

II – LES PROPRIÉTÉS DE RÉPARTITION OU DE TRANSPORT

Une substance émise dans le milieu naturel se « répartit » entre les différents compartiments de l'environnement (eau, air, sol, sédiments...).

Les clés de cette répartition sont des données importantes car elles commandent les concentrations de la substance dans les différents compartiments. On appelle les propriétés correspondantes, **propriétés de transport**.

Les « clés » sont étudiées dans ce qui suit :

II.1 / LA VOLATILISATION À PARTIR DU MILIEU AQUATIQUE

La volatilisation d'une substance en solution dans l'eau dépend de nombreux facteurs liés à la turbulence et à l'action de l'air. Ainsi la volatilisation sera plus active dans une cours d'eau à faible profondeur et de courant rapide, du fait d'une meilleure aération et d'un coefficient global d'échange eau-air plus important.

La propriété intrinsèque de la substance à considérer est la **constante de Henry**.

La constante de Henry est la valeur adimensionnelle du rapport des concentrations dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. Cette relation s'écrit :

$$y = Hx$$

y concentration de la substance dans la phase gaz
x concentration de la substance dans l'eau

et s'exprime généralement sous la forme : **non adimensionnelle** :

$$H = \frac{P_{vp}}{S}$$

P_{vp} : Tension de vapeur en atm. (Équivalent à la fraction molaire) à 20°C.

S est la solubilité de la substance en mole/. m³ de solution à la même température.

H est alors exprimé en atm – m³/mole, pour une température donnée. Lorsque la tension de vapeur est exprimée en Pascals, la constante est en Pa-m³/mole. (un atmosphère est égal à 10⁵ Pascals) Ce calcul suppose que la solution suive la loi des gaz parfaits. Si tel n'est pas le cas on utilisera le logiciel HENRYWIN de la suite EPI 3.20 (voir annexe 2) Mais en général les concentrations faibles que l'on rencontre dans l'environnement permettent l'hypothèse d'une activité constante des solutions dans la gamme de concentration rencontrée en pratique.

La figure 1 donne quelques valeurs de constantes de Henry classées en fonction des solubilités et des tensions de vapeur.

Exemple : on calcule la constante de Henry pour l'éthylbenzène à 20°C à partir de la tension de vapeur et de la solubilité :

$$\begin{aligned} P_{vp} &= 10^{-2} \text{ atm.} \\ S &= 1.18 \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

$$H = \frac{10^{-2}}{1.18} = 0,00847 \quad \text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mole}$$

La volatilisation est un phénomène complexe qui obéit sensiblement à la théorie du double film liquide-gaz

Le flux transféré N peut s'écrire sous la forme :

$$N = k_g (C_g - C_{sg}) = k_l (C_{sl} - C_L) \quad (1)$$

où k_g et k_l sont les coefficients partiels de transfert de masse dans la phase gaz et liquide.

$(C_g - C_{sg})$ et $(C_{sl} - C_L)$ les différences de concentration créant le transfert de masse

H étant le rapport $\frac{C}{C_{sl}}$ (Rapport des concentrations de la substance dans l'air et dans l'eau à l'interface)

L'équation (1) peut s'écrire :

$$N = \frac{C_g - H C_L}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} \quad (2)$$

avec $\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H k_g / RT}$ (*)

(*) passage de H en adimensionnel : $RT = 0.024$ à 20°C

ou $\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{K_L}$

En introduisant les coefficients globaux d'échange de matière K_L et K_G

L'équation (2) devient :

$$N = K_G (C_g - H C_L) = K_L \frac{(C_g - C_L)}{H} \quad (3)$$

Lorsque la concentration dans la phase gaz est négligeable l'équation (3) se simplifie et devient indépendante de H

$$N = K_L C_L$$

N est donné en général en $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$

K_L en cm/sec (ou cm/h)

C_L en g/cm^3

Banques de données de la constante de Henry

La plupart des banques de données fournissent les constantes de Henry des substances. Par exemple : **PHYSPROP** de la Syracuse Research Corporation, **CHEMFATE**, (voir annexe 2)

Le programme **HENRYWIN** de la suite EPIWIN appelée aujourd'hui EPI 3.20 (U.S.EPA et SRC) calcule les constantes de Henry.

Mesure des constantes de Henry

Trois méthodes sont utilisées : l'utilisation de la solubilité et de la tension de vapeur à la même température, comme indiqué plus haut. Cette méthode suppose que la substance étudiée obéisse à la loi des gaz parfaits, ce qui est possible compte tenu des faibles concentrations rencontrées dans l'environnement

Une méthode de mesure au laboratoire dite « Partage à l'équilibre dans un système clos » mesure les concentrations à l'équilibre des deux phases liquide et vapeur (EPICS equilibrium partitioning in closed systems)

Une 3^e méthode utilise un système de stripping par l'air et la mesure des concentrations dans les deux phases.

Le tableau I montre les différences obtenues par les trois méthodes pour un certain nombre de substances.

Compound	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e
p-xylene	7.52 x 10 ⁻³	7.44 x 10 ⁻³	6.92 x 10 ⁻³		1.17 x 10 ⁻²
propylbenzene		1.08 x 10 ⁻²	7.06 x 10 ⁻³		8.51 x 10 ⁻³
Toluene		6.42 x 10 ⁻³	6.45 x 10 ⁻³		8.13 x 10 ⁻³
Benzene	5.80 x 10 ⁻³	5.28 x 10 ⁻³	5.50 x 10 ⁻³		5.45 x 10 ⁻³
1,1,2 trichloroethane	1.12 x 10 ⁻³	9.10 x 10 ⁻⁴	1.20 x 10 ⁻³		1.53 x 10 ⁻³
cis-dichloroethene		4.54 x 10 ⁻³	7.51 x 10 ⁻³	4.09 x 10 ⁻³	4.09 x 10 ⁻³
trans-dichloroethene		9.45 x 10 ⁻³	6.60 x 10 ⁻³	9.38 x 10 ⁻³	9.38 x 10 ⁻³
tetrachloroethene	1.86 x 10 ⁻²	1.71 x 10 ⁻²	2.12 x 10 ⁻²	1.77 x 10 ⁻²	1.88 x 10 ⁻³
trichloroethene		1.02 x 10 ⁻²	1.12 x 10 ⁻²	9.58 x 10 ⁻³	2.23 x 10 ⁻³
vinyl chloride		2.65 x 10 ⁻²	2.32 x 10 ⁻²	2.78 x 10 ⁻²	2.05 x 10 ⁻²

a Ashworth *et al.*, (1988) – batch air stripping
 b Ashworth *et al.*, (1988) – EPICS
 c Mackay and Shiu (1981) – vapour pressure and solubility

Tableau I : Comparaison entre les résultats des trois méthodes de détermination de la constante de Henry au laboratoire.

Source : UK Env. Agency Technical Report P2-245/TR

La notion de Koa - Coefficient de partage octanol/air

La constante de Henry intervient dans le calcul d'un coefficient de partage d'une substance entre l'eau et l'air : $K_{aw} = S_a/S_w$ rapport des concentrations à l'équilibre entre la solution et l'air. De cette définition on déduit que $K_{aw} = H / RT$

$$R = 8,3145 \text{ Pa m}^3 / \text{mole } ^\circ\text{K} \quad T \text{ en } ^\circ\text{K}$$

Par analogie avec le coefficient de partage eau/octanol, qui est censé représenter l'aptitude d'une substance à franchir les membranes biologiques dans l'eau, on définit un coefficient Koa de répartition entre l'air et l'octanol, qui est censé représenter l'aptitude d'une substance présente dans l'atmosphère à l'absorption sur les aérosols organiques et à la bioaccumulation dans les plantes au dessus du sol.

Le coefficient Koa est le rapport entre la solubilité maximale de la substance S_o dans l'octanol, divisé par la concentration dans l'air S_a , représentée par sa tension de vapeur.

Le coefficient Koa peut aussi être calculé par le rapport entre les coefficients K_{ow} et K_{aw}

$$K_{oa} = K_{ow} / K_{aw} = K_{ow} \times RT / H \quad (\text{Koa est sans dimension})$$

Exemple : on calcule le Koa du naphthalène

Le Log K_{ow} du naphthalène est de 3,37 ($K_{ow} = 2344$)

La constante de Henry est de 43,01 $\text{Pa m}^3/\text{mole}$

$$R = 8,3145$$

$$K_{oa} = (2344 \times 8,3145 \times 298) / 43,01 = 135033$$

Le Log Koa est donc de 5,13

La notion de Koa est utilisée pour la prévision de la fraction de substance associée aux particules d'aérosols dans l'atmosphère. (Voir plus loin)

On trouve aussi une certaine corrélation entre le Koa et la concentration de la substance dans la végétation. (Paterson 1991)

Le modèle **Koawin** de la suite EPI 3.20 calcule le Koa à partir de K_{ow} et de la constante de Henry. Le coefficient peut aussi être mesuré au laboratoire. Les résultats des mesures sont parfois très différents des résultats du calcul.

Coefficient de partage d'une substance entre les aérosols et l'air

Le coefficient de partage K_p est défini comme le rapport des concentrations de la substance dans les particules et dans l'air ;

T.Harner et al (1999), et Pankow, proposent la relation suivante pour K_p en fonction de Koa et de f_{oc} fraction organique des aérosols

$$\text{Log } K_p = \text{Log } K_{oa} + \log f_{oc} - 11,9$$

Il faut cependant noter que cette équation est obtenue avec beaucoup de simplifications.

Il y aurait donc une relation linéaire entre le log de K_p et de Koa, comme le vérifie la figure ci-dessous pour les PCB

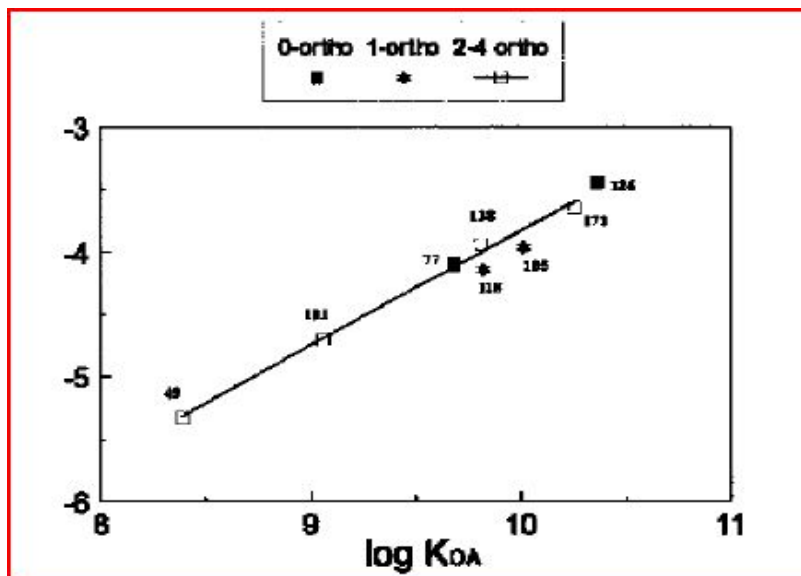


Figure 1 : Relation entre log Koa (en abscisse) et Log Kp (en ordonnée) pour les PCB
Source : T.Harner et al. 1999

La connaissance de Kp permet de calculer la quantité de substance associée aux aérosols de l'atmosphère. (Voir plus loin au chapitre Adsorption)

Le Log de Koa obéit à une relation Log linéaire en fonction de $1/T$ °K

Le modèle de la suite EPI 3.20 appelé Aerowin calcule la fraction de substance adsorbée sur les aérosols, en utilisant le coefficient Koa.

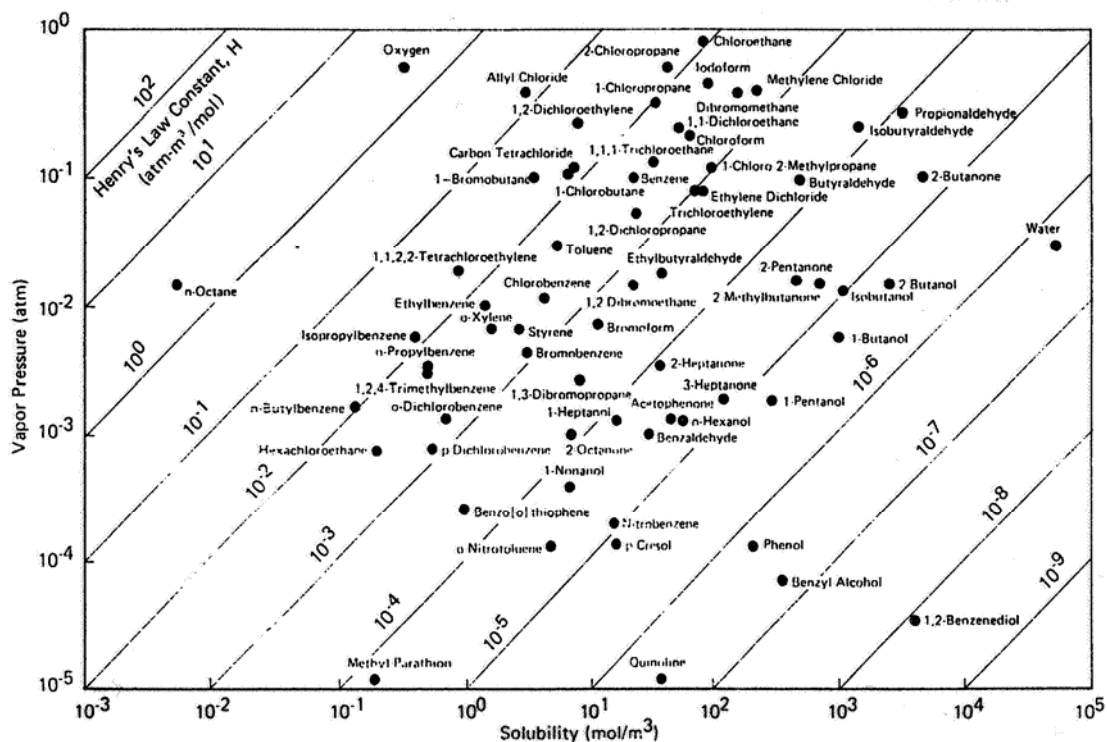


Figure 2 : Solubilités, tensions de vapeur et constantes de Henry pour une sélection de substances chimiques.

Source: Handbook of Chemical property estimation methods Lyman et al. p 15-12 (1)

SIGNIFICATION DES VALEURS de la constante de Henry

Les constantes de Henry supérieures à 10^{-5} atm·m³/mole permettent de prévoir une volatilisation de la substance à partir des rivières, volatilisation rapide à partir de 10^{-3} . Au dessous de la valeur de $3 \cdot 10^{-7}$ la substance est essentiellement non volatile. Entre les valeurs de 10^{-5} à 10^{-7} la volatilisation est lente

Pour les pesticides dans les sols, Jury et al. (1983) ont défini un modèle de comportement de la volatilisation (Behaviour Access Model) La constante de Henry charnière est à $2,65 \cdot 10^{-5}$. Pour des valeurs inférieures, le flux émis diminue avec le temps, mais il n'y a pas accumulation dans le sol. Pour des valeurs supérieures de la constante de Henry, le flux émis augmente avec le temps, et il y a risque d'accumulation.

L'UNEP IPCS (Training module n°3) indique des valeurs critiques de la constante de Henry pour la pollution de l'air :

Avec H en Pascals m³/mole (1 atm = 10^5 Pascals)

Risque élevé H > 10

Moyennement élevé : entre 0,1 et 10

Moyen : 0,01 à 0,1

Moyennement bas : entre 0,01 et 10^{-4}

Risque faible < 10^{-4}

Wania et MacKay (1996) proposent 4 classes de volatilité qui font intervenir la tension de Vapeur P à 25°C et le coefficient Koa pour caractériser le risque de redéposition lointaine.

Valeur de P pascals	Log Koa	Température de condensation	Lieu de déposition
P < 0,0001	>10	Faible évaporation	Proche de l'émission
0,0001 < P < 0,01	8 à 10	Au dessus de 0°C	Latitudes intermédiaires
0,01 < P < 1	6 à 8	Vers -30°C	Régions polaires
P > 1	<6	Peu de condensation	Faible déposition

Ce tableau indique que pour des tensions de vapeur à 25°C supérieures à 1 pascal, et pour des Log Koa inférieur à 6, il y a peu de risques de redéposition lointaine (critères POP).

Exemple : DDT : P = $2 \cdot 10^{-5}$ à 20°C, Koa = 10,09

Il semble évident que d'autres critères interviennent également, en particulier le coefficient Koc qui mesure l'affinité avec les particules organiques de l'atmosphère.

TEMPS DE DEMI-VIE D'UNE SUBSTANCE DANS L'EAU

La concentration dans l'eau en fonction du temps peut s'écrire, en supposant la concentration dans l'air négligeable, et en ne considérant que la volatilisation

$$C = C_0 e^{-K_L T/Z}$$

où :

C₀ est la concentration initiale (g/cm³)

K_L le coefficient global de transfert de masse liquide (cm/sec)

T : temps (Secondes)

Z : hauteur de l'eau en cm

Pour $\frac{C}{C_0} = 0,50$ l'équation définit un temps t ($\tau_{1/2}$) appelé temps de demi-vie, correspondant à la disparition de 50 % de la concentration.

$$\tau_{1/2} = 0.69 Z/K_L \text{ en résolvant l'équation } \frac{C}{C_0} = 0,50 = e^{-K_L T/Z}$$

EXEMPLE

On cherche le temps de demi-vie du trichloréthylène à 20°C dans une rivière de 1 m de profondeur coulant à 1 m/sec avec un vent de 3 m/sec.

Tension de vapeur à 20°C 0.08 atm.

Solubilité 1.1 g/l ou 8.4 mole/m³

o Calcul de la constante de Henry

$$H = \frac{0.08}{8.4} = 0,01 \text{ atm. m}^3/\text{mole}$$

o Le coefficient K_L est choisi en valeur moyenne

$$K_L = 20.4 \text{ cm/h}$$

(Vitesse du vent non précisée)

o Le temps de demi-vie s'écrit pour $Z = 100 \text{ cm}$

$$\tau_{1/2} = \frac{0.69 \cdot 100}{20.4} = 3.4 \text{ heures}$$

Différentes méthodes de calcul ont été proposées pour calculer K_L en supposant des cinétiques de 1^{er} ordre.

J.H.Smith et al. (1980) proposent une méthode semi-expérimentale basée sur le coefficient d'oxygénation en admettant que le rapport K_L^C/K_L^O pour la substance et l'oxygène est dans le rapport des diffusivités D_c/D_o (valable pour les substances très volatiles).

Ainsi le rapport K_L^C/K_L^O pour le trichloréthylène a été mesuré au laboratoire à 0.57 alors que le rapport des diffusivités est de 0.44.

Une correction est cependant nécessaire pour passer des essais de laboratoire au milieu naturel (influence de Z , du vent et du courant...).

En général, les valeurs mesurées au laboratoire sont plus faibles que celles mesurées dans l'environnement.

o Calcul approché de Cohen (1978) et Liss (1974)

Y.Cohen définit 3 zones et 3 ordres de grandeur de K_L :

1/ Vitesse du vent < 3 m/sec

Eaux calmes.

K_L est de l'ordre de 2 à 3 cm/heure.

Peu d'influence du vent.

2/ V compris entre 3 et 10 m/sec.

K_L peut passer de 3.5 à 30 cm/h du fait de la turbulence de surface.

3/ Au-dessus de 10 m/sec, K_L peut atteindre des valeurs de 70 cm/h.

P.S.Liss (1974) propose pour la surface de la mer des valeurs de K_L de l'ordre de 20 cm/h pour des valeurs de M (masse molaire) de l'ordre de 15 à 65. Au-delà, une correction est proposée dans le rapport 44/M des masses molaires.

Ex. : Trichloréthylène

$$M = 131$$

$$M(O_2) = 32$$

$$K_L^T = K_L^o \times 44/131 = 0,57 K_L^o$$

à comparer à la valeur donnée par Smith de 0,57 d'après des mesures de laboratoire.

Modèles de calcul de l'évaporation d'une substance à partir de l'eau :

Le modèle EWAV de la suite CHEMFATE calcule l'évaporation à partir de l'eau. Les modèles EXAMS II et LEV3EPI (suite EPI 3.20) qui sont des modèles de Mac Kay, simulent l'évaporation à partir d'une rivière. (voir plus loin). Le modèle WVOLWIN de la suite EPI 3.20 calcule la vitesse de volatilisation d'une substance à partir de rivières et de lacs, et en déduit les demi-vies, avec certaines hypothèses de calcul sur la vitesse du vent et la profondeur de l'eau, qui ne sont pas nécessaires si on utilise les modèles de Mac Kay, ces paramètres étant des données d'entrée du programme ;

les modèles de fugacité ou modèles de Mac Kay

Il est clair que la substance volatilisée n'a plus d'impact sur le milieu aquatique. Son impact est à analyser dans l'atmosphère où d'autres phénomènes peuvent se produire comme la photolyse, la photo-oxydation ou réactions avec les radicaux hydroxyles (voir Ch. VII). Les modèles de comportement des substances en rivière, tels EXAMS II ou EPIWIN, tous deux d'origine US EPA, utilisant les corrélations précédentes et plus exactement les modèles de Mac Kay, rendent bien compte du phénomène et permettent de tracer la courbe de concentration en fonction de la distance au point d'émission, telle que celle de la figure 3, qui montre une bonne concordance entre la prévision et les mesures.

Les modèles de Mac Kay appelés aussi modèles de fugacité existent en différentes versions :

Le modèle de Classe I, le plus simple, fournit la répartition finale à l'équilibre de la substance entre eau, air, sédiments, sols (voir modèle de résultat en annexe 3). Ce type de modèle est appelé EQC pour « equilibrium criterium model ». Le modèle de classe II permet d'introduire des phénomènes réactionnels

Le niveau I décrit une situation dans laquelle est introduite une quantité de 100 000 kg d'une substance chimique dans un système fermé sous des conditions d'équilibre. Le modèle prend en compte une superficie de 100 000 km², avec 10% d'eau, 90% de sol et une altitude de 1 000 m. Le milieu aquatique a une profondeur de 20 m avec une couche de sédiment de 1 cm à 4% de carbone organique, le sol est considéré sur 10 cm. Mais ces données peuvent varier d'un modèle à l'autre.

La répartition de la substance dans les différents compartiments selon le modèle de Mackay niveau I est à utiliser avec précaution. Cette représentation permet de visualiser le comportement de la substance en situation d'équilibre, elle ne prend en compte ni les déplacements entre les compartiments (advection), ni la dégradation de la substance. Par ailleurs, le pourcentage de sédiment n'est pas représentatif de l'environnement. En effet, il est calculé à partir du pourcentage du sol et ne tient donc pas compte des quantités présentes dans l'eau. (Ifremer 2005)

Les modèles de Classes III et IV font intervenir les cinétiques de transfert, de dégradation éventuelle, et le paramètre temps. Seuls ces modèles permettent de simuler la courbe de concentration en fonction des distances dans une rivière. Ces modèles utilisent les caractéristiques particulières de la rivière, ou du milieu étudié.

Le modèle de classe I suffit à définir la répartition finale de la substance à l'équilibre. Le tableau ci-dessous, établi par le modèle ENVCLASS distribué par le Nordic Council of Ministers donne par exemple la répartition suivante pour le **trichloréthylène**, qui montre que la substance se retrouvera essentiellement dans l'air

Compartiment	%
Air	99,72
Eau	0,28
Sols	0,0042
Sédiments	0,0040

Des modèles de Mac Kay de classe III et IV existent dans les modèles EXAMS II (Origine US EPA) et EPIWIN (LEV 3 EPI) (origine US EPA et Syracuse Research Corporation).

La courbe ci-dessous montre les résultats obtenus par la simulation EXAMS II et les mesures effectuées pour une émission de trichloréthylène en rivière.

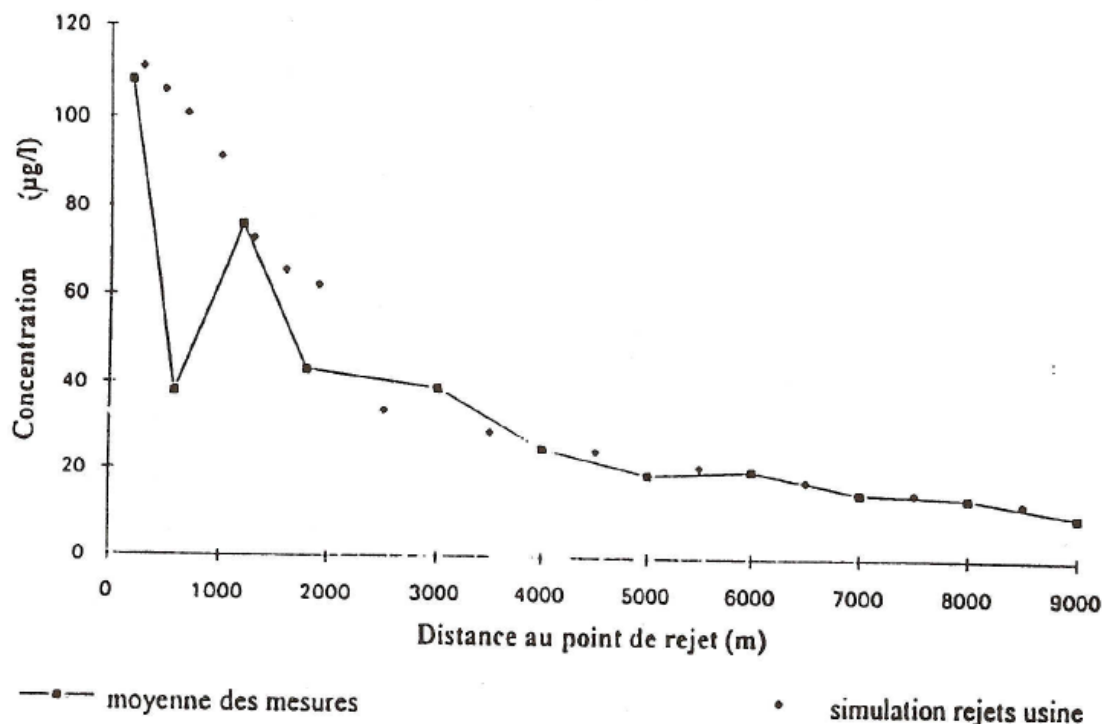


Figure 3 : Comparaison entre les concentrations mesurées et les valeurs déduites du modèle.

La comparaison des temps de demi-vies calculés par les équations données dans ce chapitre et la réalité des mesures montre en général que les résultats obtenus par le calcul sont sous évalués. Cela tient aux incertitudes des conditions de transfert de masse représentées par le coefficient K_L et l'importance du paramètre profondeur de l'eau.

Ainsi pour le chloroforme, la demi-vie dans l'eau calculée d'après la constante de Henry pour un vent de 3 m/sec, une vitesse de l'eau de 1 m/sec et 1 m de profondeur donne une valeur de 3,7 heures.

Une étude sur modèle de Mac Kay de niveau IV donne les résultats suivants : (Source Hoechst)

Rivière typique	36 heures
Lac	40 heures

Des mesures directes faites par Hoechst A.G. donnent des résultats plus importants :

Demi-vie dans le Rhin	1,2 jour
Demi-vie dans un lac du Bassin rhénan	31 jours

Les prédictions du modèle de Mac Kay et les mesures directes donnent des chiffres peu différents pour les rivières. Il n'en est pas de même pour les lacs. Les équations de transfert étant exactes, l'incertitude tient surtout à la plus ou moins bonne représentation de la rivière, aux incertitudes liées à la profondeur de l'eau et aux vitesses de vent, incertitudes encore plus grandes pour les lacs.

II.2/ L'ADSORPTION SUR LES SOLS ET LES SÉDIMENTS

Le coefficient d'adsorption d'une substance organique sur un sol ou un sédiment dépend à la fois des propriétés de la substance et de la nature des sols.

Le problème est donc complexe et se complique encore par l'intervention éventuelle du pH ou du pKa pour les substances organiques ionisables.

On a cependant admis que la tendance à l'adsorption peut être exprimée dans la grande majorité des cas par le coefficient K_{OC} ainsi défini :

$$K_{OC} = \frac{\mu\text{g de substance adsorbée par g de carbone organique à l'équilibre}}{\mu\text{g/ml de solution}}$$

Avec les unités précédentes ($\mu\text{l}/\mu\text{g}$ ou l/kg) K_{OC} varie de 1 à 10 millions suivant les substances :

Exemples :

Benzène	K_{OC}	83
Hexachlorobenzène	K_{OC}	60 000
D.D.T	K_{OC}	243 000
Benzo-a-anthracène	K_{OC} :	$1,38 \cdot 10^6$

La valeur de K_{OC} est mesurable par agitation du mélange et mesure après 48 h des concentrations respectives de la substance dans les deux phases. Il existe une norme OCDE 106 pour cette méthode, et une norme OCDE 121 pour une mesure par chromatographie liquide haute performance.

La fraction adsorbée x (μg par gramme de sédiment) est en général exprimée en fonction de la concentration dans l'eau C ($\mu\text{g}/\text{ml}$) par l'expression de Freundlich :

$$x = k C^{1/n}$$

La représentation graphique de la relation entre $\log x$, concentration adsorbée ou C_s , et $\log C$ fournit la valeur de k

n est en général compris entre 0.7 et 1.1². Pour passer de x à K_{OC} on tient compte du carbone présent dans l'échantillon :

$$K_{OC} = \frac{K_p \cdot x \cdot 100}{\% \text{ carbone}}$$

L'équation de Freundlich permet d'écrire

$$C_s = k \cdot C^{1/n} \quad \text{Avec } n=1 \text{ on obtient } k = K_p$$

² L'équation de Freundlich est parfois écrite $x = KC^n$. Attention donc à ne pas faire d'erreur sur la valeur de n extraite de la littérature.

K_p est un facteur de répartition (appelé aussi facteur de distribution K_d) de la substance entre le sol et l'eau du sol.

$K_p = C$ mg/kg de sol, rapporté à la concentration de la substance dans l'eau des pores (en supposant l'équilibre), en mg/l. De cette définition on déduit que K_p est en l/kg

Inversement, pour calculer la teneur en substance d'un sédiment ou d'un sol, on multiplie le K_p par la concentration de la substance dans l'eau, en supposant l'équilibre.

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en substance du sédiment mg/kg}}{\text{concentration en substance de l'eau des pores mg/l}} \quad K_p \text{ est en l/kg}$$

Cette relation $C_s = K_p \times C_w$ entre la concentration dans l'eau libre et la fraction solide est valable pour les sols, les sédiments et les matières organiques en suspension. Toutefois le K_p peut être différent pour ces 3 cas, puisqu'il dépend de la teneur en carbone organique f_{OC} :

Pour les substances organiques K_p peut être calculé à partir de K_{OC} et de la fraction en carbone organique du sédiment ou sol f_{OC} : **$K_p = K_{OC} \times f_{OC}$**

Cette corrélation ne s'applique que pour les substances organiques non ionisables. Pour les substances organiques ionisables, le coefficient K_{OC} dépend du pH et du coefficient de dissociation pK_a . (Voir plus loin). Pour les métaux, le K_p doit être déterminé directement par d'autres moyens.

Le fait de partir d'un échantillon particulier peut raisonnablement poser question sur la généralité de la valeur de K_{OC} ainsi obtenue. De nombreux essais permettent cependant de valider cette approche. Cependant, la prévision de la teneur en substance adsorbée à l'aide du coefficient K_{OC} est peu fiable pour les sols et sédiments très riches ou très pauvres en carbone organique. Et il faut rappeler que la notion de K_{OC} ne s'applique pas aux métaux.

Valeurs de la fraction carbone organique des sédiments : Le Technical Guidance Document de l'Union Européenne indique des valeurs standards par défaut pour la teneur en carbone organique des sédiments (5%) et des sols (2%).

Le Cemagref (Marc Babut) donne des valeurs mesurées pour les sédiments d'eau douce : entre 0,1% et 1,67% de carbone organique, mais ce chiffre peut atteindre 5,4% dans les sédiments de retenue. D'autres sources donnent pour les sédiments une fourchette de 1 à 10%, et de 1 à 3% pour les sols. Pour une analyse de risques d'un site particulier il est donc important de mesurer cette valeur (en moyenne), appelée f_{OC} , la fraction adsorbée d'une substance organique étant en principe proportionnelle à cette caractéristique des sédiments et des sols.

Application

Il peut être utile de calculer la concentration en polluant d'un sédiment en supposant l'équilibre avec la concentration dans l'eau, ce qui donne une valeur maximale.

Ex. on admet que les sédiments à 5% de carbone sont en équilibre avec 0.05 µg/l d'hexachlorobenzène dans l'eau. Le K_{OC} est égal à 60.000. Quelle est la concentration en HCB du sédiment ?

$$K_p = K_{OC} \times f_{OC} = 60000 \times 0,05 = 3000 \text{ l/kg}$$

$$C_{sed} = 3000 \times 0,05 = 150 \text{ µg/kg de HCB dans les sédiments}$$

Le calcul à équilibre fournit une concentration maximale, car tout écoulement rompra l'équilibre et diminuera cette concentration, ce que peut démontrer un modèle de Mac Kay de classe 4.

Les modèles de Mac Kay de classe 3 et 4 peuvent également représenter la courbe de concentration de la substance dans les sédiments, pourvu qu'on soit capable de caractériser ces sédiments en fonction de leur teneur en carbone organique. Mais cette teneur est variable le long d'un cours d'eau ! Les mesures directes sont sans doute plus fiables.

Le cas des métaux

Le rôle du carbone organique est différent pour les métaux. La relation qui fournit la valeur de K_p en fonction de K_{oc} et f_{oc} n'est pas valable pour les métaux, pour lesquels le K_{oc} n'a pas de signification. Les matières organiques peuvent former avec les métaux des complexes qui influencent leur biodisponibilité. En particulier, les cations ont une grande affinité pour les acides organiques des sols, humiques ou autres. Pour calculer la fraction dissoute des métaux on utilise la relation de base de K_p :

$$K_p = \frac{\text{Concentration totale en métal du sol}}{\text{concentration en métal de l'eau des pores}}$$

Ce coefficient peut être déterminé par la mesure de la concentration totale du sol en extrayant le métal par l'acide nitrique concentré. La ligne directrice OCDE 106 permet aussi de mesurer K_p en batch. (Voir ci-dessous) Cette dernière méthode est contestée car la méthode utilise des matières en suspension, dont le comportement est différent de celui d'un sol. Certains auteurs préconisent plutôt des mesures en colonnes de lixiviation.

On retient en général la concentration de l'eau des pores pour les transferts biologiques et la toxicité. (Di Toro 1991) et plus précisément l'activité de l'ion en solution (P.G.C. Campbell 1995)

La valeur de K_p dépend de nombreux facteurs ; en particulier le pH du sol, le taux de matières organiques dissoutes, la forme du métal (spéciation), la concentration totale du métal dans le sol (Sauvé et al 2000)

Dans ces conditions, on ne peut s'étonner que des valeurs différentes de K_p soient trouvées pour les sols, les sédiments, les MES. Ainsi le RIVM indique un K_p de 2560 pour le cadmium dans les sols, et 86700 pour le même cadmium dans les sédiments aquatiques, plus riches en matières organiques.

Mesure de K_p

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer K_p . La plus utilisée est la méthode « batch » qui consiste à mélanger une masse m_s de sol (g) à un volume V (ml) d'eau ou de 0,1 M $CaCl_2$, dans laquelle on a dissout une masse m_p du produit dont on veut mesurer le K_p . L'ensemble est agité doucement (pour ne pas trop changer la structure) pendant 24 h pour obtenir l'équilibre. Puis on dose la substance restant dans la solution. Si C_i est la concentration initiale et C_e la concentration à l'équilibre, on admet que la différence est adsorbée par le solide. D'où, suivant la définition de K_p :

$$K_p = \frac{V (C_i - C_e)}{ms \times C_e} \quad K_p \text{ en l/kg, } V \text{ en ml, } C_i \text{ et } C_e \text{ en mg/l, } ms \text{ en g}$$

Le Koc peut s'en déduire pour les substances organiques non ioniques en utilisant la relation $K_p = K_{oc} \times f_{oc}$, ce qui fait l'hypothèse que l'adsorption est uniquement le fait du carbone organique, ce qui néglige la part adsorbée sur l'argile et les surfaces minérales. La détermination de Koc par chromatographie liquide haute performance est préférable. (Norme OCDE 121). D'autres méthodes de détermination de Kp utilisent des colonnes de lixiviation. Une étude critique des méthodes de mesure de Kp sera trouvée dans la référence US EPA (1999) : Understanding variations in partition coefficients Kd values Volume 1 EPA 402-R-99-004A (Kd distribution coefficient = Kp)

Le cas des substances organiques ionisables.

La valeur de Koc est différente de celle de la forme neutre pour la fraction ionisée. Celle-ci dépend du pH du sol. Ainsi le 2- chlorophénol est neutre à 100% pour des pH de 5 et 6 mais cette fraction fnd tombe à 96% à pH 7 et 73% à pH 8. Pour le 4-CP ces chiffres sont respectivement de 94, 63, 15, et 2%. Ces fractions neutres et ionisées permettent de calculer un Koc global fonction du pH par la relation :

$$K_{oc} = K_{oc} \text{ neutre} \cdot f_{nd} + K_{oc} \text{ ionisé} \cdot (1 - f_{nd}) \text{ où :}$$

- Koc neutre est la valeur de Koc à l'état non ionisé l/kg
- Koc ionisé est la valeur de Koc pour l'état ionisé l/kg
- fnd la fraction non ionisée qui dépend du pH et du pKa

La valeur de fnd peut se déduire de la relation suivante, qui fait intervenir le pH et le coefficient de dissociation pKa (TGD Part II)

$$f_{nd} = 1 / (1 + 10^{[pH - pKa]})$$

La littérature donne pour certaines substances le rapport entre le Koc neutre et le Koc ionisé (US EPA 1996 Soil Screening Guidance Technical background document Publication 9355,4-17A) Le terme (pH-pKa) est valable pour les acides. Pour les bases, il devient (pKa-pH.)

Substance	Rapport Koc ionisé/ Koc neutre
2-4-5 trichlorophénol	0,015
2-4-6 trichlorophénol	0,051
pentachlorophénol	0,02
Autres composés phénoliques	0,015
Valeur par défaut pour les chlorophénols	0,02

Source : Rapport RIVM 711 701 021 Otte et al 2001

Exemple :

Calcul du Koc du 2-4-5 trichlorophénol à pH 6,8.

La valeur neutre est de 22.900 (Log Koc 3,36)

Le Koc ionisé est donc de 343. (22900 x 0,015).

Le coefficient de dissociation pKa est de 7,07

La fraction non ionisée est de :

$$1/1+10^{-0,27} = 0,65$$

Le Koc pour le pH de 6,8 est donc de :

$$Koc = 22900 * 0,65 + 343 * 0,35 = 15005 \text{ l/kg.}$$

Le rapport RIVM 711 701 021 Otte et al. reproduit un tableau des valeurs de log Koc, et des valeurs de la fraction dissociée en fonction du pH, pour un certain nombre de substances, en particulier pour les chlorophénols.

Remarque : les tests OCDE et la suite EPI

Le programme PC KOCWIN présent dans la suite EPIWIN se propose de calculer les coefficients K_{OC} à partir de la solubilité en utilisant des corrélations expérimentales. (voir plus loin). Il est cependant préférable de privilégier les mesures directes. Le test normalisé OCDE n°121 se propose de déterminer le Koc coefficient d'adsorption d'une substance dans les sols et les sédiments par chromatographie phase liquide haute performance (2001).

Calcul de la concentration en polluant de l'eau des pores du sol

Il est en général admis que le transfert d'un polluant du sol vers une espèce biologique et donc la toxicité d'un sol dépend de la teneur en polluant de l'eau contenue dans les pores du sol (exception faite de la part éventuellement dissoute dans les matières organiques en solution, pour les substances hydrophobes). Celle-ci se calcule à partir du coefficient Kp (appelé aussi Kd) de partage eau-sol, comme indiqué plus haut :

$$C_{eau} = C_{sol} / Kd$$

Avec $Kd = f_{oc} \times Koc$ (pour les substances organiques non polaires)

C_{eau} en mg/l

C_{sol} en mg/kg de sol sec

f_{oc} fraction de carbone organique du sol

Exemple : le sol contient 10 $\mu\text{g/kg}$ d'hexachlorobenzène. Le Koc est de 60000. On admet que le sol contient 1,5% de carbone organique

$$Kd = 0,015 \times 60000 = 900 \text{ l/kg}$$

$$C_{eau} = 0,01 / 900 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mg/l ou } 0,011 \mu\text{g/l}$$

Pour le calcul de la concentration biodisponible, on pourra tenir compte de la fraction de substance adsorbée par les matières en suspension et fixées dans les matières organiques dissoutes (MOD) (voir plus loin le calcul) Pour les métaux, voir ci-dessus.

PRÉDICTION DES VALEURS DE K_{OC}

Les valeurs de K_{OC} peuvent être déduites des valeurs de :

S : Solubilité de la substance dans l'eau

K_{OW} : Coefficient de répartition de la substance entre octanol et eau. (Voir ch. III).

suivant des relations de type linéaire en log/ log :

$$\log K_{OC} = a \log S + b$$

$$\log K_{OC} = c \log K_{OW} + d$$

Sabljić et al (1995) propose des corrélations particulières pour 19 types de substances chimiques. Cette approche est adoptée par le RIVM., Qui reproduit le tableau suivant dans son rapport 711701021, (Cette approche est aussi recommandée par le TGD.)

La suite EPIWIN propose un programme de calcul des Koc et Kow appelé **PCKOCWIN** qui ne nécessite pas de choisir le domaine de substance de Sabljić. (Voir annexe 2)

Pour les hydrocarbures chlorés, C.T.Chiou (1979) propose une relation établie pour 15 substances de cette famille, qui recoupe assez bien les valeurs expérimentales.

$$\text{Log } K_{OC} = -0,057 \log S + 4.277$$

(S en μr ar litre)

Table 1: Derived log Kow-log Koc relationships for 19 chemical domains (Sabljić et al., 1995).

No.	Chemical domain	Equation
1	Predominantly hydrophobic	$\log K_{oc} = 0.10 + 0.81 \log K_{ow}$
2	Nonhydrophobic	$\log K_{oc} = 1.02 + 0.52 \log K_{ow}$
3	Phenols, anilines, benzonitriles, nitrobenzenes	$\log K_{oc} = 0.90 + 0.63 \log K_{ow}$
4	Acetanilines, carbamates, esters, phenylureas, phosphates, triazines, triazoles, uracils	$\log K_{oc} = 1.09 + 0.47 \log K_{ow}$
5	Alcohols, organic acids	$\log K_{oc} = 0.50 + 0.47 \log K_{ow}$
6	Acetanilides	$\log K_{oc} = 1.12 + 0.40 \log K_{ow}$
7	Alcohols	$\log K_{oc} = 0.50 + 0.39 \log K_{ow}$
8	Amides	$\log K_{oc} = 1.25 + 0.33 \log K_{ow}$
9	Anilines	$\log K_{oc} = 0.85 + 0.62 \log K_{ow}$
10	Carbamates	$\log K_{oc} = 1.14 + 0.365 \log K_{ow}$
11	Dinitroanilines	$\log K_{oc} = 1.92 + 0.38 \log K_{ow}$
12	Esters	$\log K_{oc} = 1.05 + 0.49 \log K_{ow}$
13	Nitrobenzenes	$\log K_{oc} = 0.55 + 0.77 \log K_{ow}$
14	Organic acids	$\log K_{oc} = 0.32 + 0.60 \log K_{ow}$
15	Phenols and benzonitriles	$\log K_{oc} = 1.08 + 0.57 \log K_{ow}$
16	Phenylureas	$\log K_{oc} = 1.05 + 0.49 \log K_{ow}$
17	Phosphates	$\log K_{oc} = 1.17 + 0.49 \log K_{ow}$
18	Triazines	$\log K_{oc} = 1.50 + 0.30 \log K_{ow}$
19	Triazoles	$\log K_{oc} = 1.405 + 0.47 \log K_{ow}$

Tableau 2 : Koc calculés à partir des Kow

La littérature donne souvent des corrélations établies par régression à partir de mesures pour un type particulier de substances. Ainsi Karickhoff (1979) propose une corrélation pour les HAP à partir des valeurs de K_{ow} :

$$\text{Log } K_{oc} = \text{Log } K_{ow} - 0,21$$

Hasset (1980) propose une formule semblable établie à partir des valeurs de 22 HAP

$$\text{Log } K_{oc} = \text{Log } K_{ow} - 0,317$$

Le même Karickhoff (1981) a proposé pour les substances hydrophobes la relation suivante :

$$\text{Log } K_{oc} = 0,989 \text{ Log } K_{ow} - 0,346$$

Exemple de calcul d'une fraction adsorbée par un sédiment à l'équilibre:

On reprend l'exemple donné plus haut :

Substance : Hexachlorobenzène (M = 284.8)

Solubilité dans l'eau : 0,035 mg/l

$$\begin{aligned} \log K_{OC} &= -0,557 + \log \frac{0,035 \cdot 10^3}{284,8} && \text{(Corrélation de Chiou)} \\ &+ 4,277 \\ &= 4,78 \\ K_{OC} &= 60.800 \end{aligned}$$

De cette valeur de K_{OC} on peut prédire la fraction adsorbée à l'équilibre par un sédiment à 2 % de carbone pour un effluent à 0,01 µg/ml en utilisant la définition du K_{OC} :

$$60.000 = \frac{\text{d'HCB adsorbé par g de carbone}}{0,01 \cdot 10^{-3}}$$

soit 0,6 µg d'HCB par g de carbone et pour 1 kg de sédiment, 20 g de carbone et 12 µg d'HCB adsorbés à l'équilibre. Ce calcul peut être utile en analyse de risque pour comparer la concentration en substance des sédiments de la rivière à une valeur sans effet (*Predicted No Effect concentration PNEC sediment*). Il faut cependant rappeler que la valeur obtenue à l'équilibre est maximale.

La biodisponibilité

La biodisponibilité d'une substance est une propriété complexe qui fait intervenir à la fois des propriétés propres à la substance et des facteurs propres au milieu où elle se trouve. Par exemple, le poids moléculaire de la substance peut être trop élevé pour lui permettre de franchir les membranes biologiques, ou pour être attaquée par les enzymes. Le pH et le potentiel redox peut influencer l'état chimique de la substance. Une substance peut avoir une biodisponibilité réduite du fait de la formation de complexes de poids moléculaires élevés avec des matières organiques dissoutes, par exemple les acides humiques, ou comme le

résultat de l'adsorption sur des particules en suspension. (UNEP/IPCS training module 3 Section B : Environmental Risk Assessment)

Exemple de calcul de la fraction biodisponible de la substance dans l'eau, suivant TGD (Technical Guidance Document de l'Union Européenne 2003)

Dans le milieu naturel les eaux contiennent des matières en suspension, qui peuvent comporter des fractions organiques et du carbone organique susceptibles d'adsorber des substances, particulièrement les substances hydrophobes. La fraction de substance en solution s'en trouve donc diminuée. La concentration biodisponible soluble dans l'eau C_b est calculée par la relation suivante : (hors incidence des matières organiques dissoutes traitée plus loin, mais qui ne semble pas retenue par le TGD)

$$C_b \text{ (mg/l)} = C \text{ (mg/l)} / (1 + K_p \times C_{ms} \times 10^{-6})$$

avec :

- C (mg/l) concentration totale en substance de l'eau
- K_p coefficient de partage eau-solides en l/kg
- C_{ms} concentration en matières solides en suspension de l'eau de la rivière en mg/l

Le coefficient K_p (ou K_d) se déduit de K_{oc} en multipliant ce dernier par la fraction de carbone organique du sédiment ($K_p = K_{oc} \times F_{oc}$) ou il sera mesuré.

On trouvera plus loin un mode de calcul de la fraction biodisponible qui tient également compte des matières organiques dissoutes, ce que ne fait pas le TGD. Or, le rôle de ces matières organiques dissoutes est loin d'être négligeable. Le TGD admet que la concentration dissoute est biodisponible. L'hypothèse est la même pour les métaux : c'est la fraction dissoute qui est biodisponible (TGD Appendix VIII)

Pour les métaux, la relation ci-dessus est utilisable, mais la valeur de K_p doit être déterminée directement. Pour les substances ionisées, le K_{oc} doit être corrigé en fonction du pH et du coefficient de dissociation k_{Pa} , comme indiqué plus haut.

FACTEURS INFLUENCANT LES COEFFICIENTS K_{OC} et K_p

De nombreux facteurs influencent le K_{OC} et le K_p . Citons en particulier les facteurs suivants :

pH :

Les coefficients K_p des substances susceptibles de ionisation sont affectés par le pH. Le problème concerne aussi les métaux. De nombreux modèles ont été proposés pour tenir compte du pH dans la valeur du K_p coefficient de partage sol-eau pour les métaux, dont celui de Van den Hoop / Janssen qui fait intervenir le pH, la teneur en argile et en matières organiques, reproduit par le RIVM pour 6 métaux : (Tableau 3) En général, un pH bas favorise la désorption des métaux.

Table 3.14: K_p models based on Van den Hoop-Janssen set, R^2 and number of soils (N)

Metal	K_p model	R^2	N
Cd	$\text{Log } K_p = -0.43 + 0.48 \text{ pH} + 0.71 \log (\% \text{OM})$	0.70	31
Cr	$\log K_p = 2.64 + 0.21 \text{pH}$	0.54	19
Cu	$\log K_p = 0.38 + 0.36 \text{ pH}$	0.49	33
Ni	$\log K_p = 1.00 + 0.25 \text{ pH} + 0.57 \log (\% \text{L})$	0.74	32
Pb	$\log K_p = 2.05 + 0.35 \text{ pH}$	0.60	32
Zn	$\text{Log } K_p = -0.26 + 0.45 \text{ pH} + 0.60 \log (\% \text{L})$	0.85	33

details of the used data set

pH: pH after 0.01 M CaCl_2 (average = 5.35)

%L: clay content (%) (average = 16.1)

%OM: organic matter content (%) (average = 9.06)

Tableau 3 : Influence du pH sur les K_p des métaux (Source : Rapport RIVM 711701021)

Finesse, granulométrie des sols

Les parties les plus fines adsorbent plus que les fractions grossières. Ceci vaut aussi pour les sédiments et les boues d'épuration biologiques, riches en carbone organique et qui adsorbent facilement les substances à K_{OC} élevé.

MES

Ces matières « adsorbent » préférentiellement les substances à K_{OC} élevé dans l'effluent, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de leur teneur en carbone et de leur finesse. Ainsi un effluent contenant des PCDD/PCDF s'épure dans un traitement biologique, ces substances restant fixées sur les boues biologiques. (mais elles peuvent sortir avec les MES dans l'effluent.) La concentration restante biodisponible de l'eau a été calculée plus haut.

Matières organiques dissoutes

La présence de matières organiques dissoutes (MOD) dans les sédiments ou les sols entraîne en général une répartition de la substance différente de celle qu'indique le K_{oc} , avec une plus grande attractivité des sédiments ou sols. Cette remarque vaut surtout pour les substances à K_{oc} élevés. On peut définir un coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes, MOD, à l'équilibre, analogue au coefficient K_d :

$$K_{cod} = C_{MOD} / C_{libre} \times (COD)$$

où

- K_{cod} est le coefficient de partage entre l'eau et les matières organiques dissoutes à l'équilibre en l/kg
- C_{MOD} est la concentration de substance fixée sur les MOD en $\mu\text{g/l}$
- C_{libre} est la concentration libre de substance dans l'eau en $\mu\text{g/l}$
- COD est la quantité de MOD par litre exprimée en kg de carbone par litre d'eau

Comme pour les matières en suspension la concentration en polluant biodisponible de l'eau est réduite à la valeur de C_{libre}

$$C_{libre} = C_{totale} / \{1 + (K_{cod} \times COD)\}$$

Que sont les MOP et les MOD ?

Les Propriétés Environnementales des Substances Rév 1– Roger Papp © CNEEIC –
Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique - www.cneiec.org

Les Matières Organiques Particulaires (**MOP**) ou dissoutes sont souvent assimilées au **COP** carbone organique particulaire, ou **COD** carbone organique dissous. Cette représentation est réductrice, mais permet l'évaluation de leur concentration : on oxyde par voie chimique ou par combustion la matière organique en CO₂ que l'on dose ensuite. Les mesures sont exprimées en mg/l de carbone ou mg/l d'oxygène qui mesure l'oxydabilité. Si la nature des MOP est facile à évaluer par filtration, celle des MOD est plus difficile à définir. Dans les modèles on assimile les MOD à des molécules modèles telles que les Substances Humiques (SH), acides fulviques, ou complexes argileux humiques. La réalité est plus complexe : on peut les diviser en deux groupes :

1) *Les composés simples (ou non humiques) naturels* Ceux-ci incluent la lignine (constituant principal des végétaux) les glucides (cellulose, amidon...), les composés azotés (acides aminés, protéines...), les lipides (huiles et graisses), les terpènes (constituants odoriférant des végétaux) ;

2) *Les composés humiques*. Ce sont des « bio polymères » naturels de haut poids moléculaire, relativement réfractaires à la dégradation, issus de la consommation des débris végétaux par les micro-organismes du sol et des eaux (bactéries, champignons). Ces substances sont principalement représentées dans les eaux par les acides humiques et fulviques. (Eaux et Rivières de Bretagne n°135 Hiver 2005)

« Les acides humiques constituent la majeure partie de la matière organique dissoute dans les eaux naturelles. Ils sont responsables de la couleur brun/jaune des eaux. Ils proviennent de processus de polymérisation naturelle dans les sols. Sous l'effet de l'activité bactérienne et du pH souvent acide des sous-sols forestiers, les polymères végétaux à longue chaîne constitutifs des plantes (principalement de la cellulose) sont petit à petit élagués de leurs groupements fonctionnels oxygénés, azotés, etc. Il ne reste à la fin plus qu'un squelette carboné, qui va pouvoir polymériser avec d'autres molécules organiques au même stade de décomposition sous l'action d'enzymes bactériennes et des conditions du milieu. C'est ainsi que sont formés les acides humiques. Leur composition chimique n'est pas fixe, on les définit seulement par leur masse molaire élevée, plus de 5000 g/mol, et leur caractère fortement aromatique. Ils sont ensuite entraînés dans les eaux de lacs et rivières lors du lessivage des sols par les pluies. Leur rôle dans les systèmes aquatiques est important car ils possèdent de nombreuses propriétés de complexation notamment vis-à-vis des métaux, et de nombreux polluants organiques. » (R.Huchon 2006 Université Claude Bernard Lyon).

Les acides humiques contiennent en général 40 à 60% de carbone, 30 à 50% d'oxygène, 2 à 3% d'hydrogène et 0 à 8% d'azote. Dans une rivière non polluée : on trouve entre 1 et 5 milligrammes de carbone dissous par litre, (COD carbone organique dissous) mais cette concentration peut atteindre 25 mg C/l en milieu pollué! Le carbone organique dissous représente environ 50% de la matière organique dissoute.

Le COP (Carbone organique particulaire) varie normalement entre 1 et 30 mg C/l, mais peut atteindre 100 mg C/l en périodes de crues. On constate donc que la non prise en compte des MOP et MOD peut augmenter indûment la biodisponibilité. En analyse de risques, il conviendra de rechercher des valeurs moyennes annuelles.

IMPORTANCE DE L'ADSORPTION DANS L'ANALYSE DE RISQUE

L'adsorption avec la volatilisation sont les 2 phénomènes de transport importants pour la répartition de la substance dans l'environnement.

Les substances à K_{OC} élevés sont en général peu solubles et se retrouvent préférentiellement dans les sédiments. De ce fait, la biodisponibilité (bioavailability) de la substance vis-à-vis des espèces aquatiques qui dépend principalement de sa concentration dans l'eau, peut être réduite de plusieurs ordres de grandeur. Mais les espèces aquatiques peuvent ingérer une certaine quantité de sédiments pollués, particulièrement les espèces de fond de rivière, et une certaine remise en solution peut se produire lorsque l'équilibre entre les sédiments et l'eau est déplacé.

Les substances persistantes bioaccumulables et toxiques, les plus problématiques pour l'environnement, ont en général, un facteur K_{OC} élevé. Par exemple, 243 000 pour le DDT, entre 500 000 et plus de 1 000 000 pour les hydrocarbures polycycliques aromatiques et les dioxines et furanes. Ceci est évidemment dû à la corrélation K_{OC} en fonction de S. (solubilité).

Ainsi, Karickhoff (1979) propose pour les HAP la relation suivante :

$\text{Log } K_{oc} = -0,54 \text{ Log } S + 0,44$ où K_{oc} est en mg/l et S en moles/l

On peut donc s'attendre à trouver ces substances adsorbées sur les sédiments ou les boues de traitement physico-chimiques ou biologiques. C'est ainsi qu'on trouve rarement des PCDD/F dans l'eau et l'OMS a pu écrire que les PCDD/F ne sont pas des problèmes pour l'eau potable. Attention cependant aux entrainements de MES en sortie des traitements biologiques, ces MES pouvant contenir les substances adsorbées, comme indiqué plus haut.

La bioaccumulation de ces substances dans la faune aquatique permet de les doser dans les poissons où elles pénètrent également par ingestion de sédiments et par la chaîne alimentaire.

La lixiviation des substances dans les sols : critères et tests

Les valeurs de K_p et K_{oc} intervient également pour le risque de lixiviation de la substance dans les sols, et donc le risque de pollution de la nappe phréatique. En général ce risque décroît avec l'augmentation de K_{oc} , qui indique une faible solubilité et une fixation importante sur les sols. Mais la demi-vie de la substance dans le sol (persistance) est aussi un facteur important et son influence est inverse : le risque augmente avec la valeur de la demi-vie. Gustafson (1981) a défini un indice empirique de risque de lixiviation pour les pesticides, appelé G.U.S. : **Groundwater Ubiquity Score**. Cet indice est calculé par la relation suivante :

$$\text{GUS} = \log (\text{DT50}) \times (4 - \log K_{oc})$$

- DT50 est la demi-vie de la substance dans le sol en jours.
- K_{oc} en l par kg de carbone organique.

Un indice GUS inférieur à 1,8 caractérise des substances que l'on retrouve rarement dans les nappes phréatiques. Au contraire, un GUS supérieur à 2,8 indique un risque de lixiviation. Entre 1,8 et 2,8 le risque est modéré. Ainsi une substance ayant une demi-vie dans le sol de

300 jours et un Log Koc de 3,5 aura un score de $2,47 \times 0,5 = 1,23$. A priori le critère admet que les substances ayant un Log Koc supérieur à 4 sont peu lixiviables, ce qui est peut-être vrai pour les substances phytosanitaires, mais pas en général. En outre, l'incertitude forte sur la valeur de DT50 se répercute sur l'indice.

La FAO indique qu'une solubilité supérieure à 30 ppm est le critère permettant une certaine mobilité dans les sols. Et fixe à 500 la valeur de Koc au dessus de laquelle une rétention par le carbone organique des sols peut être observée. (Log 500 = 2,69)

Il existe des **tests normalisés** pour la détermination expérimentale du degré de lixiviation : le test NFX31 210 détermine le caractère polluant d'un matériau granulaire, valable surtout pour les déchets. Ainsi que des tests en colonne par percolation. Une norme ISO publiée en 2008 : la norme **NF ISO 18772** fixe les lignes directrices relatives aux essais de lixiviation. (Avril 2008) Il existe également un test normalisé **OCDE 312 « leaching in soil column** (2004)

Les substances associées aux émissions d'aérosols

Deux phénomènes peuvent être à l'origine de l'association de substances aux aérosols atmosphériques : l'adsorption et l'absorption.

Le TGD recommande l'utilisation de l'équation de Junge, qui concerne principalement l'adsorption des substances sur les particules d'aérosols

$$\Phi = (C \times S) / (P_v + C \times S)$$

- Φ est la fraction de substance adsorbée par les aérosols
- C est une constante dite de Junge, qui dépend de la classe de la substance (en Pa.m)
- S est la surface spécifique de l'aérosol (m² d'aérosol par m³ d'air)
- P_v est la tension de vapeur de la substance liquide sous-refroidie (Pa)

Le TGD indique une valeur par défaut du produit CxS de 10⁻⁴ pascals

T.Harner et al (1999) indiquent que la constante de Junge peut être choisie égale à 17,2 Pa cm. Et que S est sensiblement égal à 1,1 10⁻⁵ cm²/ cm³ en espace urbain et 4,2 10⁻⁷ en milieu rural. Le produit CxS pour le milieu urbain serait donc de 17,2 x 1,1 x 10⁻⁵ = 1,89 10⁻⁴ en milieu urbain et 17,2 x 4,2 x 10⁻⁷ = 0,72 10⁻⁵ en milieu rural ; La valeur du TGD est entre les deux. Mais la valeur de la « constante de Junge » dépend aussi de la substance !

La valeur de P_v entraîne aussi des incertitudes ; quel niveau de sous refroidissement ? Les incertitudes de la relation de Junge ont amené différents auteurs à utiliser le coefficient de partage octanol-air K_{oa} défini au chapitre II.

Dans l'équation de Junge, la tension de vapeur permet d'introduire ce coefficient K_{oa} (qui dépend de la température, et est plus facile à mesurer en laboratoire.)

T.Harner propose la relation suivante :

$$\text{Log Kp} = \text{Log Koa} + \text{Log foc} - 11,91$$

(foc est la fraction de matières organiques de l'aérosol concernée par l'absorption)

Par ailleurs, l'équation de Junge peut s'écrire

$$\Phi = K_p \times TSP / (1 + K_p \times TSP)$$

TSP est la concentration totale en particules en suspension de l'air.

La détermination de Koa et de Kp permet de calculer Φ fraction de substance associée aux particules de l'aérosol. (adsorption et absorption)

Il faut souligner que les équations ci-dessus sont obtenues grâce à d'importantes simplifications. Leurs résultats sont donc à utiliser avec prudence.

La suite EPI 3.20 de l'US EPA propose deux modèles pour calculer Koa et Φ

Le modèle **Koawin** calcule le coefficient Koa à partir des modèles de calcul du Kow Kowwin et d'Henrywin. Mais on peut aussi mesurer Koa en laboratoire.

Le modèle **Aerowin** calcule la fraction de substance adsorbée sur les particules d'aérosol en privilégiant l'utilisation du Koa. Ces programmes sont récents et manquent sans doute de retour d'expérience. Ils devraient cependant remplacer avantageusement la relation de Junge.