/files/techdoc_model.pdf
- Brandes, L. J., den Hollander, H., and van de Meent, D. (1996). SimpleBox 2.0: a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals, **Rep. No. 719101029**. RIVM. 155 p. Site internet : <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/719101029.pdf>
- Burhard, L. P., and Mount, D. R. (2002). Comments on Eganhouse and Pontolillo: Assessing the reliability of physico-chemical property data (K_{ow} , S_w) for hydrophobic organic compounds: DDT and DDE as a case study. *SETAC Globe* **3**, (6), 40-42.
- Carson, R. (1968). *Le printemps silencieux*, Plon.
- Cox, D. C., and Baybutt, P. (1981). Methods for uncertainty analysis: A comparative survey. *Risk Analysis* **1**, 251-258.
- Dasinger, A., DeVita, P., Overoye, J., Paine, R., Schatz, A., Zacherele, D., and Mann, C. (1997). EMSOFT User's Guide, **Rep. No. NCEA-W-0073**. Exposure Analysis and Risk Characterization Group, National Center for Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, USA. 105 p. Site internet: <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/emsoft.pdf>
- Devillers, J., Bintein, S., and Karcher, W. (1995). CHEMFRANCE: a regional level III fugacity model applied to France. *Chemosphere* **30**, 457-476.
- EC (1996a). EUSES, the European Union System for the Evaluation of Substances. National Institute of Public Health (RIVM), Bilthoven, The Netherlands. 322 p.
- EC (1996b). Technical guidance documents in support of the directive 93/67/EEC on risk assessment of new notified substances and regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment of existing substances (Parts I, II, III and IV). **Rep. No. EC catalogue numbers CR-48-96-001, 002, 003, 004-EN-C**. Office for official publications of the European Community, Luxembourg.
- Eganhouse, R. P., and Pontolillo, J. (2002). Assessing the reliability of physico-chemical property data (K_{ow} , S_w) for hydrophobic organic compounds: DDT and DDE as a case study. *SETAC Globe* **3**, (4), 34-35.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., and Harner, T. (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* **31**, (15), 2289-2296.
- Iman, R. L., and Helton, J. C. (1988). An investigation of uncertainty and sensitivity analysis techniques for computer models. *Risk Analysis* **8**, 71-90.

- INERIS (2000). Évaluation des risques sanitaires liés aux substances chimiques dans l'étude d'impact des installations classées pour la protection de l'environnement, *Référentiel*, Rep. No. INERIS-DRC-00-25584/DRCG-314/FMa/CBo-Projet. INERIS, Verneuil en Halatte, France. 106 p.
- Jager, T., and De Bruijn, J. H. M. (2001). The EU-TGD for new and existing substances: Does it predict risk? In "Forecasting the environmental fate and effects of chemicals" (P. S. Rainbow, S. P. Hopkins and M. Crane, eds.), pp. 71-82. Ecological and Environmental Toxicology Series, John Wiley and sons Ltd, New York, USA.
- Jager, T., den Hollander, H. A., Janssen, G. B., van der Poel, P., Rikken, M. G. J., and Vermeire, T. G. (2000). Probabilistic risk assessment for new and existing chemicals: sample calculations, Rep. No. RIVM 679102 049. National institute of public health and the environment, RIVM, Bilthoven, The Netherlands. 60 p. Site internet: <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/679102049.pdf>
- Jager, T., den Hollander, H. A., van der Poel, P., Rikken, M. G. J., and Vermeire, T. (2001a). Probabilistic environmental risk assessment for dibutylphthalate (DBP). *Human and Ecological Risk Assessment* 7, (6), 1681-1697.
- Jager, T., Rikken, M. G. J., and van der Poel, P. (1997). Uncertainty analysis of EUSES: Improving risk management by probabilistic risk assessment, Rep. No. 679102039. National institute of public health and the environment, RIVM, Bilthoven, The Netherlands. Site interne: <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/679102039.pdf>
- Jager, T., Vermeire, T. G., Rikken, M. G. J., and van der Poel, P. (2001b). Opportunities for a probabilistic risk assessment of chemicals in the European Union. *Chemosphere* 43, (2), 257-264.
- Junge, C. E. (1977). Basic considerations about trace constituent in the atmosphere is related to the fate of global pollutant. In "Fate of pollutants in the air and water environment. Part I. (Advanced in Environmental Sciences and Technologies, v.8)" (I. H. Suffet, ed.). Wiley Interscience, New York, USA.
- Karcher, W. (1998). Recent trends and developments in the EU in the environmental control and management of chemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 40, (1-2), 97-102.
- Kawamoto, K., MacLeod, M., and Mackay, D. (2001). Evaluation and comparison of multimedia mass balance models of chemical fate: application of EUSES and ChemCAN to 68 chemicals in Japan. *Chemosphere* 44, (4), 599-612.
- Leßmann, K. (2002). Probabilistic exposure assessment. Parameter uncertainties and their effect on model outputs. Diploma thesis, University of Osnabrueck, Osnabrueck, Germany. Site internet : http://www.usf.uos.de/~klessman/Parameter_Uncertainties_Lessmann.pdf
- Mackay, D. (2001). Multimedia environmental models. The fugacity approach, second edition/Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, USA. ISBN 1-56670-542-8.
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., and Cowan, C. E. (1996a). Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. Donald Mackay, Antonio Di Guardo, Sally Paterson, and Christina E. Cowan, pages . *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, (9), 1627-1637.
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., Kicsi, G., and Cowan, C. E. (1996b). Assessing the fate of new and existing chemicals: a five-stage process. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, (9), 1618-1626.

- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., Kicsi, G., Cowan, C. E., and Kane, D. M. (1996c). Assessment of chemical fate in the environment using evaluative, regional and local-scale models: illustrative application to chlorobenzene and linear alkylbenzene sulfonates. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, (9), 1638-1648.
- Mackay, D., and Paterson, S. (1982). Fugacity revisited. The fugacity approach to environmental transport. *Environmental Science & Technology* **16**, (12), 654-660.
- Mackay, D., Webster, E., Cousins, I., Cahill, T., Foster, K., and Gouin, T. (2001). An introduction to multimedia models. Final report prepared as a background paper for OECD workshop Ottawa, October 2001, **Rep. No. CEMC report no 200102**. Canadian environmental modelling centre, Peterborough, Canada. 22 + annexes p. Site internet: <http://www.trentu.ca/cemc/CEMC200102.pdf>
- MacLeod, M., Fraser, A. J., and Mackay, D. (2002). Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate and bioaccumulation models. *Environmental Toxicology and Chemistry* **21**, (4), 700-709.
- McColl, S., Hicks, J., Craig, L., and Shortreed, J. (2000). Fundamental concepts in risk management. 2. Dealing with uncertainty. In "Environmental health risk management: A Primer for Canadians". Network for Environmental Risk Assessment and Management, University of Waterloo, Canada, Waterloo, Canada. Site internet: <http://www.neram.ca/Pages/research/primer/uncertainty.pdf>
- Morgan, M. G., and Henrion, M. (1990). Uncertainty, a guide to dealing with uncertainty in quantitative risk and policy analysis, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- OECD (2003). Draft guidance document on the use of multimedia models for POPs/PBTs assessment, *DRAFT*. OECD.
- Pankow, J. F. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* **21**, 2275-2283.
- Pederson, B. M., Thibodeaux, L. J., Valsaraj, K. T., and Reible, D. D. (2001). Testing a multimedia compartmental model with monitoring data. *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**, (9), 2114-2121.
- Pennington, D. W. (2001). An evaluation of chemical persistence screening approaches. *Chemosphere* **44**, (7), 1589-1601.
- Pennington, D. W., and Ralston, M. (1999). Multimedia persistence and EPA's Waste Minimization Prioritization Tool. *SETAC News* **19**, 30.
- Power, M., and Adams, S. M. (1997). Charlatan or sage? a dichotomy of views on ecological risk assessment. *Environmental Management* **21**, (6), 803-804.
- Sander, R. (1999) Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). Site internet : <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>
- Scheringer, M. (1996). Persistence and spatial range as endpoints of an exposure-based assessment of organic chemicals. *Environmental Science & Technology* **30**, (5), 1652-1659.
- Scheringer, M. (2002). Persistence and Spatial Range of Environmental Chemicals. New Ethical and Scientific Concepts for Risk Assessment, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. ISBN 3-527-30527-0.

- Scheringer, M., Hungerbühler, K., and Matthies, M. (2001). The spatial scale of organic chemicals in multimedia fate modelling: Recent developments and significance for chemical assessment. *Environmental Science and Pollution Research* **8**, (3), 150-155.
- Scheringer, M., Stroebe, M., and Held, H. (2002). ChemRange 2.1 - A multimedia transport model for calculating persistence and spatial range of organic chemicals, *Manuel d'utilisation de ChemRange*. Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Laboratory of Chemical Engineering, Zurich, Switzerland. 11 p. Site internet : <http://lctmail.ethz.ch/hungerb/research/product/chemrange.html>
- Scheringer, M., and Wania, F. (2003). Multimedia models of global transport and fate of persistent organic pollutants. In "The handbook of environmental chemistry, Vol 3", Vol. Chapter 9, pp. 237-269. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Schwartz, S. (2000). Quality assurance of exposure models for environmental risk assessment of substances. Doctoral thesis, Institute of environmental systems research, Osnabrück, Germany. Site internet : <http://www.usf.uos.de/~schwartz/report.html>
- Schwartz, S., Berding, V., and Matthies, M. (2000). Aquatic fate assessment of the polycyclic musk fragrance HHCB - Scenario and variability analysis in accordance with the EU risk assessment guidelines. *Chemosphere* **41**, (5), 671-679.
- Shatalov, V., Malanichev, A., Vulykh, N., Berg, T., and Mano, S. (2001). Assessment of POP transport and accumulation in the environment, **Rep. No. EMEP 4/2001**. Meteorological synthesizing Centre East - Chemical co-ordination centre, Convention on long - range transboundary air pollution, EMEP, Moscow. 131 p. Site internet : <http://www.msceast.org/reps/ER4-2001.pdf>
- USEPA (1996). Part 5: Chemical specific parameter. In "Soil screening guidance: Technical background document. Second edition", Vol. Report number EPA/540/R95/128, pp. 28. United State, environmental protection agency, Washington, USA. Site internet: http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/part_5.pdf
- Vermeire, T. G., Jager, D. T., Bussian, B., Devillers, J., denHaan, K., Hansen, B., Lundberg, I., Niessen, H., Robertson, S., Tyle, H., and van der Zandt, P. T. J. (1997). European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES). Principles and structure. *Chemosphere* **34**, (8), 1823-1836.
- Walcher, S., Altschuh, J., Schramm, K.-W., and Mayer, S. (2003). Estimates in deterministic fate modelling of environmental chemicals. *Environmental Modelling & Software* **18**, (10), 929-936.
- Wania, F. (1998). An integrated criterion for the persistence of organic chemicals based on model calculations, **Rep. No. WECC Report 1/98**. WECC Wania Environmental Chemists Corp., Toronto, Canada. Site internet : <http://www.scar.utoronto.ca/~wania/reports/WECC1-1998.pdf>
- Wania, F. (1999). Differences, similarities and complementarity of various approaches to modelling persistent organic pollutant distribution in the environment. In "WMO/EMEP/UNEP Workshop on Modelling of atmospheric transport and deposition of persistent organic pollutants and heavy metals", pp. 28, Geneva, Switzerland.
- Wania, F., and Mackay, D. (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals. *The Science of The Total Environment* **160-161**, 211-232.
- Wania, F., and Mackay, D. (2000a). A comparison of overall persistence values and atmospheric travel distances calculated by various multi-media fate models, **Rep. No. WECC 2/2000**. WECC Wania environmental chemists Corp., Ontario, Canada. 82p.

- Wania, F., and Mackay, D. (2000b). The global distribution model. A non-steady state multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants in the global environment, *Technical Report*. University of Toronto at Scarborough, Department of Physical and Environmental Sciences, Toronto, Canada. 21 p. Site internet : <http://www.scar.utoronto.ca/~wania/reports/GloboPOP.pdf>
- Wania, F., Persson, J., Di Guardo, A., and McLachlan, M. S. (2000a). CozmoPOP: A fugacity-based multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants in the coastal zone, **Rep. No. WECC 1/2000**. University of Toronto at Scarborough, Toronto, Canada. 27 p. Site internet : <http://www.scar.utoronto.ca/~wania/reports/WECC1-2000.pdf>
- Wania, F., Persson, J., Di Guardo, A., and McLachlan, M. S. (2000b). The POPCYCLING-Baltic model: A non-steady state multicompartment mass balance model of the fate of persistent organic pollutants in the Baltic sea environment, **Rep. No. NILU: OR 10/2000**. Norwegian Institute for Air Research, NILU, Kjeller, Norway. 82 p.
- Webster, E., Mackay, D., and Wania, F. (1998). Evaluating environmental persistence. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, (11), 2148-2158.