OECD/OCDE **312**

Adopteé :
13 avril 2004

LIGNES DIRECTRICES DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

Lixiviation sur des colonnes de sol

INTRODUCTION

1. Les produits chimiques de synthèse peuvent atteindre le sol directement, à la suite d'une application intentionnelle (produits agrochimiques, par exemple) ou indirectement (par exemple : véhiculés par les eaux usées —› boues d'épuration —› sol ou air —› dépôts secs/humides). Pour évaluer les risques associés à ces substances, il est important d'estimer leur potentiel de transformation dans le sol et de migration (lixiviation) vers les couches plus profondes du sol jusqu'aux eaux souterraines.

2. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer le potentiel de lixiviation des produits chimiques dans le sol dans des conditions contrôlées en laboratoire : la chromatographie en couche mince de sol, la chromatographie en couche épaisse de sol, la chromatographie sur colonne de sol et les mesures d'adsorption-désorption (1)(2). S'agissant des substances non ionisées, le coefficient de partage n-octanol/eau (P_{oe}) fournit une première évaluation de leurs potentiels d'adsorption et de lixiviation (3)(4)(5).

3. La méthode décrite dans la présente Ligne directrice fait appel à la chromatographie sur colonne de sol avec un sol dérangé (voir la définition à l'Annexe 1). Deux types d'expériences sont conduits pour déterminer i) le potentiel de lixiviation de la substance d'essai et ii) le potentiel de lixiviation des produits de transformation (étude avec des résidus de sol incubé, aussi appelés résidus « âgés »), sur sols, dans des conditions contrôlées en laboratoire[1] La méthode s'appuie sur des lignes directrices existantes (6)(7)(8)(9)(10)(11).

4. Un atelier de l'OCDE sur la sélection des sols et des sédiments, tenu à Belgirate (Italie) en 1995 (12) a défini le nombre et les types de sols à utiliser dans cet essai. Il a également émis des recommandations concernant le prélèvement, la manipulation et le stockage des échantillons de sol destinés aux essais de lixiviation.

PRINCIPE DE L'ESSAI

5. Des colonnes composées d'un matériau suffisamment inerte (par exemple : verre, acier inoxydable, aluminium, Téflon, PVC, etc.) sont remplies de sol, puis saturées et équilibrées avec une solution de «pluie artificielle» (voir la définition à l'Annexe 1), et on les laisse s'égoutter. Ensuite, la surface de chaque colonne de sol est traitée avec la substance d'essai et/ou des résidus « âgés » de la substance d'essai. Après quoi, on arrose les colonnes de sol avec la pluie artificielle et on recueille le lixiviat. Après la lixiviation, le sol est extrait des colonnes et sectionné en un nombre de segments déterminé en fonction des informations à tirer de l'étude. La substance d'essai présente dans chaque

[1] Les études de lixiviation sur colonne menées sur des produits phytosanitaires peuvent fournir des informations sur la mobilité de la substance d'essai et de ses produits de transformation et compléter les études de sorption en lots.

segment de sol et dans le lixiviat est analysée, de même que les produits de transformation ou d'autres substances intéressantes, le cas échéant.

APPLICABILITÉ DE L'ESSAI

6. La méthode s'applique aux substances d'essai (non marquées ou radiomarquées, par exemple au ^{14}C), pour lesquelles il existe une méthode d'analyse suffisamment précise et sensible. L'essai ne convient pas aux substances volatiles dans le sol et l'eau, qui ne resteraient donc pas dans le sol et/ou le lixiviat dans les conditions expérimentales de cet essai.

INFORMATIONS SUR LA SUBSTANCE D'ESSAI

7. Des substances non marquées ou radiomarquées peuvent être utilisées pour mesurer le comportement de lixiviation dans des colonnes de sol. L'étude de la lixiviation des produits de transformation (résidus «âgés» de la substance d'essai) et les déterminations du bilan massique exigent des substances radiomarquées. Le marquage au ^{14}C est recommandé, mais d'autres isotopes, tels que ^{13}C, ^{15}N, ^{3}H, ^{32}P, peuvent également être utiles. Dans toute la mesure du possible, le marqueur devra être porté par le ou les fragments les plus stables de la molécule. La pureté de la substance d'essai atteindra au moins 95%.

8. La plupart des substances chimiques sont à appliquer sous forme isolée. Cependant, les ingrédients actifs des produits phytosanitaires peuvent être testés sous forme de préparation pour l'étude de la lixiviation du composé parent, mais leur mise à l'essai sous forme isolée est fortement conseillée si le mélange risque d'affecter la vitesse de libération dans l'environnement (par exemple des mélanges granulaires ou à libération régulée). Pour ce qui est d'adapter la conception de l'essai aux préparations, il peut être utile de consulter les autorités réglementaires avant de conduire l'essai. Les études de lixiviation sur des résidus de sol incubé doivent être menées avec le composé parent à l'état pur.

9. Il est préférable de connaître les informations suivantes avant de procéder aux essais de lixiviation sur des colonnes de sol :

a) solubilité dans l'eau [Ligne directrice 105 de l'OCDE] (13) ;
b) solubilité dans les solvants organiques ;
c) pression de vapeur [Ligne directrice 104 de l'OCDE] (13) et constante de Henry ;
d) coefficient de partage n-octanol/eau [Lignes directrices 107 et 117 de l'OCDE] (13) ;
e) coefficient d'adsorption (K_d, K_f ou K_{co}) [Lignes directrices 106 et/ou 121 de l'OCDE] (13) ;
f) hydrolyse [Ligne directrice 111 de l'OCDE] (13) ;
g) constante de dissociation (pK_a) [Ligne directrice 112 de l'OCDE] (13) ;
h) transformation aérobie et anaérobie dans le sol [Ligne directrice 307 de l'OCDE] (13) ;

Remarque : La température à laquelle ces mesures ont été effectuées doit être mentionnée dans les rapports d'essai respectifs.

10. Il faut appliquer une quantité suffisante de substance d'essai dans les colonnes de sol pour pouvoir détecter au moins 0,5% de la dose appliquée dans n'importe quel segment pris séparément. S'agissant des substances actives des produits phytosanitaires, la quantité de substance d'essai appliquée doit correspondre à la dose maximale recommandée (application unique).

11. Il faut disposer d'une méthode analytique dont l'exactitude, la précision et la sensibilité sont connues pour quantifier la substance d'essai et, le cas échéant, ses produits de transformation dans le sol et le lixiviat. Et connaître également le seuil de détection de la méthode d'analyse pour la substance d'essai et ses produits de transformation importants (normalement au moins tous les produits de transformation dont la concentration est $\geq$10% de la dose appliquée, observés dans les études du chemin réactionnel de

transformation, mais de préférence tous les produits de transformation présentant un intérêt) (voir paragraphe 17).

SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE

12. Il y a lieu d'employer des substances de référence dont le comportement de lixiviation est connu, telles que l'atrazine ou le monuron, qui peuvent être considérées comme des substances modérément sujettes à la lixiviation sur le terrain, pour évaluer la mobilité relative de la substance d'essai dans le sol (1)(8)(11). Il pourrait également être utile d'utiliser une substance de référence polaire, non dégradable et non sorbante (tritium, bromure, fluorescéine, éosine, par exemple), pour suivre le mouvement de l'eau dans la colonne, afin de confirmer les propriétés hydrodynamiques de la colonne de sol.

13. Des substances analytiques étalon pourraient aussi être utiles pour caractériser et/ou identifier les produits de transformation mis en évidence dans les segments de sol et dans les lixiviats, par chromatographie, spectroscopie ou par d'autres méthodes adéquates.

DÉFINITIONS ET UNITÉS

14. Voir à l'Annexe 1.

CRITÈRES DE QUALITÉ

Récupération

15. La récupération à l'issue d'un essai de lixiviation équivaut à la somme des pourcentages de la substance d'essai relevés après lixiviation dans les segments de sol et dans le lixiviat de la colonne. Le taux de récupération devrait varier entre 90% et 110% pour les substances radiomarquées (11) et entre 70% et 110% pour les substances non marquées (8).

Répétabilité et sensibilité de la méthode analytique

16. La répétabilité de la méthode d'analyse pour ce qui est de quantifier la substance d'essai et les produits de transformation peut être vérifiée par une double analyse du même extrait d'un segment de sol ou du lixiviat (voir paragraphe 11).

17. Le seuil de détection de la méthode d'analyse pour la substance d'essai et les produits de transformation devrait atteindre au moins 0,01 mg/kg dans chaque segment de sol ou dans le lixiviat (en substance d'essai) ou 0,5% de la dose appliquée dans n'importe quel segment, selon celui des deux seuils qui est le plus bas. Le seuil de quantification doit aussi être spécifié.

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Système expérimental

18. Pour l'essai, les colonnes de lixiviation (sectionnables ou non) se composent d'un matériau suffisamment inerte (verre, acier inoxydable, aluminium, Téflon, PVC, etc.,), présentent un diamètre interne d'au moins 4 cm et mesurent au moins 35 cm de haut. On s'assurera que la substance d'essai et/ou ses produits de transformation n'interagissent pas avec les matériaux de la colonne. L'Annexe 2 donne des exemples de colonnes sectionnables et non sectionnables appropriées.

19. Le remplissage et le tassement du sol dans les colonnes requièrent une cuillère, un piston et un appareil à vibrations.

20. L'arrosage des colonnes de sol par la pluie artificielle peut s'effectuer à l'aide d'un piston, d'une pompe péristaltique, de pommes de douche, de flacons de Mariotte ou d'un simple entonnoir stilligoutte.

Matériel de laboratoire et produits

21. Cet essai nécessite du matériel courant de laboratoire, et en particulier :

- instruments d'analyse, tels que ceux permettant d'effectuer une chromatographie gaz-liquide, une chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) ou une chromatographie en couche mince, couplés à des systèmes de détection appropriés pour analyser les substances marquées ou non, ou une méthode de dilution isotopique inverse ;
- instruments d'identification (par exemple par spectrométrie de masse, spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase liquide à haute performance, résonance magnétique nucléaire, etc.) ;
- compteur à scintillation liquide pour la substance d'essai radiomarquée ;
- dispositif d'oxydation pour la combustion des substances marquées ;
- appareil d'extraction (par exemple : tubes à centrifuger pour l'extraction à froid et appareil à reflux de Soxhlet pour l'extraction continue) ;
- appareils pour concentrer les solutions et les extraits (par exemple, évaporateur rotatif) ;

22. Les produits utilisés incluent des solvants organiques de qualité pour analyse, tels que l'acétone, le méthanol, etc., le scintillateur liquide et une solution 0,01 M de $CaCl_2$ dans de l'eau distillée ou désionisée (= pluie artificielle).

Substance d'essai

23. Pour appliquer la substance d'essai sur la colonne de sol, il faut la dissoudre dans de l'eau (désionisée ou distillée). Si la substance d'essai est peu soluble dans l'eau, elle peut être appliquée sous forme de préparation (si nécessaire, après suspension ou émulsion dans l'eau) ou dans un solvant organique quelconque. Le cas échéant, le volume du solvant organique sera réduit au minimum et devra être évaporé de la surface de la colonne de sol avant le début de la lixiviation. Les préparations solides, telles que les granulés, sont à appliquer à l'état solide sans eau ; pour que la substance se répartisse mieux à la surface de la colonne de sol, la préparation peut être mélangée à une petite quantité de sable quartzique (1 g, par exemple), avant d'être appliquée.

24. Il convient d'appliquer suffisamment de substance d'essai sur les colonnes de sol pour pouvoir détecter au moins 0,5% de la dose appliquée dans n'importe quel segment. Dans le cas des substances actives des produits phytosanitaires, la quantité de substance d'essai peut correspondre à la dose maximale recommandée (application unique) et, qu'il s'agisse du composé parent ou des résidus «âgés», elle doit être proportionnelle à la superficie de la colonne de sol utilisée[2].

[2] La quantité à appliquer dans la colonne de sol cylindrique peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$M[\mu g] = \frac{A[kg/ha] \times 10^9\ [\mu g/kg] \times d^2\ [cm^2] \times \pi}{10^8\ [cm^2/ha] \times 4}$$

où :
M = quantité appliquée par colonne [µg]
A = densité d'application [kg/ha]
d = diamètre de la colonne de sol [cm]

Substance de référence

25. Les essais de lixiviation devraient comporter une substance de référence (voir paragraphe 12). Elle devrait être appliquée sur la colonne de sol de la même manière que la substance d'essai et à une dose permettant de la détecter correctement, soit comme étalon interne appliqué avec la substance d'essai dans la même colonne, soit isolément dans une colonne de sol séparée. Il est préférable d'appliquer les deux substances sur la même colonne, sauf si les deux substances sont marquées de la même façon.

Sols

Sélection des sols

26. Pour les études de lixiviation conduites sur le composé parent, il convient d'utiliser 3 à 4 sols différant par le pH, la teneur en carbone organique et la texture (12). Le tableau 1 ci-dessous fournit des orientations quant à la sélection des sols destinés aux essais de lixiviation. Si la substance d'essai est ionisable, on sélectionne des sols couvrant une vaste gamme de pH, de façon à pouvoir évaluer la mobilité de la substance sous ses formes ionisée et non ionisée ; au moins 3 sols doivent avoir un pH auquel la substance d'essai se trouve à l'état mobile.

Tableau 1 : Orientations pour la sélection des sols destinés aux études de lixiviation

Sol n°	pH	Carbone organique %	Teneur en argile %	Texture*
1	>7,5	3,5 – 5,0	20 – 40	Terre franche argileuse
2	5,5 – 7,0	1,5 – 3,0	15 – 25	Terre franche limoneuse
3	4,0 – 5,5	3,0 – 4,0	15 – 30	Terre franche
4	<4,0 – 6,0§	<0,5 – 1,5§ ‡	<10 – 15§	Sable gras
5	<4,5	>10#	<10	Sable gras/sable

* D'après les systèmes de la FAO et du Département de l'agriculture des États-Unis (14)

§ Les variables respectives doivent, de préférence, se situer dans la gamme indiquée. Toutefois, s'il s'avère difficile de trouver le sol adéquat, des valeurs inférieures au minimum spécifié sont acceptées.

‡ Les sols renfermant moins de 0,3% de carbone organique risquent de perturber la corrélation entre la teneur en matière organique et l'adsorption. C'est pourquoi on recommande d'utiliser des sols renfermant au moins 0,3% de carbone organique.

\# Les sols à teneur très élevée en carbone (>10%, par exemple) risquent d'être refusés dans le contexte réglementaire (pour l'homologation des pesticides, par exemple).

27. Il peut parfois s'avérer nécessaire d'utiliser d'autres types de sol pour représenter les régions plus froides, tempérées et tropicales des pays de l'OCDE. Aussi, si l'on opte pour d'autres types de sols, ceux-ci devront être caractérisés par les mêmes paramètres et la même variation de propriétés que les sols décrits dans les orientations pour la sélection des sols destinés aux études de lixiviation (voir Tableau 1 ci-dessus), même s'ils ne satisfont pas exactement aux critères.

28. Les études de lixiviation sur des résidus de sol incubé sont menées sur un seul sol (12). Ce dernier doit avoir une proportion de sable >70% et une teneur en carbone organique comprise entre 0,5% et

---

$\pi = 3,14$

1,5% (par exemple le sol n° 4 du Tableau 1). L'utilisation de davantage de types de sols peut être nécessaire si les données sur les produits de transformation sont importantes.

29. Tous les sols doivent être caractérisés, au moins quant à la texture [% de sable, % de limon, % d'argile, selon les systèmes de classification de la FAO et du Département de l'agriculture des États-Unis (14)], au pH, à la capacité d'échange cationique, à la teneur en carbone organique, à la densité en vrac (pour les sols dérangés) et à la capacité de rétention d'eau. La mesure de la biomasse microbienne n'est requise que pour le sol utilisé durant la période d'incubation/vieillissement précédant l'essai sur des résidus de sol incubé. Des informations supplémentaires sur les propriétés du sol (classification du sol, minéralogie de l'argile, superficie spécifique, par exemple) peuvent être utiles à l'interprétation des résultats de cette étude. S'agissant de déterminer les caractéristiques du sol, les méthodes recommandées dans les références (15)(16)(17)(18)(19) peuvent être appliquées.

Collecte et stockage des sols

30. Les sols doivent être prélevés dans la couche superficielle (horizon A) jusqu'à une profondeur maximale de 20 cm et nettoyés de tous leurs résidus de végétation, de macrofaune et de pierres. Les sols (à l'exception des sols utilisés pour incuber la substance d'essai) sont séchés à l'air, à température ambiante (de préférence entre 20°C et 25°C). La désagrégation s'effectue avec une force minime, de façon à dénaturer le moins possible la texture originale du sol. Les sols sont passés au travers d'un tamis pourvu de mailles $\leq$2 mm. Il est recommandé de les homogénéiser soigneusement, afin d'accroître la reproductibilité des résultats. Avant leur utilisation, les sols peuvent être entreposés à température ambiante et conservés séchés (à l'air) (12). Aucune durée limite de stockage n'est recommandée, mais il faudrait vérifier à nouveau la teneur en carbone organique et le pH des sols entreposés depuis plus de trois ans, avant de les utiliser.

31. L'historique des sites extérieurs où les sols d'essai ont été collectés devrait être connu en détail. Ces détails incluent la localisation exacte [définie exactement par la projection MTU (Mercator Transverse Universel/Données Horizontales Européennes) ou par ses coordonnées géographiques], le couvert végétal, les traitements par des produits phytosanitaires, les traitements avec des engrais minéraux et organiques, les ajouts de matières biologiques ou toute contamination accidentelle (12). Les sols traités avec la substance d'essai ou ses analogues de structure au cours des quatre dernières années ne peuvent servir aux études de lixiviation.

Conditions expérimentales

32. Durant l'essai, les colonnes de sol destinées à la lixiviation doivent être gardées à l'obscurité et à température ambiante, à condition qu'il soit possible de limiter la variation de cette température à ± 2°C. Les températures recommandées se situent entre 18°C et 25°C.

33. La pluie artificielle ($CaCl_2$ 0,01 M) est appliquée en continu à la surface des colonnes de sol, à raison de 200 mm par période de 48 heures[3] ; cette valeur s'obtient par l'application de 251 ml sur une colonne dont le diamètre intérieur mesure 4 cm. Si la finalité de l'essai l'exige, d'autres volumes de pluie artificielle déversés sur des périodes plus longues pourront être appliqués en plus.

[3] Cette valeur correspond à une pluviométrie très élevée. En Europe centrale, par exemple, la pluviométrie annuelle moyenne se chiffre à quelque 800-1 000 mm.

Réalisation de l'essai

Lixiviation du composé d'essai parent

34. Au moins deux colonnes de lixiviation sont remplies avec un sol non traité, séché à l'air et tamisé (<2 mm), jusqu'à une hauteur d'environ 30 cm. Pour que le sol soit homogène dans les colonnes, il y est introduit par petites quantités à la cuillère, puis pressé par un piston tout en soumettant simultanément la colonne à de petites vibrations, jusqu'à ce que le sommet de la colonne du sol ne s'enfonce plus. La reproductibilité des résultats obtenus avec les colonnes de lixiviation est subordonnée à la répartition uniforme du sol dans les colonnes. Les références (20)(21) et (22) fournissent des détails sur les techniques de remplissage des colonnes. Afin de contrôler la reproductibilité du procédé de remplissage, on détermine le poids total du sol tassé dans les colonnes[4] : les poids des colonnes destinées à une expérience identique doivent être similaires.

35. Une fois remplies, les colonnes de sol sont préalablement mouillées avec la pluie artificielle ($CaCl_2$ à 0,01 M), de bas en haut, de façon que l'eau chasse l'air retenu dans les pores du sol. Après quoi, on laisse les colonnes s'équilibrer et l'excès d'eau s'égoutter par gravité. La référence (23) présente diverses méthodes de saturation des colonnes.

36. Ensuite, la substance d'essai et/ou la substance de référence sont appliquées sur les colonnes de sol (voir aussi les paragraphes 23-25). Pour obtenir une répartition homogène, les solutions, suspensions ou émulsions de la substance d'essai et/ou de référence sont appliquées uniformément à la surface des colonnes de sol. Si le mode d'application recommandé pour la substance d'essai est l'incorporation dans le sol, la substance doit être mélangée à un petit volume de sol (20 g, par exemple) et ajoutée à la surface de la colonne de sol.

37. On couvre ensuite les surfaces des colonnes de sol avec un disque en verre fritté, des perles de verre, un filtre en fibre de verre ou un papier filtre rond, afin que la pluie artificielle se répartisse uniformément sur toute la surface et d'éviter que les gouttes de pluie ne dérangent la surface du sol. L'arrosage des colonnes de sol par la pluie artificielle sera effectué avec d'autant plus de soin que le diamètre de ces colonnes est grand, de manière à ce que la pluie artificielle se répartisse uniformément à la surface du sol. Après quoi, la pluie artificielle est déversée goutte à goutte sur les colonnes de sol, à l'aide d'un piston ou d'une pompe péristaltique ou d'un entonnoir stilligoutte. Il est préférable de recueillir les lixiviats par fractions et de noter leurs volumes respectifs[5].

38. À la fin de la lixiviation, on laisse les colonnes de sol s'égoutter avant de les sectionner en un nombre approprié de segments, selon les renseignements à tirer de l'étude. La substance d'essai est extraite à l'aide d'un solvant approprié ou d'un mélange de solvants, puis analysée, de même que, le cas échéant, les produits de transformation, la radioactivité totale et la substance de référence. Les mêmes produits sont analysés directement ,ou après extraction, dans les lixiviats ou les fractions de lixiviats. Si la substance d'essai est radiomarquée, toutes les fractions renfermant au moins 10% de la radioactivité appliquée doivent être identifiées.

[4] Voici quelques exemples de densités en vrac pour des sols dérangés :
sol sableux : 1,66 g/ml sol à sable gras : 1,58 g/ml
terre franche : 1,17 g/ml sol limoneux : 1,11 g/ml

[5] Le volume des lixiviats atteint généralement 230 à 260 ml, soit environ 92-104% du volume total de pluie artificielle versé (251 ml), avec des colonnes de sol de 4 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur.

Lixiviation des résidus de sol incubé

39. Un sol frais (non séché préalablement à l'air) est traité avec la substance d'essai radiomarquée à une dose proportionnelle à la superficie des colonnes de sol (voir paragraphe 24) et incubé en aérobiose conformément à la Ligne directrice 307 de l'OCDE (13). La période d'incubation (vieillissement) doit être suffisamment longue pour autoriser la formation d'une quantité appréciable de produits de transformation ; on recommande une période d'incubation équivalente à la demi-vie de la substance d'essai[6], mais cette période ne doit pas dépasser 120 jours. Avant la lixiviation, la substance d'essai et ses produits de transformation présents dans le sol incubé sont analysés.

40. Les colonnes de lixiviation sont remplies jusqu'à une hauteur de 28 cm avec le même sol (mais séché à l'air) que celui utilisé pour l'incubation du sol, conformément aux instructions du paragraphe 34 et le poids total des colonnes de sol remplies est également déterminé. Les colonnes de sol sont ensuite mouillées préalablement, comme décrit au paragraphe 35.

41. Puis, la substance d'essai et ses produits de transformation sont appliqués à la surface des colonnes de sol sous la forme de résidus du sol incubé (voir paragraphe 39) en un segment de sol de 2 cm de haut. Il est préférable que la hauteur totale des colonnes de sol (sol non traité + sol incubé) n'excède pas 30 cm (voir paragraphe 34).

42. La lixiviation est conduite selon les instructions données au paragraphe 37.

43. Après la lixiviation, la substance d'essai, ses produits de transformation et la radioactivité non extraite sont analysés dans les segments de sol et les lixiviats, comme indiqué au paragraphe 38. Afin de déterminer la proportion de résidus de sol incubé restant dans la couche supérieure de 2 cm après lixiviation, on doit analyser ce segment séparément.

RÉSULTATS ET RAPPORT

Traitement des résultats

44. Les quantités de substance d'essai, de produits de transformation, de fractions non extractibles et, le cas échéant, de la substance de référence, doivent être établies en pourcentage de la dose initiale appliquée, pour chaque segment de sol et fraction de lixiviat. Pour chaque colonne, on tracera une représentation graphique des pourcentages en fonction des profondeurs de sol.

45. Lorsque ces études de lixiviation sur colonne incluent une substance de référence, la lixiviation d'une substance chimique peut être évaluée sur une échelle relative, à l'aide des facteurs de mobilité relative (FMR ; voir la définition à l'Annexe 3) (1)(11), ce qui permet de comparer les résultats de la lixiviation de différentes substances chimiques dans différents types de sols. L'Annexe 3 fournit des exemples de valeurs de FMR pour différents produits phytosanitaires.

46. Les estimations du K_{co} (coefficient d'adsorption normalisé du carbone organique) et du K_{mo} (coefficient de répartition normalisé de la matière organique) peuvent aussi être déduites des résultats de la lixiviation sur colonne, d'après la distance moyenne de lixiviation ou les corrélations établies entre le FMR et K_{mo} ou K_{co} respectivement (4), ou par l'application d'une théorie chromatographique simple (24).

[6] Plus d'un produit de transformation important est susceptible de se former dans le sol et ces produits peuvent aussi apparaître à différents moments de l'étude de transformation. Dans ce cas, il peut être nécessaire de conduire des études de lixiviation sur des résidus incubés d'âges différents.

Toutefois, la dernière méthode doit être utilisée avec prudence, surtout si l'on considère que le processus de lixiviation n'obéit pas entièrement à un régime d'écoulement saturé, mais plutôt à un régime non saturé.

Interprétation des résultats

47. Les études de lixiviation sur colonne décrites dans cette Ligne directrice permettent de déterminer le potentiel de lixiviation ou de mobilité de la substance d'essai dans le sol (dans l'étude de lixiviation sur le composé parent) et/ou de ses produits de transformation (dans l'étude de lixiviation sur les résidus de sol incubé). Ces essais ne permettent pas de quantifier la lixiviation des substances d'essai sur le terrain, mais peuvent être utilisés pour comparer la lixiviabilité d'une substance chimique avec d'autres dont le comportement de lixiviation est connu (24). De la même manière, ces essais ne mesurent pas quantitativement le pourcentage de substance chimique appliquée susceptible d'atteindre les eaux souterraines (11). Néanmoins, les résultats des études de lixiviation sur colonne peuvent orienter la décision de conduire ou non des essais supplémentaires sur le terrain ou en partie sur le terrain pour les substances qui présentent un potentiel de mobilité élevé lors des essais en laboratoire.

Rapport d'essai

48. Le rapport d'essai doit inclure les informations suivantes :

Substance d'essai et substance de référence (le cas échéant) :

- nom courant, nom chimique (nomenclature IUPAC et CAS), numéro CAS, structure chimique (indiquant la position du marqueur si une substance radiomarquée est utilisée) et propriétés physico-chimiques pertinentes ;
- pureté (impuretés) de la substance d'essai ;
- pureté radiochimique de la substance marquée et activité spécifique, le cas échéant.

Sols d'essai :

- détails relatifs au site de prélèvement ;
- propriétés des sols, telles que le pH, la teneur en carbone organique et en argile, la texture et la densité en vrac (pour les sols dérangés) ;
- activité microbienne du sol (seulement pour le sol utilisé pour incuber/vieillir la substance d'essai) ;
- durée et conditions du stockage du sol.

Conditions expérimentales :

- dates de la réalisation des études ;
- longueur et diamètre des colonnes de lixiviation ;
- poids total du sol contenu dans les colonnes de sol ;
- quantité de substance d'essai et, s'il y a lieu, de substance de référence appliquée ;
- volume, fréquence et durée de l'application de la pluie artificielle ;
- température du dispositif expérimental ;
- nombre d'expériences identiques (au moins deux) ;
- méthodes d'analyse de la substance d'essai, des produits de transformation et, le cas échéant, de la substance de référence dans les différents segments de sol et les lixiviats ;
- méthodes de caractérisation et d'identification des produits de transformation dans les segments de sol et les lixiviats.

Résultats de l'essai :

- tableaux de résultats exprimés en concentrations et en % de la dose appliquée pour les segments de sol et les lixiviats ;
- bilan massique, s'il y a lieu ;
- volumes des lixiviats ;
- distances de lixiviation et, s'il y a lieu, facteurs de mobilité relative ;
- tracé du % détecté dans les segments de sol en fonction de la profondeur des segments de sol ;
- analyse et interprétation des résultats.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Guth, J.A., Burkhard, N. and Eberle, D.O. (1976). Experimental models for studying the persistence of pesticides in soil. Proc. BCPC Symposium : Persistence of Insecticides and Herbicides.

(2) Russel, M.H. (1995). Recommended approaches to assess pesticide mobility in soil. In progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology, Vol. 9 (Environmental Behaviour of Agrochemicals – T.R. Roberts and P.C. Kearney, Eds.). J. Wiley & Sons.

(3) Briggs, G.G. (1981). Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficient, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. J. Agric. Food Chem. 29, 1050-1059.

(4) Chiou, C.T., Porter, P.E. and Schmedding, D.W. (1983). Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. Environ. Sci. Technol. 17, 227-231.

(5) Guth, J.A. (1983). Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden. Bull. Bodenkundliche Gesellschaft Schweiz 7, 26-33.

(6) US-Environmental Protection Agency (1982). Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate.

(7) Agriculture Canada (1987). Guide d'homologation des pesticides au Canada : chimie et devenir dans l'environnement.

(8) Union européenne (UE) (1995). Directive 95/36/CE de la Commission, du 14 juillet 1995, modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Annexe I : Devenir et comportement dans l'environnement.

(9) Dutch Commission for Registration of Pesticides (1991). Application for registration of a pesticide. Section G : Behaviour of the product and its metabolites in soil, water and air.

(10) BBA (1986). Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-2. Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln.

(11) SETAC (1995). Procedures for Assessing the Environmental Fate and Ecotoxicity of Pesticides. Mark R. Lynch, Ed.

(12) OECD (1995). Final Report of the OECD Workshop on Selection of Soils/Sediments. Belgirate, Italy 18-20 January 1995.

(13) Lignes Directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. (1993) et Addendum 6-14 aux Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. (1994-2002). Paris.

(14) Soil Texture Classification (US and FAO systems). Weed Science, 33, Suppl. 1 (1985) and Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26, 305 (1962).

(15) Methods of Soil Analysis (1986). Part 1, Physical and Mineralogical Methods (A. Klute, Ed.) Agronomy Series No. 9, 2nd Edition.

(16) Methods of Soil Analysis (1982). Part 2, Chemical and Microbiological Properties (A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Kelney, Eds.). Agronomy Series No. 9, 2nd Edition.

(17) Compendium de normes ISO Environnement (1994).. Qualité du sol – Aspects généraux ; méthodes d'analyse chimiques et physiques ; méthodes d'analyse biologiques. Première édition.

(18) Mückenhausen, E. (1975). Die Bodenkunde und ihre geologischen, geomorphologischen, mineralogischen un petrologischen Grundlagen. DLG-Verlag, Frankfurt/Main.

(19) Scheffer, F. and Schachtschabel, P. (1998). Lehrbuch der Bodenkunde. F. Enke Verlag, Stuttgart.

(20) Weber, J.B. and Peeper, T.F. (1977). In Research Methods in Weed Science, 2nd Edition (B. Truelove, Ed.). Soc. Weed Sci., Auburn, Alabama, 73-78.

(21) Weber, J.B., Swain, L.R., Strek, H.J. and Sartori, J.L. (1986). In Research Methods in Weed Science, 3rd Edition (N.D. Camper, Ed.). Soc. Weed Sci., Champaign, IL, 190-200.

(22) Oliviera et al. (1996). Packing of sands for the production of homogeneous porous media. Soil Sci. Soc. Amer. J. 60(1) : 49-53.

(23) Shackelford, C.D. (1991). Laboratory diffusion testing for waste disposal. – A review. J. Contam. Hydrol. 7, 177-217.

(24) Hamaker, J.W. (1975). Interpretation of soil leaching experiments. In Environmental Dynamics of Pesticides (R. Haque, V.H. Freed, Eds.), 115-133. Plenum Press, New York.

ANNEXE 1

DÉFINITIONS ET UNITÉS

Résidus de sol incubé (ou résidus «âgés») : Substance d'essai et produits de transformation présents dans le sol au terme d'une période suffisamment longue après l'application pour permettre aux processus de transport, d'adsorption, métaboliques et dissipatifs de modifier la répartition et la nature chimique d'une partie de la substance appliquée (1).

Pluie artificielle : Solution de $CaCl_2$ à 0,01 M dans de l'eau distillée ou désionisée.

Distance moyenne de lixiviation : Fond d'une section de sol où les différentes fractions de substance récupérées jusque-là totalisent 50% de la substance d'essai récupérée totale [essai de lixiviation normal], ou (fond d'une section de sol où les différentes fractions de substance récupérées jusque-là totalisent 50% de la substance d'essai récupérée totale) – ((épaisseur de la couche de sol incubé)/2) [essai de lixiviation des résidus de sol incubé].

Lixiviat : Phase aqueuse ayant percolé à travers un profil de sol ou une colonne de sol (1).

Lixiviation : Processus par lequel une substance chimique migre vers le bas à travers un profil de sol ou une colonne de sol (1).

Distance de lixiviation : Distance du segment de sol le plus profond dans lequel on retrouve au moins 0,5% de la substance d'essai appliquée ou du résidu de sol incubé, après la lixiviation (équivaut à la profondeur de pénétration).

Seuil de détection et seuil de quantification : le seuil de détection est la concentration d'une substance en dessous de laquelle, il n'est plus possible de distinguer l'identité de la substance des artéfacts de la technique d'analyse. Le seuil de quantification est la concentration d'une substance en dessous de laquelle la concentration ne peut être déterminée avec une précision acceptable.

Facteur de mobilité relative (FMR) : (distance de lixiviation de la substance d'essai (cm))/(distance de lixiviation de la substance de référence (cm))

Substance d'essai : Toute substance : composé parent ou produits de transformation pertinents.

Produit de transformation : Toutes les substances engendrées par des réactions de transformation biotiques ou abiotiques de la substance d'essai, y compris le CO_2 et les produits liés aux résidus.

Sol : Mélange de composants chimiques minéraux et organiques, ces derniers contenant des composés fortement carbonacés et azotés et de poids moléculaire élevé, peuplés de petits organismes (surtout des microorganismes). Le sol peut être mis à l'essai sous deux états :

- non dérangé, tel qu'il s'est constitué au fil du temps, avec des couches caractéristiques de divers types de sols ;
- dérangé, comme on le trouve généralement dans les champs cultivés ou du fait que des échantillons y ont été prélevés par creusement et utilisés dans cette Ligne directrice. (2)

---

(1) Holland, P.T. (1996). Glossary of Terms Relating to Pesticides. IUPAC Reports on Pesticide (36). Pure & Appl. Chem. 68, 1167-1193.

(2) Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques 304A : Biodégradabilité intrinsèque dans le sol (adoptée le 12 mai 1981).

ANNEXE 2

Figure 1 : Exemple de colonnes de lixiviation en verre non sectionnables, de 35 cm de longueur et d'un diamètre interne de 5 cm (1)



← Entonnoirs stilligouttes pour l'application de la pluie artificielle

← Disque en verre fritté pour protéger la surface du sol des dérangements et assurer une répartition uniforme de la pluie artificielle.

← Colonne en verre remplie de sol d'essai (si la substance d'essai est photolabile, la colonne devra être emballée dans du papier aluminium)

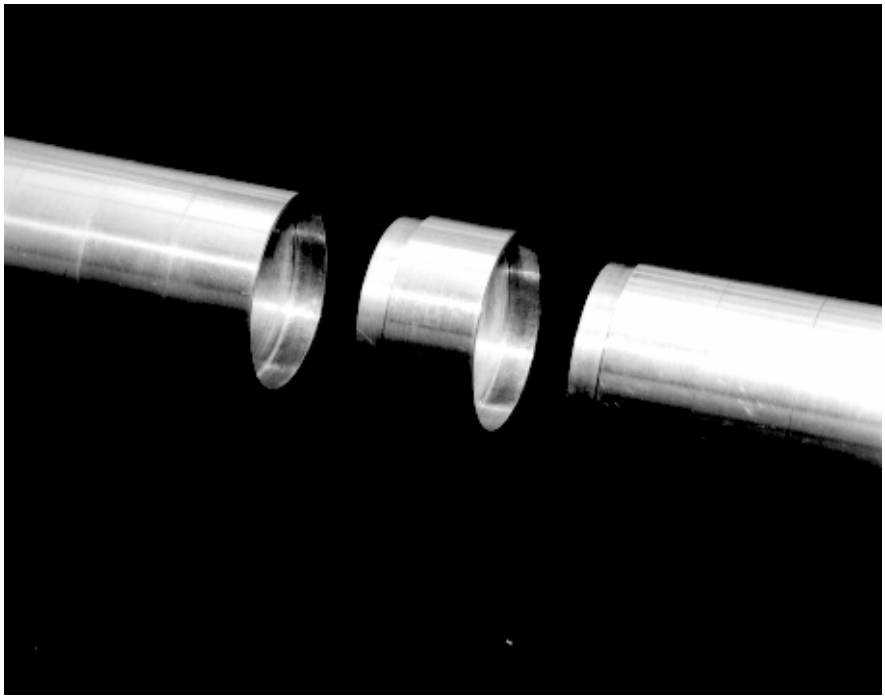
← Couche de sable quartzique

← Tampon de laine de verre pour retenir le sol dans la colonne

← Ballon destiné à recueillir le lixiviat, emballé dans du papier aluminium afin d'empêcher la photolyse.

(1) Drescher, N. (1985). Moderner Acker- und Pflanzenbau aus Sicht der Pflanzenschutzmittelindustrie. In Unser Boden – 70 Jahre Agrarforschung der BASF AG, 225-236. Verlag Wissenschaft und Politik, Köln.

Figure 2 : Exemple de colonne sectionnable en métal de 4 cm de diamètre intérieur (1)



(1) Burkhard, N., Eberle, D.O. and Guth, J.A. (1975). Model systems for studying the environmental behaviour of pesticides. Environmental Quality and Safety, Suppl. Vol. III, 203-213.

ANNEXE 3

EXEMPLES DE FACTEURS DE MOBILITÉ RELATIVE* (FMR) DE DIFFÉRENTS PRODUITS PHYTOSANITAIRES (1)(2) ET CLASSES DE MOBILITÉ CORRESPONDANTES+

Gamme de FMR	Composé (FMR)	Classe de mobilité
≤0,15	Parathion (<0,15), Flurodifen (0,15)	I immobile
0,15 – 0,8	Profenophos (0,18), Propiconazole (0,23), Diazinon (0,28), Diuron (0,38), Terbutylazine (0,52), Methidathion (0,56), Prometryn (0,59), Propazine (0,64), Alachlor (0,66), Metolachlor (0,68)	II légèrement mobile
0,8 – 1,3	Monuron** (1,00), Atrazine (1,03), Simazine (1,04), Fluometuron (1,18)	III modérément mobile
1,3 – 2,5	Prometon (1,67), Cyanazine (1,85), Bromacil (1,91), Karbutilate (1,98)	IV assez mobile
2,5 – 5,0	Carbofuran (3,00), Dioxacarb (4,33)	V mobile
>5,0	Monocrotophos (>5,0), Dicrotophos (>5,0)	VI très mobile

* Le facteur de mobilité relative se calcule comme suit (3) :

$$FMR = \frac{\text{distance de lixiviation de la substance d'essai (cm)}}{\text{distance de lixiviation de la substance de référence (cm)}}$$

** Substance de référence

\+ D'autres systèmes de classement de la mobilité d'une substance chimique dans le sol s'appuient sur les valeurs de R_f de chromatographie en couche mince (4) et du K_{co} (5)(6).

(1) Guth, J.A. (1985). Adsorption/desorption. In Joint International Symposium «Physicochemical Properties and their role in Environmental Hazard Assessment». Canterbury, UK, 1-3 July 1985.

(2) Guth, J.A. and Hörmann, W.D. (1987). Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel Spuren im Grund (Trink-) Wasser. Schr. Reihe Verein WaBoLu, 68, 91-106.

(3) Harris, C.I. (1967). Movement of herbicides in soil. Weeds 15, 214-216.

(4) Helling, C.S. (1971). Pesticide mobility in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35, 743-748.

(5) McCall, P.J., Laskowski, D.A., Swann, R.L. and Dishburger, H.J. (1981). Measurements of sorption coefficients of organic chemicals and their use in environmental fate analysis. In Test Protocols for Environmental Fate and Movement of Toxicants. Proceedings of AOAC Symposium, AOAC, Washington D.C.

(6) Hollis, J.M. (1991). Mapping the vulnerability of aquifers and surface waters to pesticide contamination at the national/regional scale. BCPC Monograph No. 47 Pesticides in Soil and Water, 165-174.