

Le Réseau de mesures de la qualité des sols pour la surveillance des contaminants : État des lieux et futurs défis

C. Froger^(1*), N. P.A. Saby⁽¹⁾, L. Boulonne⁽¹⁾, G. Caria⁽²⁾, D. Chavrit⁽¹⁾, C. Jolivet⁽¹⁾
et A. Bispo

1) INRAE, Info&Sols, 45075 Orléans, France

2) INRAE, Laboratoire d'Analyses des Sols, 62223 Saint-Laurent-Blangy, France

* Auteur correspondant : claire.froger@inrae.fr

RÉSUMÉ

La pollution fait partie des grands enjeux planétaires, avec le changement climatique et la perte de biodiversité à laquelle elle participe. La connaissance de l'état de la contamination de l'environnement et en particulier des sols est essentielle pour préserver les écosystèmes et protéger la santé humaine. Le Réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS), établi en France depuis les années 2000, joue un rôle majeur dans l'acquisition de connaissances sur les caractéristiques des sols et leur contamination à l'échelle nationale. Ce travail retrace ainsi l'historique des travaux menés sur l'évaluation de la contamination des sols à partir du RMQS, présentant (i) le contexte des projets initiaux par groupe de contaminants et la liste des paramètres concernés comme des éléments traces métalliques, des polluants organiques persistants (POP) ou des produits phytopharmaceutiques (PPP); (ii) les développements analytiques ayant permis ces mesures; (iii) les publications, les données disponibles et les travaux de valorisation à travers notamment le développement de méthodes statistiques pour la cartographie; (iv) les projets en construction et les perspectives liées à la surveillance des contaminants émergents (e.g. substances Per- et polyfluoroalkylées ou PFAS) et leurs impacts sur les écosystèmes et la santé humaine.

Mots-clés

RMQS, sols, surveillance, cartographie, géostatistiques, contaminants, éléments traces, pesticides, produits phytopharmaceutiques, POP

Comment citer cet article :

Froger C., Saby N. P. A., Boulonne L., Caria G., Chavrit D., Jolivet C. et Bispo A., 2025 - Le Réseau de mesures de la qualité des sols pour la surveillance des contaminants : état des lieux et futurs défis. *Étude et Gestion des Sols*, 32, 115-133

SUMMARY**THE FRENCH SOIL QUALITY MONITORING NETWORK TO MONITOR SOIL CONTAMINATION: Current situation and future challenges**

Pollution is one of the major challenges that we are facing, along with climate change and the loss of biodiversity to which it contributes. Knowledge of the state of the contamination of the environment, and of soils in particular, is essential to preserve ecosystems and protect human health. The French Soil Quality Monitoring Network (RMQS), established in France in 2000, plays a major role in acquiring knowledge of soil characteristics and contamination at national level. This paper reviews the history of the work carried out on soil contamination assessment using the RMQS, presenting (i) the context of the initial projects by contaminant group and the list of measured parameters, such as trace elements, persistent organic pollutants (POP) and plant protection chemicals (PPP); (ii) the analytical developments that made these measurements possible; (iii) publications, available data and work to exploit them, in particular through the development of statistical methods for mapping; (iv) projects under construction and prospects for monitoring emerging contaminants (e.g. Per- and polyfluoroalkylated substances or PFAS) and their impact on ecosystems and human health.

Key-words

RMQS, soils, monitoring, mapping, geostatistics, contaminants, trace elements, pesticides, plant protection products, POP

RESUMEN**LA RED DE MEDICIÓN DE LA CALIDAD DEL SUELO EN FRANCIA PARA EL SEGUIMIENTO DE CONTAMINANTES : Situación actual y retos futuros**

La contaminación es uno de los principales retos a los que se enfrenta el planeta, junto con el cambio climático y la pérdida de biodiversidad a la que contribuye. El conocimiento del estado de contaminación del medio ambiente, y de suelos en particular, es esencial si queremos preservar los ecosistemas y proteger la salud humana. La Red de Medición de la Calidad del Suelo (RMQS), creado en Francia en 2000, desempeña un papel fundamental en la adquisición de conocimientos sobre las características y la contaminación del suelo a escala nacional. Este artículo repasa la historia de los trabajos realizados sobre la evaluación de la contaminación del suelo a partir del RMQS, presentando (i) el contexto de los proyectos iniciales por grupos de contaminantes y la lista de parámetros afectados, como los metales traza, los contaminantes orgánicos persistentes (POP) y los productos fitosanitarios (PPP); (ii) los avances analíticos que hicieron posible estas mediciones; (iii) las publicaciones, los datos disponibles y los trabajos para explotarlos, en particular mediante el desarrollo de métodos estadísticos de cartografía; (iv) los proyectos en construcción y las perspectivas de seguimiento de los contaminantes emergentes (por ejemplo, las sustancias per- y polifluoroalquiladas o PFAS) y su impacto en los ecosistemas y la salud humana.

Palabras clave

RMQS, suelos, vigilancia, cartografía, geoestadística, contaminantes, oligoelementos, plaguicidas, productos fitosanitarios, POP

1. INTRODUCTION

La santé des sols, celle des écosystèmes et de l'humanité sont intimement liées. Pourtant, les activités humaines passées ou actuelles ont pu affecter la qualité de nos sols limitant ainsi leurs usages. Parmi ces impacts, la pollution des sols est reconnue en Europe et en Eurasie comme la troisième des plus grandes menaces sur les sols (FAO et ITPS, 2015).

La pollution est définie comme la présence anormale ou à une concentration supérieure à la normale d'un produit chimique ou d'une substance dans le sol pouvant conduire à des effets néfastes sur tout organisme non ciblé (FAO et ITPS, 2015). Les polluants, la plupart du temps d'origine anthropique, peuvent néanmoins être présents naturellement dans les sols comme un composant minéral et, devenir toxiques à des concentrations élevées. De plus, la pollution des sols est souvent invisible à l'œil nu, ne pouvant pas être directement observée ou évaluée, ce qui la rend difficile à appréhender.

On utilise également, notamment dans la littérature scientifique, le terme de contamination en lieu et place de celui de pollution. Le partenariat mondial pour les sols, groupe d'experts intergouvernemental sous l'égide de la FAO (GSP, 2017), a ainsi statué que la contamination fait référence à la présence d'un contaminant en concentration dépassant les valeurs normales, mais n'ayant pas de conséquences délétères directes sur les écosystèmes. Dans le présent article, les termes « contaminants » et « contamination » sont privilégiés au terme « polluants » et « pollution », suggérant une interprétation des teneurs, excepté pour des appellations spécifiques telles que « Polluants Organiques Persistants » ou « polluants émergents ». La prise de conscience concernant la pollution des sols s'est accentuée dans toutes les régions du monde ces dernières années. Le thème de la pollution des sols a ainsi occupé le devant de la scène lors de la cinquième assemblée plénière du Partenariat mondial pour les sols (SPG) (GSP, 2017). Plus récemment, l'Assemblée des Nations unies pour l'environnement (UNEA-3) a adopté une résolution demandant l'accélération des actions et la collaboration pour traiter et gérer cette menace. Ce consensus, obtenu par plus de 170 pays, est un signe clair de l'importance de cette menace sur la santé humaine et de la volonté de ces pays de développer des solutions concrètes pour traiter les causes et les impacts de cette menace majeure (UNEP, 2017).

Les activités liées aux développements agrochimiques et industriels favorisent une augmentation continue de la diversité de ces contaminants dont les principales sources anthropiques sont très diverses. Elles peuvent concerner les substances chimiques utilisées ou produites en tant que sous-produits d'activités industrielles ou domestiques, les déchets d'élevages ou des villes (y compris les eaux usées), les produits agrochimiques et les produits dérivés du pétrole. Ces produits chimiques peuvent être rejetés dans l'environnement de manière accidentelle, par exemple lors de déversements ou de

lixiviation à partir des décharges, ou de manière intentionnelle, comme c'est le cas avec l'utilisation d'engrais et de produits phytopharmaceutiques, l'irrigation avec des eaux usées non traitées (Bourenane *et al.*, 2006) ou l'épandage de boues de station d'épuration. La pollution des sols résulte également des dépôts atmosphériques provenant du transport des épandages de produits phytopharmaceutiques et de la combustion incomplète de nombreuses substances, mais également des dépôts de radionucléides provenant des essais d'armes et des accidents nucléaires (Heikkilä *et al.*, 2009). De nouvelles préoccupations sont soulevées à propos des polluants émergents tels que les microplastiques, les produits pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens, les hormones, les toxines, entre autres, et les contaminants biologiques, tels que les bactéries et les virus.

La mise en œuvre de dispositifs de surveillance des sols sur un territoire permet de suivre et de rendre compte de l'état des sols comme le préconise la Commission européenne dans sa proposition de stratégie pour les sols en 2030. Parmi les initiatives européennes en matière d'évaluation de la pollution, la France fait figure d'exemple avec la mise en place du Réseau de mesures de la qualité des sols, RMQS (Arrouays *et al.*, 2003). Elle a ainsi, dès la conception de ce programme, intégré un ensemble de contaminants dans la liste des paramètres mesurés (Saby *et al.*, 2011). Dans cet article, nous présentons une synthèse des résultats produits depuis plus de vingt ans sur l'acquisition de mesures sur les contaminants et leur traitement statistique pour informer sur les gammes de variation observées, les distributions spatiales et les origines de ces contaminants dans les sols métropolitains.

2. LE DISPOSITIF RMQS

Le dispositif de mesures du programme RMQS se fonde sur un plan d'échantillonnage des sols de France dans l'espace et dans le temps. Dans l'espace, la stratégie retenue correspond à un échantillonnage aléatoire systématique basé sur une grille systématique de 16 km de côté (*Figure 1*). Le site d'échantillonnage est ensuite défini dans un rayon de 1 km autour de la coordonnée théorique du centre de chaque maille. Ce type de stratégie d'échantillonnage permet de produire des inférences statistiques valides basées sur des estimations sans biais et précises des paramètres des distributions statistiques (Brus et Saby, 2016). Par ailleurs, cette stratégie est également adaptée pour l'ajustement de modèles statistiques de type régression (Meersmans *et al.*, 2012) et de type géostatistique (Saby *et al.*, 2011). La résolution de 16 km x 16 km fut quant à elle définie de façon à couvrir, à un coût acceptable avec cette grille, la majorité des combinaisons type de sol-classe d'occupation des sols décrite dans les bases de données spatialisées disponibles au niveau national (e.g. Corine Land Cover et la carte de sols au 1/1 000 000) (Arrouays *et al.*, 2001). Pour le suivi temporel,

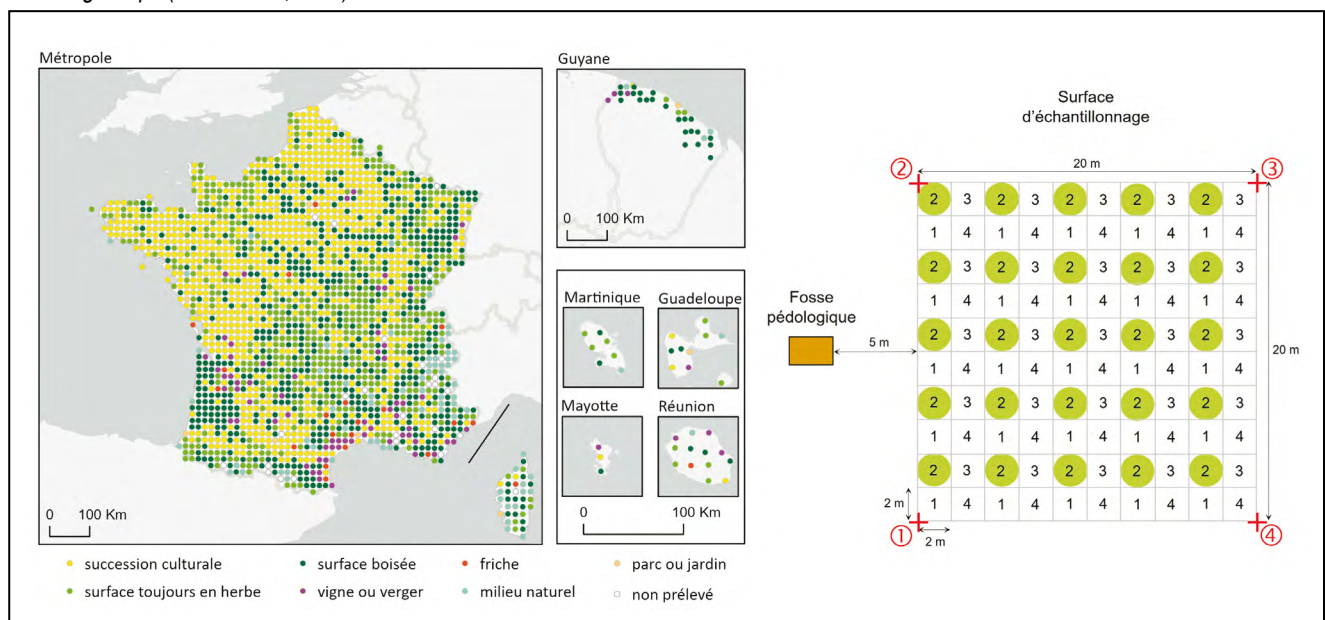
la stratégie retenue pour la 2^e campagne d'échantillonnage correspond à une stratégie par panel rotatif (Brus, 2014). Les sites échantillonnés chaque année (~ 180 sites) sont répartis sur tout le territoire, facilitant la production de manière précoce des informations statistiques sur l'état des sols et les possibles évolutions de leurs différentes propriétés (Swiderski *et al.*, 2017). Pour chaque site, installé dans un rayon de 1 km autour du centre de chaque maille, des prélèvements composites par couche de sol sont effectués au sein de 25 unités de 4 m² disposées au sein d'une surface d'échantillonnage de 400 m² (Figure 1). Cette surface est divisée en 100 placettes élémentaires de 4 m² numérotées de 1 à 4 et correspondant à 4 campagnes d'échantillonnage successives. La 1^{re} campagne s'est déroulée de 2000 à 2015, la 2^e campagne a démarré en 2016 et se terminera en 2031. Les prélèvements de sol ont lieu tout au long de l'année, en fonction des disponibilités des équipes de terrain et des conditions climatiques ainsi que l'état des sols. Le protocole impose d'éviter les prélèvements en conditions extrêmes d'humidité ou de sécheresse ou de perturbation liées aux travaux du sol.

La stratégie d'échantillonnage pour ces prélèvements est appelée échantillonnage non aligné, car les prélèvements individuels sont positionnés de manière pseudo-aléatoire par l'opérateur de terrain au sein de chacune des 25 unités. Plusieurs couches de sol sont échantillonnées. La première couche échantillonnée en surface est située entre 0 et 20/30 cm de profondeur. La deuxième couche échantillonnée en sub-surface

se situe entre 20/30 et 50 cm. Depuis la 2^e campagne, deux couches supplémentaires sont échantillonnées en profondeur, de 50 à 75 cm et de 75 à 100 cm, lorsque la profondeur du sol le permet. Enfin, les couches holorganiques de surface (OF et OH) sont également échantillonnées lorsqu'elles sont présentes (forêts et prairies permanentes notamment). Des échantillons d'horizons et des échantillons volumétriques pour mesurer la densité apparente sont prélevés sur la fosse pédologique contiguë à la surface d'échantillonnage. Les données sur l'historique et les pratiques de gestion des sites RMQS sont collectées via des entretiens auprès des agriculteurs, gestionnaires ou propriétaires des parcelles afin de pouvoir relier ces pratiques aux propriétés des sols. Tous les protocoles d'échantillonnage mis en œuvre sont décrits dans le manuel de la première (Jolivet *et al.*, 2006) et de la deuxième campagne RMQS (Jolivet *et al.*, 2018). Dans chaque région, une équipe d'échantillonnage est chargée d'appliquer les protocoles RMQS et l'unité Info&Sols coordonne les campagnes d'échantillonnage. Tous les échantillons collectés sur le RMQS sont archivés secs par le Conservatoire européen des échantillons de sols (INRAE Orléans).

Figure 1 : Le Réseau de mesures de la qualité des sols : configuration des sites selon la grille 16 x 16 km et dispositif d'échantillonnage d'un site (Jolivet *et al.*, 2018) incluant l'emplacement des placettes et de la fosse pédologique

Figure 1 : The national soil monitoring network RMQS: sampling strategy on the regular grid of 16 x 16km and on site sampling surface including soil pit (Jolivet *et al.*, 2018)



3. QUELLES MESURES SUR QUELS ÉCHANTILLONS ?

Le premier objectif de cet article est de proposer une présentation synthétique des mesures acquises sur les échantillons collectés par le RMQS. Parmi l'ensemble des prélèvements effectués sur les sites RMQS, les échantillons composites ont fait majoritairement l'objet d'analyse de polluants dont la diversité est représentée dans la *Figure 2*. Pour la grande majorité des projets, les mesures ont été faites sur les échantillons composites de surface (0 - 20/30 cm), séchés à l'air, de la première campagne. En deuxième campagne, les contaminants mesurés ont imposé de prélever des échantillons composites spécifiques à une profondeur fixe de 0 - 20 cm et de travailler sur du sol frais. Les objectifs généraux de ces mesures étaient principalement d'avoir un

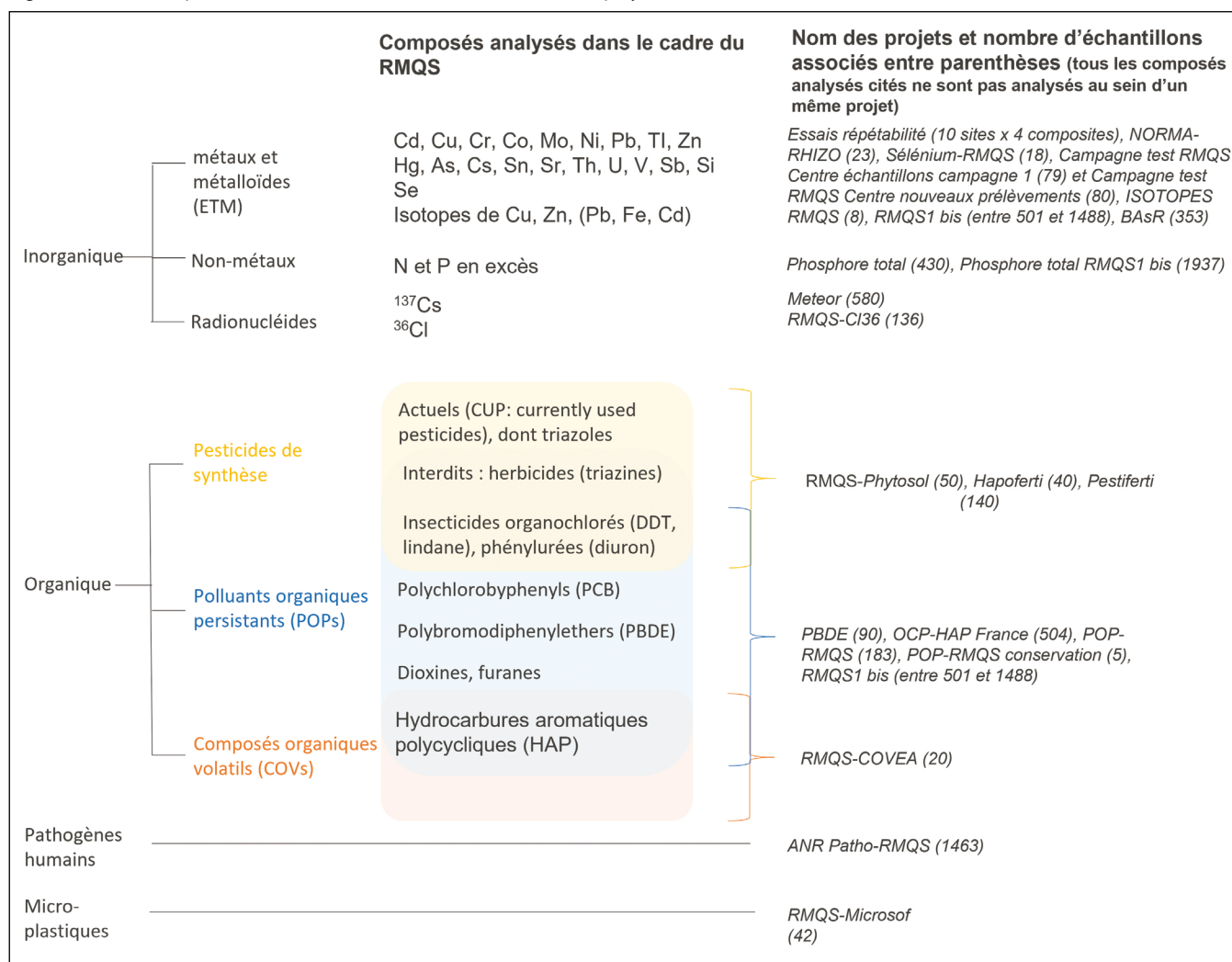
premier état des lieux des teneurs en contaminants des sols français afin d'établir des valeurs de référence, mais aussi d'identifier des contaminations anthropiques potentielles. Cet état initial permet ensuite d'observer les évolutions spatiales et temporelles dans le cas d'une surveillance de long terme.

3.1 Éléments traces métalliques (ETM) et métalloïdes

Le terme d'éléments traces métalliques (ETM), largement utilisé dans la littérature, possède des significations différentes suivant les disciplines. Dans le domaine des sciences de la Terre, il englobe les éléments présents à l'état de trace (<0,1 %) dans la croûte terrestre, en opposition aux éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca...). Parmi ces éléments, certains s'avèrent bénéfiques ou essentiels aux organismes, appelés oligo-éléments (Cu,

Figure 2 : Classification des principaux composés analysés dans le cadre du RMQS

Figure 2 : Main compounds measured in the RMQS and associated project



Zn, Co, Cr, Ni, As), tandis que d'autres sont considérés comme uniquement toxiques (Pb, Sb, Cd, Ag) (Adriano, 2001). La présence de certains ETM dans les sols à des concentrations élevées peut alors avoir des conséquences délétères pour la santé humaine et les écosystèmes.

Si les ETM sont présents naturellement dans les sols, en lien avec la géologie et les processus pédogénétiques, le développement des activités humaines depuis le 19^e siècle a engendré des rejets massifs d'ETM dans l'environnement, déséquilibrant leur cycle naturel (Nriagu, 1979). À l'échelle mondiale, les émissions de contaminants vers la biosphère, sont 10 à 20 fois plus importantes que les émissions naturelles provenant du lessivage des matériaux géologiques (Nriagu, 1979 ; Rauch et Pacyna, 2009). Connaître les teneurs des ETM dans les sols à l'échelle nationale est donc indispensable, afin d'établir des valeurs de référence permettant de distinguer des apports anthropiques locaux du fond pédo-géochimique anthropisé de ces composés et de pouvoir évaluer les risques de transfert vers l'homme notamment.

Les mesures des concentrations en ETM dans les sols du RMQS ont été organisées selon 6 groupes :

1. Les financements fondateurs de la première campagne ont permis d'acquérir les teneurs dites totales en 9 éléments traces métalliques (Cd, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Tl, Zn) mesurés sur l'ensemble des échantillons de la première campagne (couche de surface et de sub-surface) après mise en solution utilisant deux acides forts (HF et HClO₄, norme NF X 31-147) (Figure 2).
2. Les teneurs dites partielles d'un sous-ensemble d'éléments métalliques excluant le Co et le Tl ont été également mesurées sur l'ensemble des échantillons utilisant l'extraction à l'EDTA (Saby et al., 2011).
3. Des financements complémentaires ont été mobilisés dans un deuxième temps pour acquérir des mesures en Hg et As sur les échantillons de surface uniquement via le projet RMQS1bis (Marchant et al., 2017), y compris les teneurs en arsenic bioextractible (projet BASR, Figure 2) et pour des mesures de Sélénium (i.e. Sélénium-RMQS Figure 2).
4. Des mesures de 6 éléments traces métalliques (Cd, Cu, Cr, Ni, Zn, et Pb) après extraction à l'eau régale ont été réalisées pour un nombre limité d'échantillons, principalement de la couche de sub-surface afin de pouvoir établir des fonctions de transfert entre les méthodes HF et eau régale plus utilisées dans la littérature.
5. Quarante sites dans le Loiret ont été sélectionnés pour mesurer les éléments traces métalliques après extraction douce par des sels neutres (NH₄NO₃, NaNO₃, CaCl₂) afin d'approcher les formes phytodisponibles des ETM. Ces mesures ont été réalisées sur les échantillons d'une campagne test menée en région Centre – Val de Loire (Figure 2) pour préparer la 2^e campagne d'échantillonnage nationale.

6. Quelques isotopes du Cu, Zn, Pb, Fe et Cd dans le projet ISOTOPES-RMQS (Figure 2).

Les données ETM plus parcellaires obtenues au travers des projets spécifiques cités dans les points 3 à 6 ont permis à la fois de tester de nouvelles méthodologies (3. As bioaccessible) et d'acquérir de nouvelles connaissances (5. ETM phytodisponibles et 6. isotopes). Ils ont pour le moment été valorisés via des publications et rapports de recherche et sont capitalisés dans la base de données nationale- pour des utilisations potentielles ultérieures.

3.2 N et P

La gestion durable de l'azote (N) et du phosphore (P) est une question ambivalente, car les carences en ces éléments dans les sols limitent encore la production agricole dans de nombreuses régions de France, tandis que d'autres régions connaissent une exposition à des apports élevés liés aux activités agricoles (fumiers, lisiers, engrais). Ces apports excessifs en N et P engendrent alors de la contamination des sols et des écosystèmes avec des conséquences délétères, comme l'eutrophisation des milieux aquatiques avec l'exemple des algues vertes sur les côtes de Bretagne et des cyanophycées dans les eaux douces stagnantes.

L'azote organique dans les sols a été mesuré en routine selon la méthode par combustion sèche sur l'ensemble des échantillons composites (ISO 13878:1998). En revanche, le phosphore a été mesuré selon 4 méthodes sur les échantillons composites de surface uniquement : en total après calcination à 450 °C et mise en solution HF/HClO₄, en extraction partielle selon la méthode Olsen pour tous les sites et selon la méthode Joret-Hébert ou Dyer suivant le pH du sol. Les échantillons de sub-surface ont été uniquement analysés par la méthode Olsen.

3.3 Les polluants organiques persistants

Le terme de Polluants organiques persistants (POP) est une appellation utilisée afin de regrouper un certain nombre de composés organiques émis majoritairement dans l'atmosphère et ayant les quatre propriétés communes suivantes (voir le site du service national d'assistance réglementaire POP, <https://pop-info.ineris.fr/> de l'INERIS et du Ministère en charge de l'environnement) :

- Persistance : la substance résiste à une dégradation biologique naturelle et reste présente dans l'environnement durant de longues périodes (plusieurs années)
- Bioaccumulation : la substance s'accumule dans les tissus adipeux des organismes vivants
- Toxicité : les composés présentent des impacts nocifs sur les écosystèmes et les organismes pouvant entraîner le développement de cancers, malformations ou encore perturbations des systèmes immunitaires et reproducteurs chez les animaux ou humains.

- Mobilité : les substances peuvent être transportées sur de grandes distances depuis leur source, jusqu'en Arctique par exemple.
- Plusieurs grandes familles de polluants organiques sont incluses dans la liste des POP comme : les polychlorobiphényles (PCB, 209 molécules, 13 toxiques), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dioxines/furanes (PCDD-F, 75 dioxines, 135 furanes), ou encore les retardateurs de flammes bromés (polybromodiphényléthers (PBDE), hexabromocyclododécane (HBCD), tétrabromobisphénol A (TBBPA) et polybromobiphényles (PBB)) et certains insecticides organochlorés (DDT, dieldrine, chlordane, heptachlore, hexachlorobenzène, lindane...).
- Depuis 2018, à cette liste de POP, des composés perfluorés ont été ajoutés, comme l'acide pentadécafluorooctanoïque (PFOA), l'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS) et l'acide perfluorohexanesulfonique (PFHxS).

3.3.1 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Parmi les polluants organiques persistants les plus notables, on retrouve les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP qui sont des substances produites lors de la combustion incomplète de biomasse ou de pétrole. De par leurs propriétés cancérogènes et mutagènes, ils font l'objet d'une surveillance par les politiques publiques de santé à l'échelle mondiale depuis les années 1970 (Grimmer, 1985). Si ces substances peuvent être produites lors d'événements « naturels », tels les feux de forêt, la majorité des HAP est produite par des activités anthropiques, en particulier les industries lourdes (charbon et acier), le chauffage résidentiel et le trafic routier (Pacyna *et al.*, 2003). Seize HAP sont maintenant bien documentés dans la littérature concernant leurs effets et leur présence dans l'environnement, mais il existe un grand nombre d'autres composés HAP dont certains sont encore inconnus.

Des objectifs de réduction des émissions de ces substances nocives ont été adoptés en Europe pour les milieux aquatiques via la Directive cadre sur l'eau et pour l'atmosphère avec la Convention sur la pollution transfrontalière longue distance (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, Geneva, 1979). Cependant, il n'existe actuellement aucune directive de surveillance de ces substances dans les sols. De plus, les études traitant de la présence d'HAP dans les sols se limitent pour la plupart à des sites pollués localisés ou des sites sous une occupation particulière (Cachada *et al.*, 2012). La mesure des HAP dans les sols à l'échelle de la France afin de réaliser un état des lieux de la contamination semblait donc nécessaire.

L'évaluation des teneurs en 16 HAP dans les sols a été effectuée en plusieurs étapes par le biais de trois projets successifs (Figure 2). Un premier projet a permis le développement des protocoles analytiques de routine par le Laboratoire d'analyses de sols d'INRAE et l'acquisition des premières données sur 183

sols dans le Nord-Pas-de-Calais, la Seine-Maritime et la Somme et le long d'un transect traversant la France d'est en ouest (POP-RMQS) pour essayer d'identifier un gradient Est-Ouest lié aux dépôts atmosphériques en Europe relatifs aux émissions industrielles des années 1970 (Gabrieli *et al.*, 2010 ; Rose *et al.*, 2002). Les résultats concluants de ce projet, démontrant une détectabilité et une quantification importante d'HAP dans les sols de la zone étudiée, ont permis de justifier une extension des mesures sur la totalité des sites du RMQS : un quart des sites, soit 550 sites dans un premier temps grâce au projet OCP-HAP-France, sélectionnés selon une maille systématique de clusters de 4 sites RMQS, puis le reste des sites grâce au projet RMQS1Bis.

3.3.2 PCB, dioxines et furanes

Les dioxines (polychloro-dibenzo dioxines (PCDD)) et les furanes (polychloro-dibenzo furanes (PCDF)) sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés (AFFSA, 2005). Le nombre de congénères possibles dans chacun de ces deux groupes (dioxines et furanes) est défini par la position des atomes de chlores associés à leurs cycles aromatiques. On dénombre 75 molécules pour les dioxines et 135 molécules pour les furanes avec des toxicités variables. Sept dioxines et 10 furanes considérés comme les plus toxiques et les plus présents dans l'environnement sont surveillés.

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés aromatiques organochlorés, qui ont tous la même structure générique (INERIS, 2011). Il existe une multitude de combinaisons différentes suivant la position des atomes de chlores, on dénombre ainsi 209 congénères possibles avec des toxicités variables. Les PCB ont été répartis selon deux catégories : les PCB de type dioxine (PCB dioxin-like) et les autres PCB. Ces classes ont été définies en fonction des effets tératogènes des molécules, c'est-à-dire qui induisent des malformations fœtales après exposition de la mère. Les PCB les plus toxiques font partie de la catégorie des PCB de type dioxine.

Les PCB ont été synthétisés volontairement depuis les années 30 afin d'être utilisés pour leurs propriétés isolantes et ignifuges dans les transformateurs électriques, huiles, encres ou encore les peintures. La production et l'utilisation des PCB sont interdites en France depuis 1987. La présence des PCB dans l'environnement est principalement liée à une pollution historique ou des rejets « accidentels » de ces substances. La source des dioxines et furanes est différente puisqu'ils sont produits lors de processus thermiques, qu'ils soient accidentels (incendies) ou non (incinération de déchets industriels et domestiques). Ils peuvent également être émis non-intentionnellement au cours de processus chimiques dans certaines industries (traitement de la pâte à papier, impuretés dans certains herbicides).

Les dioxines, furanes et les PCB sont des contaminants très persistants dans l'environnement du fait de leur stabilité chimique, ils sont très lipophiles et se stockent particulièrement dans les

graisses animales ce qui entraîne leur transfert dans toute la chaîne alimentaire. Une surveillance de ces contaminants dans les milieux aquatiques et dans l'atmosphère a été mise en place en parallèle d'une législation forte pour réduire les émissions (<https://www.citepa.org/>). Au vu du caractère préoccupant de ces substances, elles ont été intégrées aux programmes de mesures des contaminants dans les sols. Tout comme les HAP, les PCB ont été tout d'abord mesurés dans le nord de la France et le transect Est-Ouest (183 sites) dans le cadre du projet POP – RMQS puis élargi à la totalité du réseau. Dans le cas des dioxines et furanes, les mesures ont été faites sur les 183 sites du projet POP – RMQS puis dans ¼ des sites (550 sites).

3.3.3 Produits phytopharmaceutiques de synthèse

Les effets délétères des produits phytopharmaceutiques sur les milieux et les organismes ont été pointés du doigt dans les années 1960 – 1970 par les scientifiques. Ils font partie des causes majeures du déclin de la biodiversité à l'échelle mondiale (Feckler et al., 2023). Si le suivi des eaux de surface et souterraines est institutionnalisé au travers de la Directive cadre sur l'eau, il n'existe aucune surveillance généralisée de ces substances pour les sols. Or ces derniers ont un rôle essentiel dans le cycle des produits phytopharmaceutiques dans l'environnement.

Plusieurs produits phytopharmaceutiques aujourd'hui interdits et considérés comme des polluants organiques persistants ont été mesurés dans les sols collectés lors de la première campagne du RMQS. Parmi les catégories mesurées, on retrouve d'une part des insecticides organochlorés (ou OCP) tels que le DDT et ses dérivés, le lindane ou la dieldrine et d'autre part des herbicides de la famille des triazines (atrazine, simazine) et des phénylurées (diuron, isoproturon). Au total, 17 insecticides organochlorés et 26 herbicides ont été mesurés lors de cette campagne. Ils ont d'abord été intégrés au projet POP – RMQS sur les 183 sols collectés dans le nord de la France et le long du transect Est-Ouest. Suite à cet essai concluant, les mesures d'OCP ont été étendues à ¼ des sites (soit 550 sites).

La question de la surveillance des produits phytopharmaceutiques ne se limite pas qu'aux substances interdites considérées comme POP puisque plusieurs études récentes ont mis en évidence la présence d'un certain nombre de produits phytopharmaceutiques actuellement autorisés dans les sols (Silva et al., 2019; Chiaia-Hernandez et al., 2020; Pelosi et al., 2021). Dans ce contexte, une étude prospective a permis d'établir la faisabilité et l'intérêt d'une surveillance des produits phytopharmaceutiques dans les sols français en s'appuyant sur le RMQS, financée par l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses). Ce projet nommé Phytosol (2019 – 2022) a concerné une cinquantaine de sites sélectionnés sur les sites de la 2^e campagne RMQS échantillonnés en 2019 et 2020, sur lesquels 111 substances actives ont été mesurées. Cette étude préliminaire se focalisait

sur les substances actives dans premier temps, en accord avec les orientations de l'Anses. La stratégie de sélection des sites s'est concentrée sur des occupations agricoles avec majoritairement des grandes cultures, mais aussi quelques sites en prairies et forêts, identifiés comme témoins peu contaminés. Un algorithme statistique a ensuite été utilisé pour sélectionner les 47 sites les plus représentatifs de ceux prévus pour la totalité des campagnes 2019 et 2020 en termes de caractéristiques physico-chimiques (carbone, pH, texture). Les résultats ont été publiés en 2023 (Froger et al., 2023) et sont plus amplement détaillés dans les sections suivantes (5.2.1.).

3.4 Radionucléides

Certains nucléides ont fait l'objet de mesures dans les sols du RMQS en lien avec leur origine anthropique liée aux tests nucléaires militaires atmosphériques des années 50 à 70 qui ont entraîné une augmentation des apports, auxquels s'ajoutent les accidents plus récents, tels que Tchernobyl. Deux ensembles de mesures sont ainsi disponibles. Un premier ensemble de valeurs d'inventaires en ^{137}Cs a été acquis sur 481 couches de surfaces et 75 couches de sub-surface de tous les sites RMQS inclus dans le bassin versant de la Loire. Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse (Chabert, 2019) et du programme METEOR financé par l'agence Loire Bretagne. Un deuxième ensemble correspond aux inventaires en ^{36}Cl acquis sur un plus petit nombre de sites (136) et sur un mélange des deux couches effectuées au prorata des masses de terre fine mesurées (Redon et al., 2013). Si le ^{137}Cs et le ^{36}Cl sont tous deux des marqueurs des activités nucléaires, le ^{137}Cs a été utilisé comme traceur de processus d'érosion tandis que l'étude du ^{36}Cl était tournée sur la compréhension du comportement du chlore dans les sols dans un contexte d'émissions de l'industrie nucléaire.

3.5 Microplastiques

Du fait de l'utilisation intensive des plastiques, et donc de leur présence généralisée dans l'environnement, la pollution en microplastiques est devenue récemment un important sujet scientifique. En particulier, les études de ce type de pollution dans les sols ont débuté il y a une dizaine d'années, mais sont encore très rares pour les sols français (Palazot et al., 2024; Wahl et al., 2021). Afin d'établir un premier état des lieux de la contamination en microplastiques des sols français, l'Agence de la transition écologique (ADEME) a financé le projet MICROSOFT en 2020, dont le rapport est disponible au lien suivant <https://bibliothèque.ademe.fr/dechets-economie-circulaire/6572-projet-microsof-recherche-de-microplastiques-dans-33-sols-francais.html>. Dans cette étude, 33 échantillons du RMQS ont été sélectionnés pour extraire et mesurer l'abondance, la dimension, la nature chimique et l'abondance massique des microplastiques de taille 315-5000 μm (Palazot et al., 2024). Ces sols faisaient partie de la sélection faite pour le projet Phytosol, retenus

comme représentatifs des sites de la campagne de 2020 et termes de caractéristiques physico-chimiques.

3.6 Pathogènes humains

Dans le cadre de plusieurs projets de recherche associés au RMQS, des bactéries pathogènes humaines dont l'enrichissement dans les sols est lié notamment à l'épandage de boues de stations, ont été recherchées et quantifiées dans une sélection d'échantillons provenant de 1463 sites répartis sur l'ensemble du territoire français. L'objectif était d'identifier si le sol pouvait constituer un réservoir de bactéries pathogènes de l'Homme et de comprendre leur dynamique de survie en fonction de facteurs abiotiques et biotiques. Plusieurs modèles bactériens ont été étudiés : des pathogènes « primaires » ou commensaux (*Listeria monocytogenes*, *Salmonella enterica*, *Clostridium difficile*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Burkholderia pseudomallei*) et des pathogènes opportunistes (*Pseudomonas aeruginosa*, *Burkholderia cenocepacia*, *Burkholderia multivorans*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Nocardia farcinica* et *Nocardia cyrillae*, *Acinetobacter baumannii*, *Aeromonas hydrophila*, *Aeromonas caviae*). Les résultats ont été publiés dans un rapport scientifique (<https://archives-publications.inrae.fr/273849.pdf>), dans le rapport sur l'état des sols de France (Gis Sol, 2011) et plusieurs articles (Hartmann et al., 2012 ; Colinon et al., 2013 ; Locatelli et al., 2013a, 2013b ; Deredjian et al., 2014, 2016).

4. DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES DE MESURES EN LABORATOIRE SUR DE GRANDS ÉCHANTILLONS

Le Laboratoire d'analyses des sols (LAS) d'INRAE a été amené à développer des méthodes d'analyses innovantes pour répondre aux enjeux des projets de mesures des composés organiques sur les 2240 sites du RMQS. L'ensemble des développements et validations de méthodes a fait l'objet d'accréditation par le comité français d'accréditation (COFRAC) en portée flexible ce qui permet de faire évoluer les méthodes développées entre deux évaluations. Le passage du laboratoire à des technologies de pointe telle que la spectrométrie de masse à basse et haute résolution a amélioré la sélectivité et la sensibilité du dosage des composés organiques. L'automatisation des étapes d'extraction et de purification a permis de diminuer significativement les opérations manuelles, de libérer du temps pour les techniciens et d'améliorer la répétabilité et la reproductibilité des analyses de sols. Enfin, ces évolutions technologiques se sont avérées très utiles pour analyser en routine les centaines de sols du RMQS pour la recherche de traces de molécules variées avec un délai le plus court possible, en utilisant des techniques variées pour les différentes familles de composés organiques mesurés.

Des développements spécifiques ont été mis en place pour (i) 26 herbicides dont certains interdits (atrazine) avec un système de chromatographie liquide à haute performance couplé à un spectromètre de masse quadripolaire (HPLC-MS/MS); (ii) 17 insecticides organochlorés (OCP) avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse muni d'un module de micro-extraction en ligne (HS-SPME-GC-MS/MS); 20 PCB et 17 dioxines avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à haute résolution (GC-HRMS), en optimisant l'extraction. Plus de détails sur l'évolution de l'analyse des POP par le LAS sont présentés dans l'Annexe 1.

5 VALORISATION ET UTILISATION DES RÉSULTATS

Un dispositif national de surveillance des sols tel que le RMQS, doit répondre à plusieurs grands objectifs comme :

- la production de connaissances statistiques sur les gammes de variations des teneurs des propriétés mesurées, par grands domaines géographiques ou par strates (ex. par occupation du sol),
- la production de connaissance sous forme de cartographie renseignant sur la distribution spatiale des pollutions ou distribution statistique spatialisée.

Ces deux objectifs font directement référence à deux ensembles de méthodes statistiques décrites dans les livres de statistiques (de Gruijter et al., 2006) appelées statistiques globales et statistiques locales.

5.1 Statistiques globales

À partir d'un ensemble d'observations issu d'un échantillonnage probabiliste comme la grille systématique du RMQS, il est possible d'obtenir des estimations non biaisées des statistiques décrivant la distribution d'une propriété du sol par grands ensembles géographiques. Comme par exemple, la teneur moyenne des stocks en carbone organique de la couche de surface des sols agricoles de France. Ces estimations sont qualifiées dans la littérature de design-based c'est-à-dire basée sur le plan d'échantillonnage. Dans ces approches statistiques, il est possible de fournir l'incertitude associée à ces estimations, appelée variance d'échantillonnage. Cependant, dans le cas d'une grille systématique, il n'existe pas d'estimateur non biaisé de la variance d'échantillonnage. Brus et Saby (2016) ont recensé un ensemble de méthodes pour approximer cette variance et produire des estimations design-based des paramètres des distributions statistiques globales ou par grands domaines géographiques (occupation du sol par exemple) à partir du dispositif RMQS.

Un ensemble de tableaux statistiques sont ainsi disponibles en lignes pour une sélection d'éléments comme les ETM (Saby

et al., 2020) et pour les HAP et dioxines (Saby et al., 2019) à l'adresse suivante : <https://traitementinfosol.pages.mia.inra.fr/statistiquesrmqs/>. Un extrait est présenté dans le *Tableau 1* pour le cuivre, le cadmium et la somme de 15 HAP. Pour les teneurs en HAP, le nombre de valeurs en dessous du seuil de détection peut atteindre plus de la moitié des mesures. Dans ce cas, le calcul de la moyenne et de la variance n'est plus adapté (Barnett, 2002). Nous avons donc privilégié le calcul des quantiles en remplaçant au préalable les valeurs inférieures au seuil de détection par la moitié de cette valeur, comme suggéré par Orton et al. (2012). Nous avons privilégié la fourniture d'un ensemble de quantiles (1,5,... jusqu'à 95 %) en remplaçant les valeurs inférieures au seuil de détection par la moitié de cette valeur (Orton et al., 2012). Sont également présentés dans le tableau les valeurs de vibrisses, qui correspondent à la limite supérieure des teneurs dites « habituelles » ou « bruit de fond » intégrant à la fois le fond pédogéochimique naturel, mais aussi une contamination diffuse. Ces vibrisses calculées localement permettent d'identifier des anomalies ponctuelles (Villanneau et al., 2008).

5.2 Informations statistiques à partir de projets pilotes

La mesure des contaminants n'est pas toujours réalisable sur l'ensemble des sites RMQS avec les budgets disponibles, en particulier pour des mesures qui concernent des développements méthodologiques. Dans ce cas, les informations statistiques produites se fondent sur un ensemble d'échantillons plus restreints issus de sélections spécifiques répondant aux contraintes budgétaires et scientifiques.

5.2.1 Produits phytopharmaceutiques

L'étude pilote Phytosol a permis de faire un premier état des lieux de la contamination des sols français au travers des mesures de 110 substances actives et un métabolite dans les sols d'une sélection de 47 sites du RMQS (voir *paragraphe 3.3.3*). Les résultats ont mis en évidence une contamination généralisée avec 98 % des 47 sites présentant au moins un résidu de pesticides quantifié (Froger et al., 2023). Toutes les occupations sont concernées, puisque les sols sous forêts et prairies contiennent également des résidus de produits phytopharmaceutiques, jusqu'à 9 substances différentes, à des concentrations plus faibles cependant. En moyenne, 15 substances différentes sont présentes dans les sols agricoles, avec un maximum de 33 substances dans un même sol. Les composés les plus présents sont le glyphosate et l'AMPA, son métabolite principal, retrouvés dans 80 et 70 % des sites, suivis par des fongicides comme le fluopyram, le fluxapyroxad présents dans 70 % des sites. Les concentrations totales vont de 25 à 1300 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les sols en agriculture conventionnelle, seulement 15 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en agriculture biologique, les herbicides contribuant le plus aux concentrations totales. En forêt, on atteint des concentrations totales allant jusqu'à 600 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, contre 75 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ maximum en prairies. Les teneurs élevées en forêt observées sur l'un des sites pourraient s'expliquer par une contamination localisée liée à l'utilisation de pesticides dans une parcelle forestière adjacente pour le site avec la plus forte concentration, mais aussi par des dérives de longue distance. Enfin, l'évaluation des risques pour les vers de terre démontre un risque chronique moyen à élevé dans les sols agricoles, et la comparaison avec les données collectées par les enquêtes sur l'historique et les pratiques de gestion des sites expose une persistance de certains composés supérieure au-delà de leur dégradation théorique.

Tableau 1 : Teneurs en cuivre, cadmium et somme de 15 HAP des horizons de surface et de sub-surface du RMQS.

Les valeurs de vibrisses indiquées utilisent un coefficient égal à trois tel que décrit dans Villanneau et al. (2008)

Table 1 : Statistics of concentrations in copper, cadmium and sum of 15PAH of surface and sub-surface horizons from RMQS.

The vibrisses values correspond to a coefficient of 3 as described in Villanneau et al. (2008)

| | Profondeur d'échantillonnage (cm) | Nb de sites RMQS | moyenne | médiane | minimum | q01 | q025 | q075 | q09 | q099 | Vibrisse (3) |
|----------------------|-----------------------------------|------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| Cuivre total | 0-30 | 2144 | 20,146 | 13,9 | <0,5 | 5,023 | 8,67 | 22,3 | 35,07 | 125,14 | 62 |
| Cuivre total | 30 – 50 | 1775 | 16,549 | 12,4 | <0,5 | 4,348 | 7,705 | 20 | 30,3 | 83,494 | 56,8 |
| Cadmium total | 0-30 | 2144 | 0,30 | 0,195 | <0001 | 0,066 | 0,12 | 0,33 | 0,61 | | 0,95 |
| Cadmium total | 30 – 50 | 1775 | 0,18 | 0,113 | <0001 | 0,031 | 0,060 | 0,20 | 0,36 | | 0,61 |
| Σ15HAP | 0 - 30 | 2131 | 0,23 | 0,16 | 0,005 | 0,13 | 0,14 | 0,22 | 0,39 | 1,7 | |

5.2.2 Microplastiques

L'étude pilote de Palazot *et al.* (2024) a fourni les premières références en termes de présence de microplastiques dans les sols français (voir section 3.5). Les résultats ont montré que 76 % des 33 échantillons de sol analysés contiennent des microplastiques (MP), dans des gammes de concentrations en nombres de particules allant de <6,7 à 80 MP.kg⁻¹, avec une moyenne de 15 MP.kg⁻¹. Ces concentrations sont similaires à celles issues d'autres localisations dans le monde. La plupart des échantillons issus des cultures, prairies, vignes et vergers contiennent des microplastiques, ce qui suggère un risque de contamination plus important pour les sols agricoles. L'étude n'a pas permis de tracer la source de ces microplastiques. La détection quasi généralisée de microplastiques dans ces sols suggère d'étendre la surveillance pour évaluer les niveaux de contamination à l'échelle du territoire français, d'élargir la gamme de fragments recherchés aux particules de dimensions inférieures qui sont largement retrouvées dans les milieux aquatiques puis de suivre l'évolution de ces teneurs en microplastiques, la dynamique et les flux de contamination à travers l'environnement.

5.3 Statistiques locales et cartographie

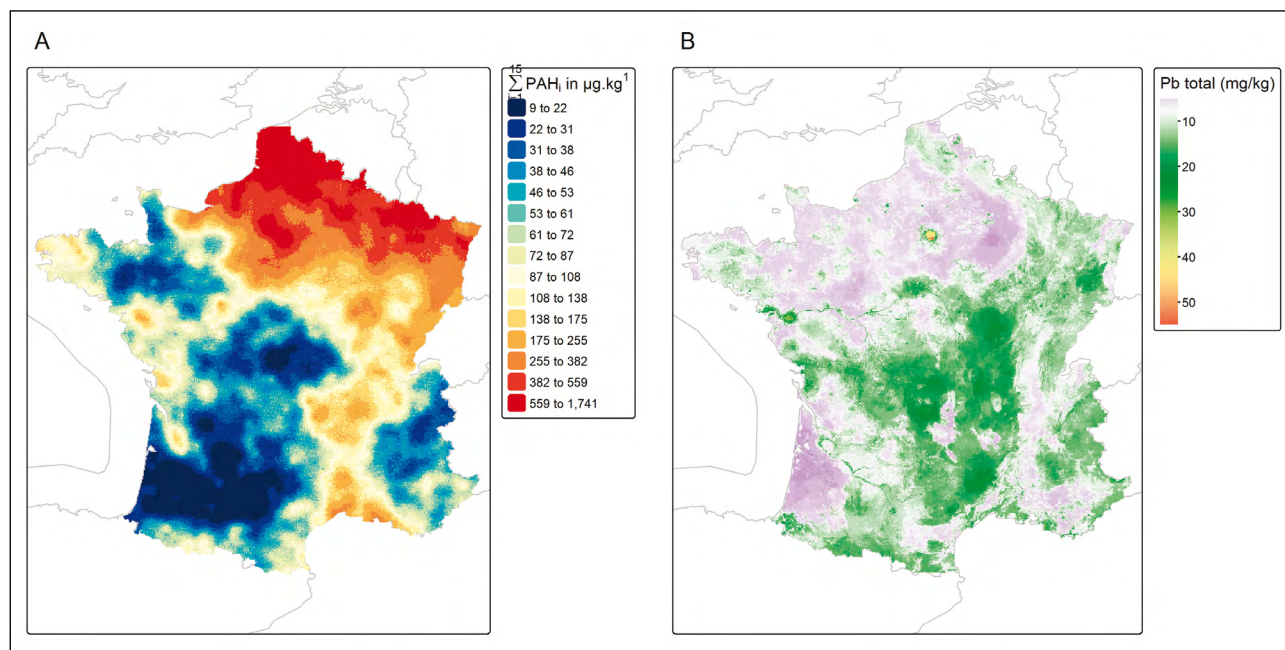
De nombreux produits cartographiques issus des données collectées par le RMQS sont disponibles sous forme de fichier raster correspondant aux prédictions à haute résolution

de valeurs moyennes des contaminants et aux incertitudes associées. Ces bases de données spatialisées sont hébergées sur la plateforme <https://entrepot.recherche.data.gouv.fr/dataverse/gissol-rmq> et sont librement téléchargeables. Cette plateforme accueillera les mises à jour successives des couches géographiques lorsque de nouvelles prédictions seront produites. Il est possible d'accéder aux prédictions spatiales à une résolution de 1000 m sur les concentrations de différents contaminants décrits dans cet article, à savoir : de 10 ETM et métalloïdes (As, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn) (Saby *et al.*, 2018) ; la carte de 4 HAP (<https://doi.org/10.57745/AR1MPB>) et de la somme des 15 HAP (Froger *et al.*, 2021) ; la carte des concentrations en lindane (Saby *et al.*, 2018).

Les travaux menés dans le cadre du développement de la cartographie des contaminants ont permis d'affiner la vision quantitative de la distribution spatiale des niveaux de ces éléments au niveau national (Orton *et al.*, 2013 ; Palazot *et al.*, 2024 ; Saby *et al.*, 2011). Ils ont également mis en évidence des origines anthropiques se traduisant par la présence de gradients de contamination diffuse autour des grandes agglomérations comme par exemple pour le plomb total ou la somme des 15 HAP (pour lesquels aucune carte n'existait), présentés en Figure 3. On a pu ainsi constater une répartition spatiale inégale des HAP, qui se concentrent sur le nord de la France et le long du couloir rhodanien, ainsi qu'autour des principales agglomérations (Figure 3A). Cette distribution spatiale s'explique par l'histoire industrielle de ces régions, notamment les productions de

Figure 3 : Cartographies nationales (A) de la somme des 15 HAP (en µg/kg) d'après Froger *et al.* (2021) et (B) du plomb total (mg/kg) dans les sols de surface (0 – 20/30 cm)

Figure 3 : National maps of the sum of 15PAHs (A) from Froger *et al.* (2021) and total Pb in mg/kg (B) in surface soils (0 – 20/30 cm)



charbon et de minéral. L'étude des signatures des HAP a permis d'établir l'origine historique de ces composés émis massivement en Europe avec un pic atteint en 1970 (Froger *et al.*, 2021). Dans le cas du plomb (*Figure 3B*), on peut observer des structures géologiques pour les valeurs les plus faibles, liés aux matériaux parentaux. Les roches cristallines en particulier, présentent des teneurs élevées en Pb et la minéralisation de certaines roches sédimentaires proches des massifs hercyniens comme le Massif central ou les Vosges expliquent des teneurs plus élevées dans les sols (Gissol, 2011). Les apports anthropiques localisés sont particulièrement visibles en région parisienne avec les concentrations les plus fortes liées à des contaminations à la fois diffuses et ponctuelles (Gaspéri *et al.*, 2018).

5.4 Interprétations des données pour la santé environnementale et humaine

5.4.1 Calcul du fond pédogéochimique pour les ETM

Les premiers essais de cartographie sur les contaminants au niveau national ont été menés notamment pour répondre aux enjeux de la gestion des sites et sols pollués. L'objectif était de cartographier des «teneurs habituelles» dans les sols correspondant au cumul du fond pédogéochimique et à une éventuelle contamination diffuse. L'établissement de cet indicateur doit permettre la détection d'une teneur suspecte en un élément trace métallique tout en tenant compte du contexte local. Villanneau *et al.* (2008) ont proposé d'établir cet indicateur à partir de la vibrissée calculée localement, correspondant à la limite supérieure des teneurs habituelles, à partir d'un ensemble de valeurs disponibles dans un voisinage fixé par l'utilisateur. Cette approche a en effet l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre, mais elle ignore la présence de possibles corrélations spatiales. Ces données sont disponibles en ligne (Saby *et al.*, 2018 ; <https://traitementinfosol.pages-forge.inrae.fr/statistiquesrmqs/>).

Un deuxième ensemble de travaux s'est fondé sur la mise en œuvre des méthodes basées sur la théorie des géostatistiques (Webster et Oliver, 2007) et les techniques de cartographie numérique (Minasny *et al.*, 2012). Plusieurs voies de spatialisation ont ainsi été proposées pour tenir compte (i) de la présence de valeurs fortes très localisées dans l'espace dans la calibration du modèle de variogramme (Marchant *et al.*, 2011, 2010 ; Saby *et al.*, 2011), (ii) de la non-stationnarité de la moyenne de la variable (Lacarcé *et al.*, 2012 ; Marchant *et al.*, 2017), et (iii) de la présence de nombreuses valeurs inférieures aux seuils de détection (Orton *et al.*, 2012) et de l'hétérogénéité des jeux de données (Orton *et al.*, 2013). Des algorithmes statistiques ont également été mis en œuvre pour détecter la présence de structures spatiales dans les données de polluants organiques persistants, dont les facteurs de distribution spatiale étaient méconnus (Villanneau *et*

al., 2011). Enfin, des approches multivariées ont été développées afin de cartographier les signatures géochimiques de 8 ETM (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl, Zn) et ainsi de différencier l'influence du fond pédo-géochimique anthropisé de la pollution due aux activités humaines. Ces données de fond pédo-géochimique anthropisé sont ainsi utilisées comme valeurs de référence dans le cadre des évaluations des sites et sols pollués.

5.4.2 Exposition environnementale et risques pour la santé humaine

Toutes les données de contaminants dans les sols acquises sur le RMQS permettent une meilleure compréhension de notre environnement et de l'exposition à la fois des populations humaines, animales, végétales et microbiennes à des composés aux effets néfastes. Elles ont ainsi permis des avancées dans l'évaluation des risques liés aux contaminants des sols à l'échelle nationale, notamment en collaboration avec des institutions de santé publique comme l'Ineris ou l'Anses.

Ainsi, les travaux sur les HAP ont permis d'établir une cartographie des risques de cancer liés à l'exposition directe aux HAP via l'ingestion, l'inhalation et le contact dermique (Froger *et al.*, 2021) permettant de mettre en évidence des zones plus risquées au nord de la France. Dans le cas des résidus de pesticides, ce sont les risques chroniques pour la biodiversité et notamment pour les vers de terre qui ont été évalués comme modérés à forts pour les sols cultivés (Froger *et al.*, 2023).

Dans leurs travaux utilisant les données du RMQS, Carne *et al.* (2021) ont modélisé l'augmentation attendue des teneurs en cadmium dans les sols français, causée notamment par la fertilisation minérale phosphatée actuelle (scénario de référence), et l'exposition des populations par le transfert vers la chaîne alimentaire. Cette modélisation des flux de cadmium à l'échelle de l'agroécosystème a permis d'établir des recommandations sur les teneurs seuils souhaitables pour le cadmium des engrais phosphatés, pour réduire les risques pour la santé humaine. Enfin, la question de l'exposition des populations aux contaminants des sols a une dimension territoriale forte de par l'hétérogénéité spatiale de leurs teneurs. L'Ineris a développé une méthodologie d'évaluation qui permet aux pouvoirs publics, à toutes les échelles du territoire, d'analyser finement la surexposition des populations aux contaminants présents dans l'environnement et de mettre en place les actions appropriées pour la réduire. En France, cette préoccupation s'exprime à travers les Plans nationaux santé environnement (PNSE). Les données du RMQS (analyses physiques, chimiques et biologiques, occupations du sol, pratiques culturelles, teneurs éléments traces et en polluants organiques persistants HAP, dioxines, furanes, PCB, pesticides organochlorés) sont utilisées pour cartographier les niveaux de concentration en contaminants sur des zones d'étude. Les cartes publiées sous forme d'atlas régionaux permettent de localiser les zones où les niveaux dépassent des concentrations acceptables (<https://www.ineris.fr>).

[fr/fr/risques/dossiers-thematiques/tous-dossiers-thematiques/inegalites-environnementales/atlas](#)) et de mettre en avant les inégalités environnementales (Caudeville, 2017).

L'archivage pérenne des échantillons du RMQS par le Conservatoire européen des échantillons de sols, permettra d'aborder la notion d'évolution temporelle des contaminants, avec la possibilité de réaliser a posteriori sur les sols archivés des mesures de contaminants émergents, en fonction des évolutions analytiques. Ces archives sont également importantes pour avoir une ligne de base ou une référence à laquelle comparer afin d'évaluer l'ampleur de contaminations futures, en cas d'accidents industriels ou de pollutions localisées.

6 PERSPECTIVES

Les nombreuses données déjà acquises sur les contaminants grâce au Réseau de mesures de la qualité des sols étoffent les connaissances sur l'état des sols français. Cependant, les rejets de nombreux composés chimiques dans l'environnement, depuis les quelque 300 produits phytopharmaceutiques autorisés en Europe, jusqu'aux médicaments, en passant par les composés perfluorés (i.e. PFAS), déterminent l'ampleur de ce qui reste à explorer concernant la contamination des sols. Les enjeux considérables de connaissances sur les contaminants impactant la santé humaine et la biodiversité (Sánchez-Bayo et Wyckhuys, 2019 ; Sigmund *et al.*, 2023) en font un axe majeur de recherches actuelles et futures.

La généralisation de la surveillance des produits phytopharmaceutiques

Les travaux préliminaires sur les produits phytopharmaceutiques ont ainsi mis en évidence la nécessité d'élargir leur surveillance à tous les sites du RMQS sans distinction d'occupation. Ainsi, tous les sites des dernières années de la campagne en cours (2024 à 2027) seront analysés, soit un total de 540 sites en métropole. Du fait de leur pédologie et de leur biodiversité remarquables, les départements d'outre-mer doivent être inclus dans ces programmes d'études des contaminants, en particulier concernant les produits phytopharmaceutiques, dont les mesures seront incluses dans la 2^e campagne du RMQS en Guadeloupe. De plus, l'utilisation de techniques analytiques avancées comme la recherche non ciblée (non-target screening) (Chiaia-Hernández *et al.*, 2020), prévue dans le cadre de l'extension de la surveillance des produits phytopharmaceutiques, permet de rechercher le maximum de composés possible dans les sols. Ces mesures supplémentaires qualitatives voire semi-quantitatives permettront de devancer les besoins futurs de connaissances, sur des composés actuellement non identifiés comme problématiques ou encore inconnus, sans avoir à lancer une nouvelle campagne d'échantillonnage.

La poursuite des tests sur la surveillance des microplastiques

Si la surveillance des produits phytopharmaceutiques a pu être étendue grâce à la démonstration de sa pertinence et de sa faisabilité sur le RMQS, la surveillance des microplastiques s'est heurtée à la problématique des verrous analytiques puisque ces mesures, coûteuses en temps et nécessitant un personnel qualifié, sont pour l'instant difficiles à déployer en routine (Yang *et al.*, 2021). Cependant, les résultats de l'étude pilote MICROSOFT (Palazot *et al.*, 2024) ont démontré la nécessité de poursuivre cet axe de recherche afin d'évaluer la dynamique des microplastiques dans les sols qui constituent une source majeure de microplastiques dans l'environnement et notamment les milieux aquatiques (Lwanga *et al.*, 2022). Une extension des mesures de microplastiques dans les sols prélevés dans le cadre du RMQS fait partie des perspectives à très court terme, grâce à des développements méthodologiques très récents qui devraient permettre de tester une caractérisation plus rapide et un élargissement des gammes de dimensions de microplastiques recherchés.

Les nouveaux projets préliminaires : PFAS, Bisphénols et Phtalates

Parmi les contaminants les plus problématiques, les composés per-et-polyfluoroalkylés ou PFAS ont reçu une attention particulière ces dernières années. Appelés également « polluants éternels » du fait de leur persistance très importante, ils sont recherchés et détectés partout dans l'environnement (Cousins *et al.*, 2022 ; Müller *et al.*, 2023 ; Munoz *et al.*, 2017). Leurs impacts potentiels sur la santé (toxicité, perturbateurs endocriniens) rendent leur surveillance prioritaire. Dans ce contexte, le RMQS est un outil particulièrement pertinent pour évaluer l'état de la contamination des sols français en PFAS. Un projet test de mesures d'une quarantaine de PFAS sur 180 sites du RMQS est en cours de lancement, avec le soutien de l'ADEME dans le cadre du plan national PFAS. Pour pouvoir être étendues, ces mesures doivent être précédées de mises au point méthodologiques importantes, car la mesure des PFAS dans les sols peut s'accompagner de sources importantes de biais, liés à la contamination des échantillons lors des étapes de prélèvements (outils, contenants ou vêtements des opérateurs pouvant contenir des PFAS). Deux familles de perturbateurs endocriniens font également partie des perspectives de nouvelles mesures sur les sites du RMQS : les Bisphénols et les Phtalates. Ces composés sont utilisés dans de nombreux produits du quotidien en particulier dans les plastiques, mais aussi dans les cosmétiques ou encore les peintures et les équipements électroniques. Ils agissent comme perturbateurs endocriniens, avec des conséquences délétères sur le système hormonal affectant la fertilité et la reproduction, mais aussi causant des problèmes de thyroïdes et favorisant l'obésité ou

la survenue de cancers (Canivenc-Lavier, 2011). Le plus connu est le Bisphénol A, classé « substance très préoccupante » par l'Agence européenne des substances chimiques (ECHA) et suspecté d'être responsable de nombreuses pathologies (diabète, obésité, maladies cardiovasculaires, respiratoires, rénales, cancers). En 2019, les résultats de la campagne ESTEBAN de Santé Publique France ont mis en évidence une exposition généralisée de la population à de nombreux contaminants incluant les Bisphénols et Phtalates, détectés dans presque tous les échantillons organiques (Santé Publique France 2019a, 2019 b). Connaître la présence de ces composés dans l'environnement est indispensable pour déterminer l'exposition des individus, mais aussi des écosystèmes à ces molécules problématiques, évaluer les risques et trouver des solutions. Ainsi, de la même façon que pour les PFAS, les bisphénols et les phtalates, vont faire l'objet d'un projet test s'appuyant sur des échantillons de sols du RMQS dont le démarrage est prévu en 2026. l'exposition des individus, mais aussi des écosystèmes à ces molécules problématiques et trouver des solutions. Ainsi, de la même façon que pour les PFAS, les bisphénols et les phtalates, vont faire l'objet d'un projet test s'appuyant sur des échantillons de sols du RMQS dont le démarrage est prévu en 2026.

Les perspectives de recherche : transferts et approche One Health

À plus long terme, les travaux sur les contaminants des sols doivent aussi considérer le sol dans sa dimension verticale et étudier les transferts des contaminants vers les horizons profonds. La compréhension des mécanismes de rétention des contaminants dans les sols et leurs comportements est un front de science très important. De ce point de vue, le RMQS avec ses nombreuses données physiques, chimiques et biologiques associées aux informations sur les pratiques culturales (Bouvais et al., 2022), permet d'être le plus exhaustif possible dans la recherche des facteurs contrôlant le devenir des contaminants dans les sols. Grâce aux mesures en cours et aux perspectives d'évaluation des contaminants émergents réalisées sur les mêmes sites à intervalle de temps régulier et à leur formidable potentiel de croisement, le RMQS est en première ligne pour répondre aux enjeux actuels sur la contamination, l'impact sur l'environnement et sur la santé humaine. En effet, il est nécessaire d'intégrer les données sols à une approche de santé globale en établissant des liens avec la santé des écosystèmes et la santé humaine. L'effort de multidisciplinarité, à l'image du projet HAPOFERTI étudiant les liens entre infertilité féminine et présence de contaminants dans l'environnement, dont les sols (Serra et al., 2024), doit être poursuivi et étendu. L'évaluation de l'exposition des organismes (y compris humains) aux contaminants des sols et donc des risques qu'ils posent est un front de science actuel auquel il est nécessaire de s'atteler à

l'échelle nationale et pour lequel le RMQS est indispensable. Cependant, ces perspectives de nouvelles connaissances sur les liens entre sol et santé dépendent d'une capitalisation des données existantes sur la contamination des sols ainsi que d'une extension à la fois spatiale des mesures et du nombre de composés étudiés. La capitalisation et surtout l'accessibilité et l'ouverture des données aux disciplines de la santé humaine et de l'écologie est centrale. De plus, l'importance du maintien du dispositif et de son extension potentielle afin d'étoffer les jeux de données pose la question de la pérennité du financement en dehors des appels à projets ponctuels limitant l'ampleur des actions. À ce titre, la Directive européenne sur les sols ou *Soil Monitoring and Resilience Law* permettrait de compléter et de financer de manière plus importante la surveillance des contaminants dans les sols, à l'image de ce qui est fait pour la Directive cadre sur l'eau.

7 CONCLUSIONS

Les données du GIS Sol ont été, depuis plusieurs décennies, au cœur de la recherche sur la quantification des gammes de variations des contaminants des sols et leur distribution spatio-temporelle à l'échelle nationale. Ces recherches produisent les connaissances et les données de référence pour l'appui aux politiques publiques. Le RMQS a été un formidable support pour l'innovation, permettant le développement en routine de techniques analytiques et de nouvelles approches en statistiques spatiales, pour produire les statistiques locales à partir des données récoltées. Ainsi, il a été acquis une bonne connaissance de l'état de la contamination des sols en certains contaminants comme les éléments traces métalliques ou certains polluants organiques persistants (HAP, PCB), pour lesquels des cartes et des statistiques sont accessibles. Cependant, les études récentes démontrant des contaminations généralisées de l'environnement en résidus de produits phytopharmaceutiques ou en PFAS, mettent en évidence le manque criant de connaissances sur la présence de ces composés plus ou moins émergents dans les sols. Face à ces lacunes de connaissance, le RMQS se place comme atout considérable pour poursuivre la surveillance et l'évaluation de la contamination des sols, enjeu de recherche fondamental pour construire une société durable et protéger la santé des écosystèmes et celle de l'humain.

BIBLIOGRAPHIE

- Adriano D.C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals.
- Arrouays D., Jolivet C., Boulonne L., Bodineau G., Ratié C., Saby N., Grolleau E. (2003). Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols de France (RMQS). Etude et Gestion des Sols 10, 241–250.
- Arrouays D., Thorette J., Daroussin J., King D. (2001). Analyse de représentativité de différentes configurations d'un réseau de sites de

- surveillance des sols. *Étude et Gestion des Sols* 8, 7–17.
- Arrouays D., Jolivet C., Boulonne L., Bodineau G., Ratié C., Saby N., Grolleau E. (2003). Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols de France (RMQS). *Étude et Gestion des Sols* 10, 241–250.
- Arrouays D., Thorette J., Daroussin J., King D. (2001). Analyse de représentativité de différentes configurations d'un réseau de sites de surveillance des sols. *Étude et Gestion des Sols* 8, 7–17.
- Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J.-H., Orgiazzi A., Jones A., Fernández-Ugalde O., Borrelli P., Montanarella L. (2018). Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Sci. Total Environ.* 636, 282–298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>
- Barnett V. (2002). *Sample survey : Principles and Methods*. Arnold, London.
- Bourennane H., Dère C., Lamy I., Cornu S., Baize D., Van Oort F., King D. (2006). Enhancing spatial estimates of metal pollutants in raw wastewater irrigated fields using a topsoil organic carbon map predicted from aerial photography. *Sci. Total Environ.* 361, 229–248.
- Bouvais A., Boulonne L., Lee A., Munier-Jolain N., Chéry P., Langlois V., Jolivet C. (2022). Collecte des données de pratiques agricoles des sites du Réseau de mesures de la qualité des sols — Méthodologie pour l'évaluation des formulaires d'enquête, amélioration de la stratégie de collecte et nouvelle piste pour l'archivage des données. *Étude et Gestion des Sols*, 29, 31–50
- Brus D.J. (2014). Statistical sampling approaches for soil monitoring. *Eur. J. Soil Sci.* 65, 779–791. <https://doi.org/10.1111/ejss.12176>
- Brus D.J., Saby N.P. A. (2016). Approximating the variance of estimated means for systematic random sampling, illustrated with data of the French Soil Monitoring Network. *Geoderma* 279, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.05.016>
- Cachada A., Pato P., Rocha-Santos T., da Silva E.F., Duarte A.C. (2012). Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. *Sci. Total Environ.* 430, 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.075>
- Canivenc-Lavier M.— C. (2011). Bisphenol A et phtalates : effets biologiques et fenêtres d'exposition à risque. *Percentile*, 16 (1), pp.17–20. <https://hal.science/hal-01137057v1>
- Carne G., Leconte S., Sirot V., Breyse N., Badot P.M., Bispo A., Deportes I.Z., Dumat C., Rivière G., Crépet A. (2021). Mass balance approach to assess the impact of cadmium decrease in mineral phosphate fertilizers on health risk: The case-study of French agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 760, 143374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143374>
- Chabert C. (2019). *Modélisation distribuée de l'aléa érosif dans le bassin versant de la Loire et nouvelles perspectives de validation (PhD Thesis)*.
- Chiaia-Hernández A.C., Scheringer M., Müller A., Stieger G., Wächter D., Keller A., Pintado-Herrera M.G., Lara-Martin P. A., Bucheli T.D., Hollender J. (2020). Target and suspect screening analysis reveals persistent emerging organic contaminants in soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 740, 140181. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140181>
- Colin C., Deredjian A., Hien E., Brothier E., Bouziri L., Cournoyer B., Hartmann A., Henry S., Jolivet C., Ranjard L., Nazaret S. (2013). Detection and enumeration of *Pseudomonas aeruginosa* in soil and manure assessed by an *ecfX* qPCR assay. *Journal of Applied Microbiology*, 114 (6), 1734 - 1749. DOI : 10.1111/jam.12189
- Cousins I.T., Johansson J.H., Salter M.E., Sha B., Scheringer M. (2022). Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Environ. Sci. Technol.* 56, 11172–11179. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02765>
- de Grijter J., Brus D.J., Bierkens M.F.P., Knotters M. (2006). *Sampling for Natural Resource Monitoring*. Springer-Verlag.
- Deredjian A., Colin C., Hien E., Brothier E., Youenou B., Cournoyer B., Dequiedt S., Hartmann A., Jolivet C., Houot S., Ranjard L., Saby N., Nazaret S. (2014). Low occurrence of *Pseudomonas aeruginosa* in agricultural soils with and without organic amendment. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 4
- Deredjian A., Alliot N., Blanchard L., Brothier E., Anane M., Cambier P., Jolivet C., Khelil M.N., Nazaret S., Saby N., Thioulouse J., Favre-Bonté S. (2016). Occurrence of *Stenotrophomonas maltophilia* in agricultural soils and antibiotic resistance properties. *Research in Microbiology*, 167 (4), 313–324. DOI : 10.1016/j.resmic.2016.01.001
- FAO ITPS (2015). Status of the world's soil resources (SWSR): main report. FAO : ITPS, Rome, Italy. <http://www.fao.org/3/I9183EN/i9183en.pdf>
- Feckler A., Wolfram J., Schulz R., Bundschuh M. (2023). Reducing pollution to levels not harming biodiversity and ecosystem functions: A perspective on the post -2020 Global Biodiversity Framework. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* 35, 100495. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2023.100495>
- Froger C., Jolivet C., Budzinski H., Pierdet M., Caria G., Saby N.P. A., Arrouays D., Bispo A. (2023). Pesticide Residues in French Soils: Occurrence, Risks, and Persistence. *Environ. Sci. Technol.* 57, 7818–7827. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09591>
- Froger C., Saby N., Jolivet C., Boulonne L., Freulon X., De Fouquet C., Roussel H., Marot F., Bispo A. (2021). Données de réplcation pour : Spatial variations, origins, and risk assessments of polycyclic aromatic hydrocarbons in French soils. <https://doi.org/10.15454/WPR2C9>
- Gabrieli J., Valleslonga P., Cozzi G., Gabrieli P., Gambaro A., Sigl M., Decet F., Schwikowski M., Gaggeler H., Bouteron C., Cescon P., Barbante C. (2010). Post 17th-century changes of european pah emissions recorded in high-altitude alpine snow and ice. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3260–3266. <https://doi.org/10.1021/es903365s>
- Gaspéri J., Ayrault S., Moreau-Guigon E., Alliot F., Labadie P., Budzinski H., Blanchard M., Muresan B., Caupos E., Cladière M., Gateuille D., Tassin B., Bordier L., Teil M.J., Bourges C., Desportes A., Chevreuil M., Moilleron R. (2018). Contamination of soils by metals and organic micropollutants: case study of the Parisian conurbation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23559–23573. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8005-2>
- Gis Sol (2011). *L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols*, 188 p.
- Grimmer G. (1985). PAH—Their contribution to the carcinogenicity of various emissions. *Toxicol. Environ. Chem.* 10, 171–181. <https://doi.org/10.1080/02772248509357101>
- GSP (2017). Report of the Fifth Meeting of the Plenary Assembly (PA) of the Global Soil Partnership (GSP). Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- Hartmann A., Locatelli A., Amoureux L., Depret G., Jolivet C., Gueneau E., Neuwirth C. (2012). Occurrence of CTX-M producing *Escherichia coli* in soils, cattle, and farm environment in France (Burgundy region). *Frontiers in Microbiology*, 3. DOI : 10.3389/fmicb.2012.00083
- Heikkilä U., Beer J., Feichter J., Alfimov V., Synal H.-A., Schotterer U., Eichler A., Schwikowski M., Thompson L. (2009). 36Cl bomb peak: comparison of modeled and measured data. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4145–4156.
- INERIS (2011). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), DRC-11-118962-11081A*, 89 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)
- Jolivet C., Almeida-Falcon J.-L., Berché P., Boulonne L., Fontaine M., Gouny L., Lehmann S., Maître B., Ratié C., Schellenberger E., Soler-Dominguez N. (2018). *Manuel du Réseau de mesures de la qualité des sols. RMQS2 : deuxième campagne métropolitaine, 2016 – 2027, Version 3*, INRAE, UR 1508 Info&Sols, Orléans, France
- Jolivet C., Boulonne L., Ratié C. (2006). *Manuel du Réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS), édition 2006, Unité InfoSol, INRA Orléans, France*, 190 p.
- Lacarcé E., Saby N.P. A., Martin M.P., Marchant B.P., Boulonne L., Meersmans J., Jolivet C., Bispo A., Arrouays D. (2012). Mapping soil Pb stocks and availability in mainland France combining regression trees with robust geostatistics. *Geoderma* 170, 359–368.
- Locatelli A., Depret G., Jolivet C., Henry S., Dequiedt S., Piveteau P.,

- Hartmann A. (2013a). Nation-wide study of the occurrence of *Listeria monocytogenes* in French soils using culture-based and molecular detection methods. *Journal of Microbiological Methods*, 93 (3), 242–250. DOI : 10.1016/j.mimet.2013.03.017
- Locatelli A., Spor A., Jolivet C., Piveteau P., Hartmann A. (2013 b). Biotic and abiotic soil properties influence survival of *Listeria monocytogenes* in soil. *Plos One*, 8 (10). DOI : 10.1371/journal.pone.0075969
- Lwanga E.H., Beriot N., Corradini F., Silva V., Yang X., Baartman J., Rezaei M., van Schaik L., Riksen M., Geissen V. (2022). Review of microplastic sources, transport pathways and correlations with other soil stressors: a journey from agricultural sites into the environment. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 9, 1–20. <https://doi.org/10.1186/s40538-021-00278-9>
- Marchant B.P., Saby N.P. A., Arrouays D. (2017). A survey of topsoil arsenic and mercury concentrations across France. *Chemosphere* 181, 635–644. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.106>
- Marchant B.P., Saby N.P. A., Jolivet C., Arrouays D., Lark R.M. (2011). Spatial prediction of soil properties with copulas. *Geoderma* 162, 327–334.
- Marchant B.P., Saby N.P. A., Lark R.M., Bellamy P.H., Jolivet C., Arrouays D. (2010). Robust analysis of soil properties at the national scale: cadmium content of French soils. *Eur. J. Soil Sci.* 61, 144–152.
- Martin M.P., Arrouays D., Barré P., Boulonne L., Cécillon L., Chen S., Chenu C., Eglin T., Guenet B., Meersmans J., Mulder V.L., Saby N.P.A. (2022). Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols pour l'étude du carbone organique des sols en France métropolitaine. *Avancées scientifiques et applications. Le RMQS pour l'étude du carbone organique des sols. Etude Gest. Sols* 29, 327–349.
- Meersmans J., Martin M.P., De Ridder F., Lacarce E., Wetterlind J., De Baets S., Le Bas C., Louis B.P., Orton T.G., Bispo A., Arrouays D. (2012). A novel soil organic C model using climate, soil type and management data at the national scale in France. *Agron. Sustain. Dev.* 32, 873–888. <https://doi.org/10.1007/s13593-012-0085-x>
- Minasny B., McBratney A.B., Malone B.P., Wheeler I. (2012). Digital mapping of soil carbon. *Adv. Agron.* 118, 1–47.
- Müller V., Andrade Costa L.C., Rondan F.S., Matic E., Mesko M.F., Kindness A., Feldmann J. (2023). Per and polyfluoroalkylated substances (PFAS) target and EOF analyses in ski wax, snowmelts, and soil from skiing areas. *Environ. Sci. Process. Impacts* 25, 1926–1936. <https://doi.org/10.1039/d3em00375b>
- Munoz G., Budzinski H., Babut M., Drouineau H., Lauzent M., Le Menach K., Lobry J., Selleslagh, J., Simonnet-Laprade C., Labadie P. (2017). Evidence for the Trophic Transfer of Perfluoroalkylated Substances in a Temperate Macrotidal Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8450–8459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02399>
- Nriagu J.O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279, 409–411. <https://doi.org/10.1038/279409a0>
- Orton T.G., Barriuso E., Marchant B.P., Arrouays D., Paroissien J.— B., Saby N.P. A., Jolivet C., Bispo A., Caria G., Villanneau E.J., Briand O. (2012). Analyzing the Spatial Distribution of PCB Concentrations in Soils Using Below-Quantification Limit Data. *J. Environ. Qual.* 41, 1893. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0478>
- Orton T.G., Saby N.P. A., Arrouays D., Jolivet C.C., Villanneau E.J., Marchant B.P., Caria G., Barriuso E., Bispo A., Briand O. (2013). Spatial distribution of Lindane concentration in topsoil across France. *Sci. Total Environ.* 443, 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.103>
- Pacyna J.M., Breivik K., Münch J., Fudala J. (2003). European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995. *Atmos. Environ.* 37, 119–131. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00240-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00240-1)
- Palazot M., Soccalingame L., Froger C., Jolivet C., Bispo A., Kedzierski M., Bruzaud S. (2024). First national reference of microplastic contamination of French soils. *Sci. Total Environ.* 918, 170564. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170564>
- Pelosi C., Bertrand C., Daniele G., Coeurdassier M., Benoit P., Nélieu S., Lafay F., Bretagnolle V., Gaba S., Vulliet E., Fritsch C. (2021). Residues of currently used pesticides in soils and earthworms: A silent threat? *Agric. Ecosyst. Environ.* 305. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107167>
- Rose N.L., Rippey B. (2002). The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. *Environ. Pollut.* 117, 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00149-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00149-X)
- Redon P.O., Jolivet C., Saby N.P. A., Abdelouas A., Thiry Y. (2013). Occurrence of natural organic chlorine in soils for different land uses. *Biogeochemistry* 114, 413–419. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9771-7>
- Saby N., Bertouy B., Boulonne L., Bispo A., Ratié C., Jolivet C. (2020). Statistiques sommaires issues du RMQS sur les données agronomiques et en éléments traces des sols français de 0 à 50 cm. <https://doi.org/doi:10.15454/BNCXYB>
- Saby N.P.A., Bertouy B., Boulonne L., Toutain B., Caria G., Jolivet C. (2020). Summary statistics of Permanent Organic Pollutants concentration in French topsoils. <https://doi.org/10.15454/LQVMNN>
- Saby N.P. A., Marchant B., Arrouays D., Jolivet C. (2018). Spatial predictions of total and exchangeable trace elements content in France. <https://doi.org/10.15454/VN9F6H>
- Saby N.P. A., Marchant B.P., Lark R.M., Jolivet C., Arrouays D. (2011). Robust geostatistical prediction of trace elements across France. *Geoderma* 162, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.03.001>
- Saby N.P. A., Thioulouse J., Jolivet C., Ratié C., Boulonne L., Bispo A., Arrouays D. (2009). Multivariate analysis of the spatial patterns of 8 trace elements using the French soil monitoring network data. *Sci. Total Environ.* 407, 5644–5652.
- Saby N.P. A., Villanneau E., Toutain B., Arrouays D. (2018). Seuils de détection d'anomalies pour 8 éléments traces métalliques (RMQS). <https://doi.org/10.15454/UEZXBY>
- Sánchez-Bayo F., Wyckhuys K.A.G. (2019). Worldwide decline of the entomofauna: A review of its drivers. *Biol. Conserv.* 232, 8–27. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2019.01.020>
- Santé publique France (2019a). Imprégnation de la population française par les phthalates. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014–2016. 51 p.
- Santé publique France (2019 b). Imprégnation de la population française par les bisphénols A, S et F. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014–2016. 57 p.
- Serra L., Estienne A., Bongrani A., Ramé C., Caria G., Froger C., Jolivet C., Henriot A., Amalric L., Corbin E., Guérif F., Froment P., Dupont J. (2024). The epoxiconazole and tebuconazole fungicides impair granulosa cells functions partly through the aryl hydrocarbon receptor (AHR) signalling with contrasted effects in obese, normo-weight and polycystic ovarian syndrome (PCOS) patients. *Toxicol. Reports* 12, 65–81. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.12.009>
- Sigmund G., Ågerstrand M., Antonelli A., Backhaus T., Brodin T., Diamond M. L., Erdelen W.R., Evers D.C., Hofmann T., Hueffer T., Lai A., Torres J.P.M., Mueller L., Perrigo A.L., Rillig M.C., Schaeffer A., Scheringer M., Schirmer K., Tili A., Soehl A., Triebkorn R., Vlahos P., vom Berg C., Wang Z., Groh K.J. (2023). Addressing chemical pollution in biodiversity research. *Glob. Chang. Biol.* 29, 3240–3255. <https://doi.org/10.1111/gcb.16689>
- Silva V., Mol H.G.J., Zomer P., Tienstra M., Ritsema C.J., Geissen V. (2019). Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Sci. Total Environ.* 653, 1532–1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>
- Swiderski C., Saby N., Boulonne L., Jolivet C., Cousin I. (2017). Méthodologie d'élaboration du plan d'échantillonnage de la deuxième campagne du Réseau de Mesures de la Qualité des Sols de France par intégration multi-critères : capacité à détecter une évolution temporelle, évaluation du réservoir en eau utilisable et contraintes logistiques. *Etude et Gestion des Sols*, 24, 83–98.
- UNEP (2017). World commits to pollution-free planet at environment summit

- [WWW Document]. UN Environ. Programme. URL <https://www.unep.org/news-and-stories/press-release/world-commits-pollution-free-planet-environment-summit> (accessed 8.12.24).
- Van Eynde E., Fendrich A.N., Ballabio C., Panagos P. (2023). Spatial assessment of topsoil zinc concentrations in Europe. *Sci. Total Environ.* 892, 164512. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164512>
- Villanneau E., Perry-Giraud C., Saby N.P. A., Jolivet C., Maton D., Floch-Barneaud A., Antoni V., Arrouays D. (2008). Détection de valeurs anormales d'éléments traces métalliques dans les sols à l'aide du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols 15, 193-200.
- Villanneau E.J., Saby N.P. A., Marchant B.P., Jolivet C., Boulonne L., Caria G., Barriuso E., Bispo A., Briand O., Arrouays D. (2011). Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design? A case study in Northern France. *Sci. Total Environ.* 409, 3719-3731. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.048>
- Wahl A., Le Juge C., Davranche M., El Hadri H., Grassl B., Reynaud S., Gigault J. (2021). Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere* 262, 127784. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127784>
- Webster R., Oliver M. (2000). *Geostatistics for environmental scientists*, in: *Geostatistics for Environmental Scientists*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester UK.
- Webster R., Oliver M. (2007). *Geostatistics for Environmental Scientists*, 2nd Editio. ed.
- Yang L., Zhang Y., Kang S., Wang Z., Wu C. (2021). Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Sci. Total Environ.* 780, 146546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>

ANNEXE 1 : Développement des méthodes de mesures sur de grands échantillons au Laboratoire d'analyses des sols (LAS INRAE).

En 2008, Le laboratoire d'analyses des sols s'est équipé d'un système de chromatographie liquide à haute performance couplé à un spectromètre de masse quadripolaire (HPLC-MS/MS) en remplacement d'un système HPLC couplé à un détecteur à ultra-violet à barrette de diodes (HPLC-UV). Ce nouvel outil d'analyse offrait de nombreuses avancées technologiques telles une plus grande sensibilité et spécificité, la réduction importante du temps d'analyse et la capacité à réaliser l'analyse multi-résidus grâce à des évolutions informatiques importantes en termes de rapidité de traitement de l'information. Le système HPLC-MS/MS a également été équipé d'un système de préconcentration en ligne d'extraits de sol permettant d'injecter indirectement un volume d'extrait de 1 millilitre au lieu de 10 microlitres avec l'outil précédent. Cette option a permis de contribuer à un gain supplémentaire de sensibilité avec une diminution très significative des limites de détection et de quantification des composés organiques. Le spectromètre de masse à triple quadripôle résulte de l'association de deux analyseurs quadripolaires en série, séparés par une cellule de collision constituée d'un quadripôle plus court. Les composés organiques sont ionisés par une source d'ionisation électrospray en mode positif ou négatif (ESI) en amont du spectromètre de masse. L'analyse en masse des composés organiques est réalisée à l'aide du mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) consistant à la sélection des ions parents d'intérêt par le premier quadripôle, la fragmentation des ions parents dans la cellule de collision à l'aide d'un gaz (argon) et la sélection d'au moins deux ions fils pour chaque ion parent, un ion fils pour la quantification et un autre pour la confirmation. Le mode MRM présente une forte sélectivité ou spécificité en associant la double sélection d'ions parents et d'ions fils produits, ainsi qu'une forte sensibilité du fait d'une importante diminution du bruit de fond analytique en sortie du troisième quadripôle. Le développement et la validation d'une méthode d'analyse par HPLC-ESI-MS/MS ont été réalisés dans les sols pour 26 produits phytopharmaceutiques correspondant à deux familles d'herbicides, les triazines (dont l'atrazine et ses métabolites) et les phényl-urées (dont le diuron et l'isoproturon et leurs métabolites). Les caractéristiques et performances de cette méthode accréditée en portée flexible par le COFRAC sont comparées à celles de l'ancienne méthode dans le *Tableau 1*.

En 2010, le laboratoire s'est équipé d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse triple quadripolaire muni d'un module de micro-extraction en ligne associant la technique d'extraction par espace de tête (HS = Head Space) et l'adsorption sélective sur phase adsorbante solide de diméthylpolysiloxane (SPME = Solid Phase MicroExtraction). Le développement et la validation d'une méthode d'analyse de 17 produits phytopharmaceutiques organochlorés (OCP) ont été réalisés afin de remplacer la méthode existante comprenant successivement une extraction des sols par solvants chauffés et pressurisés (PLE = Pressurized-Liquid Extraction), une étape de purification sur une colonne conditionnée manuellement par adsorbant, le florisil, une étape d'élimination du soufre susceptible d'être présent dans les extraits de sols et de provoquer des perturbations du détecteur, une concentration des extraits par évaporation partielle à effet rotatif et totale sous léger flux d'azote, et enfin un dosage des composés organiques par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) très sensible, mais moins spécifique que la spectrométrie de masse. La nouvelle méthode développée et validée a permis d'analyser les 17 OCP dans les sols en limitant la manipulation à une pesée de sol dans un flacon en verre, à l'ajout d'un volume de solvants d'extraction et au sertissage du flacon. Ce dernier est ensuite placé sur un passeur d'échantillons avant

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques et performances des méthodes accréditées développées par le LAS pour la mesure des polluants organiques persistants (POP)

Table 1 : Parameters of the instruments used by the laboratory of soil analysis (LAS) for persistent organic pollutants analysis

| Paramètres | HPLC-UV | HPLC-MS/MS |
|---------------------------|---|--|
| Colonne | 250mm x 4,6mm x 5µm | 50mm x 2,1mm x 1,9µm |
| Colonne préconcentration | aucune | 20mm x 2,1mm x 12µm |
| Temps d'analyse | 45 min | 10 min |
| Volume d'injection | 10 µl | 1 ml |
| Débit phase mobile | 2 ml/min | 250 µl/min |
| Spécificité | - Spectre UV - Coefficient de similarité (bibliothèque de spectres UV) | - Transition ion parent-ion fils - Transition de quantification Transition de confirmation |
| Limites de quantification | µg/kg dans sol sec | ng/kg dans sol sec |

de lancer la méthode totalement automatisée d'analyse des 17 OCP composée des étapes successives de microextraction HS/SPME des sols, de désorption thermique dans l'injecteur du GC des 17 OCP adsorbés sur la fibre SPME, de séparation chromatographique dans la colonne, d'ionisation des OCP dans la source d'ionisation par impact électronique (EI) et de leur dosage par le spectromètre de masse triple quadripolaire selon le mode MRM, transitions ion parent / ions fils, identiques à celui de la HPLC-MS/MS décrit ci-dessus. Les caractéristiques et performances de cette méthode innovante accréditée en portée flexible par le COFRAC sont comparées à celles de l'ancienne méthode dans le *Tableau 2*.

Par la suite, le laboratoire a mis au point une méthode d'analyse combinée de familles de contaminants organiques dont 20 polychlorobiphényles et 17 composés « dioxines » dans les sols. Dans un premier temps, le développement analytique a consisté à définir les paramètres optimaux (température, pression, nombre de cycles d'extraction, solvants organiques) pour l'extraction simultanée des PCB et dioxines par solvants chauffés et pressurisés de type PLE. Ensuite, la mise au point a porté sur la miniaturisation et l'automatisation des étapes de purification des extraits de sols. La méthode classique utilisait de grandes colonnes de silice multicouches et de charbon actif nécessitant de gros volumes de solvants organiques et des manipulations manuelles longues et fastidieuses. Ainsi, un automate de type Gilson GX-274 a été utilisé pour purifier de manière automatisée les extraits de sols à l'aide de deux petites colonnes en verre de 6 ml conditionnées avec des adsorbants différents, une couche de célite basique et acide pour l'une et une couche de sulfate de sodium anhydre et de silice pour l'autre colonne. L'automate muni d'un bras se déplace dans les 3 axes de l'espace pour distribuer des solvants de rinçage des colonnes, puis pour prélever et déposer un volume d'extrait de sol dans la première colonne de purification (célites), et enfin prélever et déposer l'extrait purifié dans la seconde colonne. L'extrait purifié final est alors concentré par évaporation et injecté pour un dosage simultané des 20 PCB et 17 dioxines en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse à haute résolution (GC-HRMS). Le développement et la validation de cette méthode, accréditée par le COFRAC, combinant l'analyse simultanée des PCB et dioxines a permis d'éviter l'application de deux modes opératoires distincts pour les PCB et dioxines, de réduire le nombre de manipulations manuelles grâce à la miniaturisation et l'automatisation de l'étape de purification et ainsi le temps dédié par les techniciens, de diminuer les volumes de solvants organiques nécessaires et temps d'analyse en GC-HRMS en séparant et dosant simultanément les 20 PCB et les 17 dioxines. Les caractéristiques et performances de la méthode d'analyse combinée et automatisée, accréditée en portée flexible par le COFRAC, sont comparées à celles des anciennes méthodes dans le *Tableau 3*.

Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques et performances des méthodes accréditées développées par le LAS pour la mesure des POP

Table 2 : Comparison of two methods used to analyse POP

| Pour 24 sols | GC-ECD | HS-SPME-GC-MS/MS |
|-------------------------------|--|--|
| Préparation | 0,5 jour (cellules d'extraction PLE) | 0,5 jour flacon Head-Space |
| Solvants organiques | Extraction PLE 60 ml d'un mélange Hexane/acétone (50/50) | Extraction par 20 ml de mélange Eau/acétone (80/20) |
| Extraction | 1 journée pour extraction PLE | 2,5 jours pour l'analyse automatisée en ligne HS-SPME-GC-MS/MS |
| Purification et concentration | 2 jours sur colonne Florisil | |
| Dosage | 1 jour en GC-ECD | |
| Traitement des données | 0,5 jour | 0,5 jour |
| Temps technicien effectif | 3 jours | 1 jour |

Tableau 3 : Comparaison des caractéristiques et performances des méthodes accréditées développées par le LAS pour la mesure des POP.

Table 3 : Comparison of the purification steps and performances of POP analysis methods

| Paramètres | Colonnes de purification | Automate Gilson GC-274 |
|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Durée de purification | 4 heures | 3 heures |
| Nombre de purification par jour | 6 | 12 |
| Volume de solvants organiques | 550 ml par extrait de sol | 30 ml par extrait de sol |
| Concentration des extraits | 30 min | 5 min |
| Temps technicien | 2 heures | 10 min |
| Répétabilité | + | ++ |
| Reproductibilité | + | ++ |

