

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

### **Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs**

#### **INTRODUCTION**

1. La présente Ligne directrice s'appuie sur une proposition soumise par la Commission européenne en 1993 et intègre les commentaires des États membres sur cette proposition. Plusieurs activités menées au sein de l'Union européenne ont trait à la mise au point d'un test d'adsorption, notamment une étude approfondie à laquelle collaborent l'Umweltbundesamt (UBA) de l'Allemagne, l'Université de Kiel, ainsi que la Commission européenne et son Centre commun de recherche d'Ispra (Italie) (1)(2). En 1988, l'UBA a organisé un essai tournant regroupant 27 laboratoires de l'Union européenne (3). Un atelier de l'OCDE sur la sélection des sols s'est tenu à Belgirate (Italie) en 1995 (4). Les participants à l'atelier ont approuvé les principaux éléments de la mise à jour de la Ligne directrice 106 pour un essai d'adsorption et de désorption, et notamment la caractérisation et la sélection des types de sol à utiliser dans l'essai.

2. D'autres lignes directrices relatives à l'adsorption et à la désorption n'existent qu'au niveau national et visent principalement les essais de pesticides (5)(6)(7)(8)(9)(10)(11). Ces documents ainsi que de nombreuses publications pertinentes ont été examinés lors de la mise au point de la présente Ligne directrice.

#### **IMPORTANCE ET UTILISATION**

3. Les études d'adsorption et de désorption fournissent des informations essentielles sur la mobilité des produits chimiques et leur répartition dans les milieux pédologiques, aquatiques et aériens de notre biosphère (12)(13)(14)(15)(16)(17)(18)(19)(20)(21). Elles peuvent être utilisées pour prévoir ou estimer, par exemple, la proportion d'un produit chimique susceptible d'être dégradée (22)(23), la transformation et l'absorption par les organismes (24), le lessivage à travers un profil pédologique (16)(18)(19)(21)(25)(26)(27)(28), la volatilité à partir du sol (21)(29)(30), et le ruissellement à la surface du sol vers les eaux naturelles (18)(31)(32). Les données concernant l'adsorption peuvent également être utilisées à des fins de comparaison et de modélisation (19)(33)(34)(35).

4. La répartition d'une substance chimique entre la phase sol et la phase aqueuse obéit à un processus complexe qui dépend de différents facteurs : la nature chimique de la substance (12)(36)(37)(38)(39)(40), les caractéristiques du sol (4)(12)(13)(14)(41)(42)(43)(44)(45)(46)(47)(48)(49), et des facteurs climatiques tels que les précipitations, la température, le rayonnement solaire et le vent. Aussi, les nombreux phénomènes et mécanismes intervenant dans l'adsorption d'une substance chimique par le sol ne peuvent-ils être complètement définis par un modèle de laboratoire simplifié tel que celui de la présente Ligne directrice. Si celle-ci ne couvre pas tous les cas possibles dans l'environnement, elle n'en fournit pas moins de précieuses informations sur les implications de l'adsorption d'une substance chimique pour l'environnement.

**PORTÉE**

5. La présente Ligne directrice a trait à l'estimation des processus d'adsorption et de désorption des substances dans les sols. Elle vise à livrer une valeur de sorption permettant de prévoir la répartition dans diverses conditions d'environnement. À cette fin, on détermine les coefficients d'adsorption à l'équilibre d'une substance chimique dans divers sols en fonction des caractéristiques de ces derniers (par exemple, la teneur en carbone organique, la teneur en argile, la texture et le pH). Il convient d'utiliser différents types de sols en vue de couvrir de façon aussi complète que possible les interactions d'une substance donnée avec les sols naturels.

6. Dans la présente Ligne directrice, l'adsorption se réfère à la liaison d'une substance chimique avec la surface des sols ; elle ne fait pas la distinction entre différents processus d'adsorption (adsorption physique et chimique) et des processus tels que la dégradation catalysée par la surface, l'adsorption en masse ou la réaction chimique. L'adsorption sur les particules colloïdales (diamètre < 0,2 mm) générées par les sols n'est pas pleinement prise en compte.

7. Les paramètres du sol estimés être les plus importants à l'égard de l'adsorption sont : la teneur en carbone organique (3)(4)(12)(13)(14)(41)(43)(44)(45)(46)(47)(48), la teneur en argile et la texture (3)(4)(41)(42)(43)(44)(45)(46)(47)(48), ainsi que le pH pour les composés ionisables (3)(4)(42). D'autres paramètres du sol sont susceptibles d'avoir une incidence sur l'adsorption et la désorption d'une substance déterminée : la capacité d'échange cationique (CEC) effective, la teneur en fer amorphe et en oxydes d'aluminium, en particulier pour les sols volcaniques et tropicaux (4), ainsi que la surface spécifique (49).

8. L'essai a pour but d'évaluer l'adsorption d'une substance chimique sur plusieurs types de sols qui diffèrent par leur teneur en carbone organique, leur teneur en argile, leur texture et leur pH. Il se déroule en trois étapes :

Première étape : Étude préliminaire pour déterminer :

- le rapport sol/solution ;
- la durée d'établissement de l'équilibre d'adsorption et la quantité de substance d'essai adsorbée à l'équilibre ;
- l'adsorption de la substance d'essai sur les parois des récipients de laboratoire et la stabilité de la substance d'essai pendant la durée de l'essai.

Deuxième étape : Essai de sélection : l'adsorption est étudiée sur cinq types de sols différents à l'aide de la cinétique d'adsorption à une seule concentration et de la détermination des coefficients de répartition  $K_d$  et  $K_{oc}$ .

Troisième étape : Détermination des isothermes d'adsorption de Freundlich pour mesurer l'influence de la concentration sur le degré d'adsorption sur les sols.

Étude de la désorption à l'aide de la cinétique de désorption et des isothermes de désorption de Freundlich (Annexe 1).

**DÉFINITIONS ET UNITÉS**

9. Les définitions et unités sont données à la section "Résultats et rapport" et à l'Annexe 2. Le poids des échantillons de sol mentionné dans les équations de la Ligne directrice correspond au poids après séchage au four.

### **PRINCIPE DE LA MÉTHODE**

10. On ajoute des volumes définis de solutions de concentration connue de la substance d'essai (n'ayant subi aucun marquage, radioactif ou autre) dans du  $\text{CaCl}_2$  0,01 M à des échantillons de sol de poids sec déterminé ayant été pré-équilibrés dans du  $\text{CaCl}_2$  0,01M. Le mélange est agité le temps nécessaire. Les suspensions de sol sont alors séparées par centrifugation et, si on le souhaite, par filtration, puis on analyse la phase aqueuse. La quantité de substance d'essai adsorbée sur l'échantillon de sol est calculée comme étant la différence entre la quantité de substance d'essai présente au départ dans la solution et la quantité subsistant à la fin de l'essai (méthode indirecte).

11. Il est également possible de déterminer directement la quantité de substance d'essai adsorbée par une analyse du sol (méthode directe). Bien que cette procédure d'analyse soit plus fastidieuse, car elle implique une extraction du sol en plusieurs étapes à l'aide d'un solvant approprié, elle est recommandée dans les cas où la différence de concentration de la substance en solution ne peut être déterminée avec précision. Il s'agit notamment des cas où la substance d'essai est adsorbée sur les parois des récipients d'essai, où elle s'avère instable sur la durée de l'expérience, où l'adsorption est si faible qu'elle ne donne lieu qu'à une faible différence de concentration dans la solution ou, inversement, si forte que la concentration restant en solution est trop faible pour pouvoir être mesurée avec précision. Lorsqu'on utilise une substance radiomarquée, l'extraction du sol peut être évitée par une analyse du sol après combustion, par comptage des particules en scintillateur liquide. Toutefois, le comptage par scintillateur liquide ne permet pas de distinguer la substance d'essai des produits de sa transformation ; elle ne peut donc être utilisée que si la substance d'essai reste stable pendant la durée de l'essai.

### **INFORMATIONS SUR LA SUBSTANCE D'ESSAI**

12. Les réactifs devraient être de qualité pour analyse. On recommande d'utiliser des substances d'essai non marquées, de composition connue et dont la pureté atteint de préférence au moins 95 pour cent, ou des substances d'essai radiomarquées de composition et de radiopureté déterminées. Dans le cas de traceurs à demi-vie courte, il faudrait effectuer des corrections pour tenir compte de la désintégration.

13. Avant d'effectuer un essai d'adsorption-désorption, il faudrait connaître les informations suivantes sur la substance d'essai :

- (a) solubilité dans l'eau (Ligne directrice 105 de l'OCDE) ;
- (b) pression de vapeur (Ligne directrice 104 de l'OCDE et/ou constante de la loi de Henry) ;
- (c) hydrolyse non biologique en fonction du pH (Ligne directrice 111 de l'OCDE) ;
- (d) coefficient de partage n-octanol/eau (Lignes directrices 107 et 117 de l'OCDE) ;
- (e) biodégradabilité immédiate (Ligne directrice 301 de l'OCDE) ou transformation aérobie et anaérobie dans le sol ;
- (f) pKa des substances ionisables ;
- (g) photolyse directe dans l'eau (spectre d'absorption UV-visible dans l'eau, rendement quantique) et photodégradation dans le sol.

### **APPLICABILITÉ DE L'ESSAI**

14. L'essai s'applique aux substances chimiques pour lesquelles on dispose d'une méthode d'analyse suffisamment précise. Un paramètre important, susceptible d'influencer la fiabilité des résultats, notamment lorsqu'on suit la méthode indirecte (voir le paragraphe 10), est la stabilité de la substance d'essai sur la durée de l'essai. Il est donc indispensable de vérifier la stabilité au cours d'une étude préliminaire ; si on observe une transformation à l'échelle de temps de l'essai, il est préférable d'effectuer l'essai principal en analysant à la fois la phase sol et la phase aqueuse.

15. L'essai de substances peu solubles dans l'eau ( $S_e < 10^{-4} \text{ g l}^{-1}$ ) ou fortement chargées peut présenter des difficultés du fait que la concentration dans la phase aqueuse ne peut être mesurée par une méthode d'analyse suffisamment précise. Dans ces cas, il convient d'ajouter des étapes. Les sections de la présente Ligne directrice qui traitent de ce sujet fournissent des indications sur la manière de résoudre ce problème.

16. Lorsqu'on teste des substances volatiles, il faut prendre soin d'éviter les pertes au cours de l'étude.

## **DESCRIPTION DE LA MÉTHODE**

### **Appareils et réactifs chimiques**

17. Matériel courant de laboratoire, notamment :

- (a) Tubes ou récipients destinés aux expériences. Il importe que ces tubes ou récipients :
  - s'adaptent directement à la centrifugeuse, afin de réduire au minimum les erreurs de manipulation et de transfert ;
  - soient fabriqués dans un matériau inerte, ce qui réduit au minimum l'adsorption de la substance d'essai à leur surface.
- (b) Agitateur : secoueur surplombant ou dispositif équivalent ; l'agitateur doit maintenir le sol en suspension durant le secouage.
- (c) Centrifugeuse : de préférence à grande vitesse, par exemple une force de centrifugation  $> 3000 \text{ g}$ , thermostatisée, capable de séparer des particules possédant un diamètre supérieur à  $0,2 \mu\text{m}$  de la solution aqueuse. Les récipients devraient être bouchés durant le secouage et la centrifugation afin de prévenir la volatilité et des pertes d'eau. Pour réduire au minimum l'adsorption à leur surface, il faudrait utiliser des bouchons inertes tels que des bouchons à vis recouverts de PTFE (Teflon®).
- (d) Facultatif : dispositif de filtration : filtres à pores de  $0,2 \mu\text{m}$ , stériles, à usage unique. Il convient d'être particulièrement attentif au choix du matériau du filtre, afin d'éviter des pertes de substance sur ce dernier ; on déconseille les matériaux organiques dans le cas des substances d'essai peu solubles.
- (e) Instruments d'analyse permettant de mesurer la concentration de la substance d'essai.
- (f) Four de laboratoire capable de maintenir la température entre  $103$  et  $110^\circ\text{C}$ .

### **Caractérisation et sélection des sols**

18. Les sols devraient être caractérisés par trois paramètres jugés déterminants vis-à-vis de la capacité d'adsorption : le carbone organique, la teneur en argile et la texture, et le pH. Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe 7, d'autres propriétés physico-chimiques du sol sont susceptibles d'avoir un impact sur l'adsorption/désorption d'une substance donnée et devraient être prises en considération, le cas échéant.

19. Les méthodes utilisées pour caractériser le sol sont très importantes et peuvent avoir une influence sensible sur les résultats. On recommande donc de mesurer le pH du sol dans une solution de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ M}$  (qui est la solution utilisée dans les essais d'adsorption/désorption), conformément à la méthode ISO correspondante (ISO 10390-1). Il est également recommandé de déterminer les autres propriétés pertinentes du sol selon des méthodes normalisées (voir par exemple "Environnement - Qualité du sol" de l'ISO) ; l'analyse des données relatives à la sorption peut ainsi s'appuyer sur des paramètres de sol normalisés à l'échelon mondial. Les références 50-52 fournissent quelques indications sur les méthodes

normalisées pour l'analyse et la caractérisation des sols. En ce qui concerne l'étalonnage des méthodes d'essai de sols, l'utilisation de sols de référence est envisageable.

20. Le tableau 1 fournit des orientations pour la sélection des sols à utiliser dans les expériences d'adsorption/désorption. Les sept sols sélectionnés embrassent des catégories de sols typiques des zones tempérées. S'agissant des substances d'essai ionisables, les sols sélectionnés devraient couvrir une large gamme de pH, pour permettre d'évaluer l'adsorption de la substance sous ses formes ionisée et non ionisée. Des orientations sur le nombre de sols à utiliser aux différentes étapes de l'essai figurent à la section intitulée "Conduite de l'essai".

21 Il est parfois nécessaire d'employer d'autres types de sols pour représenter des régions froides, tempérées et tropicales dans les pays de l'OCDE. Aussi, lorsqu'on opte pour d'autres types de sol, ceux-ci doivent être caractérisés par les mêmes paramètres et présenter des variations de propriétés semblables à celles décrites au tableau 1, même s'ils ne répondent pas exactement aux critères.

**Tableau 1 : Orientations pour la sélection des échantillons de sol destinés aux essais d'adsorption - désorption**

|   | Gamme de pH<br>(en solution de<br>CaCl <sub>2</sub> 0,01 M) | Teneur en carbone<br>organique<br>(%) | Teneur en<br>argile<br>(%) | Texture du sol*       |
|---|---|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1 | 4,5-5,5   | 1,0-2,0                               | 65-80                      | argile                |
| 2 | > 7,5   | 3,5-5,0                               | 20-40                      | limon argileux        |
| 3 | 5,5-7,0   | 1,5-3,0                               | 15-25                      | limon fin             |
| 4 | 4,0-5,5   | 3,0-4,0                               | 15-30                      | limon                 |
| 5 | < 4,0-6,0 <sup>§</sup>                                      | < 0,5-1,5 <sup>§‡</sup>               | < 10-15 <sup>§</sup>       | sable limoneux        |
| 6 | > 7,0   | < 0,5-1,0 <sup>§‡</sup>               | 40-65                      | limon argileux/argile |
| 7 | < 4,5   | > 10                                  | < 10                       | sable/sable limoneux  |

\* D'après la FAO et le système des États-Unis (85)

§ Les variables respectives devraient de préférence présenter des valeurs comprises dans l'intervalle donné. Toutefois, si on éprouve des difficultés à trouver l'échantillon de sol approprié, des valeurs inférieures au minimum indiqué sont acceptées.

‡ Les sols qui renferment moins de 0,3 pour cent de carbone organique risquent de distordre la corrélation entre la teneur en matières organiques et l'adsorption. Il est par conséquent recommandé d'utiliser des sols dont la teneur minimale en carbone organique est de 0,3 pour cent.

### Prélèvement et stockage des échantillons de sol

#### Prélèvement

22. Aucun instrument ou technique d'échantillonnage particuliers ne sont recommandés ; la technique d'échantillonnage dépend de la finalité de l'étude (53)(54)(55)(56)(57)(58).

23. Les éléments suivants sont à prendre en considération :

(a) Il est nécessaire de fournir des informations détaillées sur l'historique du site de prélèvement, qui englobent la localisation, le couvert végétal, les traitements aux pesticides ou aux engrais, les apports biologiques et une contamination accidentelle. Les recommandations de la norme

ISO 10381-6 “Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 6” devraient être suivies en ce qui concerne la description du site de prélèvement ;

- (b) Le site d'échantillonnage doit être exactement défini selon l'UTM (Projection transversale universelle de Mercator/système géodésique dit “européen compensé”) ou ses coordonnées géographiques ; cela permettrait de prélever un type de sol particulier ultérieurement ou faciliterait la définition du sol selon divers systèmes de classification utilisés dans différents pays. Le prélèvement ne doit s'effectuer que dans l'horizon A jusqu'à une profondeur maximale de 20 cm. Si un horizon  $O_h$  est présent dans le sol n°7 en particulier, il devrait être inclus dans l'échantillon.

24. Les échantillons de sol devraient être transportés dans des récipients où règne une température qui ne risque pas d'altérer sensiblement les propriétés initiales du sol.

### **Stockage**

25. Il est préférable d'utiliser des sols qui viennent d'être extraits du site. Ce n'est que lorsque cela s'avère impossible que le sol peut être stocké à température ambiante et doit être séché à l'air. Aucune limite n'est recommandée concernant la durée du stockage, mais les sols entreposés durant plus de trois ans devraient, avant d'être utilisés, subir une nouvelle analyse de leur teneur en carbone organique, pH et CEC.

### **Manipulation et préparation des échantillons de sol pour l'essai**

26. Les sols sont séchés à l'air à température ambiante (de préférence entre 20 et 25°C). La désagrégation devrait être effectuée avec une force minimale de façon à conserver autant que possible la texture originale du sol. Les sols sont tamisés en particules  $\leq 2$  mm ; la méthode de tamisage devrait s'aligner sur les recommandations de la norme ISO 10381-6 “Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 6”. On recommande d'homogénéiser soigneusement le sol afin d'accroître la reproductibilité des résultats.

27. La teneur en eau de chaque sol est déterminée à l'aide de trois fractions égales chauffées à 105°C jusqu'à ce que le poids ne varie plus de façon significative (environ 12 heures). Dans tous les calculs, la masse du sol se réfère à la masse du sol séché au four, c'est-à-dire le poids du sol corrigé en fonction de sa teneur en eau.

### **Préparation de la substance d'essai à appliquer au sol**

28. La substance d'essai est dissoute dans une solution de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,01 M dans de l'eau distillée ou désionisée ; la solution de  $\text{CaCl}_2$  est utilisée comme solvant en phase aqueuse pour améliorer la centrifugation et réduire au minimum l'échange de cations. La concentration de la solution mère devrait de préférence être supérieure de trois puissances de dix à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée. Ce seuil garantit la précision des mesures effectuées dans le cadre de la méthode suivie par la présente Ligne directrice (paragraphes 52-58) ; en outre, la concentration de la solution mère devrait être inférieure à la solubilité de la substance d'essai dans l'eau.

29. La solution mère devrait de préférence être préparée juste avant d'être appliquée aux échantillons de sol et doit être conservée dans l'obscurité à 4°C dans un récipient fermé. La durée du stockage dépend de la stabilité de la substance d'essai et de sa concentration dans la solution.

30. Pour les substances peu solubles uniquement ( $S_c < 10^{-4}$  g l<sup>-1</sup>), on pourra recourir à un solubilisant approprié lorsque la substance est difficile à dissoudre. Ce solubilisant (a) devrait être miscible avec l'eau, comme le méthanol ou l'acétonitrile ; (b) devrait avoir une concentration qui ne dépasse pas 1 pour cent du volume total de la solution mère et une concentration inférieure à cette valeur dans la solution de la

substance d'essai qui entrera en contact avec le sol (de préférence inférieure à 0,1 pour cent) ; et (c) ne devrait pas être un surfactant ou entraîner des réactions de solvolysse avec la substance d'essai. L'utilisation d'un solubilisant devrait être stipulée et justifiée dans le rapport de l'essai.

31. Un autre moyen de traiter les substances peu solubles consiste à introduire la substance d'essai dans le système d'essai à l'aide d'un solvant auxiliaire : la substance est dissoute dans un solvant organique, dont une fraction est ajoutée au système constitué par le sol et par une solution 0,01 M de  $\text{CaCl}_2$  dans de l'eau distillée ou désionisée. La concentration du solvant organique dans la phase aqueuse devrait être aussi faible que possible et ne pas excéder en principe 0,1 pour cent. L'expérimentateur devra toutefois tenir compte du fait que l'introduction de la substance à l'aide d'une solution organique est susceptible de nuire à la reproductibilité des volumes. La concentration de la substance d'essai et du solvant auxiliaire risquent donc de varier légèrement entre les essais et d'introduire une erreur supplémentaire.

### **CONDITIONS PRÉALABLES À L'ESSAI D'ADSORPTION/DÉSORPTION**

#### **Méthode d'analyse**

32. Les principaux paramètres susceptibles d'influencer la précision des mesures de sorption sont la précision de la méthode d'analyse appliquée à la solution et aux phases adsorbées, la stabilité et la pureté de la substance d'essai, l'obtention d'un équilibre de sorption, l'ampleur de la variation de la concentration dans la solution, le rapport sol/solution et les modifications de la structure du sol au cours de l'équilibrage (35, 59-62). L'Annexe 3 fournit quelques exemples se rapportant à la précision.

33. La fiabilité de la méthode d'analyse doit être vérifiée pour la gamme de concentrations que l'on pourrait observer durant l'essai. L'expérimentateur ne doit pas hésiter à mettre au point une méthode appropriée présentant l'exactitude, la précision, la reproductibilité, les seuils de détection et les taux de récupération requis. L'expérience exposée ci-dessous donne quelques indications sur la manière de conduire ce type d'essai.

34. Un volume adéquat de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, par exemple  $100 \text{ cm}^3$ , est agité pendant quatre heures avec une certaine masse, par exemple 20 g, de sol très adsorbant, autrement dit avec une teneur élevée en carbone organique et en argile ; ces poids et volumes peuvent varier suivant les besoins de l'analyse, mais un rapport sol/solution de 1/5 constitue un bon point de départ. Le mélange est centrifugé et la phase aqueuse peut être filtrée. Un certain volume de solution mère de la substance d'essai est ajouté à cette dernière en vue d'obtenir une concentration nominale comprise dans la gamme qui sera vraisemblablement observée au cours de l'essai. Ce volume ne devrait pas dépasser 10 pour cent du volume final de la phase aqueuse, afin d'éviter autant que possible de modifier la nature de la solution de pré-équilibre. La solution est analysée.

35. Il faut inclure un essai à blanc constitué du système sol-solution de  $\text{CaCl}_2$  (sans la substance d'essai), afin de vérifier la présence éventuelle d'artefacts dans la méthode d'analyse et d'effets matriciels causés par le sol.

36. Les méthodes d'analyse applicables aux mesures de sorption comprennent la chromatographie gaz-liquide (CGL), la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP), la spectrométrie (par exemple une chromatographie en phase gazeuse, ou en phase liquide à haute performance, couplée à la spectrométrie de masse) et le comptage de la scintillation en phase liquide (pour les substances radiomarquées). Indépendamment de la méthode d'analyse utilisée, on considère que les quantités récupérées devraient être comprises entre 90 pour cent et 110 pour cent de la valeur nominale. Pour que la détection et l'évaluation puissent avoir lieu après le partage, les seuils de détection de la méthode d'analyse devraient être inférieurs d'au moins deux puissances de dix à la concentration nominale.

37. Les caractéristiques et les limites de détection de la méthode d'analyse applicable aux études d'adsorption jouent un rôle important dans la définition des conditions de l'essai et de l'ensemble du mode opératoire de l'essai. La présente Ligne directrice livre une procédure expérimentale générale et fournit des recommandations et des indications pour appliquer des solutions de remplacement au cas où la méthode d'analyse et l'équipement du laboratoire imposeraient des limitations.

### Sélection des rapports sol/solution optimaux

38. La sélection des rapports sol/solution convenant aux études de sorption dépend du coefficient de répartition  $K_d$  et du degré relatif d'adsorption désiré. L'évolution de la concentration de la substance dans la solution détermine la précision statistique de la mesure en fonction de la forme de l'équation d'adsorption et de la limite de la méthode d'analyse, lors de la détection de la concentration de la substance chimique en solution. En règle générale, il est donc utile de recourir à quelques rapports fixes, pour lesquels le pourcentage adsorbé est supérieur à 20 pour cent et de préférence supérieur à 50 pour cent (62), tout en veillant à maintenir la concentration de la substance d'essai dans la phase aqueuse suffisamment élevée pour pouvoir la mesurer avec précision. C'est particulièrement important dans le cas des pourcentages d'adsorption élevés.

39. S'agissant des remarques qui précèdent, il est opportun de partir d'une estimation de  $K_d$ , par des essais préliminaires ou par des techniques d'estimation établies (Annexe 4), pour sélectionner les rapports sol/eau appropriés. La sélection d'un rapport adéquat peut alors s'effectuer à partir d'une courbe des rapports sol/solution en fonction de  $K_d$  pour des pourcentages d'adsorption définis (fig. 1). L'équation d'adsorption correspondante est supposée être linéaire<sup>1)</sup>. La relation applicable s'obtient en reformulant l'équation (4) du  $K_d$  sous la forme de l'équation (1).

$$\frac{V_0}{m_{\text{sol}}} = \left( \frac{m_0}{m_s^{\text{ads}}(\text{eq})} - 1 \right) K_d \quad (1)$$

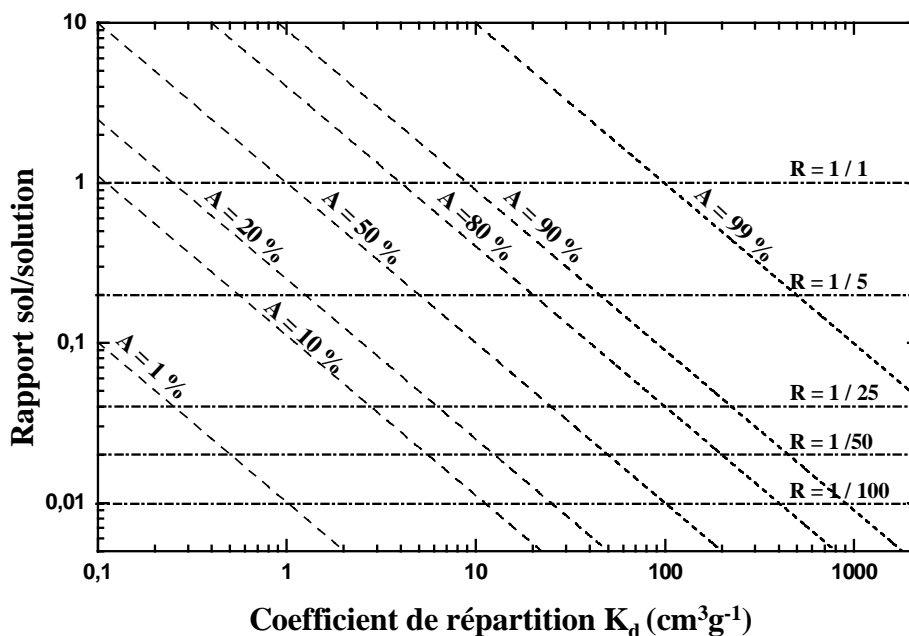
ou sous sa forme logarithmique en supposant que  $R = m_{\text{sol}}/V_0$  et que  $A_{\text{eq}}\%/100 = \frac{m_s^{\text{ads}}(\text{eq})}{m_0}$  :

$$\log R = - \log K_d + \log \left[ \frac{(A_{\text{eq}}\%/100)}{(1-A_{\text{eq}}\%/100)} \right] \quad (2)$$

---

1)  $C_s^{\text{ads}}(\text{eq}) = K_d \cdot C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$





**Figure 1.** Relation entre les rapports sol/solution et  $K_d$  pour différents pourcentages de substance d'essai adsorbée

40. La figure 1 montre les rapports sol/solution requis en fonction de  $K_d$  pour différents niveaux d'adsorption. Avec un rapport sol/solution de 1/5, par exemple, et un  $K_d$  de 20, l'adsorption s'élève environ à 80 pour cent. Pour obtenir 50 pour cent d'adsorption avec le même  $K_d$ , il faut appliquer un rapport 1/25. Cette manière de choisir les rapports sol/solution appropriés offre suffisamment de souplesse au chercheur pour lui permettre de répondre aux nécessités de l'essai.

41. Les cas qui présentent plus de difficultés sont ceux où la substance chimique est très légèrement ou fortement adsorbée. En cas d'adsorption faible, on recommande un rapport sol/solution de 1/1, bien que pour certains types de sol très organiques il puisse être nécessaire d'appliquer des rapports plus petits en vue d'obtenir une suspension épaisse. Quoiqu'il en soit, la méthode d'analyse doit permettre de mesurer de petits changements dans la concentration de la solution ; faute de quoi, la mesure de l'adsorption serait inexacte. D'autre part, en présence de coefficients de répartition  $K_d$  très élevés, le rapport sol/solution peut aller jusqu'à 1/100 pour qu'une quantité appréciable de substance chimique subsiste en solution. Il faut cependant veiller à mélanger les phases correctement et à laisser suffisamment de temps au système pour s'équilibrer. Une autre manière de traiter ces cas extrêmes lorsqu'on ne dispose pas de la méthode d'analyse adéquate consiste à prévoir la valeur de  $K_d$  en appliquant des techniques d'estimation fondées, par exemple, sur des valeurs de  $P_{oc}$  (Annexe 4). Cette démarche pourrait s'avérer particulièrement utile pour les substances chimiques peu adsorbées/polaires dont le  $P_{oc}$  est  $< 20$  et pour les substances chimiques lipophiles/très sorbantes dont le  $P_{oc}$  est  $> 10^4$ .

## **CONDUITE DE L'ESSAI**

### **Conditions expérimentales**

42. Toutes les opérations sont réalisées à la température ambiante du laboratoire et, si possible, à une température constante comprise entre 20 °C et 25 °C.

43. Les conditions de centrifugation doivent permettre de séparer les particules supérieures à 0,2 µm de la solution. Cette valeur correspond à la plus petite dimension de particule considérée comme solide et marque la limite entre les particules solides et colloïdales. Des indications sur la façon de déterminer les conditions de centrifugation sont données à l'Annexe 5.

44. Si la centrifugeuse n'assure pas la séparation des particules supérieures à 0,2 µm, la centrifugation peut être combinée à une filtration avec des filtres de 0,2 µm. Ces filtres devraient être fabriqués dans un matériau inerte approprié pour qu'il n'y ait pas de pertes de la substance d'essai sur ces derniers. Il est toujours nécessaire de prouver qu'aucune perte de la substance d'essai ne s'est produite au cours de la filtration.

### **Première étape - étude préliminaire**

45. L'objectif de l'étude préliminaire a déjà été donné au paragraphe 8, à la section "Portée". Les orientations relatives à la conduite de cet essai sont incluses dans l'expérience proposée ci-dessous.

### **Sélection de rapports optimaux sol/solution**

46. Deux types de sol et trois rapports sol/solution (six expériences) sont utilisés. L'un des types de sol renferme une teneur élevée en carbone organique et faible en argile, et l'autre type une teneur faible en carbone organique et forte en argile. On propose les rapports sol/solution suivants. Cependant, les valeurs absolues de la masse du sol et du volume de solution aqueuse correspondant à ces rapports sont susceptibles de varier suivant l'équipement des laboratoires :

- 50 g de sol et 50 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de la substance d'essai (rapport 1/1) ;
- 10 g de sol et 50 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de la substance d'essai (rapport 1/5) ;
- 2 g de sol et 50 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de la substance d'essai (rapport 1/25).

47. La quantité minimale de sol nécessaire à l'expérience dépend des installations du laboratoire et des performances de la méthode d'analyse employée. Il est toutefois recommandé d'utiliser au moins 1 g, et de préférence 2 g, afin d'obtenir des résultats fiables à l'issue de l'essai.

48. Un échantillon témoin ne contenant que la substance d'essai dans une solution de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M (sans sol) est soumis exactement aux mêmes étapes que les systèmes testés, pour vérifier la stabilité de la substance d'essai dans une solution de CaCl<sub>2</sub> et son adsorption éventuelle sur les parois des récipients d'essai.

49. Un essai à blanc par sol est conduit avec la même quantité de sol et un volume total de 50 cm<sup>3</sup> d'une solution de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M (sans la substance d'essai), à travers les mêmes étapes que les systèmes testés. Ce témoin de référence permet de détecter, au cours de l'analyse, des composés qui interfèrent ou des sols contaminés.

50. Toutes les expériences, y compris celles menées avec les témoins et les blancs, devraient être réalisées en au moins deux exemplaires. Le nombre total d'échantillons qui devraient être préparés pour l'étude peut être calculé d'après la méthode qui sera suivie (paragraphe 57-58).

51. Les méthodes s'appliquant à l'étude préliminaire et à l'étude principale sont généralement identiques, les exceptions seront mentionnées le cas échéant.

52. Les échantillons de sol séchés à l'air sont équilibrés par secouage dans un volume d'au moins  $45 \text{ cm}^3$  de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M durant toute la nuit (12 heures) qui précède l'expérience. On ajoute ensuite un certain volume de la solution mère de la substance d'essai pour porter le volume final à  $50 \text{ cm}^3$ . Ce volume de solution mère ajouté : (a) ne devrait pas excéder 10 pour cent du volume final de  $50 \text{ cm}^3$  de la phase aqueuse, afin d'éviter autant que possible de modifier la nature de la solution de pré-équilibre, et (b) devrait de préférence donner une concentration initiale de la substance d'essai en contact avec le sol ( $C_0$ ) supérieure d'au moins deux ordres de grandeur à la limite de détection de la méthode d'analyse ; ce seuil préserve la précision des mesures, même en cas de forte adsorption (> 90 pour cent), et permet de déterminer ultérieurement les isothermes d'adsorption. On recommande également de faire en sorte, si possible, que la concentration initiale de la substance ( $C_0$ ) ne dépasse pas la moitié de sa limite de solubilité.

53. Le calcul de la concentration de la solution mère ( $C_{st}$ ) est illustré par un exemple donné plus bas. Une limite de détection de  $0,01 \mu\text{g cm}^{-3}$  et une adsorption de 90 pour cent sont prises comme hypothèses ; aussi la concentration initiale de la substance d'essai en contact avec le sol devrait-elle être de  $1 \mu\text{g cm}^{-3}$ , de préférence, (supérieure de deux ordres de grandeur à la limite de détection). Supposons que l'on ajoute le volume maximum recommandé de solution mère, à savoir  $5 \text{ cm}^3$ , à  $45 \text{ cm}^3$  d'une solution d'équilibre de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (= 10 pour cent de solution mère dans un volume total de  $50 \text{ cm}^3$  de phase aqueuse), la concentration de la solution mère devrait être de  $10 \mu\text{g cm}^{-3}$  ; autrement dit, de trois ordres de grandeur supérieure à la limite de détection de la méthode d'analyse.

54. Le pH de la phase aqueuse devrait être mesuré avant et après le contact avec le sol, puisqu'il joue un rôle important dans l'ensemble du processus d'adsorption, notamment dans le cas des substances ionisables.

55. Le mélange est agité jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Le délai d'équilibre dans les sols est très variable en fonction de la substance chimique et du sol ; une période de 24 h suffit généralement (77). Dans l'étude préliminaire, des échantillons peuvent être prélevés à intervalles réguliers au cours d'une période de secouage de 48 h (par exemple à 4, 8, 24 et 48 h). Les moments où l'on effectue les analyses peuvent toutefois être fixés avec souplesse pour tenir compte de l'horaire de travail du laboratoire.

56. Il existe deux possibilités pour analyser la substance d'essai dans la solution aqueuse : (a) la méthode en parallèle et (b) la méthode en série. Il convient de signaler que, si la méthode en parallèle est plus fastidieuse sur le plan expérimental, le traitement mathématique des résultats est plus simple (Annexe 6). Le choix de la méthode à suivre est cependant laissé au chercheur, qui devra tenir compte de l'équipement et des ressources du laboratoire.

57. (a) Méthode en parallèle : on prépare des échantillons possédant le même rapport sol/solution, en nombre égal aux intervalles de temps auxquels on souhaite étudier la cinétique d'adsorption. Après la centrifugation et, si on le souhaite, la filtration, on récupère la plus grande quantité possible de la phase aqueuse du premier tube pour la mesurer après, par exemple, 4 h, celle du deuxième tube après 8 h, celle du troisième après 24 h, etc.

58. (b) Méthode en série : on ne prépare qu'un échantillon en deux exemplaires pour chaque rapport sol/solution. Le mélange est centrifugé à des intervalles de temps définis pour séparer les phases. La substance d'essai est immédiatement analysée dans une petite fraction de la phase aqueuse ; ensuite l'expérience se poursuit avec le mélange original. Si une filtration est effectuée après la centrifugation, le laboratoire devrait être équipé pour filtrer de petites fractions de phase aqueuse. On recommande de ne pas prélever un volume total de fractions supérieur à 1 pour cent du volume total de la solution, afin de ne pas

modifier de façon significative le rapport sol/solution et diminuer ainsi la masse de soluté susceptible d'être adsorbé durant l'essai.

59. Le pourcentage d'adsorption  $A_{t_i}$  est calculé aux différents temps ( $t_i$ ) en fonction de la concentration nominale initiale et de la concentration mesurée au moment du prélèvement ( $t_i$ ), corrigée pour tenir compte du blanc. On trace la courbe de  $A_{t_i}$  en fonction du temps (fig. 1, Annexe 6) pour estimer l'établissement du plateau d'équilibre<sup>2)</sup>. La valeur de  $K_d$  à l'équilibre est aussi calculée. En fonction de la valeur de  $K_d$  on sélectionne les rapports sol/solution appropriés sur la fig. 1 de façon que le pourcentage d'adsorption dépasse 20 pour cent et de préférence 50 pour cent (61). Toutes les équations et les principes utiles pour tracer la courbe sont fournis dans la section "Résultats et rapport" et à l'Annexe 6.

### Détermination de la durée d'établissement de l'équilibre d'adsorption et de la quantité de substance d'essai adsorbée à l'équilibre

60. Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe 59, les courbes de  $A_{t_i}$  ou de  $C_{aq}^{ads}$  en fonction du temps permettent d'estimer la réalisation de l'équilibre d'adsorption et la quantité de substance d'essai adsorbée à l'équilibre. Les figures 1 et 2 de l'annexe 6 illustrent ces courbes. La durée d'équilibrage est le temps mis par le système pour atteindre un plateau.

61. Si un sol particulier ne donne aucun plateau mais un accroissement constant, c'est peut-être dû à des facteurs de tels que la biodégradation ou la diffusion lente. La biodégradation peut être mise en évidence en reproduisant l'expérience avec un échantillon de sol stérilisé. Si même dans ce cas, il n'obtient aucun plateau, l'expérimentateur devrait envisager d'autres phénomènes susceptibles d'interférer avec ses études particulières ; il pourrait, pour ce faire, apporter des modifications pertinentes aux conditions expérimentales (température, durée du secouage, rapports sol/solution). C'est à l'expérimentateur de décider s'il souhaite poursuivre ou non l'essai en dépit du fait que l'équilibre risque de ne jamais être atteint.

### Adsorption sur les parois du récipient d'essai et stabilité de la substance d'essai

62. Certaines informations relatives à l'adsorption de la substance d'essai sur les parois des récipients d'essai et à sa stabilité peuvent être obtenues en analysant les échantillons témoins. Si on constate une perte supérieure à l'écart-type de la méthode d'analyse, il se pourrait que des phénomènes de dégradation non biologique ou d'adsorption sur la surface du récipient d'essai soient en cause. La distinction entre ces deux phénomènes pourrait être établie en rinçant à fond les parois du récipient à l'aide d'un volume connu d'un solvant approprié et en analysant la solution de rinçage afin d'y détecter la présence éventuelle de la substance d'essai. Si aucune adsorption sur la surface des récipients d'essai n'a été mise en évidence, la perte reflète une instabilité non biologique de la substance d'essai. Si on constate une adsorption, il faut changer le matériau des récipients d'essai. Toutefois, les données relatives à l'adsorption sur la surface des récipients d'essai tirées de cette expérience ne peuvent être directement extrapolées à l'expérience sol/solution. La présence de sol réduira généralement cette adsorption.

63. Des informations supplémentaires sur la stabilité de la substance d'essai peuvent être tirées de la détermination du bilan de la masse parentale en fonction du temps. Autrement dit, on détermine la quantité de substance d'essai dans la phase aqueuse, les extraits de sol et les parois du récipient d'essai. La différence entre la masse de la substance d'essai introduite et la somme des quantités de substance d'essai

---

<sup>2)</sup> La courbe de la concentration de la substance d'essai dans la phase aqueuse ( $C_{aq}^{ads}$ ) en fonction du temps pourrait aussi être utilisée pour estimer l'établissement du plateau d'équilibre (voir fig. 2 de l'Annexe 6).

dans la phase aqueuse, les extraits de sol et les parois du récipient d'essai est égale à la masse dégradée ou volatilisée ou non extraite. Pour déterminer le bilan massique, l'équilibre d'adsorption doit avoir été atteint au cours de l'expérience.

64. Le bilan massique est mesuré à la fois sur les sols et pour un rapport sol/solution par sol qui entraîne une perte supérieure à 20 pour cent et de préférence supérieure à 50 pour cent à l'équilibre. Lorsque l'expérience destinée à déterminer le rapport s'achève avec l'analyse du dernier échantillon de la phase aqueuse après 48 h, les phases sont séparées par centrifugation et, si on le souhaite, par filtration. On récupère la plus grande quantité possible de phase aqueuse et on applique un solvant d'extraction idoine (coefficient d'extraction d'au moins 95 pour cent) au sol afin d'extraire la substance d'essai. Il est recommandé de pratiquer au moins deux extractions successives. La quantité de substance d'essai dans les extraits tirés du sol et du récipient d'essai est déterminée et le bilan massique est calculé (équation 10, section "Résultats et rapport"). S'il est inférieur à 90 pour cent, la substance d'essai est considérée comme instable à l'échelle de temps de l'essai. L'étude peut cependant se poursuivre en tenant compte de l'instabilité de la substance d'essai ; dans ce cas, on recommande d'analyser les deux phases dans l'étude principale.

### **Deuxième étape - cinétique d'adsorption à une concentration de la substance d'essai**

65. On utilise cinq sols, choisis selon les indications du tableau 1. Il est avantageux d'inclure une partie ou la totalité des sols employés dans l'étude préliminaire, s'il y a lieu, parmi ces cinq sols. Dans ce cas, la deuxième étape ne doit pas être répétée pour les sols utilisés dans l'étude préliminaire.

66. La durée d'établissement de l'équilibre, le rapport sol/solution, le poids de l'échantillon de sol, le volume de la phase aqueuse en contact avec le sol et la concentration de la substance d'essai dans la solution sont choisis en fonction des résultats de l'étude préliminaire. L'analyse devrait être conduite de préférence après environ 2, 4, 6, 8 (éventuellement 10 aussi) et 24 heures de contact. La durée du secouage peut être prolongée jusqu'à 48 h au maximum si la substance chimique requiert une durée d'équilibrage plus longue compte tenu des résultats de la détermination du rapport. Cependant, les moments de l'analyse peuvent être établis avec souplesse.

67. Chaque expérience (un sol et une solution) est réalisée en au moins deux exemplaires pour permettre d'estimer la variance des résultats. Un blanc est testé parallèlement à chaque expérience. Il se compose du sol et d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, sans substance d'essai, et possède un poids et un volume identiques à ceux des échantillons de l'expérience. Un échantillon témoin ne comportant que la substance d'essai dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (sans sol) est soumis à la même procédure expérimentale, afin de parer aux imprévus. Le déroulement de l'essai est décrit aux paragraphes 52-59.

68. Le pourcentage d'adsorption est calculé aux différents temps  $A_{t_i}$  ou intervalles de temps  $A_{\Delta t_i}$  (conformément aux besoins de l'étude) et porté sur un graphique en fonction du temps. Le coefficient de répartition  $K_d$  à l'équilibre et le coefficient d'adsorption normalisé du carbone organique  $K_{oc}$  (pour les substances organiques non polaires) sont aussi calculés.

### **Résultats et examen de l'essai sur la cinétique d'adsorption**

69. La valeur linéaire  $K_d$  décrit généralement avec précision le comportement sorbant dans le sol (35)(78) et constitue une expression de la mobilité intrinsèque des produits chimiques dans le sol. À titre d'exemple, les substances chimiques ayant un  $K_d \leq 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  sont généralement considérées comme qualitativement mobiles. Un système de classification de la mobilité fondé sur les valeurs de  $K_{oc}$  a

également été mis au point par McCall *et al.* (16). Il existe en outre, des systèmes de classification de la lixiviation fondés sur une relation entre  $K_{oc}$  et DT-50<sup>3)</sup> (32)(79).

70. Des études d'analyse de l'erreur (61) montrent aussi que les valeurs de  $K_d$  inférieures à  $0,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ne peuvent être estimées avec précision à partir d'une diminution de la concentration dans la phase aqueuse, même lorsqu'on applique le rapport sol/solution le plus favorable (du point de vue de la précision), à savoir 1/1. Dans ce cas, on recommande d'analyser les deux phases : le sol et la solution.

71. Eu égard aux remarques qui précèdent, on recommande de poursuivre l'étude du comportement adsorbant d'un produit chimique dans le sol et sa mobilité potentielle en déterminant les isothermes d'adsorption de Freundlich se rapportant à ces systèmes, pour lesquels il est possible de déduire  $K_d$  avec précision à l'aide du protocole expérimental exposé dans la présente Ligne directrice. Il est possible d'effectuer une détermination précise si la valeur obtenue en multipliant  $K_d$  par le rapport sol/solution est  $> 0,3$ , lorsque les mesures se fondent sur une diminution de la concentration dans la phase aqueuse (méthode indirecte), ou  $> 0,1$  lorsque les deux phases sont analysées (méthode directe) (61).

### **Troisième étape - Isothermes d'adsorption et cinétique de désorption/isothermes de désorption**

#### **Isothermes d'adsorption**

72. On utilise cinq concentrations de la substance d'essai, couvrant de préférence deux puissances de dix ; dans le choix de ces concentrations, il faut tenir compte de la solubilité dans l'eau et des concentrations résultantes à l'équilibre en solution aqueuse. On conservera le même rapport sol/solution par sol tout au long de l'étude. Le test d'adsorption est conduit conformément à la description des paragraphes 47-58, à cette différence près que la phase aqueuse n'est analysée qu'une seule fois lorsque l'équilibre est atteint, ce moment ayant été déterminé précédemment au cours de la deuxième étape. Les concentrations à l'équilibre dans la solution sont déterminées et la quantité adsorbée est calculée d'après la perte de substance d'essai dans la solution ou selon la méthode directe. La masse adsorbée par unité de masse du sol est portée sur un graphique en fonction de la concentration à l'équilibre de la substance d'essai (voir "Résultats et rapport").

#### **Résultats de l'expérience relative aux isothermes d'adsorption**

73. Parmi les modèles mathématiques de l'adsorption proposés jusqu'à présent, l'isotherme de Freundlich est celui qui s'utilise le plus fréquemment pour décrire ce processus. Des informations plus détaillées sur l'interprétation et l'importance des modèles d'adsorption figurent dans les références (41)(45) (80)(81)(82).

**Note :** Il convient de signaler que les valeurs de  $K_F$  (coefficient d'adsorption de Freundlich) de différentes substances ne peuvent être comparées que si elles sont exprimées dans les mêmes unités (83).

#### **Cinétique de désorption**

74. Cette expérience vise à déterminer le caractère réversible ou irréversible de l'adsorption d'un produit chimique sur un sol. Cette information est importante, puisque la désorption joue aussi un rôle appréciable dans le comportement d'une substance chimique dans le sol en conditions réelles. De surcroît, les renseignements sur la désorption sont des données de départ utiles pour la modélisation informatique de la lixiviation et du ruissellement des substances dissoutes. Si on souhaite réaliser une étude de la désorption, il est recommandé de mener l'étude décrite plus bas pour chaque système dont le  $K_d$  a pu être déterminé avec précision dans l'expérience précédente sur la cinétique d'adsorption.

---

<sup>3)</sup> DT-50 : temps nécessaire à la dégradation de 50 pour cent de la substance d'essai.

75. À l'instar de l'étude sur la cinétique d'adsorption, l'expérience relative à la cinétique de désorption peut être menée selon deux procédures : (a) la méthode en parallèle et (b) la méthode en série. Le choix de la méthode est laissé à l'expérimentateur qui devra tenir compte de l'équipement et des ressources du laboratoire, en gardant à l'esprit les remarques formulées au paragraphe 56.

76. (a) Méthode en parallèle : pour chaque sol sélectionné pour l'étude de désorption, on prépare des échantillons possédant le même rapport sol/solution en autant d'exemplaires qu'il y a d'intervalles de temps auxquels on souhaite étudier la cinétique de désorption. Il serait préférable d'appliquer les mêmes intervalles de temps que dans l'expérience relative à la cinétique d'adsorption ; la durée totale pourra toutefois être prolongée, s'il y a lieu, pour que le système atteigne l'équilibre de désorption. Un blanc (un sol, une solution) est testé parallèlement à chaque expérience. Il comprend le sol et une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, sans la substance d'essai, et possède un poids et un volume identiques à ceux des échantillons de l'expérience. Un échantillon témoin composé de la substance d'essai dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (sans sol) est soumis au même protocole expérimental. Tous les mélanges de sol et de solution sont agités jusqu'à ce qu'ils aient atteint l'équilibre d'adsorption (selon ce qui a été déterminé précédemment lors de la deuxième étape). Les phases sont ensuite séparées par centrifugation et la plus grande quantité possible de la phase aqueuse est enlevée. Le volume de la solution retirée est remplacé par un volume égal de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, sans la substance d'essai, et les nouveaux mélanges sont agités une deuxième fois. La plus grande quantité possible de phase aqueuse du premier tube est récupérée et mesurée après 2 heures, par exemple, celle du deuxième tube après 4 h, celle du troisième après 6 h, etc. jusqu'à ce que l'équilibre de désorption soit atteint.

77. (b) Méthode en série : après l'expérience concernant la cinétique d'adsorption, le mélange est centrifugé et la plus grande quantité possible de phase aqueuse est retirée. Le volume de la solution enlevée est remplacé par un volume identique de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, sans la substance d'essai. Le nouveau mélange est agité jusqu'à l'équilibre de désorption. Au cours de cette période, le mélange est centrifugé à intervalles de temps définis pour séparer les phases. La substance d'essai est immédiatement analysée dans une petite fraction de la phase aqueuse ; ensuite l'expérience se poursuit avec le mélange initial. Le volume de chaque fraction devrait être inférieur à 1 pour cent du volume total. On ajoute une quantité identique de solution neuve de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M au mélange afin de conserver le rapport sol/solution, en maintenant l'agitation jusqu'au prochain intervalle de temps.

78. Le pourcentage de désorption est calculé aux différents temps  $D_{t_i}$  ou intervalles de temps  $D_{\Delta t_i}$  (conformément aux besoins de l'étude) et porté sur un graphique en fonction du temps. Le coefficient de désorption  $K_{\text{des}}$  à l'équilibre est aussi calculé. Toutes les équations pertinentes figurent dans la section "Résultats et rapport" et à l'Annexe 6.

### Résultats de l'expérience relative à la cinétique de désorption

79. Une courbe classique des pourcentages de désorption  $D_{t_i}$  et d'adsorption  $A_{t_i}$  en fonction du temps permet d'estimer la réversibilité de l'adsorption. Si l'équilibre de désorption est atteint, même deux fois plus lentement que l'équilibre d'adsorption, et que la désorption totale est supérieure à 75 pour cent de la quantité adsorbée, l'adsorption est considérée comme réversible.

### **Isothermes de désorption**

80. Les isothermes de désorption de Freundlich sont déterminées sur les sols utilisés dans l'expérience sur les isothermes d'adsorption. Le test de désorption est conduit conformément à la description de la section "Cinétique de désorption" (paragraphe 76 ou 77), à la seule différence que la phase aqueuse n'est analysée qu'une fois, à l'équilibre de désorption. La quantité de substance d'essai désorbée est calculée. La concentration de substance d'essai restée adsorbée sur le sol à l'équilibre de

désorption est portée sur un graphique en fonction de la concentration de la substance d'essai en solution à l'équilibre (voir "Résultats et rapport" et l'Annexe 6).

### **RÉSULTATS ET RAPPORT**

81. Les résultats des analyses sont présentés sous forme de tableau (voir Annexe 7). Les différentes mesures et les moyennes calculées sont indiquées. Les isothermes d'adsorption sont représentées sur un graphique. Les calculs s'effectuent suivant les indications des paragraphes 83-86.

82. Aux fins de l'essai, on considère que 1 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse pèse 1 g. Le rapport sol/solution peut ainsi être exprimé en unités de poids/poids ou de poids/volume avec le même chiffre.

#### **Adsorption**

83. L'adsorption ( $A_{t_i}$ ) est définie comme le pourcentage de substance adsorbée sur le sol par rapport à la quantité présente au début de l'essai, dans les conditions de ce dernier. Si la substance d'essai est stable et ne subit pas une adsorption significative sur les parois du récipient,  $A_{t_i}$  est calculée aux différents temps  $t_i$  à l'aide de l'équation :

$$A_{t_i} = \frac{m_s^{\text{ads}}(t_i) \cdot 100}{m_0} \quad (\%) \quad (3)$$

où :

$A_{t_i}$  = pourcentage d'adsorption à l'instant  $t_i$  (%)

$m_s^{\text{ads}}(t_i)$  = masse de la substance d'essai adsorbée sur le sol à l'instant  $t_i$  (µg)

$m_0$  = masse de la substance d'essai dans le tube à essai au début du test (µg).

Des informations détaillées sur la manière de calculer le pourcentage d'adsorption  $A_{t_i}$  pour les méthodes en parallèle et en série sont données à l'Annexe 6.

84. Le coefficient de répartition  $K_d$  est le rapport entre la concentration de la substance dans la phase sol et la concentration massique de la substance en solution aqueuse, dans les conditions de l'essai, lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint.

$$K_d = \frac{C_s^{\text{ads}}(\text{eq})}{C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})} = \frac{m_s^{\text{ads}}(\text{eq})}{m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})} \frac{V_0}{m_{\text{sol}}} \quad (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (4)$$

où :

$C_s^{\text{ads}}(\text{eq})$  = concentration de la substance adsorbée sur le sol à l'équilibre d'adsorption (µg g<sup>-1</sup>);

$C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  = concentration massique de la substance en solution aqueuse à l'équilibre d'adsorption (µg cm<sup>-3</sup>); cette concentration est mesurée par analyse et tient compte des blancs ;

$m_s^{\text{ads}}(\text{eq})$  = masse de la substance d'essai adsorbée sur le sol à l'équilibre d'adsorption (µg) ;



$m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  = masse de la substance d'essai en solution à l'équilibre d'adsorption ( $\mu\text{g}$ ) ;

$m_{\text{sol}}$  = quantité de phase sol, exprimée en masse sèche de sol (g) ;

$V_0$  = volume initial de la phase aqueuse en contact avec le sol ( $\text{cm}^3$ ).

85. La relation entre  $A_{\text{eq}}$  et  $K_d$  est donnée par :

$$K_d = \frac{A_{\text{eq}}}{100 - A_{\text{eq}}} \cdot \frac{V_0}{m_{\text{sol}}} \quad (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (5)$$

où :

$A_{\text{eq}}$  = pourcentage d'adsorption à l'équilibre d'adsorption (%).

86. Le coefficient d'adsorption normalisé du carbone organique  $K_{\text{oc}}$  établit une relation entre le coefficient de répartition  $K_d$  et la teneur en carbone organique de l'échantillon de sol :

$$K_{\text{oc}} = K_d \cdot \frac{100}{\% \text{oc}} \quad (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) \quad (6)$$

où :

$\% \text{oc}$  = pourcentage de carbone organique dans l'échantillon de sol ( $\text{g g}^{-1}$ ).

Le coefficient  $K_{\text{oc}}$  s'exprime par une seule valeur qui caractérise le partage, essentiellement des substances organiques non polaires, entre le carbone organique du sol ou des sédiments et l'eau. L'adsorption de ces composés est corrélée à la teneur en matières organiques du solide sorbant (7) ; les valeurs de  $K_{\text{oc}}$  dépendent donc des caractéristiques spécifiques des fractions humiques, dont les capacités de sorption diffèrent considérablement selon leur origine, leur genèse, etc.

### **Isothermes d'adsorption**

87. L'équation des isothermes d'adsorption de Freundlich fait le lien entre la concentration de substance d'essai adsorbée et la concentration de la substance d'essai en solution à l'équilibre (équation 8).

Les résultats sont traités de la même façon que dans la section "Adsorption" et on calcule pour chaque tube à essai la concentration de la substance d'essai adsorbée sur le sol après le test d'adsorption ( $C_s^{\text{ads}}(\text{eq})$ , symbolisé ailleurs par  $x/m$ ). On suppose que l'équilibre a été atteint et que  $C_s^{\text{ads}}(\text{eq})$  représente la valeur à l'équilibre :

$$C_s^{\text{ads}}(\text{eq}) = \frac{m_s^{\text{ads}}(\text{eq})}{m_{\text{sol}}} = \frac{[C_0 - C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})] \cdot V_0}{m_{\text{sol}}} \quad (\mu\text{g g}^{-1}) \quad (7)$$

L'équation d'adsorption de Freundlich est représentée par (8) :

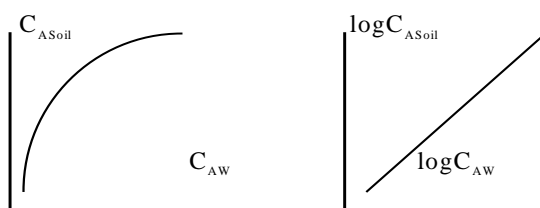
$$C_s^{\text{ads}}(\text{eq}) = K_F^{\text{ads}} \cdot C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})^{1/n} \quad (\mu\text{g g}^{-1}) \quad (8)$$

ou sous sa forme linéaire :

$$\log C_s^{\text{ads}}(\text{eq}) = \log K_F^{\text{ads}} + 1/n \cdot \log C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}) \quad (9)$$

- $K_F^{\text{ads}}$  = coefficient d'adsorption de Freundlich ; il se mesure en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  seulement si  $1/n = 1$  ; dans tous les autres cas, la pente  $1/n$  est introduite dans la dimension de  $K_F^{\text{ads}}$  ( $\mu\text{g}^{-1/n}(\text{cm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) ;
- $n$  = constante de régression ;  $1/n$  est généralement compris entre 0,7 et 1,0, ce qui montre que les résultats de la sorption s'écartent souvent légèrement de la linéarité.

On trace les courbes régies par les équations (8) et (9) et les valeurs de  $K_F^{\text{ads}}$  et de  $1/n$  sont calculées par une analyse de régression en appliquant l'équation 9. Le coefficient de corrélation  $r^2$  de l'équation logarithmique est aussi calculé. La fig. 2 montre un exemple de ce type de courbes.



**Fig. 2** Courbes d'adsorption normale et linéarisée de Freundlich

### Bilan massique

88. Le bilan massique (MB) désigne le pourcentage de substance qui peut être mesuré par analyse après un test d'adsorption par rapport à la quantité nominale de la substance au début de l'essai.

89. Les résultats seront traités différemment si le solvant est complètement miscible dans l'eau. Si tel est le cas, le traitement des données exposé à la section "Désorption" peut être appliqué pour déterminer la quantité de substance récupérée par extraction au solvant. Si le solvant est moins miscible dans l'eau, il conviendra de déterminer la quantité récupérée.

90. Le bilan massique (MB) de l'adsorption est calculé comme indiqué ci-après ; on suppose que le terme  $m_E$  correspond à la somme des masses de la substance d'essai extraites du sol et de la surface du récipient d'essai avec un solvant organique :

$$\text{MB} = \frac{(V_{\text{rec}} \cdot C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}) + m_E) \cdot 100}{V_0 \cdot C_0} \quad (\%) \quad (10)$$

- $\text{MB}$  = bilan massique (%)  
 $m_E$  = masse totale de substance d'essai extraite du sol et des parois du récipient d'essai en deux étapes ( $\mu\text{g}$ ) ;  
 $C_0$  = concentration massique initiale de la solution d'essai en contact avec le sol ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) ;

$V_{\text{rec}}$  = volume du surnageant récupéré après l'équilibre d'adsorption ( $\text{cm}^3$ ).

### Désorption

91. La désorption se réfère au pourcentage de substance d'essai désorbée par rapport à la quantité de substance adsorbée précédemment, dans les conditions de l'essai :

$$D_{t_i} = \frac{m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i)}{m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})} \cdot 100 \quad (\%) \quad (11)$$

où :

$D_{t_i}$  = pourcentage de désorption à l'instant  $t_i$  (%) ;

$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i)$  = masse de la substance d'essai désorbée du sol à l'instant  $t_i$  ( $\mu\text{g}$ ) ;

$m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  = masse de la substance d'essai adsorbée sur le sol à l'équilibre d'adsorption ( $\mu\text{g}$ ).

Des informations détaillées sur la manière de calculer le pourcentage de désorption  $D_{t_i}$  pour les méthodes en parallèle et en série sont données à l'Annexe 6.

92. Le coefficient de désorption apparent ( $K_{\text{des}}$ ) équivaut, dans les conditions de l'essai, au rapport entre la concentration de la substance restant dans la phase sol et la concentration massique de la substance désorbée en solution aqueuse, lorsque l'équilibre de désorption est atteint :

$$K_{\text{des}} = \frac{m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq}) - m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})}{m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})} \frac{V_{\text{T}}}{m_{\text{sol}}} \quad (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \quad (12)$$

où :

$K_{\text{des}}$  = coefficient de désorption ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) ;

$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})$  = masse totale de la substance d'essai désorbée du sol à l'équilibre de désorption ( $\mu\text{g}$ ) ;

$V_{\text{T}}$  = volume total de la phase aqueuse en contact avec le sol pendant l'essai de cinétique de désorption ( $\text{cm}^3$ ).

Les orientations pour le calcul de  $m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})$  sont fournies à l'Annexe 6, à la section "Désorption".

### Remarque

Si le test d'adsorption qui précède a été conduit selon la méthode en parallèle, le volume  $V_{\text{T}}$  de l'équation (12) est considéré comme égal à  $V_0$ .

### Isothermes de désorption

93. L'équation des isothermes de désorption de Freundlich établit la relation entre la concentration de la substance d'essai restée adsorbée sur le sol et la concentration de la substance d'essai en solution à l'équilibre de désorption (équation 16).

94. Pour chaque tube à essai, la concentration de la substance restant adsorbée sur le sol à l'équilibre de désorption est calculée comme suit :

$$C_s^{\text{des}}(\text{eq}) = \frac{m_s^{\text{ads}}(\text{eq}) - m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})}{m_{\text{sol}}} \quad (\mu\text{g g}^{-1}) \quad (13)$$

$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})$  est défini par :

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq}) = m_m^{\text{des}}(\text{eq}) \cdot \frac{V_0}{V_r^{\text{F}}} - m_{\text{aq}}^{\text{A}} \quad (\mu\text{g}) \quad (14)$$

où :

$C_s^{\text{des}}(\text{eq})$  = concentration de la substance d'essai restant adsorbée sur le sol à l'équilibre de désorption ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ;

$m_m^{\text{des}}(\text{eq})$  = masse de la substance déterminée par analyse dans la phase aqueuse à l'équilibre de désorption ( $\mu\text{g}$ ) ;

$m_{\text{aq}}^{\text{A}}$  = masse de la substance d'essai qui subsiste à la suite de l'équilibre d'adsorption en raison d'un remplacement incomplet du volume ( $\mu\text{g}$ ) ;

$m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  = masse de la substance en solution à l'équilibre d'adsorption ( $\mu\text{g}$ ) ;

$$m_{\text{aq}}^{\text{A}} = m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}) \cdot \left( \frac{V_0 - V_R}{V_0} \right) \quad (15)$$

$V_r^{\text{F}}$  = volume de la solution prélevée du tube pour mesurer la substance d'essai, à l'équilibre de désorption ( $\text{cm}^3$ ) ;

$V_R$  = volume du surnageant retiré du tube après la réalisation de l'équilibre d'adsorption et remplacé par le même volume d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M ( $\text{cm}^3$ ) ;

L'équation de désorption de Freundlich est représentée en (16) :

$$C_s^{\text{des}}(\text{eq}) = K_F^{\text{des}} \cdot C_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})^{1/n} \quad (\mu\text{g g}^{-1}) \quad (16)$$

ou sous sa forme linéaire :

$$\log C_s^{\text{des}}(\text{eq}) = \log K_F^{\text{des}} + 1/n \cdot \log C_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq}) \quad (17)$$

où :

$K_F^{\text{des}}$  = coefficient de désorption de Freundlich ;

$n$  = constante de régression ;

$C_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})$  = concentration massique de la substance en phase aqueuse à l'équilibre de désorption ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ ).

On trace les courbes régies par les équations (16) et (17) et les valeurs de  $K_F^{\text{des}}$  et de  $1/n$  sont calculées par une analyse de régression à l'aide de l'équation 17.

Remarque :

Si l'exposant d'adsorption ou de désorption de Freundlich  $1/n$  est égal à 1, les constantes d'adsorption ou de désorption de Freundlich ( $K_F^{\text{ads}}$  et  $K_F^{\text{des}}$ ) seront égales aux constantes d'adsorption ou de désorption à l'équilibre, respectivement  $K_d$  et  $K_{\text{des}}$ , et la courbe de  $C_s$  en fonction de  $C_{\text{aq}}$  sera linéaire. Si les exposants sont différents de 1, la courbe de  $C_s$  en fonction de  $C_{\text{aq}}$  ne sera pas linéaire et les constantes d'adsorption et de désorption varieront le long des isothermes.

## RAPPORT D'ESSAI

95. Le rapport d'essai devrait comporter les informations suivantes :

- Identification complète des échantillons de sol utilisés, à savoir :
  - coordonnées géographiques du site (latitude, longitude) ;
  - date du prélèvement ;
  - type d'utilisation (par exemple sol agricole, forestier, etc.) ;
  - profondeur du prélèvement ;
  - teneur en sable, en limon et en argile ;
  - valeurs du pH (dans une solution 0,01 M de  $\text{CaCl}_2$ ) ;
  - teneur en carbone organique ;
  - teneur en matière organique ;
  - teneur en azote ;
  - rapport C/N ;
  - capacité d'échange de cations (mmol/kg) ;
  - toutes les informations relatives à la collecte et au stockage des échantillons de sol ;
  - s'il y a lieu, toutes les informations utiles à l'interprétation de l'adsorption et de la désorption de la substance d'essai ;
  - référence des méthodes utilisées pour la détermination de chaque paramètre.
- informations pertinentes sur la substance d'essai ;
- température des expériences ;
- conditions de centrifugation ;
- procédure appliquée pour analyser la substance d'essai ;
- justification de l'utilisation éventuelle d'un solubilisant dans la préparation de la solution mère de la substance d'essai ;
- explication des corrections apportées aux calculs, le cas échéant ;
- données à introduire sur la fiche technique de l'Annexe 7 et présentations graphiques ;
- toutes les informations et les observations utiles pour l'interprétation des résultats de l'essai.

## BIBLIOGRAPHIE

1. H. Kukowski et G. Brümmer (1987), Investigations on the Adsorption and Desorption of Selected Chemicals in Soils. UBA Report 106 02 045, Part II.
2. O. Fränzle, G. Kuhnt et L. Vetter (1987), Selection of Representative Soils in the EC-Territory. UBA Report 106 02 045, Part I.

3. G. Kuhnt et H. Muntau (dir. publ.), EURO-Soils: Identification, Collection, Treatment, Characterisation. Special Publication no. 1.94.60, Centre commun de recherche. Commission européenne, ISPRA, décembre 1994.
4. Programme de l'OCDE sur les Lignes directrices pour les essais, Final Report of the OECD Workshop on Selection of Soils/Sediments, Belgirate, Italie, 18-20 janvier 1995 (juin 1995).
5. US-Environment Protection Agency: Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision N, Chemistry: Environmental Fate, Series 163-1, Leaching and Adsorption/Desorption Studies, Addendum 6 on Data Reporting, 540/09-88-026, Date: 1/1988.
6. US-Environment Protection Agency: Prevention, Pesticides and Toxic Substances, OPPTS Harminized Test Guidelines, Series 835-Fate, Transport and Transformation Test Guidelines, OPPTS No: 835.1220 Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm. EPA No: 712-C-96-048, avril 1996.
7. ASTM Standards, E 1195-87, Standard Test Method for Determining a Sorption Constant ( $K_{oc}$ ) for an Organic Chemical in Soil and Sediments.
8. Agriculture Canada : Guide d'homologation des pesticides au Canada : chimie et devenir dans l'environnement, 15 juillet 1987.
9. Netherlands Commission Registration Pesticides (1995): Application for registration of a pesticide. Section G. Behaviour of the product and its metabolites in soil, water and air.
10. Danish National Agency of Environmental Protection (octobre 1988): Criteria for registration of pesticides as especially dangerous to health or especially harmful to the environment.
11. BBA (1990), Guidelines for the Official Testing of Plant Protection Products, Biological Research Centre for Agriculture and Forestry, Brunswick, Allemagne.
12. Calvet R. (1989), "Évaluation des coefficients d'adsorption et prédiction de la mobilité des pesticides dans les sols", Aspects méthodologiques de l'étude du comportement des pesticides dans le sol (ed. P. Jamet), INRA, Paris (Revue).
13. R. Calvet (1980), "Adsorption-Desorption Phenomena" in Interactions between herbicides and the soil. (R.J. Hance, dir. publ.), Academic Press, Londres, pp. 83-122.
14. Hasset J.J. et Banwart W.L. (1989), "The sorption of nonpolar organics by soils and sediments" in Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Soil Science Society of America (S.S.S.A), Special Publication no. 22, pp 31-44.
15. van Genuchten M. Th., Davidson J.M. et Wierenga P.J. (1974), "An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media". Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38 (1), 29-35.
16. McCall P.J., Laskowski D.A., Swann R.L. et Dishburger H.J. (1981), "Measurement 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 DC.
17. Lambert S.M., Porter P.E. et Schiefferrstein R.H. (1965), "Movement and sorption of chemicals applied to the soil". Weeds, 13, 185-190.

18. Rhodes R.C., Belasco I.J. et Pease H.L. (1970) "Determination of mobility and adsorption of agrochemicals in soils". *J. Agric. Food Chem.*, 18, 524-528.
19. Russell M.H. (1995), "Recommended approaches to assess pesticide mobility in soil" in *Environmental Behavior of Agrochemicals* (T.R. Roberts et P.C. Kearney, dir. publ.). John Wiley & Sons Ltd.
20. Esser H.O., Hemingway R.J., Klein W., Sharp D.B., Vonk J.W. et Holland P.T. (1988), "Recommended approach to the evaluation of the environmental behavior of pesticides", IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) Reports on Pesticides (24). *Pure Appl. Chem.*, 60, 901-932.
21. Guth J.A., Burkhard N. et D.O. Eberle (1976), "Experimental models for studying the persistence of pesticides in soils". *Proc. BCPC Symposium: Persistence of Insecticides and Herbicides*, pp.137-157, BCPC, Surrey, Royaume-Uni.
22. Furminge C.G.L. et Osgerby J.M. (1967), "Persistence of herbicides in soil". *J. Sci. Food Agric.*, 18, 269-273.
23. Burkhard N. et Guth J.A. (1981), "Chemical hydrolysis of 2-Chloro-4,6-bis(alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption". *Pestic. Sci.*, 12, 45-52.
24. Guth J.A., Gerber H.R. et Schlaepfer T. (1977). "Effect of adsorption, movement and persistence on the biological availability of soil-applied pesticides". *Proc. Br. Crop Prot. Conf.*, 3, 961-971.
25. Osgerby J.M. (1973), "Processes affecting herbicide action in soil". *Pestic. Sci.*, 4, 247-258.
26. Guth J.A. (1972), "Adsorptions- und Einwascheverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Böden". *Schr. Reihe Ver. Wass. -Boden-Lufthyg. Berlin-Dahlem*, Heft 37, 143-154.
27. Hamaker J.W. (1975), "The interpretation of soil leaching experiments", in *Environmental Dynamics of Pesticides* (eds R. Haque et V.H. Freed), pp. 135-172, Plenum Press, New York.
28. Helling C.S., (1971), "Pesticide mobility in soils". *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 732-210.
29. Hamaker J.W. (1972), "Diffusion and volatilization" in *Organic chemicals in the soil environment* (C.A.I. Goring et J.W. Hamaker eds), Vol. I, 49-143.
30. Burkhard N et Guth J.A. (1981), "Rate of volatilisation of pesticides from soil surfaces; Comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system". *Pestic. Sci.*, 12, 37-44.
31. Cohen S.Z., Creeger S.M., Carsel R.F. et Enfield C.G. (1984), "Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses", in *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, pp.297-325, ACS Symp. Ser. 259, American Chemical Society, Washington, DC.
32. Gustafson D.I. (1989), "Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability". *J. Environ. Toxic. Chem.*, 8(4), 339-357.
33. Leistra M. et Dekkers W.A. (1976). "Computed effects of adsorption kinetics on pesticide movement in soils". *J. Soil Sci.*, 28, 340-350.

34. Bromilov R.H. et Leistra M. (1980), "Measured and simulated behavior of aldicarb and its oxidation products in fallow soils". *Pest. Sci.*, 11, 389-395.
35. Green R.E. et Karickhoff S.W. (1990), "Sorption estimates for modeling", in *Pesticides in the Soil Environment: Process, Impacts and Modeling* (ed. H.H. Cheng). Soil Sci. Soc. Am., Book Series no. 2, pp.80-101.
36. Lambert S.M. (1967), "Functional relationship between sorption in soil and chemical structure". *J. Agri. Food Chem.*, 15, 572-576.
37. Hance R.J. (1969), "An empirical relationship between chemical structure and the sorption of some herbicides by soils". *J. Agri. Food Chem.*, 17, 667-668.
38. Briggs G.G. (1969), "Molecular structure of herbicides and their sorption by soils". *Nature*, 223, 1288.
39. Briggs G.G. (1981), "Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor". *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1050-1059.
40. Sabljic A. (1984), "Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology". *J. Agric. Food Chem.*, 32, 243-246.
41. Bailey G.W. et White J.L. (1970), "Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil". *Residue Rev.*, 32, 29-92.
42. Bailey G.W., J.L. White et Y. Rothberg (1968), "Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate". *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 222-234.
43. Karickhoff S.W. (1981), "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils". *Chemosphere*, 10, 833-846.
44. Paya-Perez A., Riaz M. et Larsen B. (1989), "Soil Sorption of 6 Chlorobenzenes and 20 PCB Congeners". *Environ. Toxicol. Safety*, 21, 1-17.
45. Hamaker J.W. et Thompson J.M. (1972), "Adsorption in organic chemicals" in *Organic Chemicals in the Soil Environment* (Goring C.A.I. et Hamaker J.W., eds), Vol. I et II, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1972, pp. 49-143.
46. Deli J. et Warren G.F. (1971), "Adsorption, desorption and leaching of diphenamid in soils". *Weed Sci.*, 19, 67-69.
47. Chu-Huang Wu, N.Buehring, Davinson J.M. et Santelmann (1975), "Napropamide Adsorption, desorption and Movement in soils". *Weed Science*, 23, 454-457.
48. Haues M.H.B., Stacey M. et Thompson J.M. (1968), "Adsorption of s-triazine herbicides by soil organic preparations" in *Isotopes and Radiation in Soil Organic Studies*, p.75, Agence Internationale de l'Energie Atomique, Vienne.
49. Pionke H.B. et Deangelis R.J. (1980), "Methods for distributing pesticide loss in field run-off between the solution and adsorbed phase", CREAMS, in: *A Field Scale Model for Chemicals*,



Run-off and Erosion from Agricultural Management Systems, Chapter 19, Vol. III: Supporting Documentation, USDA Conservation Research report.

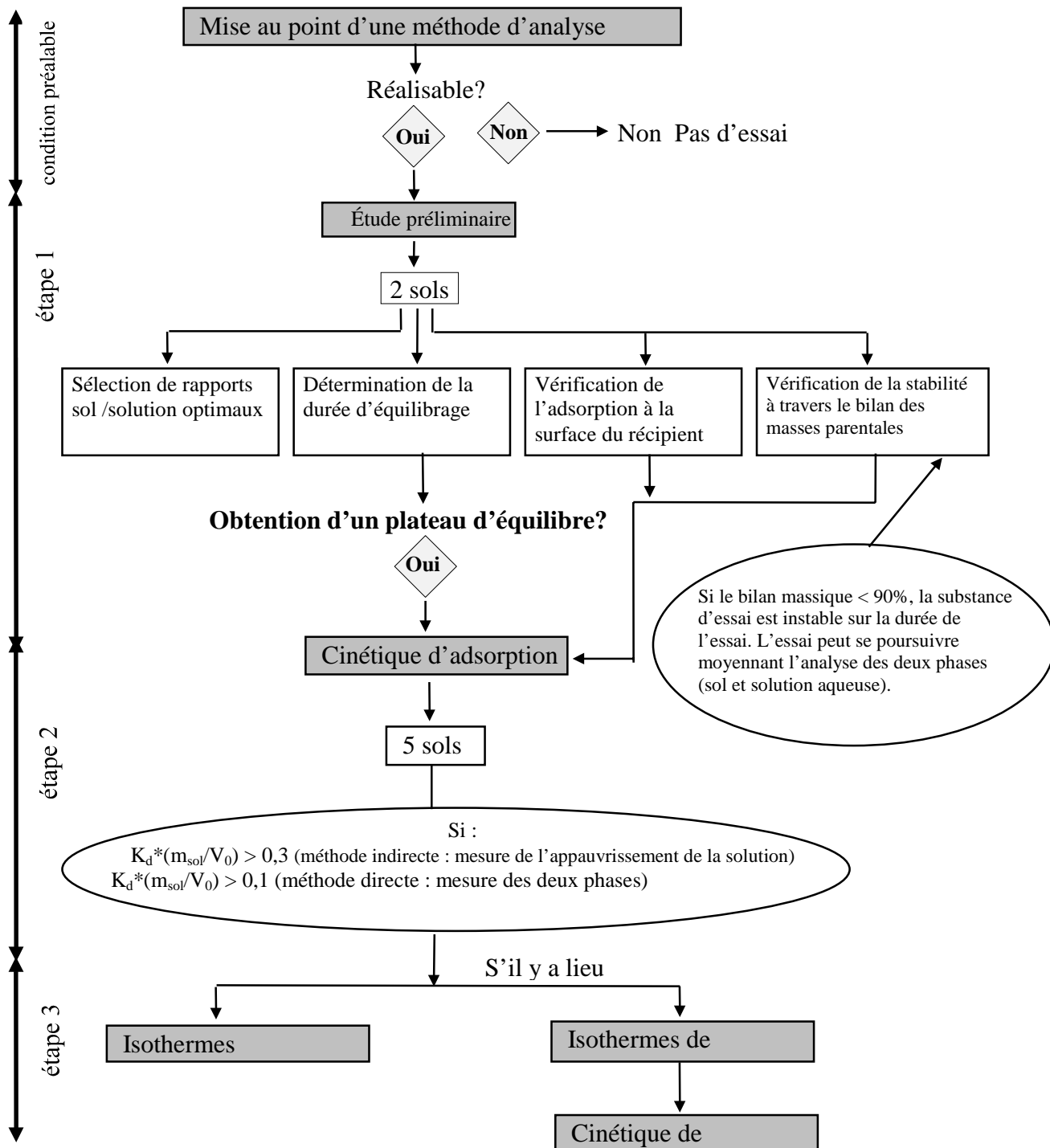
50. ISO Standard Compendium Environment: Soil Quality - General aspects; chemical and physical methods of analysis; biological methods of analysis. First Edition (1994).
51. Scheffer F. et Schachtschabel P., *Lehrbuch der Bodenkunde*, F. Enke Verlag, Stuttgart (1982), 11th edition.
52. Black, Evans D.D., White J.L., Ensminger L.E. et Clark F.E., dir. publ., "Methods of Soil Analysis", Vol. 1 et 2, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1982.
53. ISO/DIS 10381-1, Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 1 : Lignes directrices pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.
54. ISO/DIS 10381-2, Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 2 : Lignes directrices pour les techniques d'échantillonnage.
55. ISO/DIS 10381-3, Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 3 : Lignes directrices pour la sécurité de l'échantillonnage.
56. ISO/DIS 10381-4, Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 4 : Lignes directrices pour les procédures d'investigation des sites naturels, quasi naturels et cultivés.
57. ISO/DIS 10381-5, Soil Quality - Sampling - Part 5: Guidance on the investigation of soil contamination of urban and industrial sites.
58. ISO 10381-6, 1993, Qualité du sol - Échantillonnage - Partie 6 : Lignes directrices pour la collecte, la manipulation et la conservation de sols destinés à une étude en laboratoire des processus microbiens aérobies.
59. Green R.E. et Yamane V.K. (1970), "Precision in pesticide adsorption measurements". *Soil Sci. Am. Proc.*, 34, 353-354.
60. Grover R. et Hance R.J. (1970), "Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine". *Soil Sci.*, 109-138.
61. Boesten, J.J.T.I. (1990), "Influence of soil/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide/soil system". *Pest. Sci.*, 30, 31-41.
62. Boesten, J.J.T.I., "Influence of soil/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in relation to OECD Guideline 106", Proceedings of 5th international workshop on environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects, Bruxelles, 26-29 avril 1994.
63. Bastide J., Cantier J.M. et Coste C. (1980), "Comportement de substances herbicides dans le sol en fonction de leur structure chimique". *Weed Res.*, 21, 227-231.
64. Brown D.S. et Flagg E.W. (1981), "Empirical prediction of organic pollutants sorption in natural sediments". *J. Environ. Qual.*, 10(3), 382-386.
65. Chiou C.T., Porter P.E. et Schmedding D.W. (1983), "Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water". *Environ. Sci. Technol.*, 17(4), 227-231.

66. Gerstl Z. et Mingelgrin U. (1984), "Sorption of organic substances by soils and sediments". *J. Environm. Sci. Health*, B19(3), 297-312.
67. Vowles P.D. et Mantoura R.F.C. (1987), "Sediment-water partition coefficient and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons". *Chemosphere*, 16(1), 103-116.
68. Lyman W.J., Reehl W.F. et Rosenblatt D.H. (1990), *Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behaviour of Organic Compounds*. American Chemical Society, Washington, DC.
69. Keniga E.E. et Goring, C.A.I. (1980), "Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning and concentration of chemicals in the biota" in *Aquatic Toxicology* (J.G. Eaton *et al.*, dir. publ.), pp.78-115, ASTM STP 707, Philadelphie.
70. Chiou C.T., Peters L.J. et Freed V.H. (1979), "A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds". *Science*, 106, 831-832.
71. Hassett J.J., Banwart W.I., Wood S.G. et Means J.C. (1981), "Sorption of *p*-Naphthol: implications concerning the limits of hydrophobic sorption". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 38-42.
72. Karickhoff S.W. (1981), "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils". *Chemosphere*, 10(8), 833-846.
73. Moreale A. et van Bladel R. (1981), "Adsorption de 13 herbicides et insecticides par le sol. Relation solubilité - réactivité. *Revue de l'Agric.*, 34(4), 319-322.
74. M. Müller et W. Kördel (1996), "Comparison of screening methods for the determination/estimation of adsorption coefficients on soil". *Chemosphere*, 32(12), 2493-2504.
75. W. Kördel, G. Kotthoff et M. Müller (1995), "HPLC - screening method for the determination of the adsorption coefficient on soil - results of a ring test". *Chemosphere* 30(7), 1373-1384.
76. W. Kördel, J. Stutte et G. Kotthoff (1993), "HPLC - screening method for the determination of the adsorption coefficient on soil - comparison of different stationary phases. *Chemosphere*, 27(12), 2341-2352.
77. Hance, R.J. (1967), "The speed of Attainment of Sorption Equilibria in Some Systems Involving Herbicides". *Weed Research*, 7, pp. 29-36.
78. Koskinen W.C. et Harper S.S. (1990), "The retention processes: mechanisms" in *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling* (H.H. Cheng, dir. publ.). Soil Sci. Soc. Am. Book Series, No. 2, Madison, Wisconsin.
79. Cohen S.Z., Creeger S.M., Carsel R.F. et Enfield C.G. (1984), "Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses", in: *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, pp.297-325, ACS Symp. Ser., 259, American Chemical Society, Washington, DC.
80. Giles C.H. (1970), "Interpretation and use of sorption isotherms", in: *Sorption and Transport Processes in Soils*. S.C.I. Monograph No. 37, 14-32.
81. Giles C.H., McEwan J.H., Nakhwa S.N. et Smith D. (1960), "Studies in adsorption: XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in the diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of pesticides surface areas of soils". *J. Chem. Soc.*, 3973-93.

82. Calvet R., Tercé M. et Arvien J.C. (1980), "Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants : 3. Caractéristiques générales de l'adsorption". *Ann. Agron.*, 31, 239-251.
83. Bedbur E. (1996), "Anomalies in the Freundlich equation", Proc. COST 66 Workshop, Pesticides in soil and the environment, 13-15 mai 1996, Stratford upon Avon, Royaume-Uni.
84. Guth, J.A. (1985), "Adsorption/desorption", in Joint International Symposium, Physicochemical Properties and their Role in Environmental Hazard Assessment, 1-3 juillet, Canterbury, Royaume-Uni.
85. Soil Texture Classification (US and FAO systems): *Weed Science*, 33, Suppl. 1 (1985) et *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, 305 (1962).

## ANNEXE 1

## Plan de l'essai



## ANNEXE 2 DÉFINITIONS ET UNITÉS

| Symbole                 | Définition   | Unités  |
|-------------------------|--|---|
| $A_{t_i}$               | pourcentage d'adsorption à l'instant $t_i$   | %   |
| $A_{eq}$                | pourcentage d'adsorption à l'équilibre d'adsorption                                      | %   |
| $m_s^{ads}(t_i)$        | masse de substance d'essai adsorbée sur le sol à l'instant $t_i$                         | $\mu\text{g}$   |
| $m_s^{ads}(\Delta t_i)$ | masse de substance d'essai adsorbée sur le sol durant l'intervalle de temps $\Delta t_i$ | $\mu\text{g}$   |
| $m_s^{ads}(eq)$         | masse de substance adsorbée sur le sol à l'équilibre d'adsorption                        | $\mu\text{g}$   |
| $m_0$                   | masse de substance d'essai dans le tube à essai au début du test d'adsorption            | $\mu\text{g}$   |
| $m_m^{ads}(t_i)$        | masse de substance mesurée dans une fraction du volume ( $v_a^A$ ) à l'instant $t_i$     | $\mu\text{g}$   |
| $m_{aq}^{ads}(eq)$      | masse de substance en solution à l'équilibre d'adsorption                                | $\mu\text{g}$   |
| $m_{sol}$               | quantité de phase sol exprimée en matière sèche du sol                                   | g   |
| $C_{st}$                | concentration massique de la solution mère de la substance                               | $\mu\text{g cm}^{-3}$                                   |
| $C_0$                   | concentration massique initiale de la solution d'essai en contact avec le sol            | $\mu\text{g cm}^{-3}$                                   |
| $C_{aq}^{ads}(t_i)$     | concentration massique de la substance en phase aqueuse à un instant $t_i$ de l'analyse  | $\mu\text{g cm}^{-3}$                                   |
| $C_s^{ads}(eq)$         | concentration de la substance d'essai adsorbée sur le sol à l'équilibre d'adsorption     | $\mu\text{g g}^{-1}$                                    |
| $C_{aq}^{ads}(eq)$      | concentration massique de la substance en phase aqueuse à l'équilibre d'adsorption       | $\mu\text{g cm}^{-3}$                                   |
| $V_0$                   | volume initial de la phase aqueuse en contact avec le sol pendant l'essai d'adsorption   | $\text{cm}^3$   |
| $v_a^A$                 | volume de la fraction dans laquelle la substance d'essai est mesurée                     | $\text{cm}^3$   |
| $K_d$                   | coefficient de répartition de l'adsorption   | $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$                             |
| $K_{oc}$                | coefficient d'adsorption normalisé du carbone organique                                  | $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$                             |
| $K_{om}$                | coefficient de répartition normalisé de la matière organique                             | $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$                             |
| $K_F^{ads}$             | coefficient d'adsorption de Freundlich   | $\mu\text{g}^{1-1/n} (\text{cm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$ |
| 1/n                     | exposant de Freundlich   |   |
| $D_{t_i}$               | pourcentage de désorption à un instant $t_i$   | %   |
| $D_{\Delta t_i}$        | pourcentage de désorption durant un intervalle de temps $\Delta t_i$                     | %   |

| Symbole                    | Définition  | Unités                              |
|----------------------------|---|-------------------------------------|
| $K_{des}$                  | coefficient de désorption apparent  | $cm^3 g^{-1}$                       |
| $K_F^{des}$                | Coefficient de désorption de Freundlich   | $\mu g^{1-1/n} (cm^3)^{1/n} g^{-1}$ |
| $m_{aq}^{des}(t_i)$        | masse de la substance d'essai désorbée du sol à l'instant $t_i$   | $\mu g$                             |
| $m_{aq}^{des}(\Delta t_i)$ | masse de la substance d'essai désorbée du sol durant l'intervalle de temps $\Delta t_i$   | $\mu g$                             |
| $m_m^{des}(eq)$            | masse de substance mesurée par analyse dans la phase aqueuse à l'équilibre de désorption  | $\mu g$                             |
| $m_{aq}^{des}(eq)$         | masse totale de substance d'essai désorbée à l'équilibre de désorption  | $\mu g$                             |
| $m_s^{des}(\Delta t_i)$    | masse de substance restant adsorbée sur le sol après l'intervalle de temps $\Delta t_i$   | $\mu g$                             |
| $m_{aq}^A$                 | masse de substance d'essai subsistant à la suite de l'équilibre d'adsorption en raison du remplacement incomplet du volume                          | $\mu g$                             |
| $C_s^{des}(eq)$            | concentration de la substance d'essai restant adsorbée sur le sol à l'équilibre de désorption   | $\mu g g^{-1}$                      |
| $C_{aq}^{des}(eq)$         | concentration massique de la substance en phase aqueuse à l'équilibre de désorption   | $\mu g cm^{-3}$                     |
| $V_T$                      | volume total de la phase aqueuse en contact avec le sol durant l'expérience sur la cinétique de désorption réalisée par la méthode en série         | $cm^3$                              |
| $V_R$                      | volume de surnageant retiré du tube après l'équilibre d'adsorption et remplacé par un volume identique d'une solution de $CaCl_2$ 0.01 M            | $cm^3$                              |
| $v_a^D$                    | volume de la fraction extraite du tube (i) pour analyse pendant l'expérience sur la cinétique de désorption réalisée par la méthode en série        | $cm^3$                              |
| $V_r^i$                    | volume de solution prélevé du tube (i) pour mesurer la substance d'essai pendant l'expérience sur la cinétique de désorption (méthode en parallèle) | $cm^3$                              |
| $V_r^F$                    | volume de solution prélevé du tube pour mesurer la substance d'essai à l'équilibre de désorption  | $cm^3$                              |
| MB                         | bilan massique  | %                                   |
| $m_E$                      | masse totale de la substance d'essai extraite du sol et des parois du récipient d'essai en deux étapes  | $\mu g$                             |
| $V_{rec}$                  | volume de surnageant récupéré après l'équilibre d'adsorption  | $cm^3$                              |
| $P_{oc}$                   | coefficient de partage octanol/eau  |                                     |
| pKa                        | constante de dissociation   |                                     |
| $S_w$                      | solubilité dans l'eau   | $g l^{-1}$                          |

ANNEXE 3

**Influence de la précision de la méthode d'analyse et de l'évolution de la concentration sur la précision des résultats d'adsorption**

Le tableau suivant (extrait de la référence 84) montre clairement que lorsque la différence entre la masse initiale ( $m_0 = 110 \mu\text{g}$ ) et la concentration à l'équilibre ( $m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}) = 100 \mu\text{g}$ ) de la substance d'essai dans la solution est très faible, une erreur de 5 pour cent dans la mesure de la concentration à l'équilibre se traduit par une erreur de 50 pour cent dans le calcul de la masse de substance adsorbée sur le sol ( $m_s^{\text{ads}}(\text{eq})$ ) et de 52,4 pour cent dans le calcul de  $K_d$ .

Quantité de sol  $m_{\text{sol}} = 10 \text{ g}$   
 Volume de solution  $V_0 = 100 \text{ cm}^3$

|  | $m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$<br>( $\mu\text{g}$ ) | $C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$<br>( $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) | R      | $m_s^{\text{ads}}(\text{eq})^*$<br>( $\mu\text{g}$ ) | $C_s^{\text{ads}}(\text{eq})^*$<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | $R^\dagger$ | $K_d^*$ | $R^\ddagger$ |
|--|--|--|--------|--|---|-------------|---------|--------------|
| $m_0 = 110 \mu\text{g or } C_0 = 1,100 \mu\text{g / cm}^3$ | <b>Pour A = 9%</b>   |  |        |  |   |             |         |              |
|  | 100  | 1,000  | valeur | 10   | 1,00  | valeur      | 1       |              |
|  | 101  | 1,010  | 1%     | 9  | 0,90  | 10%         | 0,891   | 10,9%        |
|  | 105  | 1,050  | 5%     | 5  | 0,50  | 50%         | 0,476   | 52,4%        |
|  | 109  | 1,090  | 9%     | 1  | 0,10  | 90%         | 0,092   | 90,8%        |
|  | <b>Pour A = 55%</b>  |  |        |  |   |             |         |              |
|  | 50.0   | 0,500  | valeur | 60,0   | 6,00  | valeur      | 12,00   |              |
|  | 50.5   | 0,505  | 1%     | 59,5   | 5,95  | 0,8%        | 11,78   | 1,8%         |
|  | 52.5   | 0,525  | 5%     | 57,5   | 5,75  | 4,0%        | 10,95   | 8,8%         |
|  | 55.0   | 0,550  | 10%    | 55,0   | 5,50  | 8,3%        | 10,00   | 16,7%        |
|  | <b>Pour A = 99%</b>  |  |        |  |   |             |         |              |
|  | 1.100  | 0,011  | valeur | 108,9  | 10,89   | valeur      | 990     |              |
|  | 1.111  | 0,01111  | 1%     | 108,889  | 10,8889   | 0,01%       | 980     | 1,0%         |
|  | 1.155  | 0,01155  | 5%     | 108,845  | 10,8845   | 0,05%       | 942     | 4,8%         |
|  | 1.21   | 0,0121   | 10%    | 108,790  | 10,8790   | 0,10%       | 899     | 9,2%         |

\*  $m_s^{\text{ads}}(\text{eq}) = m_0 - m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}), \quad C_s^{\text{ads}}(\text{eq}) = \frac{[C_0 - C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})] V_0}{m_{\text{sol}}}, \quad K_d = \frac{m_s^{\text{ads}}(\text{eq})}{m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})} \frac{V_0}{m_{\text{sol}}}$

$m_s^{\text{ads}}(\text{eq})$  = masse de substance d'essai dans la phase sol à l'équilibre,  $\mu\text{g}$  ;

$m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  = masse de substance d'essai dans la phase aqueuse à l'équilibre,  $\mu\text{g}$  ;

$C_s^{\text{ads}}(\text{eq})$  = concentration de la substance d'essai dans la phase sol à l'équilibre,  $\mu\text{g g}^{-1}$  ;

$C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  = concentration massique de la substance d'essai en phase aqueuse à l'équilibre,  $\mu\text{g cm}^{-3}$  ;

R = erreur d'analyse dans la détermination de  $m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  ;

$R^\ddagger$  = erreur dans le calcul due à l'erreur d'analyse R.



## ANNEXE 4

Techniques d'estimation de  $K_d$ 

1. Des techniques d'estimation permettent de prédire  $K_d$  à partir de corrélations avec, par exemple les valeurs du  $P_{oc}$  (12,39,63-68), les données relatives à la solubilité dans l'eau (12,19,21,39,68-73) ou les données sur la polarité tirées de la CLHP en phase inverse<sup>4)</sup> (74-76). Les tableaux 1 et 2 montrent que le  $K_{oc}$  ou le  $K_{om}$  sont calculés à partir de ces équations et qu'ensuite, le  $K_d$  est déduit indirectement des équations suivantes :

$$K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%oc} \quad (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \quad K_{om} = \frac{K_d}{1,724} \cdot \frac{100}{\%oc} \quad (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$$

2. Ces corrélations reposent sur deux hypothèses : (1) l'adsorption d'une substance est avant tout influencée par la matière organique du sol et (2) les interactions en jeu sont essentiellement non polaires. Si bien que ces corrélations : (1) ne s'appliquent pas ou seulement dans une certaine mesure aux substances polaires, et (2) ne s'appliquent pas aux cas où la teneur en matière organique du sol est très faible (12). En outre, bien que des corrélations satisfaisantes aient été observées entre le  $P_{oc}$  et l'adsorption (19), il n'en va pas de même de la relation entre la solubilité dans l'eau et l'ampleur de l'adsorption (19,21) ; jusqu'à présent les études sont très contradictoires.

3. Quelques exemples de corrélations entre le coefficient d'adsorption et le coefficient de partage octanol-eau ainsi que la solubilité dans l'eau sont respectivement présentés dans les tableaux 1 et 2.

**Tableau 1.** Exemples de corrélations entre le coefficient de répartition de l'adsorption et le coefficient de partage octanol-eau ; pour d'autres exemples, consulter les références 12 et 68

| Composés                  | Corrélations                        | Auteurs                               |
|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Urées substituées         | $K_{om} = 0.69 + 0.52 \log P_{ow}$  | Briggs (1981) (Réf. 39)               |
| Composés aromatiques      | $K_{oc} = -0.779 + 0.904 \log$      | Chiou <i>et al.</i> (1983) (Réf. 65)  |
| Pesticides divers         | $\log K_{om} = 4.4 + 0.72 \log$     | Gerstl et Mingelgrin (1984) (Réf. 66) |
| Hydrocarbures aromatiques | $K_{oc} = -2.53 + 1.15 \log P_{ow}$ | Vowles et Mantoura (1987) (Réf. 67)   |

<sup>4)</sup> Projet de Ligne directrice pour les essais de l'OCDE "Estimation du coefficient d'adsorption ( $K_{oc}$ ) sur le sol et sur les boues d'épuration par de la chromatographie liquide à haute performance (CLHP)", juillet 1997.

**Tableau 2.** Exemples de corrélations entre le coefficient de répartition de l'adsorption et la solubilité dans l'eau ; pour d'autres exemples, consulter les références 68 et 69

| Composés   | Corrélations   | Authors                                |
|--|--|--|
| Pesticides divers                                | $\log K_{om} = 3.8 - 0.561 \log S_w$                             | Gerstl et Mingelgrin (1984) (Réf. 66)  |
| Substances chlorées aliphatiques et aromatiques  | $K_{om} = (4.040 \pm 0.038) - (0.557 \pm 0.012) \log S_w$        | Chiou <i>et al.</i> (1979) (Réf. 70)   |
| $\alpha$ -naphtol                                | $\log K_{oc} = 4.273 - 0.686 \log S_w$                           | Hasset <i>et al.</i> (1981) (Réf. 71)  |
| Substances cycliques aromatiques et aliphatiques | $\log K_{oc} = -1.405 - 0.921 \log S_w - 0.00953 (\text{mp}-25)$ | Karickhoff (1981) (Réf. 72)            |
| Composés divers                                  | $K_{om} = 2.75 - 0.45 \log S_w$                                  | Moreale et van Bladel (1982) (Réf. 73) |

## ANNEXE 5

## Calculs permettant de définir les conditions de centrifugation

1. La durée de la centrifugation est régie par la formule suivante, fondée sur l'hypothèse que les particules sont sphériques :

$$t = \frac{9}{2} \left[ \frac{\eta}{\omega^2 r_p^2 (\rho_s - \rho_{aq})} \right] \ln \left( \frac{R_b}{R_t} \right) \quad (1)$$

Pour simplifier, tous les paramètres sont décrits en unités n'appartenant pas au SI (g, cm).

où :

$\omega$  = vitesse de rotation (=  $2 \pi \text{ rpm}/60$ ),  $\text{rad s}^{-1}$  ;

rpm = tours par minute ;

$\eta$  = viscosité de la solution,  $\text{g s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ;

$r_p$  = rayon des particules, cm ;

$\rho_s$  = densité du sol,  $\text{g cm}^{-3}$  ;

$\rho_{aq}$  = densité de la solution,  $\text{g cm}^{-3}$  ;

$R_t$  = distance entre le centre du rotor de la centrifugeuse et le sommet de la solution dans le tube à centrifuger, cm ;

$R_b$  = distance entre le centre du rotor de la centrifugeuse et la base du tube à centrifuger, cm ;

$R_b - R_t$  = longueur du mélange sol/solution dans le tube à centrifuger, cm.

Dans la pratique, on double généralement les temps calculés pour être sûr que la séparation est complète.

2. L'équation (1) peut être simplifiée si on considère que la viscosité ( $\eta$ ) et la densité ( $\rho_{aq}$ ) de la solution sont égales à la viscosité et à la densité de l'eau à 25°C ; aussi,  $\eta = 8,95 \times 10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $\rho_{aq} = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$ .

La durée de la centrifugation répond alors à l'équation (2) :

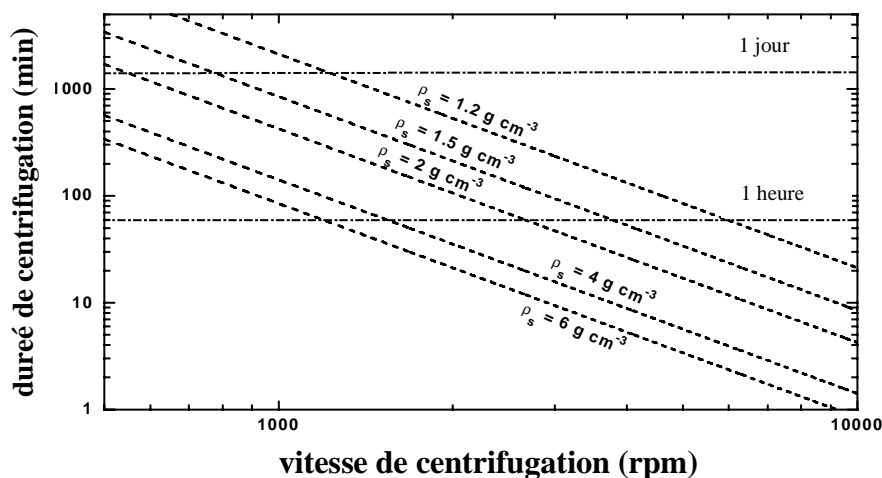
$$t = \frac{3.7}{(\text{rpm})^2 \cdot r_p^2 (\rho_s - 1)} \ln \frac{R_b}{R_t} \quad (2)$$

3. L'équation (2) montre que deux paramètres sont importants pour définir les conditions de centrifugation, à savoir la durée (t) et la vitesse (rpm), de façon à séparer des particules d'une taille déterminée (dans ce cas-ci, rayon = 0,1  $\mu\text{m}$ ) : (1) la densité du sol et (2) la longueur du mélange dans le tube à centrifuger ( $R_b - R_t$ ), c'est-à-dire la distance couverte par une particule de sol entre le sommet de la solution et le fond du tube ; il est clair que pour un volume défini, la longueur du mélange dans le tube dépendra du carré du rayon du tube.

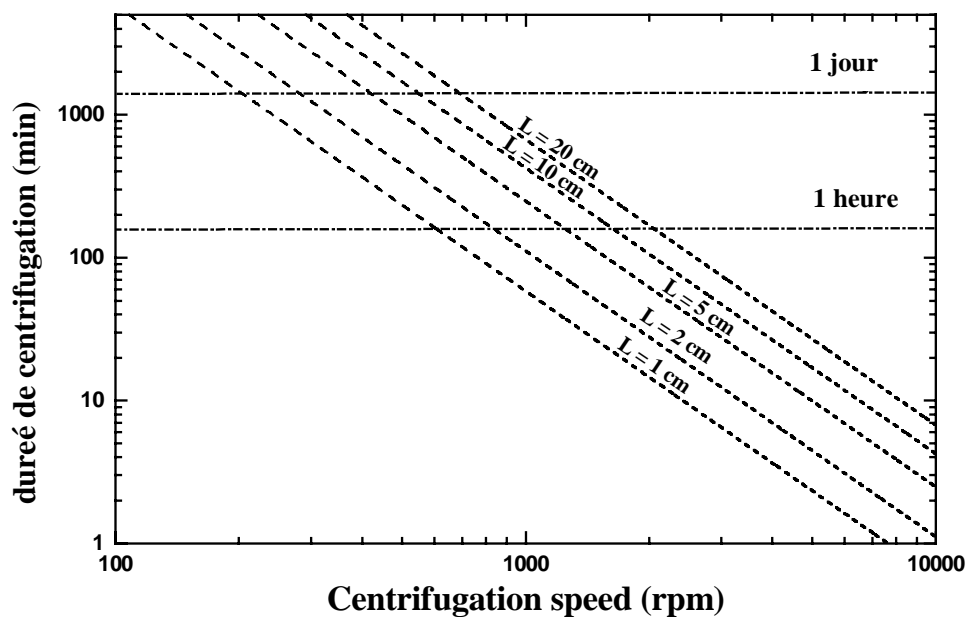
4. La figure 1 illustre les variations de la durée de centrifugation (t) en fonction de la vitesse de centrifugation (rpm) pour différentes densités de sol ( $\rho_s$ ) (fig. 1a) et différentes longueurs du mélange dans les tubes à centrifuger (fig. 2a). L'influence de la densité du sol est manifeste sur la fig. 1a ; à titre d'exemple, pour une vitesse de centrifugation classique de 3000 rpm, la durée de centrifugation s'élève environ à 240 min pour une densité de sol de 1,2  $\text{g cm}^{-3}$ , alors qu'elle n'est plus que de 50 min pour 2,0  $\text{g cm}^{-3}$ . La fig. 1b fait aussi ressortir que pour une vitesse de centrifugation classique de 3000 rpm, la centrifugation dure environ 50 min pour une longueur du mélange de 10 cm et seulement 7 min pour une longueur de 1 cm. Il importe toutefois de trouver une relation optimale entre une centrifugation qui

demande la longueur la plus courte possible et une manipulation facile par l'expérimentateur qui séparera les phases après la centrifugation.

5. De surcroît, au moment de définir les conditions expérimentales pour la séparation des phases sol/solution, il est important d'envisager l'existence possible d'une troisième "pseudo-phase", les colloïdes. Ces particules, de dimension inférieure à  $0,2 \mu\text{m}$ , peuvent avoir un impact prononcé sur l'ensemble du mécanisme d'adsorption d'une substance dans une suspension de sol. Lorsque la centrifugation est effectuée telle que décrite ci-dessus, les colloïdes restent dans la phase aqueuse et sont analysés avec la phase aqueuse. Aussi les informations sur leur impact sont-elles perdues. Si le laboratoire est équipé d'appareils d'ultracentrifugation ou d'ultrafiltration, l'adsorption/désorption d'une substance sur le sol peut être étudiée de façon plus approfondie, notamment l'adsorption de la substance sur les colloïdes. Dans ce cas, il faudrait pratiquer une ultracentrifugation à 60 000 rpm ou une ultrafiltration avec un filtre dont la porosité s'élève à 100 000 daltons, afin de séparer les trois phases : le sol, les colloïdes et la solution. Le mode opératoire décrit dans les paragraphes suivants devrait aussi être modifié en conséquence, pour que la substance soit analysée dans les trois phases.



**Figure 1a.** Variations de la durée de centrifugation ( $t$ ) en fonction de la vitesse de centrifugation (rpm) pour différentes densités de sol ( $\rho_s$ ).  $R_i = 10 \text{ cm}$ ,  $R_o - R_i = 10 \text{ cm}$ ,  $\eta = 8,95 \times 10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $\rho_{\text{aq}} = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

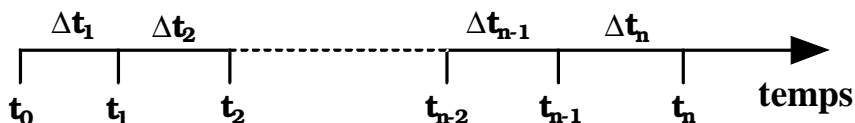


**Figure 1b.** Variations de la durée de centrifugation ( $t$ ) en fonction de la vitesse de centrifugation (rpm) pour différentes longueurs du mélange dans le tube à centrifuger ( $R_b - R_t = L$  ;  $R_t = 10$  cm,  $\eta = 8,95 \times 10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{aq}} = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $\rho_s = 2,0 \text{ g cm}^{-3}$ ).

## ANNEXE 6

## CALCUL DE L'ADSORPTION A (%) ET DE LA DÉSORPTION D (%)

1. Le déroulement temporel du processus se présente comme suit :



2. Pour tous les calculs, on suppose que la substance d'essai est stable et n'est pas adsorbée de façon significative sur les parois du récipient.

### ADSORPTION A(%)

#### a) Méthode en parallèle

3. Le pourcentage d'adsorption est calculé pour chaque tube à essai (i) aux différents temps (t<sub>i</sub>) selon l'équation suivante :

$$A_{t_i} = \frac{m_s^{\text{ads}}(t_i) \cdot 100}{m_0} \quad (\%) \quad (1)^5$$

Les facteurs de cette équation peuvent être calculés ainsi :

$$m_0 = C_0 \cdot V_0 \quad (\mu\text{g}) \quad (2)$$

$$m_s^{\text{ads}}(t_i) = m_0 - C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(t_i) \cdot V_0 \quad (\mu\text{g}) \quad (3)$$

où :

$A_{t_i}$  = pourcentage d'adsorption (%) à l'instant t<sub>i</sub> ;

$m_s^{\text{ads}}(t_i)$  = masse de substance d'essai sur le sol à l'instant t<sub>i</sub> où l'analyse est conduite (μg) ;

$m_0$  = masse de substance d'essai dans le tube à essai au début du test (μg) ;

$C_0$  = concentration massique initiale de la solution d'essai en contact avec le sol (μg cm<sup>-3</sup>) ;

$C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(t_i)$  = concentration massique de la substance dans la phase aqueuse à l'instant t<sub>i</sub> où l'analyse est conduite (μg cm<sup>-3</sup>) ; cette concentration est déterminée par analyse en tenant compte des valeurs des blancs ;

$V_0$  = volume initial de la solution d'essai en contact avec le sol (cm<sup>3</sup>).

<sup>5)</sup> Ces équations s'appliquent aux méthodes directe et indirecte . Toutes les autres équations ne s'appliquent qu'à la méthode indirecte.

On porte les valeurs du pourcentage d'adsorption  $A_{t_i}$  ou  $C_{aq}^{ads}(t_i)$  sur un graphique en fonction du temps afin de déterminer après combien de temps l'équilibre de sorption s'établit. Ces courbes sont respectivement illustrées aux fig. 1 et 2.

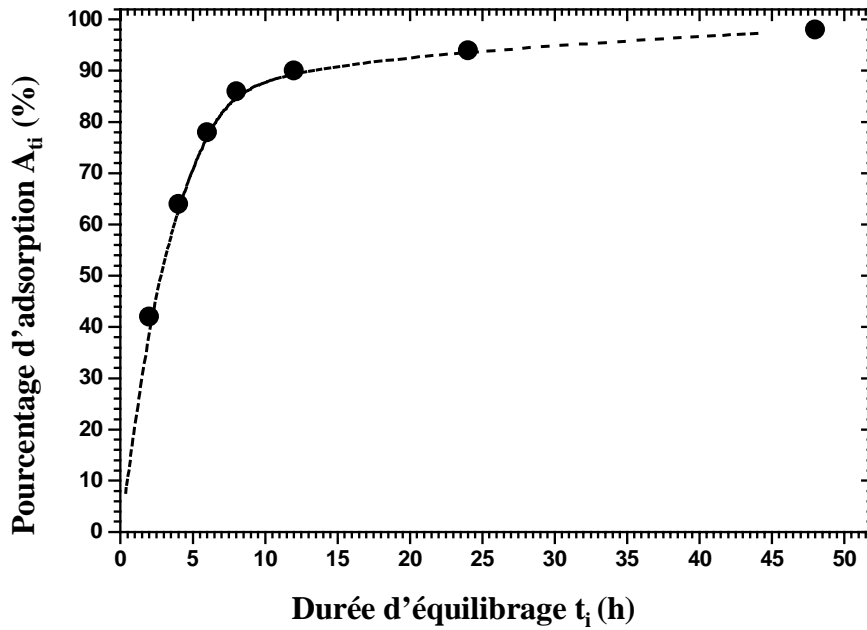


Figure 1. Courbe de l'équilibre d'adsorption

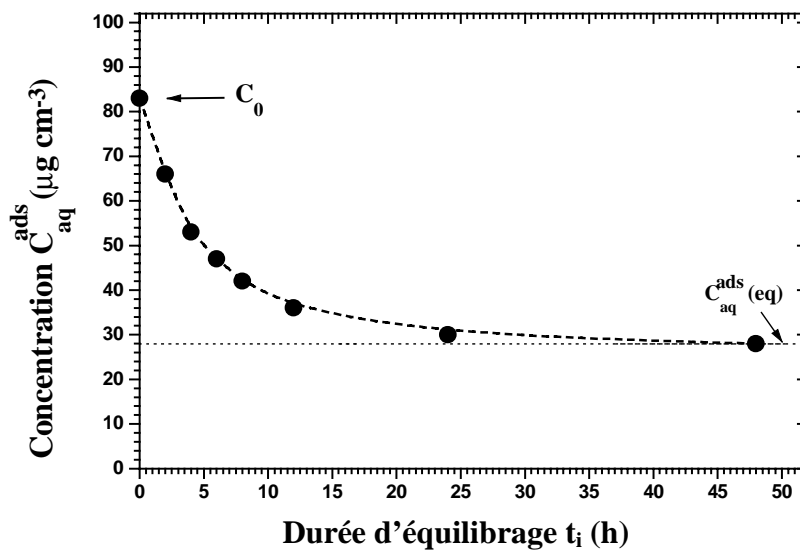


Figure 2. Concentration massique de la substance d'essai dans la phase aqueuse ( $C_{aq}$ ) en fonction du temps

## b) Méthode en série

4. Les équations suivantes tiennent compte du fait que l'adsorption est déterminée par des mesures de la substance d'essai dans de petites fractions de la phase aqueuse à des intervalles de temps déterminés.

- Pendant chaque intervalle de temps, la quantité de substance adsorbée sur le sol est calculée de la façon suivante :

- pour le premier intervalle de temps  $\Delta t_1 = t_1 - t_0$

$$m_s^{\text{ads}}(\Delta t_1) = m_0 - m_m^{\text{ads}}(t_1) \cdot \left( \frac{V_0}{v_a^A} \right) \quad (4)$$

- pour le deuxième intervalle de temps  $\Delta t_2 = t_2 - t_1$

$$m_s^{\text{ads}}(\Delta t_2) = m_m^{\text{ads}}(t_1) \cdot \left( \frac{V_0}{v_a^A} \right) - m_m^{\text{ads}}(t_2) \cdot \left( \frac{V_0 - v_a^A}{v_a^A} \right) \quad (5)$$

- pour le troisième intervalle de temps  $\Delta t_3 = t_3 - t_2$

$$m_s^{\text{ads}}(\Delta t_3) = m_m^{\text{ads}}(t_2) \cdot \left( \frac{V_0 - v_a^A}{v_a^A} \right) - m_m^{\text{ads}}(t_3) \cdot \left( \frac{V_0 - 2 \cdot v_a^A}{v_a^A} \right) \quad (6)$$

- pour le nième intervalle de temps  $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$

$$m_s^{\text{ads}}(\Delta t_n) = m_m^{\text{ads}}(t_{n-1}) \cdot \left( \frac{V_0 - (n-2) \cdot v_a^A}{v_a^A} \right) - m_m^{\text{ads}}(t_n) \cdot \left( \frac{V_0 - (n-1) \cdot v_a^A}{v_a^A} \right) \quad (7)$$

- Le pourcentage d'adsorption à chaque intervalle de temps,  $A_{\Delta t_i}$ , est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$A_{\Delta t_i} = \frac{m_s^{\text{ads}}(\Delta t_i)}{m_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (8)^6$$

tandis que le pourcentage d'adsorption ( $A_{t_i}$ ) à l'instant  $t_i$  est déterminé par l'équation suivante :

$$A_{t_i} = \frac{\sum_{j=\Delta t_1}^{\Delta t_i} m_s^{\text{ads}}(j)}{m_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (9)^6$$

<sup>6)</sup> Ces équations s'appliquent à la méthode directe et indirecte. Toutes les autres équations ne s'appliquent qu'à la méthode indirecte.



Les valeurs de l'adsorption  $A_{t_i}$  ou  $A_{\Delta t_i}$  (selon les besoins de l'étude) sont portées sur un graphique en fonction du temps, et on détermine le temps mis par l'équilibre de sorption pour s'installer.

- Au moment de l'équilibre  $t_{eq}$  :

- la masse de substance d'essai adsorbée sur le sol est égale à :

$$m_s^{ads}(eq) = \sum_{\Delta t_i=1}^n m_s^{ads}(\Delta t_i) \quad (10)^6$$

- la masse de substance d'essai en solution est égale à :

$$m_{aq}^{ads}(eq) = m_0 - \sum_{\Delta t_i=1}^n m_s^{ads}(\Delta t_i) \quad (11)^6$$

- et le pourcentage d'adsorption à l'équilibre est égal à :

$$A_{eq} = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (12)^6$$

Les paramètres utilisés ci-dessus sont définis en ces termes :

|  |   |  |
|--|---|--|
| $m_s^{ads}(\Delta t_1), m_s^{ads}(\Delta t_2), \dots, m_s^{ads}(\Delta t_n)$ | = | masse de substance adsorbée sur le sol durant les intervalles de temps $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ ( $\mu\text{g}$ ) ; |
| $m_m^{ads}(t_1), m_m^{ads}(t_2), \dots, m_m^{ads}(t_n)$                      | = | masse de substance mesurée dans une fraction du volume ( $v_a^A$ ) aux instants $t_1, t_2, \dots, t_n$ ( $\mu\text{g}$ ) ;             |
| $m_s^{ads}(eq)$  | = | masse de substance adsorbée sur le sol à l'équilibre d'adsorption ( $\mu\text{g}$ ) ;  |
| $m_{aq}^{ads}(eq)$   | = | masse de substance en solution à l'équilibre d'adsorption ( $\mu\text{g}$ ) ;  |
| $v_a^A$  | = | volume de la fraction dans laquelle la substance d'essai est mesurée ( $\text{cm}^3$ ) ;   |
| $A_{\Delta t_i}$   | = | pourcentage d'adsorption correspondant à l'intervalle de temps $\Delta t_i$ (%) ;  |
| $A_{eq}$   | = | pourcentage d'adsorption à l'équilibre d'adsorption (%).   |

### DÉSORPTION D (%)

5. Le moment  $t_0$  où l'expérience sur la cinétique de désorption commence est considéré comme le moment où le volume maximal récupéré de solution de la substance d'essai (après que l'équilibre d'adsorption a été atteint) est remplacé par un volume égal de solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M.

## a) Méthode en parallèle

6. À un instant  $t_i$ , la masse de la substance d'essai est mesurée dans la phase aqueuse extraite du tube  $i$  ( $V_r^i$ ), et la masse désorbée est calculée selon l'équation suivante :

$$m_{aq}^{des}(t_i) = m_m^{des}(t_i) \cdot \left( \frac{V_0}{V_r^i} \right) - m_{aq}^A \quad (13)$$

À l'équilibre de désorption,  $t_i = t_{eq}$  et par conséquent  $m_{aq}^{des}(t_i) = m_{aq}^{des}(eq)$ .

La masse de substance d'essai désorbée durant un intervalle de temps ( $\Delta t_i$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_i) = m_{aq}^{des}(t_i) - \sum_{j=1}^{i-1} m_{aq}^{des}(j) \quad (14)$$

7. Le pourcentage de désorption est calculé :

- à un instant  $t_i$  à l'aide de l'équation suivante :

$$D_{t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (15)$$

- et durant un intervalle de temps ( $\Delta t_i$ ) à partir de l'équation suivante :

$$D_{\Delta t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(\Delta t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (16)$$

où :

- $D_{t_i}$  = pourcentage de désorption à l'instant  $t_i$  (%) ;
- $D_{\Delta t_i}$  = pourcentage de désorption correspondant à un intervalle de temps  $\Delta t_i$  (%) ;
- $m_{aq}^{des}(t_i)$  = masse de substance d'essai désorbée à l'instant  $t_i$  ( $\mu\text{g}$ ) ;
- $m_{aq}^{des}(\Delta t_i)$  = masse de substance d'essai désorbée durant un intervalle de temps ( $\Delta t_i$ ) ( $\mu\text{g}$ ) ;
- $m_m^{des}(t_i)$  = masse de substance d'essai mesurée par analyse à l'instant  $t_i$  dans un volume de solution  $V_r^i$ , prélevé pour l'analyse ( $\mu\text{g}$ ) ;
- $m_{aq}^A$  = masse de substance d'essai subsistant à la suite de l'équilibre d'adsorption en raison d'un remplacement incomplet du volume ( $\mu\text{g}$ ) ;

$$m_{aq}^A = m_{aq}^{ads}(eq) \cdot \left( \frac{V_0 - V_R}{V_0} \right) \quad (17)$$

- $m_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$  = masse de substance d'essai en solution à l'équilibre d'adsorption ( $\mu\text{g}$ ) ;
- $V_{\text{R}}$  = volume de surnageant retiré du tube après l'équilibre d'adsorption et remplacé par un volume identique de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M ( $\text{cm}^3$ ) ;
- $V_{\text{r}}^i$  = volume de la solution extraite du tube (i) pour mesurer la substance d'essai dans l'expérience sur la cinétique de désorption ( $\text{cm}^3$ ).

Les valeurs de la désorption  $D_{t_i}$  ou  $D_{\Delta t_i}$  (selon les besoins de l'étude) sont portées sur un graphique en fonction du temps, et on détermine le temps mis par l'équilibre de désorption pour s'établir.

### b) Méthode en série :

8. Les équations suivantes tiennent compte du fait que l'adsorption qui précède a été déterminée par des mesures de la substance d'essai dans de petites fractions ( $v_a^A$ ) de la phase aqueuse (méthode en série, paragraphe 58). On suppose que : (a) le volume de surnageant retiré du tube après l'expérience sur la cinétique d'adsorption a été remplacé par un volume identique de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M ( $V_{\text{R}}$ ) et (b) le volume total de la phase aqueuse en contact avec le sol ( $V_{\text{T}}$ ) pendant l'expérience sur la cinétique de désorption demeure constant et répond à l'équation suivante :

$$V_{\text{T}} = V_{\text{o}} - \sum_{i=1}^n v_a^A(i) \quad (18)$$

### 9. À un instant $t_i$ :

- La masse de la substance d'essai est mesurée dans une petite fraction du volume ( $v_a^D$ ) et la masse désorbée est calculée selon l'équation suivante :

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i) = m_{\text{m}}^{\text{des}}(t_i) \cdot \left( \frac{V_{\text{T}}}{v_a^D} \right) - m_{\text{aq}}^A \cdot \left( \frac{(V_{\text{T}} - (i-1) \cdot v_a^D)}{V_{\text{T}}} \right) \quad (19)$$

- À l'équilibre de désorption,  $t_i = t_{\text{cq}}$  et par conséquent  $m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i) = m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})$ .
- Le pourcentage de désorption  $D_{t_i}$  est calculé par l'équation suivante :

$$D_{t_i} = \frac{m_{\text{aq}}^{\text{des}}(t_i)}{m_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{eq})} \cdot 100 \quad (\%) \quad (20)$$

### 10. À un intervalle de temps ( $\Delta t_i$ ) :

- La quantité de substance désorbée durant chaque intervalle de temps est calculée ainsi :
  - pour le premier intervalle de temps  $\Delta t_1 = t_1 - t_0$

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_1) = m_m^{des}(t_1) \cdot \left( \frac{V_T}{v_a^D} \right) - m_{aq}^A \quad \text{et} \quad m_s^{des}(t_1) = m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(\Delta t_1) \quad (21)$$

- pour le deuxième intervalle de temps  $\Delta t_2 = t_2 - t_1$

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_2) = m_m^{des}(t_2) \cdot \left( \frac{V_T}{v_a^D} \right) - m_{aq}^{des}(\Delta t_1) \cdot \left( \frac{(V_T - v_a^D)}{V_T} \right) - m_{aq}^A \cdot \left( \frac{(V_T - v_a^D)}{V_T} \right) \quad \text{et} \quad (22)$$

$$m_s^{des}(t_2) = m_s^{ads}(eq) - [m_{aq}^{des}(\Delta t_1) + m_{aq}^{des}(\Delta t_2)]$$

- pour le nième intervalle de temps  $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_n) = \left[ m_m^{des}(t_n) \cdot \left( \frac{V_T}{v_a^D} \right) - m_{aq}^A \cdot \left( \frac{(V_T - (n-1) \cdot v_a^D)}{V_T} \right) - \sum_{i=1, n \neq 1}^{n-1} \left( \frac{(V_T - (n-i) \cdot v_a^D)}{V_T} \cdot m_{aq}^{des}(\Delta t_i) \right) \right] \quad (23)$$

$$\text{et } m_s^{des}(t_n) = m_s^{ads}(eq) - \sum_{i=1, n \neq 1}^n m_{aq}^{des}(\Delta t_i)$$

- Finalement, le pourcentage de désorption à chaque intervalle de temps,  $D_{\Delta t_i}$ , est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$D_{\Delta t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(\Delta t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (24)$$

tandis que le pourcentage de désorption  $D_{t_i}$  à l'instant  $t_i$  est régi par l'équation suivante :

$$D_{t_i} = \frac{\sum_{j=\Delta t_1}^{\Delta t_i} m_{aq}^{des}(j)}{m_s^{ads}(eq)} \cdot 100 = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (25)$$

où :

$m_s^{des}(\Delta t_1), m_s^{des}(\Delta t_2), \dots, m_s^{des}(\Delta t_n)$  = masse de la substance restant adsorbée sur le sol après les intervalles de temps  $Dt_1, Dt_2, \dots, Dt_n$  ( $\mu\text{g}$ ) ;

$m_{aq}^{des}(\Delta t_1), m_{aq}^{des}(\Delta t_2), \dots, m_{aq}^{des}(\Delta t_n)$  = masse de la substance d'essai désorbée durant les intervalles de temps  $Dt_1, Dt_2, \dots, Dt_n$  ( $\mu\text{g}$ ) ;

$m_m^{des}(t_1), m_m^{des}(t_2), \dots, m_m^{des}(t_n)$  = masse de substance mesurée dans une fraction ( $v_a^D$ ) aux instants  $t_1, t_2, \dots, t_n$  ( $\mu\text{g}$ ) ;

$V_T$  = volume total de la phase aqueuse en contact avec le sol durant l'expérience sur la cinétique de désorption réalisée selon la

méthode en série (cm<sup>3</sup>) ;

m<sub>aq</sub><sup>A</sup>

= masse de la substance d'essai subsistant à la suite de l'équilibre d'adsorption en raison du remplacement incomplet du volume (µg) ;

$$m_{aq}^A = \left( \frac{\left( V_0 - \sum_{i=1}^n v_a^A(i) \right) - V_R}{\left( V_0 - \sum_{i=1}^n v_a^A(i) \right)} \right) \cdot m_{aq}^{ads}(eq) \quad (26)$$

V<sub>R</sub>

= volume de surnageant retiré du tube après l'équilibre d'adsorption et remplacé par un volume identique d'une solution de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M (cm<sup>3</sup>) ;

v<sub>a</sub><sup>D</sup>

= volume de la fraction extraite du tube (i) pour analyse pendant l'expérience sur la cinétique de désorption réalisée selon la méthode en série (cm<sup>3</sup>) : v<sub>a</sub><sup>D</sup> ≤ 0,02 · V<sub>T</sub> (27)

## ANNEXE 7

**ADSORPTION-DÉSORPTION SUR LES SOLS : FICHE TECHNIQUE POUR LA COMMUNICATION DES DONNÉES**

Substance d'essai : .....

Sol testé : .....

Teneur en matière sèche du sol (105°C, 12 h) ..... %

Température : .....°C

**Pertinence de la méthode d'analyse**

|  |                     |  |
|--|---------------------|--|
| Poids du sol                                   | g                   |  |
| Matière sèche du sol                           | g                   |  |
| Volume de la solution de CaCl <sub>2</sub>     | cm <sup>3</sup>     |  |
| Concentration nominale de la solution finale   | •g cm <sup>-3</sup> |  |
| Concentration analytique de la solution finale | •g cm <sup>-3</sup> |  |

Principe de la méthode d'analyse suivie :

Étalonnage de la méthode d'analyse :

Substance d'essai : .....

Sol testé : .....

Teneur en matière sèche du sol (105°C, 12 h) : ..... %

Température : .....°C

Méthode d'analyse  
appliquée :

Indirecte

En parallèle

En série

Directe

Essai d'adsorption : échantillons testés

|   | Symbole             | Unité                           | Durée d'équilibrage |  | Durée d'équilibrage |  | Durée d'équilibrage |  | Durée d'équilibrage |  |
|---|---------------------|---------------------------------|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|
| Tube n°   |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Poids du sol  | -                   | g                               |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Teneur en matière sèche du sol  | $m_{sol}$           | g                               |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Vol. d'eau (calculé) dans le sol pesé                                   | $V_{ws}$            | cm <sup>3</sup>                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Vol. de CaCl <sub>2</sub> 0,01M pour équilibrer le sol                  |                     | cm <sup>3</sup>                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| VOLUME de solution mère   |                     | cm <sup>3</sup>                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Vol. total phase aqueuse en contact avec le sol                         | $V_0$               | cm <sup>3</sup>                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Conc. initiale de la solution d'essai                                   | $C_0$               | •g cm <sup>-3</sup>             |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Masse de la subst. d'essai au début de l'essai                          | $m_0$               | •g                              |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| <b>Après agitation et centrifugation</b>                                |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| <b>Méthode indirecte</b>  |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| <b>Méthode en parallèle</b>   |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Conc. de subst. d'essai en phase aqueuse, corrigée en fonction du blanc | $C_{aq}^{ads}(t_i)$ | •g cm <sup>-3</sup>             |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| <b>Méthode en série</b>   |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Masse de substance d'essai mesurée dans la fraction $v_a^A$             | $m_m^{ads}(t_i)$    | •g                              |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| <b>Méthode directe</b>  |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Masse de subst. d'essai adsorbée sur le sol                             | $m_s^{ads}(t_i)$    | •g                              |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| <b>Calcul de l'adsorption</b>   |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Adsorption  | $A_{t_i}$           | %                               |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
|   | $A_{\Delta t_i}$    | %                               |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Moyennes  |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Coefficient   | $K_r$               | cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Moyennes  |                     |                                 |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Coefficient   | $K_{oc}$            | cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> |                     |  |                     |  |                     |  |                     |  |
| Moyennes  |                     |                                 |                     |  |                     |  | re                  |  |                     |  |

Substance

d'essai : .....

Sol testé .....

Teneur en matière sèche du sol (105°C, 12h).....%

Température ... °C

**Essai d'adsorption : blancs et témoin**

|   | Symbole | Unité               | Blanc |   | Blanc |  | Témoin |   |
|---|---------|---------------------|-------|---|-------|--|--------|---|
| Tube n°   |         |                     |       |   |       |  |        |   |
| Poids du sol  |         | g                   |       |   |       |  | 0      | 0 |
| Quantité d'eau (calculée) dans le sol pesé                      |         | cm <sup>3</sup>     |       |   |       |  | -      | - |
| Volume de solution de CaCl <sub>2</sub> 0,01M ajouté            |         | cm <sup>3</sup>     |       |   |       |  |        |   |
| Volume de solution mère de la substance d'essai ajouté          |         | cm <sup>3</sup>     | 0     | 0 |       |  |        |   |
| Volume total (calculé) de la phase aqueuse                      |         | cm <sup>3</sup>     |       |   |       |  | -      | - |
| Concentration initiale de la substance d'essai en phase aqueuse |         | •g cm <sup>-3</sup> |       |   |       |  |        |   |
| <b>Après agitation et centrifugation</b>                        |         |                     |       |   |       |  |        |   |
| Concentration en phase aqueuse                                  |         | •g cm <sup>-3</sup> |       |   |       |  |        |   |

Remarque : ajouter des colonnes si nécessaire



Substance d'essai .....  
 Sol testé .....  
 Teneur en matière sèche du sol (105°C, 12 h) .....%  
 Température .....°C

**Bilan massique**

|  | Symbole             | Unité               |  |  |  |  |
|--|---------------------|---------------------|--|--|--|--|
| <b>Tube n°</b>   |                     |                     |  |  |  |  |
| Poids du sol   | -                   | g                   |  |  |  |  |
| Teneur en matière sèche du sol   | $m_{s_{sol}}$       | g                   |  |  |  |  |
| Volume d'eau (calculé) dans le sol pesé  | $V_{ws}$            | ml                  |  |  |  |  |
| Vol. CaCl <sub>2</sub> 0,01M nécessaire pour équilibrer le sol   |                     | ml                  |  |  |  |  |
| Volume de solution mère  |                     | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |
| Vol. total de phase aqueuse en contact avec le sol   | $V_0$               | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |
| Concentration initiale de la solution d'essai  | $C_0$               | •g cm <sup>-3</sup> |  |  |  |  |
| Durée d'équilibrage  | -                   | h                   |  |  |  |  |
| <b>Après agitation et centrifugation</b>   |                     |                     |  |  |  |  |
| Concentration de la substance d'essai en phase aqueuse à l'équilibre d'adsorption, corrigée en fonction du blanc | $C_{aq}^{ads} (eq)$ | •g cm <sup>-3</sup> |  |  |  |  |
| Durée d'équilibrage  | $t_{eq}$            | h                   |  |  |  |  |
| <b>Première dilution au solvant</b>  |                     |                     |  |  |  |  |
| Volume de phase aqueuse retiré   | $V_{rec}$           | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |
| Volume de solvant ajouté   | $\Delta V$          | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |
| <b>Première extraction au solvant</b>  |                     |                     |  |  |  |  |
| Analyseur de signal dans le solvant  | $S_{E1}$            | var.                |  |  |  |  |
| Conc. de la substance d'essai dans le solvant  | $C_{E1}$            | •g cm <sup>-3</sup> |  |  |  |  |
| Masse de substance extraite du sol et des parois du récipient  | $m_{E1}$            | •g                  |  |  |  |  |
| <b>Deuxième dilution au solvant</b>  |                     |                     |  |  |  |  |
| Volume de solvant retiré   | $\Delta V_s$        | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |
| Volume de solvant ajouté   | $\Delta V'$         | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |
| <b>Deuxième extraction au solvant</b>  |                     |                     |  |  |  |  |
| Analyseur de signal dans le solvant  | $S_{E2}$            | var.                |  |  |  |  |
| Conc. de la substance d'essai dans le solvant  | $C_{E2}$            | •g cm <sup>-3</sup> |  |  |  |  |
| Masse de substance extraite du sol et des parois du récipient  | $m_{E2}$            | •g                  |  |  |  |  |
| Masse totale de substance d'essai extraite en deux étapes  | $m_E$               | •g                  |  |  |  |  |
| Bilan massique   | MB                  | %                   |  |  |  |  |

Substance d'essai : .....

Sol  
testé : .....

Teneur en matière sèche du sol (105°C, 12 h) : .....%

Température:..... C

**Isothermes d'adsorption**

|   | Symbole                                 | Unité               |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|---|---------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Tube n°   |   |                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Poids du sol  | -                                       | g                   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Teneur en matière sèche du sol  | $m_{\text{sol}}$                        | g                   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Volume d'eau (calculé) dans le sol pesé   | $V_{\text{ws}}$                         | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Volume de solution de CaCl <sub>2</sub> 0,01M nécessaire pour équilibrer le sol |   | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Volume de solution mère ajouté  |   | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Volume total (calculé) de phase aqueuse en contact avec le sol                  | $V_0$                                   | cm <sup>3</sup>     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Concentration de la solution  | $C_0$                                   | •g cm <sup>-3</sup> |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Durée d'équilibrage   | -                                       | h                   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>Après agitation et centrifugation</b>  |   |                     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Concentration de la substance en phase aqueuse, corrigée en fonction du blanc   | $C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq})$ | •g cm <sup>-3</sup> |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Température   |   | °C                  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Masse adsorbée par unité de sol   | $C_s^{\text{ads}}(\text{eq})$           | •g g <sup>-1</sup>  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Analyse de régression :

valeur de  $K_F^{\text{ads}}$  :valeur de  $1/n$  :coefficient de régression  $r^2$  :

Substance d'essai : .....

Sol testé.....

Teneur en matière sèche du sol (105°C, 12 h) : .....%

Température : .....°C

Méthode d'analyse suivie: Indirecte  En parallèle  En série

**Essai de désorption**

|  | Symbole                     | Unité           | Intervalle de temps | Intervalle de temps | Intervalle de temps | Intervalle de temps |
|--|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Tube n° provenant de l'étape d'adsorption  |                             |                 |                     |                     |                     |                     |
| Masse de substance adsorbée sur le sol à l'équilibre d'adsorption  | $m_s^{ads} (eq)$            | •g              |                     |                     |                     |                     |
| Vol. de phase aqueuse remplacé par une solution CaCl <sub>2</sub> 0,01 M                                 | $V_R$                       | cm <sup>3</sup> |                     |                     |                     |                     |
| Volume total de la phase aqueuse en contact avec le sol  | MP                          | $V_0$           | cm <sup>3</sup>     |                     |                     |                     |
|  | MS                          | $V_T$           | cm <sup>3</sup>     |                     |                     |                     |
| Masse de subst. d'essai subsistant après l'équilibre d'adsorption dû au remplacement incomplet du volume | $m_{aq}^A$                  | •g              |                     |                     |                     |                     |
| <b>Cinétique de désorption</b>   |                             |                 |                     |                     |                     |                     |
| Masse mesurée de substance désorbée du sol à l'instant $t_i$   | $m_m^{des} (t_i)$           | •g              |                     |                     |                     |                     |
| Volume de solution extraite du tube (i) pour mesurer la substance d'essai                                | MP                          | $V_r^i$         | cm <sup>3</sup>     |                     |                     |                     |
|  | MS                          | $V_a^D$         | cm <sup>3</sup>     |                     |                     |                     |
| Masse de substance désorbée du sol à l'instant $t_i$ (calculée)  | $m_{aq}^{des} (t_i)$        | •g              |                     |                     |                     |                     |
| Masse de substance désorbée du sol durant l'intervalle $\Delta t_i$ (calculée)                           | $m_{aq}^{des} (\Delta t_i)$ | •g              |                     |                     |                     |                     |
| <b>Pourcentage de désorption</b>   |                             |                 |                     |                     |                     |                     |
| Désorption à l'instant $t_i$   | $D_{t_i}$                   | %               |                     |                     |                     |                     |
| Désorption dans l'intervalle temps $\Delta t_i$  | $D_{\Delta t_i}$            | %               |                     |                     |                     |                     |
| Coefficient de désorption apparent   | $K_{des}$                   |                 |                     |                     |                     |                     |

MP : méthode en parallèle MS : méthode en série