

# Modélisation du devenir des produits organiques industriels en milieu aquatique : Revue bibliographique

Modelling the fate of industrial organic chemicals in the aquatic environment :  
A review

P. ISNARD, S. LAMBERT<sup>1</sup>

---

## RÉSUMÉ

La nécessité de connaître aussi bien que possible l'impact des produits rejetés dans l'environnement a conduit à la mise au point de modèles mathématiques permettant de mieux comprendre le devenir des produits et de prédire l'exposition à laquelle pourra être soumis l'environnement.

Le présent article fait le point des différents modèles publiés pour ce qui concerne le milieu aquatique et suggère différents critères permettant de classer les modèles suivant une complexité croissante.

Reprenant la terminologie de MACKAY (1979), 4 types de modèles sont décrits :  
- modèles homogènes, équilibrés, conservatifs et stationnaires,  
- modèles homogènes, non-équilibrés, non-conservatifs et stationnaires,  
- modèles homogènes, non-équilibrés, non-conservatifs et non-stationnaires,  
- modèles de dispersion.

*Mots clés : Environnement aquatique, modélisation, devenir des produits, revue bibliographique.*

## SUMMARY

Assessing the hazard of a chemical to aquatic life is based on comparing the exposure concentration and the « no effects » concentration. The Greater the ratio between these two concentrations, called the margin of safety, the smaller the hazard to aquatic life.

For chemicals already in the environment, monitoring programs can lead to an estimate of the exposure concentrations, but for new chemicals, predictive methods are necessary. This leads to the development of mathematical models which give an estimate of the environmental concentrations from the characteristics of the environment, of the chemical and of the quantity released in the environment.

---

1. Rhône-Poulenc Industrialisation, 24, avenue J. Jaurès, 69150 Décines, France.

This article gives an overview of the different models which have been already published and suggests a classification based on the following criteria :

- number of compartments,
- closed or open system,
- the degradation of the chemical is or is not taken into account,
- an equilibrium has or has not been achieved between the compartments,
- the situation is or is not at steady-state.

Based on these criteria and quoting MACKAY (1979), four types of models are described :

- Homogeneous, equilibrium, conservative and steady-state models,
- Homogeneous, non-equilibrium, non-conservative and steady-state models,
- Homogeneous, non-equilibrium, non-conservative and unsteady-state models,
- Dispersion models.

A review of these models applied to artificial or natural ecosystems is presented showing the extent to which these models have been validated.

These models are used not only to predict the exposure concentrations but they also help towards understanding the different phenomena which can affect the fate of a chemical. They allow to identify the most important phenomena and those which have to be extensively studied. They are also useful for organizing experiments.

However and though they are more and more used, these models have still to be improved since several fundamental phenomena, such as the sediment/water exchanges, are still badly understood.

**Key-words :** *Aquatic environment, modelling, fate of chemicals, review.*

## INTRODUCTION

Les dangers que peut présenter un produit chimique pour l'environnement ne dépendent pas uniquement des propriétés écotoxiques de ce produit mais également de l'exposition à laquelle pourra être soumis l'environnement. Un produit très toxique mais absent de l'environnement pourra être considéré comme moins dangereux qu'un produit moins toxique mais largement répandu dans l'environnement : « c'est la dose qui fait le poison ».

De ce fait, lorsque l'on cherche à estimer ces dangers, la meilleure approche consiste à utiliser la notion de « facteur de sécurité », défini comme étant le rapport entre le niveau d'exposition sans effets néfastes et le niveau d'exposition réel. Plus ce rapport est élevé, plus le danger pour l'environnement est faible (CROSSLAND, 1986).

Par conséquent, la connaissance de l'impact d'un produit chimique sur l'environnement suppose une appréciation aussi exacte que possible de l'exposition à laquelle sera soumis cet environnement.

Pour les produits déjà sur le marché, un programme de contrôle analytique peut répondre à cette question, mais il est souhaitable de disposer de

données pour les produits qui ne sont pas encore sur le marché ou dont on souhaite accroître le tonnage. C'est pour répondre à ce deuxième cas que de nombreux modèles ont été développés afin de pouvoir prédire l'exposition à partir des caractéristiques du produit, de l'environnement et du rejet envisagé.

Le présent article fait le point des différents modèles publiés et de leurs applications. Il ne traite que le cas du devenir du produit lui-même et donc ne traite pas des modèles de « qualité des eaux », c'est-à-dire ceux qui s'appliquent à l'oxygène dissous, à la DBO, à l'azote, au phosphore ou à d'autres critères similaires. Par ailleurs, il ne traite pas le cas des rejets accidentels de produits immiscibles.

## 1 - DESCRIPTION DES MODÈLES

Le devenir d'un produit dans l'environnement dépend bien sûr des mouvements éventuels de son vecteur, c'est-à-dire l'eau dans le cas envisagé ici, mais aussi de l'interaction de deux types de phénomènes :

- des **transferts** entre les compartiments de l'environnement (volatilisation et sorption) et éventuellement à l'intérieur d'un compartiment (dispersion),
- des **dégradations** et/ou des transformations (biodégradation, photodégradation, hydrolyse, oxydoréduction, formation de complexes).

Le principe de conservation est à la base de tous les modèles de devenir des produits, c'est-à-dire que la variation de concentration dans un compartiment est égale à la somme des entrées dans ce compartiment moins la somme des sorties et des dégradations (O'CONNOR et ST JOHN, 1981) :

$$(\text{Accumulation}) = (\text{Entrées}) - (\text{Sorties}) - (\text{Dégradations})$$

Autrement dit, la trame de tous ces modèles, c'est un système d'équations (une par compartiment) où chacun des phénomènes est représenté.

En général, tous ces phénomènes sont décrits par des lois d'ordre 1, mis à part la dispersion qui nécessite un traitement mathématique plus complexe.

Rejet :	$dC/dt = R$
Convection :	$dC/dt = V \cdot dC/dx$
Dispersion :	$dC/dt = D \cdot d^2C/dx^2$
Transferts entre compartiments :	$dC_i/dt = k_t \cdot (C_j - K \cdot C_i)$
Dégradations :	$dC/dt = -k_d \cdot C$

C étant la concentration, t le temps, x la distance, R le rejet (qui peut dépendre du temps), V la vitesse du courant, D le coefficient de diffusion, K la constante d'équilibre entre 2 compartiments et  $k_t$  et  $k_d$  les coefficients de transfert et de dégradation.

Le cas échéant, la convection et la dispersion peuvent prendre en compte les trois directions de l'espace.

## 2 – CLASSIFICATION DES MODÈLES

### 2.1 Critères de classifications

La littérature fait état de nombreux modèles de devenir des produits en milieu aquatique adaptés à la résolution de différents problèmes, et cela, de manière plus ou moins complexe. Leur degré de simplification ou de complexité traduit les hypothèses faites par l'auteur du modèle. Elles sont en première analyse de caractère binaire. En reprenant les éléments exposés par Mc KAY en 1979 pour les modèles multicompartiments, on retiendra les critères suivants :

- compartiments homogènes ou non,
- nombre de compartiments,
- système clos ou ouvert,
- produits conservatifs ou non,
- situation équilibrée ou non,
- situation stationnaire ou non.

#### Compartiments homogènes ou non

Tout d'abord, il faut distinguer les modèles supposant que les concentrations sont homogènes à l'intérieur des différents compartiments et ceux ne supposant pas cette homogénéité et donc, prenant en compte les phénomènes de dispersion.

Il convient de noter que la complexité mathématique des modèles de dispersion est bien supérieure à celle des autres modèles. D'ailleurs, en général, ces derniers ont une solution analytique alors que les modèles de dispersion nécessitent des méthodes de résolution numériques. Par ailleurs, surtout si les échelles de temps et d'espace étudiées sont faibles les phénomènes chimiques et biologiques deviennent négligeables par rapport à la dispersion.

#### Nombre de compartiments

Les modèles prenant en compte les phénomènes de dispersion (voir ci-dessus) ne considèrent généralement que le compartiment « eau » du fait de leur complexité mathématique.

Parmi les autres modèles aquatiques, les plus simples ne considèrent que 2 compartiments : l'eau et les sédiments. Un troisième compartiment, l'air, peut être pris en compte soit directement (et dans ce cas une concentration dans l'air sera calculée), soit indirectement en introduisant une vitesse d'évaporation. D'autres modèles plus sophistiqués incluent les sédiments en suspension et/ou la biocénose.

Il convient de distinguer les compartiments des segments, ces derniers constituant des subdivisions à l'intérieur d'un même compartiment (exemple : épilimnion et hypolimnion dans un lac).

### **Systèmes ouverts ou clos**

Les systèmes étudiés peuvent être clos, c'est-à-dire sans échange hydraulique avec l'extérieur ou ouverts avec introduction de termes d'advection. Le cas des lacs peut relever du système clos ou ouvert suivant que sont pris ou non en compte les éventuels affluents et exutoires. Considérant qu'un tronçon de rivière est un système ouvert, le cas des rivières peut être traité comme une juxtaposition de systèmes ouverts.

### **Produits conservatifs ou non**

La plupart des modèles prennent en compte les phénomènes de dégradation et supposent donc que soient introduits des constantes de vitesse de dégradation. Cependant, certains modèles, les plus simples, considèrent les produits comme conservatifs.

### **Situations équilibrées ou non**

Quelques modèles assument que l'équilibre est atteint entre les différents compartiments de l'environnement. Cela signifie notamment que la concentration dans l'eau est reliée directement à la concentration dans les sédiments par une loi d'équilibre thermodynamique.

Beaucoup, cependant, prennent en compte la cinétique des échanges entre les compartiments, la principale difficulté étant alors la détermination des coefficients de transfert : de nombreux auteurs se contentent d'estimations données sans aucune justification

### **Situations stationnaires ou non**

La plupart des modèles ne prennent pas en compte le facteur temps et supposent que les rejets sont constants.

D'autres traitent le cas de situations non-stationnaires simples tels que les passages instantanés entre deux situations stationnaires (en particulier, un arrêt ou un début instantané d'un rejet) ou les rejets instantanés (dans le cas des systèmes clos).

Le cas des situations non-stationnaires complexes est plus rarement traité, car il suppose des méthodes de résolution numérique.

## **2.2 Classement des modèles (niveau)**

A partir des critères exposés ci-dessus et en reprenant la classification proposée par MACKAY (1979) cinq types de modèles de complexité croissante peuvent être définis :

- les modèles homogènes, équilibrés, stationnaires (niveau 1),
- les modèles homogènes, équilibrés, non-conservatifs, stationnaires (niveau 2),
- les modèles homogènes, non-équilibrés, non-conservatifs, stationnaires (niveau 3),

- les modèles homogènes, non-équilibrés, non-conservatifs, non-stationnaires (niveau 4),
- les modèles hétérogènes (ou de dispersion).

Enfin, il convient de mentionner un autre type de modèle : les modèles statistiques qui considèrent des variations statistiques sur les entrées. Par exemple, pour les rejets continus en rivière, en fonction des statistiques de débit dans la rivière, il est possible de calculer une probabilité de répartition des concentrations en fonction du temps (RAPAPORT, 1988 ; FREEDMAN *et al.*, 1988).

#### **Modèles homogènes, équilibrés, conservatifs, stationnaires (niveau 1)**

Ce sont les plus simples, ils ne nécessitent que peu de données : les propriétés physicochimiques élémentaires du produit. Ils permettent simplement d'avoir une idée des compartiments cibles du produit. Leur intérêt est de contribuer à une évaluation globale de l'impact des produits sur l'environnement aquatique.

ZITKO et Mc LEESE (1980) ont publié un modèle de type lac à 5 compartiments (eau, sédiments, sédiments en suspension, biocénose et air). Un modèle tout à fait similaire a été publié par MACKAY *et al.* (1983).

#### **Modèles homogènes, équilibrés, non-conservatifs, stationnaires (niveau 2)**

Plus complexes, ils nécessitent davantage de données tels que les constantes cinétiques de dégradation. Ils permettent d'estimer un temps de séjour du produit dans l'environnement ainsi que les concentrations en fonction de la quantité rejetée. Ces modèles étant équilibrés, la répartition calculée est la même qu'au niveau 1.

L'intérêt des modèles de niveau 2 est discutable car la situation qu'il simule n'est guère réaliste. Comme de plus, ils utilisent pratiquement les mêmes données que le niveau 3, il est préférable d'utiliser ce niveau plus représentatif de la réalité.

#### **Modèles homogènes, non-équilibrés, non-conservatifs, stationnaires (niveau 3)**

Par rapport au niveau 2, ils nécessitent en plus la connaissance des coefficients de transferts entre les compartiments (qui sont en général estimés à partir des propriétés physicochimiques élémentaires du produit). Mais, ils permettent d'avoir une idée plus exacte de la distribution réelle du produit et de son temps de séjour dans l'environnement. Ils permettent aussi d'estimer les concentrations en fonction de la quantité rejetée.

Différents modèles, type lac, ont été publiés : à deux compartiments (eau et sédiments) par YOSHIDA *et al.* (1987), à trois compartiments (eau, sédiments et biota) par BRANSON (1978), NEELY (1979) et ZITKO et Mc LEESE (1980) et à cinq compartiments (eau, sédiments, sédiments en suspension, biocénose et air : modèle QWASI) par MACKAY *et al.* (1983 a).

MACKAY *et al.* (1983 b) ont également adapté ce modèle QWASI au cas des rivières. Par ailleurs, un modèle similaire, type rivière, a été également publié YOSHIDA *et al.* (1987).

L'EPA américaine a beaucoup travaillé dans ce domaine et mis au point notamment le modèle EXAMS (Exposure Analysis Modelling System ; BURNS *et al.*, 1982). Une des particularités de ce modèle est qu'outre le calcul classique de modélisation, il estime en partie les constantes de dégradation alors que dans la plupart des modèles, elles doivent être introduites par l'utilisateur.

Un modèle assez voisin, SLSA, a également été mis au point à la demande de la « Chemical Manufacturers Association » (DI TORO *et al.*, 1981).

Enfin, il convient de signaler un article de REUBER *et al.* (1987) passant en revue les différents phénomènes et donnant des valeurs pour les coefficients de transfert, malheureusement sans explications. Une des plus importantes limitations de ces modèles résident dans le fait que les coefficients de transfert sont très mal connus car très peu de travaux expérimentaux ayant pour but de les déterminer ont été effectués. Ceci est particulièrement vrai pour les transferts eau/sédiments.

#### **Modèles homogènes, non-équilibrés, non-conservatifs et non-stationnaires (niveau 4)**

Nous avons déjà signalé que la plupart des modèles décrits dans la littérature comme étant non-stationnaires ne considèrent en fait que des cas simples de non-stationnarités tels que le passage brutal d'un rejet constant à un autre rejet constant (l'un étant souvent nul) ou un rejet considéré comme instantané. Il convient par ailleurs de distinguer le cas des lacs, bien plus simple que celui des rivières où la concentration dépend de deux paramètres : la distance et le temps.

Un des intérêts majeurs de ce type de modèle est de pouvoir calculer le temps de recouvrement d'un écosystème, c'est-à-dire le temps qu'il faudra pour que l'écosystème soit à nouveau « propre » à partir du moment où le rejet du produit sera stoppé.

Pour les lacs, de tels modèles ont été publiés, entre autres, par NEELY et BLAU (1977), MACKAY *et al.* (1983 a), SUGIURA *et al.* (1984) ou CROSSLAND *et al.* (1986). MACKAY *et al.* (1983 b) et BASMAJIAN et QUAN (1987) ont quant à eux publiés des solutions analytiques pour le cas des rivières.

SCHWARZENBACH et IMBODEN (1983) ont décrit un modèle applicable aux lacs avec éventuellement deux segments, l'un correspondant à l'épilimnion et l'autre à l'hypolimnion. L'état stationnaire, ainsi que le temps pour l'atteindre sont modélisés.

Le modèle EXAMS de l'EPA est également capable de résoudre un cas simple de non-stationnarité : l'arrêt instantané d'un rejet. Il calcule alors le temps de recouvrement (BURNS *et al.*, 1982). Un modèle analogue, TOXFATE, a été publié par HALFON et OLIVER (1985).

Plus récemment, l'EPA a publié un modèle plus performant qu'EXAMS : WASP et sa variante TOXIWASP, qui permet d'introduire des rejets variables avec le temps (AMBROSE *et al.*, 1986). De plus, il prend en compte la possibilité de changements dans l'hydraulique, un sous-programme permettant de calculer constamment les paramètres hydrauliques tels que la hauteur d'eau ou le débit. Il est donc particulièrement adapté à des situations telles que les vidanges de barrages, ou les pollutions des estuaires. Il possède enfin les mêmes possibilités qu'EXAMS quant à l'estimation des diverses constantes.

Ces trois derniers modèles sont des « box-models », c'est-à-dire incluant plusieurs segments hydrauliques reliés entre eux. Ces modèles multisegments sont tout à fait adaptés au cas des rivières.

### Modèles de dispersion

Ces modèles permettent de traiter le cas des pollutions accidentelles en calculant les concentrations en tout point du plan sur des échelles de temps et d'espace assez faibles.

La résolution des équations différentielles qui constituent la trame de ces modèles nécessite des méthodes numériques ou semi-numériques (c'est-à-dire une solution analytique comportant une intégrale qu'il faut calculer numériquement), ce qui suppose des moyens informatiques. Les temps de calcul peuvent d'ailleurs être considérés comme relativement longs (au minimum, de l'ordre de quelques dizaines de minutes sur des IBM PC).

Compte tenu de ces difficultés mathématiques, les modèles existants se limitent à un seul compartiment, l'eau. La volatilisation peut cependant être introduite sous la forme d'une constante de vitesse. A l'heure actuelle, il serait de toute façon illusoire de vouloir introduire le compartiment « sédiments » car nos connaissances sur les transferts eau/sédiments sont insuffisantes. De plus, la nécessité ne s'en fait guère sentir dans le cas de rejets accidentels en rivière car il semble que l'échelle de temps des événements à modéliser, c'est-à-dire la durée de la pollution, soit généralement assez faible par rapport au temps nécessaire pour qu'il y ait une adsorption significative.

Les coefficients de dispersion constituent la principale inconnue de ce type de modélisation. Ces trois coefficients, vertical, latéral et longitudinal, dépendent des caractéristiques de la rivière, en particulier de son débit et de la « rugosité » de son lit. Ils sont généralement déterminés *in situ* par traçage, mais il est également possible de les estimer (ELDER, 1959 ; LIU, 1977).

De nombreux travaux sur ce type de modèle ont été publiés. Sans vouloir être exhaustif, on pourra retenir ceux de JAYAWARDENA et LUI (1984), LEGRAND-MARCO et LAUDELOUT (1985), CZERNUSZENKO (1987), SMITH (1987), KANTOROVITCH (1987) et SCHOELLHAMER (1988).

Au niveau français, DUTANG *et al.* (1982) ont publié un modèle de ce type avec une solution semi-numérique. Un traçage à la Rhodamine B a été employé pour déterminer les coefficients de dispersion. Ces travaux ont été repris par BUJON (1983).



HOLLEY et NÉRAT (1983) proposent un modèle basé sur la notion de tube de courant qu'ils ont calibré sur l'Isère par un traçage à la Rhodamine B.

Enfin, le modèle écrit par Rhône-Poulenc (GOLONKA et THOMAS, 1987) est un modèle bidimensionnel dans une première phase (c'est-à-dire intégrant une dispersion latérale et longitudinale) et monodimensionnel une fois que l'homogénéité a été réalisée dans la largeur.

Il faut noter que la transition entre les modèles de niveau 4 multisegments et ces modèles de dispersion n'est pas très nette. En effet, dans les modèles de niveau 4 multisegments, le plan d'eau étudié est divisé en plusieurs segments supposés homogènes (généralement, de quelques centaines de mètres à quelques kilomètres de côté). Un modèle de dispersion lui, fonctionne sur un principe de maillage, c'est-à-dire des segments de petites tailles (quelques mètres à quelques dizaines de mètres) !

Du fait de ce maillage assez fin et, par voie de conséquence, des temps de calculs assez longs, les modèles de dispersion sont surtout appliqués au problème de la pollution à courte distance. Pour étudier l'impact du rejet sur une plus longue distance, il est préférable de faire appel à un modèle de niveau 4 multisegments.

### **3 - APPLICATION DES MODÈLES HOMOGÈNES**

Il convient de reconnaître que certains chercheurs qui ont publié des modèles de devenir aquatique n'ont abordé le problème que de manière très théorique, c'est-à-dire sans toujours chercher à vérifier la validité de leurs prédictions. Il est vrai par ailleurs que cette validation est extrêmement difficile car dans la plupart des cas, toutes les données nécessaires au modèle ne sont pas connues et doivent être estimées.

C'est pourquoi, actuellement, ces modèles ne sont généralement pas utilisés pour faire des prédictions mais plutôt pour comprendre les phénomènes et notamment préciser les principaux facteurs jouant sur le devenir du produit. Une autre application intéressante est celle qui consiste à estimer des données inconnues. Ainsi, en faisant fonctionner le modèle « à l'envers », on peut par exemple estimer un rejet à partir des concentrations mesurées.

Les chapitres suivants citent quelques exemples d'application de ces modèles à différents écosystèmes aquatiques.

#### **3.1 Ecosystèmes artificiels (mésocosmes)**

Il s'agit quasiment du seul cas où une réelle validation des modèles est possible, l'ensemble des données pouvant être connu puisque contrôlé.

NEELY et BLAU (1977) ont ainsi étudié avec un modèle de niveau 4, le devenir du chlorpyrifos dans une mare de 360 m<sup>3</sup> : les prédictions sont en bon accord avec les concentrations observées. Une étude similaire a été effectuée par SUGIURA *et al.* (1984) sur différents aromatiques chlorés dans une mare de 70 m<sup>3</sup>.

L'équipe de Crossland de Shell, a également étudié avec des mares de 40 m<sup>3</sup>, le devenir de nombreux produits et mis en évidence la difficulté qu'il y a à estimer correctement les différentes constantes (essentiellement : photo-dégradation et volatilisation ; CROSSLAND *et al.*, 1984).

YOSHIDA *et al.* (1988) ont appliqué leur modèle au cas du lindane dans des aquariums de 25 litres : l'accord est excellent.

SHRAMM *et al.* (1988) ont publié une étude sur le devenir d'un colorant dans une mare artificielle de 35 m<sup>3</sup>. Les résultats observés sont en bon accord avec les prédictions réalisées d'une part avec le modèle de Mc KAY *et al.* de niveau 4 et d'autre part, mais dans une moindre mesure, avec le modèle EXAMS, les constantes étant introduites dans les deux modèles.

Ce même modèle EXAMS ainsi que le modèle similaire SLSA ont également été utilisés pour étudier le devenir du lindane et du naphthalène dans des aquariums d'environ 60 litres (STAPLES *et al.*, 1983). Les différentes constantes de vitesse, notamment d'hydrolyse pour le lindane et d'évaporation pour le naphthalène ont été déterminées par des expériences annexes. Les concentrations dans l'eau prédites par les deux modèles se sont avérées très voisines et en bon accord avec les concentrations observées. Par contre, la teneur dans les sédiments n'est pas correctement prédite

### 3.2 Ecosystèmes naturels : lacs

Une des grandes difficultés des études en grandeur réelle vient du fait que la quantité rejetée dans l'environnement est souvent mal connue. Aussi, les auteurs peuvent-ils adapter cette quantité rejetée pour améliorer la comparaison entre les concentrations prédites et mesurées : cela met évidemment en doute la validité des comparaisons. C'est ainsi le cas, dans l'étude d'HALFON (1986) concernant la modélisation du devenir du Lindane et du Mirex dans le lac Ontario avec le modèle TOXFATE.

Dans le même esprit, il convient de citer le travail de NEELY (1977) sur les polychlorobiphényles dans le lac Michigan qui utilise un modèle de niveau 3 et les concentrations observées pour en déduire une estimation des rejets dans le lac. Dans un deuxième temps, il détermine le temps de récupération du lac en supposant un arrêt des rejets.

BIERMAN et SWAIN (1982) ont également utilisé un modèle de niveau 4 « à l'envers » en partant des concentrations observées et des rejets pour identifier le phénomène d'élimination le plus important (en l'occurrence la sédimentation) et calculer la constante de vitesse correspondante.

Certaines études présentent une triple comparaison entre des résultats prédits et des concentrations mesurées dans deux écosystèmes, l'un naturel et de grande taille et l'autre artificiel de taille beaucoup plus réduite.

Ainsi, le devenir de l'endothall dans une mare artificielle de 0,13 m<sup>3</sup> et dans un lac de 2 430 ha a été étudié grâce aux modèles EXAMS et SLSA par REINERT et RODGERS (1986). L'accord entre les concentrations mesurées dans la mare et celles prédites est bon. Par contre, le temps de demi-vie prédit pour le lac est d'un ordre de grandeur supérieur à la réalité. Afin de tester la partie « estimation des constantes » d'EXAMS, une double étude a ensuite été effectuée d'une part en utilisant les constantes estimées par EXAMS et d'autre part en introduisant des constantes déduites de travaux expérimentaux. Les deux méthodes conduisent à des temps de demi-vie estimés voisins mais toujours supérieurs aux temps de demi-vie observés (REINERT *et al.*, 1987).

STALEY et CASE (1987) ont utilisé des tubes en Pyrex de 18 l pour réaliser des micro-écosystèmes à l'intérieur d'un lac artificiel de 0,9 ha. Ils y ont étudié le devenir du 1,4-dichlorobenzène et de l'ester butoxyéthylque du 2,4-D. Pour ce dernier, les prédictions réalisées avec EXAMS sont en bon accord avec la réalité observée à la fois dans le lac lui-même et dans les micro-écosystèmes. Par contre, pour le 1,4-dichlorobenzène, le temps de demi-vie dans les micro-écosystèmes est inférieur à celui constaté dans le lac et à celui prédit par EXAMS. La raison en est probablement une turbulence plus faible dans les micro-écosystèmes et donc une perte par volatilisation moindre.

Dans le cas des lacs relativement profonds, il peut s'avérer nécessaire de faire une segmentation dans la hauteur en distinguant notamment l'épilimnion de l'hypolimnion. SCHWARZENBACH et IMBODEN (1983) ont ainsi traité le cas de quelques produits dans le lac de Zurich. L'un d'entre eux, le 1,4-dichlorobenzène a été repris par BURNS (1983) avec le modèle EXAMS. Dans les deux cas l'accord avec la réalité est tout à fait correct.

Enfin, il convient de signaler l'étude très poussée du point de vue de l'hydrologie de STEPIEN *et al.* (1987) sur la dispersion des chlorobenzènes, sous forme dissoute et adsorbée sur les particules en suspension, dans le lac Ontario au niveau de l'embouchure de la rivière Niagara.

### 3.3 Ecosystèmes naturels : rivières

POLLARD et HERN (1985) ont appliqué le modèle EXAMS au cas du phénol dans une rivière américaine mais malheureusement l'accord entre les prédictions et la réalité n'est pas très bon : il ne devient correct qu'après modification de la constante de dégradation par oxydation calculée par le modèle. Ceci montre que ce n'est pas la partie « proprement modélisation » qui est en cause mais plutôt la partie « estimation des constantes ».

Ce modèle EXAMS est maintenant utilisé de façon très large et, notamment, en Chine (XU et SHENG, 1987).

GAMES (1983) a également appliqué le modèle EXAMS conjointement au modèle SLSA et au modèle de niveau 2 de MACKAY *et al.* (1985) à un cas de rejet de LAS à partir d'une station d'épuration dans une petite rivière américaine, la Rapid Creek. Si le modèle de MACKAY montre simplement la tendance du LAS à s'adsorber sur les sédiments, EXAMS et SLSA permettent

de prédire l'évolution de la concentration en LAS au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la station d'épuration. Ces prédictions sont en assez bon accord avec la réalité mais là encore la principale difficulté consiste à modéliser correctement le transfert eau/sédiments.

Ce même système a été également étudié par HOLYSH *et al.* (1986), de l'équipe de MACKAY, à l'aide du modèle QWASI. Un commentaire similaire peut être fait : les résultats prédits sont en bon accord avec la réalité après ajustement des paramètres du transfert eau/sédiments.

Une étude a été conduite par BRUGGEMAN et TRAPP (1988) sur les tri- et tetrachloroéthylène dans la rivière Main avec un modèle analogue, EXWAT. Après avoir adapté les coefficients de volatilisation afin de faire coïncider les concentrations prédites et mesurées, la quantité évaporée a été estimée.

Le devenir du tétrachloroéthylène dans la rivière St Clair et le lac du même nom, suite à un déversement accidentel, a fait l'objet de deux études. HALFON (1986) y a appliqué son modèle TOXFATE et calculé la quantité évaporée. MC CORQUODALE *et al.* (1986) ont utilisé le modèle TOXIWASP couplé à des modélisations hydrodynamiques. Le tetrachloroéthylène étant par ailleurs présent sous forme d'une phase liquide stagnante au fond de la rivière, ils ont introduit un sous-modèle calculant sa solubilisation à partir de cette phase liquide.

Enfin, l'accident de Sandoz en novembre 1986 a bien sûr, conduit à plusieurs études de modélisation avec des modèles de niveau 4 (MOSSMAN *et al.*, 1988 ; CAPEL *et al.*, 1988)

## CONCLUSION

Cette revue de la littérature montre l'usage de plus en plus important qui est fait des modèles de devenir des produits et illustre les différentes façons de s'en servir :

- prédiction des niveaux d'exposition,
- identification des phénomènes de transfert et de dégradation les plus importants qu'il convient d'étudier de manière plus approfondie,
- détermination des paramètres *in situ* (rejet, vitesses de dégradation...),
- aide à la conception d'expériences.

Actuellement, ces modèles sont encore assez rarement utilisés à des fins purement prévisionnelles notamment parce que, dans la plupart des cas, toutes les données ne sont pas connues et doivent être estimées. Or, la fiabilité des résultats dépend bien sûr de la fiabilité des données introduites.

Par ailleurs, si la trame des modèles ne paraît pas pouvoir être remise en cause, certains phénomènes sont actuellement mal connus, au premier rang desquels il faut citer les transferts eau/sédiments.

C'est pourquoi, les modèles sont surtout utilisés pour la compréhension globale des phénomènes affectant le devenir du produit et la détermination de certains paramètres tels que les quantités rejetées et les cinétiques de dégradation.

## REMERCIEMENTS

Nous sommes très reconnaissants à Monsieur le Professeur A. L. ROUX pour avoir bien voulu apporter son concours dans la relecture et la correction du manuscrit.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMBROSE R.B. Jr., SCARLETT P.E., VANDERGRIFT B., WOOL T.A., 1986. WASP3, a hydrodynamic and water quality model. *Model theory, user's manual and programmer's guide. EPA/600/3-86/034*. Environmental Protection Agency. ERL. Athens. GA.
- BASMADJIAN D., QUAN F., 1987. Distribution of chemicals in river during contamination and recovery. *J. Environ. Engin.*, 113 (6) : 1185-1201.
- BIERMAN V.J. Jr., SMAN W.R., 1982. Mass balance modeling of DDT dynamics in lakes Michigan and Superior. *Environ. Sci. Technol.*, 16 : 572-579.
- BUJON G., 1983. Modélisation de la dispersion des substances solubles ou pseudo-solubles dans un cours d'eau. Application au cas de la Seine à l'amont de Paris. *La Houille Blanche*, 1 : 45-53.
- BURNS L.A., 1983. Validation of exposure models : the role of conceptual verification, sensitivity analysis and alternative hypotheses. *ASTM STP*, 802 : 255-281.
- BURNS L.A., CLINE D.M., LASSITER R.R., 1982. Exposure analysis modeling system (EXAMS) : *User manual and system documentation. EPA/600/3-82-023*. U.S. Environmental Protection Agency, ERL, Athens. GA.
- BRANSON D.R., 1978. Predicting the fate of chemicals in the aquatic environment from laboratory data. *ASTM STP*, 657 : 55-70.
- BRUGGEMAN R., TRAPP S., 1988. Release and fate modelling of highly volatile solvents in the river Main. *Chemosphere*, 17 : 2029-2041.
- CAPEL P.D., GIGER W., REICHERT P., WANNER O., 1988. Accidental input of pesticides into the Rhine river. *Environ. Sci. Technol.*, 22 : 992-997.
- CROSSLAND N.O., 1986. Predicting the hazards of chemicals to aquatic environments. *Chemistry and Industry* : 740-744.
- CROSSLAND N.O., BENNETT D., WOLFF C.J.M., SWANNELL R.P.J., 1986. Evaluation of models used to assess the fate of chemicals in aquatic systems. *Pestic. Sci.*, 17 : 297-304.
- CZERNUSZENKO W., 1987. Dispersion of pollutants in river. *Hydrol. Sci. J.*, 32 : 59-67.
- DI TORO D.M., O'CONNOR D.J., THOMMAN R.V., ST JOHN J.P., 1981. Analysis of the fate of chemicals in receiving water phase.

- Report to the Chemical Manufacturers Association. CMA Project ENV-7-W. Washington. DC.*
- DUTANG M., DEMOCRATE CH., LHERITIER R., GIRARD C., MANEM J., 1982. Simulation de pollutions accidentelles à l'aide de traçage par la Rhodamine B. *Rev. Franc. Sci. Eau*, 1 : 369-386.
- ELDER J.W., 1959. The dispersion of marked fluid in turbulent shear flow. *J. Fluid Mech.*, 5 : 544-560.
- FREEDMAN P.L., PENDERGAST J.F., WILBER C., CHENG CHANG S., 1988. Seasonal changes and effluent limits. *Journal WPCF*, 60 : 317-323.
- GAMES L.M., 1983. Practical applications and comparisons of environmental exposure assessment models. ASTM STP 802. 282-299.
- GOLONKA C., THOMAS M., 1987. Rapport interne Rhône-Poulenc.
- HALFON E., 1986. Modelling the fate of Mirex and Lindane in lake Ontario, off the Niagara river mouth. *Ecol. Modelling*, 33 : 13-33.
- HALFON E., 1986. Modeling the pathways of toxic contaminants in the St Clair-detroit river system using the TOXFATE model : the fate of perchloroethylene. *Water Poll. Res. J. Canada*, 21 : 411-421.
- HALFON E., OLIVER B.G., (1985). Validation of TOXFATE, a contaminant fate model for a large lake system (lake Ontario). NWRI Tech. Rep. A85-27.
- HOLLEY F.M., NERAT G., 1983. Field calibration of stream-tube dispersion model. *J. Hyd. Engin.*, 109 : 1455-1470.
- HOLYSH M., PATERSON S., MACKAY D., BANDURRAGA M.M., 1986. Assessment of the environmental fate of linear Alkylbenzenesulphonates. *Chemosphere*, 15 : 3-20.
- JAYAWARDENA A.W., LUI P.H., 1984. Numerical solution of the dispersion equation using a variable dispersion coefficient : method and application. *Hydrol. Sci. J.*, 29 : 293-309.
- KANTOROVITCH V.K., 1987. Numerical calculations of the spread of conservative pollutants in unsteady river flows. *Water Resources*, 13 : 487-495.
- LEGRAND-MARCQ C., LAUDELOUT H., 1985. Longitudinal dispersion in forest stream. *J. Hydrol*, 78 : 317-324.
- LIU H., 1977. Predicting dispersion coefficient of streams. *J. Environ. Eng. Div.*, 104 : 825-828.
- MACKAY D., 1979. Finding fugacity feasible. *Environ. Sci. Technol.*, 13 : 1218-1223.
- MACKAY D., JOY M., PATERSON S., 1983 a. A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes. *Chemosphere*, 12 : 981-997.
- MACKAY D., PATERSON S., JOY M., 1983 b. A quantitative water, air sediment interaction (QWASI) model for describing the fate of chemicals in rivers. *Chemosphere*, 12 : 1193-1208.
- Mc CORQUODAL J.A., IBRAHIM K., HAMDY Y., 1986. Fate and transport modelling of Perchloroethylene in the St Clair river. *Water Poll. Res. J. Canada*, 21 : 398-410.
- MOSSMAN D.J., SCHOOR J.L., STUMM W., 1988. Predicting the effects of a pesticide release to the Rhine river. *Journal WPCF*, 60 : 1806-1812.
- NEELY W.B., 1977. A material balance study of Polychlorinated Biphenyls in lake Michigan. *Sci. Total Environ*, 7 : 117-129.
- NEELY W.B.V., 1979. A preliminary assessment of the environmental exposure to be expected from the addition of a chemical to a simulated aquatic ecosystem. *Intern. J. Environ. Stud.*, 13 : 101-108.
- NEELY W.B., BLAU E., 1977. The use of laboratory data to predict the distribution of chlorpyrifos in a fish pond. *Environ. Sci. Res.*, 10 : 145-163.
- O'CONNOR D.J., St JOHN J.P., 1981. Assessment of modeling the fate of chemicals in the aquatic environment. In Modeling the fate of chemicals in the aquatic environment. K.L. Dickson, A.W. Maki et J. Cairns. Jr *Ann Arbor Science*, 13-34.
- POLLARD J.E., HERN S.C., 1985. A field test of the EXAMS model in the Monogahela river. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4 : 361-369.
- RAPAPORT R.A., 1988. Prediction of consumer product chemical concentrations as a function of publicly owned treatment works, treatment type and riverine dilution. *Environ. Toxicol. Chem.*, 7 : 107-115.

- REINERT K.H., RODGERS J.H., 1986. Validation trial of predictive fate models using an aquatic herbicide (Endothall). *Environ. Toxicol. Chem.*, 5 : 449-461.
- REINERT K.H., ROCCHIO P.M., RODGERS J.H., 1987. Parameterization of predictive fate models : a case study. *Environ. Toxicol. Chem.*, 6 : 99-104.
- REUBER B., MCKAY F., PATERSON S., STOKES P., 1987. A discussion of chemical equilibria and transport at the sediment-water interface. *Environ. Toxicol. Chem.*, 6 : 731-739.
- SCHOELLHAMER D.H., 1988. Lagrangian transport modeling with QUAL II kinetics. *J. Environ. Eng. (NY)*, 114 : 368-381.
- SCHRAMM K.W., HIRSCH M., TWELE R., HUTZINGER O., 1988. Measured and modeled fate of Disperse Yellow 42 in an outdoor pond. *Chemosphere*, 17 : 587-595.
- SCHWARZENBACH R.P., IMBODEN D.M., 1983/1984. Modelling concepts for hydrophobic organic pollutants in lakes. *Ecological Model*, 22 : 171-212.
- SMITH R., 1987. A two-equation model for contaminant dispersion in natural streams. *J. Fluid Mech.*, 178 : 257-277.
- STALEY C.S., CASE M.J., 1987. An evaluation of in situ microcosms for validating aquatic fate and transport models. *Environ. Monitor. Assess.*, 8 : 103-102.
- STAPPLES C.A., DICKSON K.L., SALEH F.Y., RODGERS J.H., 1983. A microcosm study of Lindane and Naphthalene for model validation. *ASTM STP*, 802 : 26-41.
- STEPIEN J., LAM D.C.L., MURTHY C.R., FOX M.E., CAREY J., 1987. Modelling of toxic contaminants in the Niagara river plume in lake Ontario. *J. Great Lake Res.*, 13 : 250-263.
- SUGIURA K., AOKI M., KANEKO S., DAISAKU I., KOMATSU Y., SHIBUYA H., SUZUKI H., GOTO M., 1984. Fate of 2, 4, 6-Trichlorophenol, Pentachlorophenol, p-Chlorobiphenyl and Hexachlorobenzene in a outdoor experimental pond : comparison between observations and predictions based on laboratory data. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 13 : 745-758.
- XU O., SHENG G., 1987. Transport and fate of some organic toxicants in the Grand Canal at Changzhou - Application of EXAMS model. *Huanjing Huaxue*, 6 : 1-13 (CA107:120695e).
- YOSHIDA K., SHIGEOKA T., YAMAUCHI F., 1987. Evaluation of aquatic environmental Fate of 2, 4, 6-Trichlorophenol with a mathematical model. *Chemosphere*, 16 : 2531-2544.
- YOSHIDA K., SHIGEOKA T., YAMAUCHI F., 1988. Evaluation of predictability of an aquatic environmental fate model by using an aquatic microcosm. *Chemosphere*, 17 : 2063-2072.
- ZITKO V., Mc LEESE D.W., 1980. Evaluation of hazards of pesticides used in forest spraying to the aquatic environment. *Can Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.*, 985.