

PARTIE B - CHAPITRE 5

DISSIPATION DES RÉSIDUS DANS LE SOL

LIGNES DIRECTRICES 875.2200	B5-1
5.1 INTRODUCTION	B5-1
5.2 PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS	B5-1
5.2.1 <u>Substance à l'essai</u>	B5-1
5.2.2 <u>Moment des applications</u>	B5-1
5.2.3 <u>Dose et fréquence d'application des pesticides</u>	B5-2
5.2.4 <u>Paramètres d'échantillonnage</u>	B5-2
5.2.4.1 <i>Nombre d'emplacements géographiques</i>	B5-2
5.2.4.2 <i>Période d'échantillonnage</i>	B5-3
5.2.4.3 <i>Intervalles d'échantillonnage</i>	B5-3
5.2.4.4 <i>Nombre d'échantillons et points d'échantillonnage</i>	B5-4
5.2.5 <u>Validation des techniques</u>	B5-4
5.2.6 <u>Techniques d'échantillonnage</u>	B5-5
5.2.7 <u>Considérations générales sur le prélèvement d'échantillons</u> <u>sur le terrain</u>	B5-7
5.2.8 <u>Méthodes de préparation des échantillons</u>	B5-8
5.2.9 <u>Caractérisation pédologique</u>	B5-9
5.2.10 <u>Teneur en eau</u>	B5-11
5.3 ENTREPOSAGE DES ÉCHANTILLONS	B5-11
5.4 ANALYSE DES ÉCHANTILLONS	B5-11
5.5 CALCULS	B5-11
5.6 COMMUNICATION DES RÉSULTATS	B5-14
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 5 DE LA PARTIE B	B5-15

PARTIE B - CHAPITRE 5
DISSIPATION DES RÉSIDUS DANS LE SOL
LIGNES DIRECTRICES 875.2200

5.1 INTRODUCTION

Cette partie des présentes lignes directrices décrit les techniques et les stratégies d'échantillonnage communément employées pour caractériser la dissipation des résidus dans le sol (DRS). Aux fins des présentes lignes directrices, les résidus contenus dans le sol correspondent aux résidus chimiques totaux (et non pas seulement aux résidus transférables) dans la partie supérieure du sol (le sol superficiel) et dans la partie inférieure (sous-sol). Les résidus du sol superficiel sont davantage préoccupants parce que les personnes sont normalement plus en contact avec lui qu'avec le sous-sol. Cependant, ce dernier peut aussi être préoccupant dans le cas de certaines activités après l'application comme la récolte de la pomme de terre, et dans les cas où du matériel agricole est utilisé. Aux fins de cette partie des lignes directrices, on considère que les sols superficiels correspondent au centimètre supérieur du sol. On considère que le sous-sol correspond à tout le reste. Les données sur la DRS sont utilisées de pair avec celles de l'exposition humaine pour déterminer des coefficients de transfert chimique servant au calcul des délais de sécurité en contexte professionnel et des expositions dans les scénarios résidentiels. Autre possibilité, ces données ont servi de pair avec des données sur l'adhérence à la peau pour l'estimation d'expositions humaines potentielles (U.S. EPA, 1988). Kissel *et al.* (1996a) ont calculé de ces valeurs pour différentes activités humaines.

5.2 PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS

5.2.1 Substance à l'essai

Comme mentionné en 40 CFR 158.390, la substance à l'essai doit être une préparation commerciale typique. Lorsque des métabolites, des composés de transformation ou des contaminants de préparations commerciales de pesticides sont à la source de préoccupations d'ordre toxicologique, les chercheurs peuvent envisager de procéder à des échantillonnages précisément en fonction de ces composés.

5.2.2 Moment des applications

Le prélèvement d'échantillons doit se dérouler pendant la saison où le pesticide doit normalement être utilisé ou dans des conditions climatiques essentiellement identiques à celles observées au cours de

cette saison. On doit étudier les prévisions météorologiques pour éviter d'entreprendre les essais juste avant (p. ex., 24 h avant) des précipitations. Pour plus de renseignements sur les considérations d'ordre climatologique, se reporter au chapitre 2 de la partie B, Conception des études.

5.2.3 Dose et fréquence d'application des pesticides

En général, la préparation commerciale choisie pour l'étude doit être appliquée à la dose maximale spécifiée sur l'étiquette. De plus, il est suggéré d'appliquer aussi le produit à moindre dose si possible. Par exemple, on emploie souvent la dose ordinaire pour les évaluations de la cancérogénicité (U.S. EPA, 1997). L'évaluation exercée à plus d'une dose apporte un complément d'information sur le rapport entre la dose et les dépôts. En outre, les essais effectués à une dose moins élevée peuvent être utiles s'il advenait que la dose maximale conduirait à un risque inacceptable.

Lorsque des applications multiples sont recommandées, on doit procéder aux intervalles entre applications les plus rapprochés possibles. De plus, la tenue d'essais à des intervalles plus longs peut être utile s'il advenait que les intervalles rapprochés conduisent à un risque inacceptable. Les détenteurs d'homologation doivent cependant noter qu'ils auront peut-être à modifier subséquemment les étiquettes des produits s'ils ne procèdent pas à des essais à la dose maximale et aux intervalles les plus rapprochés. En outre, on doit examiner la question de l'accumulation possible de résidus attribuable à des applications multiples. La méthode d'application et l'équipement typiquement utilisé avec la substance à l'essai doivent être employés.

5.2.4 Paramètres d'échantillonnage

Les paragraphes suivants décrivent les emplacements géographiques où doivent se faire les échantillonnages (c.-à-d. choix de l'emplacement), pendant combien de temps on doit caractériser la dissipation (c.-à-d. la période d'échantillonnage), à quels moments, à l'intérieur de cette période, prélever les échantillons (c.-à-d. les intervalles d'échantillonnage) et le nombre d'échantillons à prélever à chaque intervalle, assorti de la description de l'endroit précis où procéder aux échantillonnages sur l'emplacement.

5.2.4.1 *Nombre d'emplacements géographiques*

Les échantillons de DRS sont ordinairement prélevés à au moins trois endroits géographiquement distincts. On doit ordinairement procéder ainsi pour faire en sorte que les conditions climatiques variables, les cultures et les différents types d'organismes nuisibles soient représentés. On doit choisir ces endroits en fonction du profil d'emploi, des activités associées à l'emploi et des données de caractérisation

pédologique à des stations données. (Se reporter au chapitre 2, Conception des études, pour d'autres directives.)

5.2.4.2 Période d'échantillonnage

Les données doivent être recueillies d'une façon permettant de caractériser les mécanismes de dissipation du composé à l'étude (p. ex., trois demi-vies). De plus, la période d'échantillonnage doit correspondre aux conditions d'exposition et à l'effet toxicologique prédéterminé (toxicité aiguë ou chronique). Normalement, les taux de dissipation des résidus dans le sol sont caractérisés pendant au moins 35 jours après le traitement à moins qu'on ait constaté que le résidu s'est totalement dissipé en moins de temps. L'EPA a observé que cette période d'échantillonnage est ordinairement suffisante pour caractériser la dissipation du pesticide dans la plupart des conditions d'emploi; avec la plupart des pesticides, il se produit une forte dissipation pendant la première semaine suivant l'application. À noter cependant que, dans le cas des pesticides plus persistants, il peut être nécessaire de prolonger cette période d'échantillonnage.

5.2.4.3 Intervalles d'échantillonnage

En général, il ne doit pas s'écouler beaucoup de temps entre les premiers prélèvements; l'intervalle s'allonge à mesure que l'étude progresse. L'EPA recommande que des échantillons soient prélevés le jour même du traitement, mais juste avant, ainsi qu'à différents intervalles mesurés en heures (p. ex., au bout de 4 h et de 12 h) juste après, ainsi qu'à différents autres intervalles, mesurés en jours, suivant le traitement. Par exemple, il serait approprié de procéder aux prélèvements à 1, 2, 4, 7, 10, 14, 21, 28 et 35 jours après le traitement. À noter que dans le cas de certains pesticides (p. ex., ceux qui se décomposent rapidement), des intervalles d'échantillonnage plus rapprochés peuvent suffire. Toutefois, l'échantillonnage doit se poursuivre pendant 35 jours, sans qu'il soit cependant nécessaire d'analyser tous les échantillons si le pesticide s'est totalement dissipé (s'il n'est pas détecté à deux intervalles consécutifs d'échantillonnage). Par ailleurs, il peut être nécessaire de le poursuivre au delà des 35 jours dans le cas des pesticides plus persistants. On doit aussi porter une attention particulière aux pesticides dont la cinétique de dissipation est biphasique.

Lorsqu'un traitement caractéristique se fait par applications séquentielles (des applications multiples), on doit prélever des échantillons en plus de ceux mentionnés plus haut. En général, pour les scénarios avec applications multiples, l'EPA recommande que des échantillons soient prélevés avant et après chaque application, le jour même. En outre, après toutes les applications sauf la dernière (voir plus haut), des échantillons doivent être prélevés au moins aux 7 jours suivant chacune des applications au

cours des intervalles les séparant (p. ex., si de multiples applications se font aux 14 jours, des échantillons doivent être prélevés juste avant et juste après chacune des applications, ainsi que 7 jours après chaque application). Toutefois, il est possible de soumettre des modifications à ce plan d'échantillonnage si les conditions du marché et si le profil d'emploi sont tels que le retour au champ est interdit entre les applications ou encore si le détenteur d'homologation est prêt à accepter les résultats et les restrictions imposées par le plan d'échantillonnage de remplacement.

Les intervalles d'échantillonnage proposés doivent être présentés pour examen à l'EPA dans le cadre du protocole d'étude avant que l'étude ait commencé pour s'assurer que cette agence les accepte.

5.2.4.4 Nombre d'échantillons et points d'échantillonnage

L'EPA recommande de prélever au moins 3 échantillons répétés à chaque intervalle d'échantillonnage. Chacun des échantillons répétés doit provenir de différents points distincts et désignés à l'intérieur du secteur traité. L'échantillonnage doit se faire dans la zone de contact avec les travailleurs (c.-à-d. là où les travailleurs feront leur travail). Il faut prélever et regrouper assez de sous-échantillons à chaque point désigné d'échantillonnage de manière à produire des échantillons suffisants pour procéder aux analyses. Dans toute présentation à l'EPA, on doit documenter avec exactitude les méthodes de prélèvement des échantillons. On doit également établir des parcelles témoins. Il faut prélever un nombre suffisant d'échantillons témoins pour faire en sorte que de mêmes échantillons en masse puissent servir de substrat pour la constitution de témoins négatifs avec toutes les analyses d'échantillons. En outre, on doit prélever des échantillons dans les parcelles témoins à tous les intervalles en vue d'évaluer les procédures de prélèvement d'échantillons au champ et d'entreposage.

Les chercheurs ont employé plusieurs approches pour déterminer les points d'échantillonnage à l'intérieur des secteurs traités. On a procédé notamment par échantillonnage planifié ou par échantillonnage non dirigé. Dans le cas des échantillonnages non dirigés, les techniciens se rendent à un secteur traité et prélèvent les échantillons à leur discrétion. Avec la méthode de prélèvement planifié, les chercheurs préparent un plan où sont déterminés les points d'échantillonnage (figure B5-1). L'EPA recommande d'employer une méthode de prélèvement planifié pour les prélèvements d'échantillons de DRS.

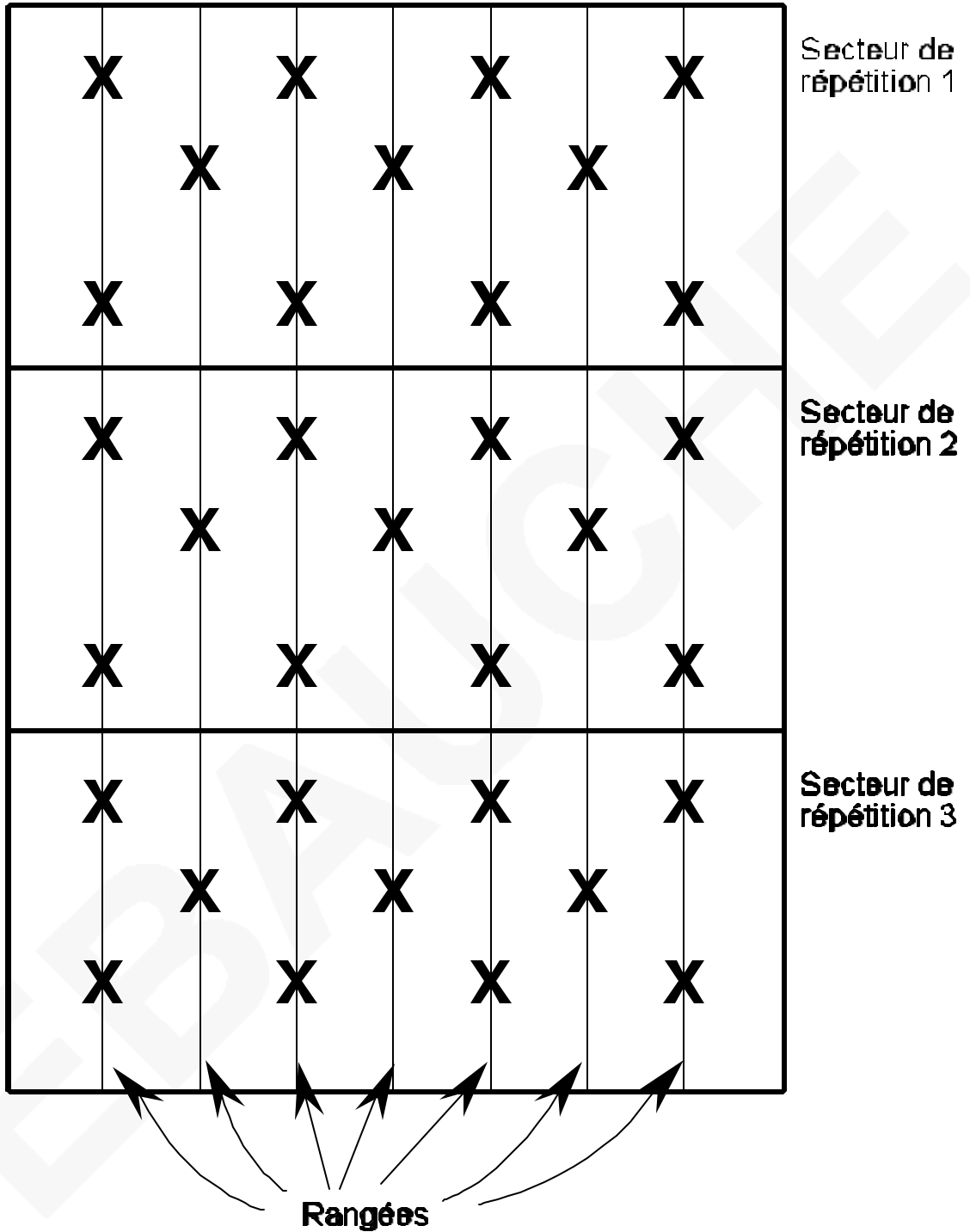
5.2.5 Validation des techniques

Il n'est pas nécessaire de valider la méthode d'échantillonnage du sol. Les analyses pédologiques doivent permettre de déterminer les concentrations totales de résidus contenus dans l'échantillon étudié. Il

faut valider la méthode d'analyse employée pour évaluer la dose des résidus contenus dans le sol, conformément aux directives de la partie C, AQ/CQ.

5.2.6 Techniques d'échantillonnage

Il existe deux types d'approches pour réaliser une étude sur la dissipation des résidus dans le sol. La première consiste à échantillonner la surface du sol en enlevant le centimètre supérieur et en le conservant pour fins d'analyse. L'autre consiste à procéder par carottage, les échantillons étant prélevés par couches de 6 po. jusqu'à la profondeur où se fait l'exposition. Dans la plupart des cas, la technique d'échantillonnage du sol superficiel est la technique indiquée. Il y a cependant des activités comme la récolte de la pomme de terre et la transplantation de matériel de reproduction en pépinière pouvant entraîner une importante exposition sous-sol.



X = points de prélèvement d'échantillonnage

Figure B5-1. Méthode de prélèvement planifié pour les grandes cultures

On peut prélever les échantillons pédologiques superficiels au moyen d'instruments courants tels que godets, grattoirs et pelles. On pose sur le sol un cadre de superficie déterminée (p. ex., 1 pi. x 1 pi.) dans le secteur à échantillonner, et on enlève en entier la couche superficielle située à l'intérieur du cadre, ce qui constitue un échantillon répété. L'emploi du cadre permet de recueillir des données pouvant servir à normaliser les concentrations de résidus par unité de surface échantillonnée et par unité de poids. Lorsque la parcelle traitée a été labourée en sillons, on doit prélever les échantillons sur le haut des sillons car ceux-ci servent souvent à l'irrigation et que le contact avec l'eau d'irrigation peut altérer la dissipation de la substance à analyser.

Lorsqu'on applique d'autres techniques d'échantillonnage du sol, il faut décrire le matériel utilisé de façon détaillée dans les présentations faites à l'EPA. On pense notamment au balayage des poussières à la surface du sol (Berck *et al.*, 1981), à l'excavation du sol dans les couches supérieures au moyen de cadres (Zweig *et al.*, 1985) et au prélèvement des poussières par aspiration mécanique (Spencer *et al.*, 1977).

On peut appliquer des techniques courantes au prélèvement de carottes de sol, comme le travail avec des sondes manuelles et des carotteurs mécaniques. Ces deux types de techniques reposent sur le principe de l'enfoncement d'un cylindre dans le sol, de son retrait et de la conservation pour analyse de la colonne de sol qu'il a recueillie. Les chercheurs sont prévenus d'utiliser le plus souvent possible des dispositifs à l'épreuve de la contamination, particulièrement lorsque les prélèvements comportent plusieurs tranches de 6 pouces de profondeur. Dans ces dispositifs bicylindriques, le cylindre extérieur est le carotteur et le cylindre intérieur est un cylindre non contaminé (il est le récipient sans résidus de l'échantillon) qui est enfoncé dans le sol en même temps que l'autre et qui collecte l'échantillon. Ce cylindre intérieur empêche qu'il se produise une contamination d'une couche à l'autre en gardant intacte la colonne de sol et en empêchant que des particules ne se détachent d'elle et tombent dans les couches inférieures. En général, les échantillons pédologiques sont conservés dans le cylindre intérieur. On doit préserver de nombreux sous-échantillons pour s'assurer d'avoir assez de sol pour procéder aux analyses par tranches de 6 po.

5.2.7 Considérations générales sur le prélèvement d'échantillons sur le terrain

On doit toujours prélever des échantillons témoins ou de référence dans la parcelle d'essai avant l'application de la substance à l'essai. On doit en prélever assez pour pouvoir préparer tous les jours les solutions détergentes enrichies qui ont été employées pour le lavage des feuilles servant de témoins. Ces témoins enrichis doivent être emballés, transportés, entreposés et analysés avec les échantillons portant les résidus transférables. Consulter la partie C pour des considérations détaillées sur l'AQ/CQ.

5.2.8 Méthodes de préparation des échantillons

La préparation des échantillons est fonction des objectifs de l'étude. S'appuyant sur les renseignements suivants, les chercheurs doivent examiner les conditions pédologiques dans la conception de leur étude et ils doivent justifier le processus de préparation des échantillons qu'ils comptent appliquer. Les données indiquent que la granulométrie et que le pourcentage d'humidité influent sur l'adhérence des sols à la peau (Kissel *et al.*, 1996b). Ces chercheurs ont utilisé différents types de sol (un sable limoneux, deux loams sableux, un loam limoneux et le sable) pour évaluer les facteurs agissant sur l'adhérence à la peau. Ils ont procédé à cette détermination sur des sols entiers et sur trois fractions granulométriques (< 150 µm, 150 µm à 250 µm et > 250 µm à #425 µm). Ils ont aussi fait varier le degré d'humidité à chaque test. Ils ont évalué l'adhérence des fractions à trois plages d'humidité (< 0,1 à 9 %, 10 à 19 %, 21 à 27 %). Kissel *et al.* (1996) ont signalé que les particules de moins de 150 µm contribuent le plus à l'adhérence lorsque les sols sont secs (moins de 2 %). À l'inverse, les particules de plus de 250 µm y contribuent le plus lorsque le sol est mouillé (12 à 18 % d'humidité). Les essais avec les sols entiers montrent que l'adhérence augmente à mesure que le pourcentage d'humidité s'élève (p. ex., de 21 % à 27 % d'humidité, l'adhérence du sol est généralement supérieure par un ordre de grandeur à ce qu'elle est à un pourcentage d'humidité inférieur à 2 %). De manière générale, l'EPA recommande de préparer les sols pour les analyses en les tamisant de façon à obtenir un échantillon à analyser qui contient toutes les particules # 250 µm lorsque le taux d'humidité est de 10 %. Lorsque ce taux dépasse 10 %, les sols doivent être préparés par tamisage pour donner un échantillon à analyser contenant toutes les particules #425 µm. Les échantillons de sols entiers ne doivent jamais être soumis pour analyse puisqu'ils peuvent contenir des matériaux grossiers peu susceptibles d'adhérer à la peau, mais qui peuvent contribuer au résidu mesuré (ce serait le cas de petits cailloux et de brindilles).

L'EPA préfère qu'on utilise des tamis à maille ordinaires pour séparer les fines des éléments plus grossiers (Figure B5-2). Deux façons de tamiser les échantillons de sol s'offrent. Dans le premier cas, le chercheur procède au tamisage des échantillons dès leur prélèvement et avant les étapes de la congélation, de l'entreposage et de l'analyse. Dans le second, il congèle les échantillons de sol superficiel entier après leur prélèvement, et il les prépare avant de procéder aux analyses. Les échantillons doivent être tamisés lorsqu'ils sont malléables, mais encore partiellement congelés de manière à éviter les pertes de résidu chimique (p. ex., par volatilisation ou par leur métabolisme dans le sol). On doit conserver des parties aliquotes des fractions fines pour trois types d'analyses : détermination des résidus chimiques, caractérisation du sol et détermination de la teneur en eau de chaque échantillon.

5.2.9 Caractérisation pédologique

Les chercheurs doivent caractériser des échantillons pédologiques entiers (c.-à-d. non tamisés) provenant de chaque emplacement utilisé pendant l'étude et des échantillons prêts pour les analyses. L'EPA exige que la caractérisation soit complétée sur des échantillons obtenus au moins en triplicata de chaque emplacement d'étude. Les essais de caractérisation pédologique constituent un élément obligatoire de toute étude de dissipation des résidus dans les sols superficiels. La caractérisation des sols s'appuie sur le triangle des textures illustré à la figure B5-3 (U.S. EPA, 1991). Les données de caractérisation pédologique sont nécessaires pour confirmer que le choix des emplacements était valable. Ces données peuvent en outre apporter des renseignements utiles au moment de l'évaluation de la cinétique de dissipation des résidus dans le sol, particulièrement en cas de comparaison à toutes données existantes sur la transformation dans le milieu se rapportant au pesticide à l'étude.

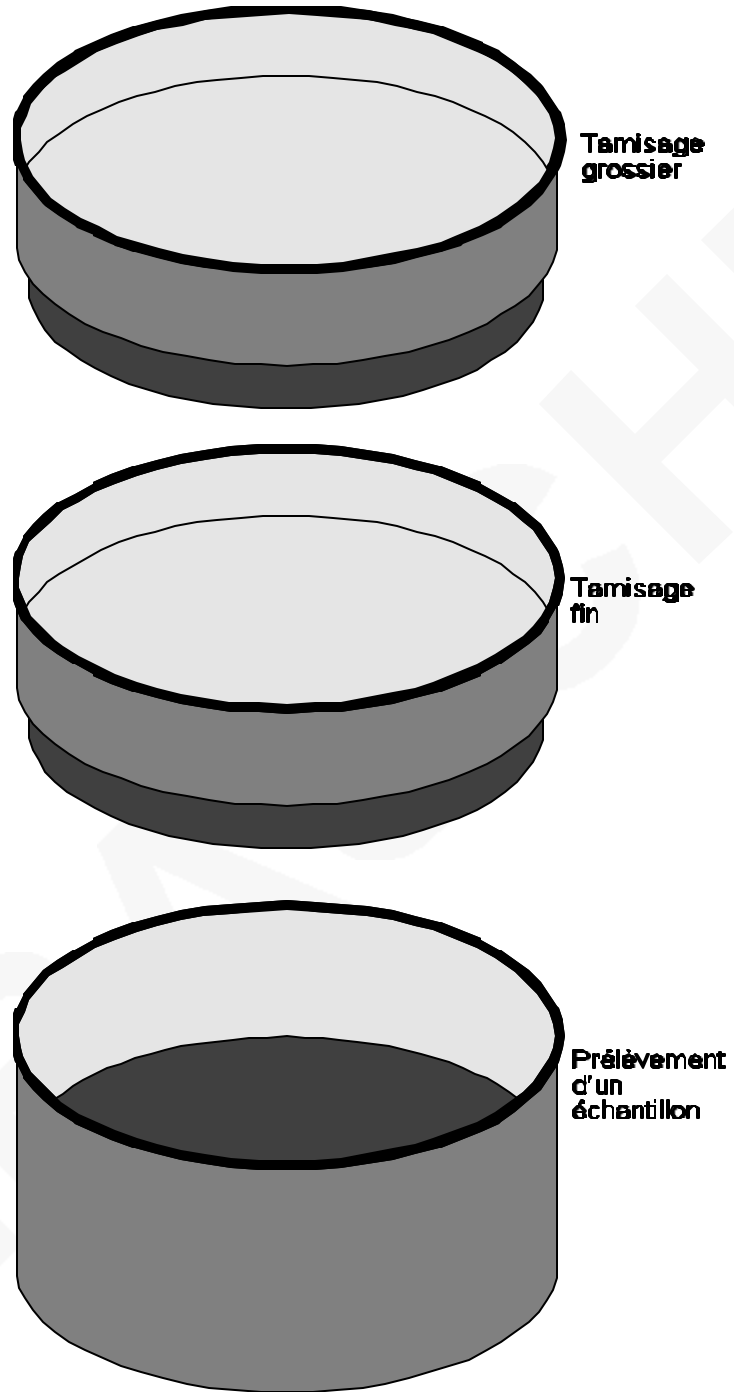


Figure B5-2. Schéma de tamisage des sols

5.2.10 Teneur en eau

En plus de la caractérisation pédologique, on doit déterminer le pourcentage d'eau dans chaque échantillon pédologique destiné à l'analyse du résidu chimique. Deux méthodes gravimétriques s'appliquent. La première consiste à préparer une partie aliquote du sol mouillé et à la chauffer dans une étuve pendant un temps déterminé et à la peser pour mesurer la perte d'eau. L'autre méthode consiste à employer un humidimètre affichant les pourcentages (figure B5-4). Ce dispositif comporte ordinairement une source lumineuse à haute intensité (p. ex., une lampe à rayonnement infrarouge), une balance de précision et une minuterie pour la source lumineuse (USGS, 1977). Il existe d'autres méthodes directes ou non, notamment la combustion à l'alcool, l'absorption des neutrons et l'atténuation du rayonnement gamma (USGS, 1977).

5.3 ENTREPOSAGE DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons contenant des résidus dans les sols et leurs extraits doivent être entreposés de façon à atténuer le plus possible leur détérioration et la perte des substances à analyser entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse. On trouvera des renseignements détaillés sur l'entreposage des échantillons à la partie C, AQ/CQ. Le chercheur est responsable de la démonstration de la stabilité des échantillons pendant la durée de conservation et dans les conditions observées.

5.4 ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

Pour l'analyse de tous les échantillons, on doit appliquer des méthodes validées d'une sensibilité suffisante. Consulter la partie C, AQ/CQ du présent document pour d'autres détails sur l'analyse des échantillons.

5.5 CALCULS

Consulter la partie D de ce document pour une description des calculs nécessaires à l'estimation des taux de dissipation, de l'exposition et du risque.

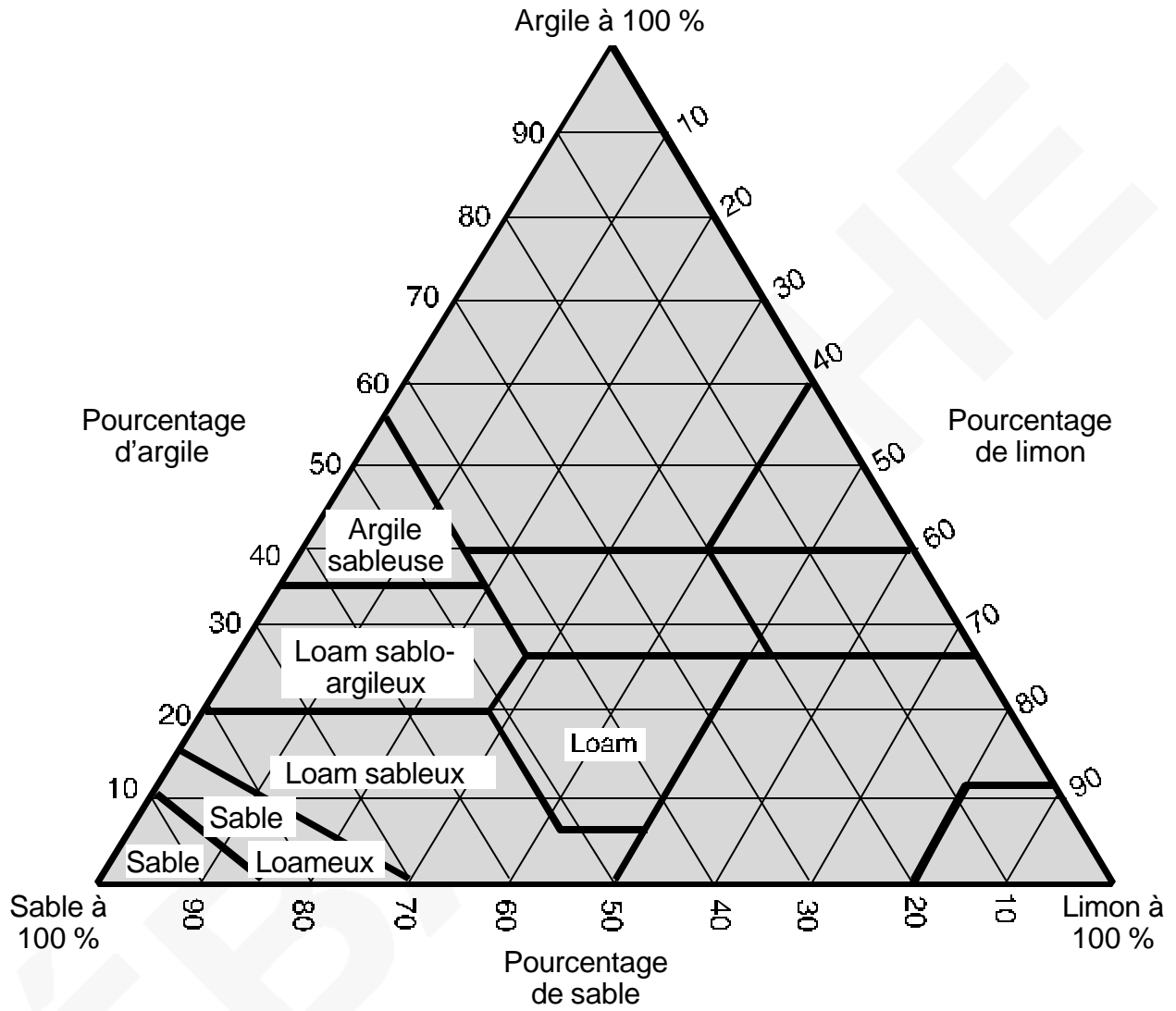


Figure B5-3. Triangle des textures des sols

PARTIE B - LIGNES DIRECTRICES
Dissipation des résidus dans le sol (l.d. 875.2200)

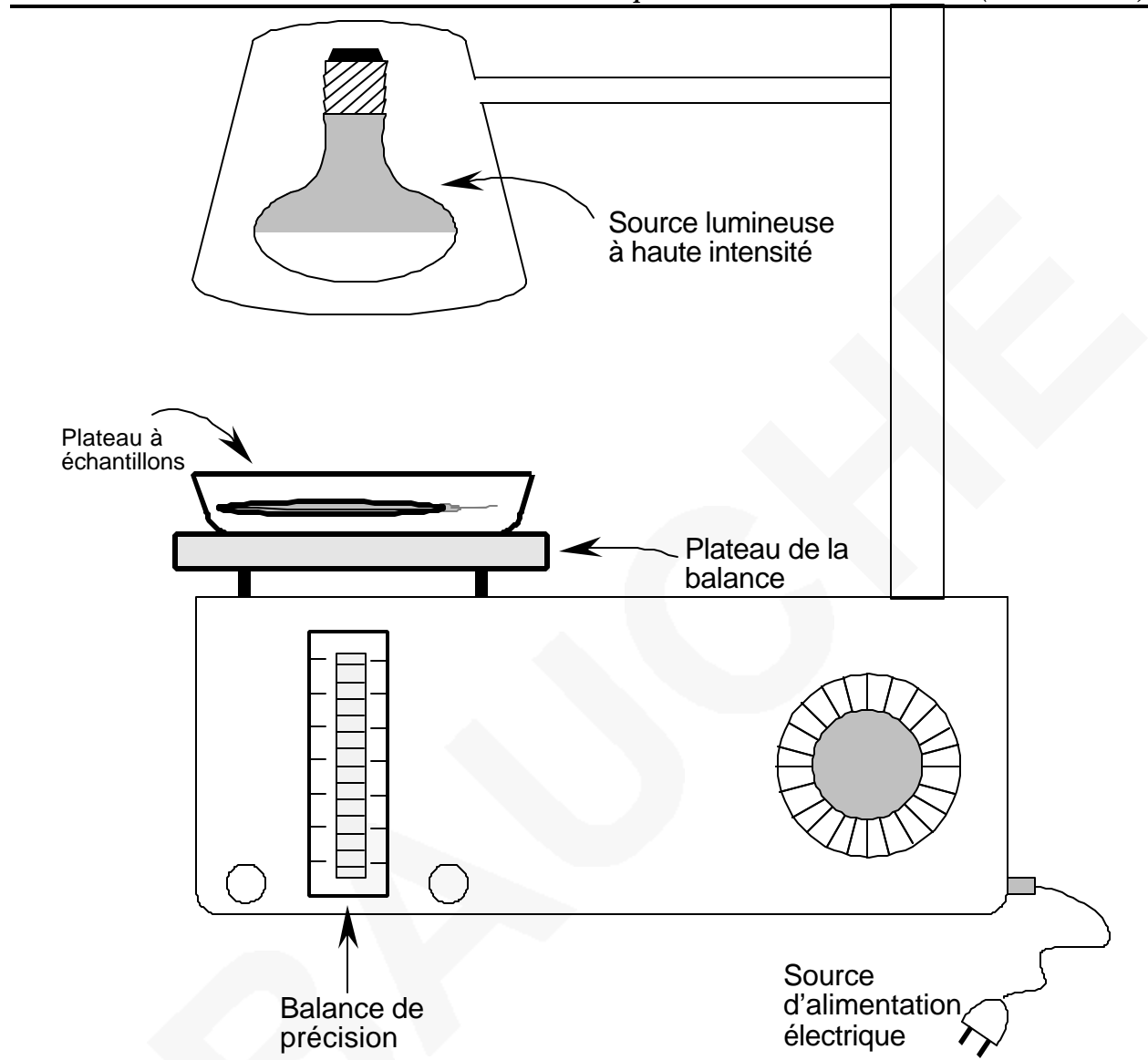


Figure B5-4. Humidimètre affichant les pourcentages

5.6 COMMUNICATION DES RÉSULTATS

La concentration des résidus dans le sol doit être communiquée en mg ou en µg de la matière active du pesticide par m² ou par cm² de surface foliaire échantillonnée. Ces résultats doivent être présentés sous forme de tableau par jour d'échantillonnage. De plus, il faut tracer la courbe de dissipation de meilleur ajustement (ordinairement log-linéaire, en portant la concentration des résidus dans le sol en ordonnée et le temps en abscisse. Dans la mesure du possible, les données sur la distribution doivent être communiquées.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 5 DE LA PARTIE B

Berck, B.; Iwata, Y.; Kilgore, W.W.; Knaak, J.B. (1981) Worker Environment Research: Rapid Field Method for Estimation of Organophosphorus Insecticide Residues in Citrus Grove Soil. *J. Agric. Food Chem.* 29:209-216.

Kissel, J.; Richter, K.; Fenske, R. (1996a) Field measurements of dermal soil loading attributable to various activities: implications for exposure assessment. *Risk Analysis.* 16(1):116-125.

Kissel, J.C.; Richter, K.Y.; Fenske, R.A. (1996b) Factors Affecting Soil Adherence to Skin in Hand-Press Trials. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56:722-728.

Spencer, W.F.; Kilgore, W.W.; Iwata, Y.; Knaak, J.B. (1977) Worker Reentry into Pesticide-Treated Crops. II. Procedures for the Determination of Pesticide Residues on the Soil Surface. *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* 18:656-662.

USGS. (1977) National Handbook of Recommended Methods for Water Data Acquisition. Reston, VA: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.

U.S. EPA. (1988) Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency Response. EPA Document 540/1-89/002.

U.S. EPA. (1991) Description and Sampling of Contaminated Soils -- A Field Pocket Guide. EPA Document 625/12-91/002 (November 1991).

U.S. EPA. (1997) Standard Operating Procedures (SOPs) for Residential Exposure Assessments, draft report. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs.

Zweig, G.; Leffingwell, J.T.; Pependorf, W.J. (1985) The Relationship Between Dermal Pesticide Exposure by Fruit Harvesters and Dislodgable Foliar Residues. *J. Environ. Sci. Health, B20(1):*27-59.