



**BIOMONITORING SPÉCIFIQUE VISANT À DÉTERMINER LES NIVEAUX
D'IMPRÉGNATION DES RIVERAINS DES SITES DES BROyeurs À MÉTAUX
EN WALLONIE**

BIOBRO

N° RAPPORT : RAP-24-00663

18 avril 2024

Table des matières

Table des matières	2
Tables des illustrations	4
Table des acronymes	7
1. Contexte	12
2. Objectifs	15
3. Gestion et organisation	16
3.1 Financement	16
3.2 Comité d'accompagnement	16
3.3 Comité scientifique	16
3.4 Partenaires du consortium projet	16
3.5 Echanges avec les communes et le secteur	17
3.6 Calendrier	17
4. Substances d'intérêt	18
4.1 Métaux	19
4.1.1 Arsenic (As)	20
4.1.2 Cadmium (Cd)	21
4.1.3 Chrome (Cr)	21
4.1.4 Cuivre (Cu)	22
4.1.5 Mercure (Hg)	22
4.1.6 Nickel (Ni)	22
4.1.7 Plomb (Pb)	23
4.1.8 Sélénium (Se)	24
4.1.9 Thallium (Tl)	24
4.1.10 Zinc (Zn)	24
4.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	25
4.3 Polychlorobiphényles (PCBs)	25
4.4 Dioxines et furanes (PCDD/F) (Inserm. 2000)	26
4.5 Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)	27
4.6 Polybromodiphényléthers (PBDEs)	28
5. Zones d'étude	29
5.1 Détermination des zones d'étude	29
5.2 Description des sites	33

6.	Biomonitoring humain -----	39
6.1	Matériel et Méthode-----	39
6.1.1	Sélection des substances d'intérêt-----	40
6.1.2	Population cible-----	40
6.1.3	Comité d'éthique, règlement général sur la protection des données, biobanque-----	42
6.1.4	Collecte des échantillons biologiques et des données de l'enquête-----	44
6.1.5	Analyses chimiques des biomarqueurs d'exposition-----	45
6.1.6	Traitements et analyses statistiques des données -----	48
6.1.7	Valeurs de référence d'exposition wallonnes-----	49
6.1.8	Valeurs de référence sanitaire -----	51
6.1.9	Communication durant la phase de recrutement -----	54
6.1.10	Campagne de recrutement -----	54
6.2	Résultats et discussion-----	58
6.2.1	Description de l'échantillon d'étude-----	60
6.2.2	Imprégnation des adolescents riverains des broyeurs à métaux-----	64
6.2.3	Comparaison avec la population générale wallonne -----	76
7.	Analyse préliminaire des déterminants d'imprégnation-----	93
7.1	Exposition non alimentaire -----	93
7.1.1	Poussières intérieures-----	93
7.2	Exposition alimentaire -----	116
7.2.1	Consommation d'aliments produits localement-----	117
7.2.2	Consommation de produits de la mer-----	119
8.	Conclusions générales-----	121
9.	Bibliographie-----	125
10.	Annexes-----	132
10.1	Rapport "COA-CES" Détermination des zones d'étude (version longue) -----	132
10.2	Rapport CES 'Détermination le nombre de personne entrant dans la population ciblée par l'étude sur les broyeurs'-----	132
10.3	CUSL – Rapport de laboratoire : Programme de Biomonitoring humain Wallon (Campagne BIOBRO). Dosage des métaux en matrice urinaire-----	132
10.4	Sciensano – Rapport de laboratoire: Analysis of total As and As species in urine samples and Cd and Pb in blood samples of adolescents living near metal processing plants (BioBro)-----	132
10.5	CHU Liège - Rapport de laboratoire – BIOBRO. Méthodes d'analyse des marqueurs urinaires de mercure (Hg) et d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs); et de substances perfluorées (PFAS) et PCBs sanguins -----	132
10.6	Document d'information pour les adolescents et leurs parents, riverains d'un des 7 broyeurs à métaux wallons ----	132
10.7	Attestation de consentement - Mineur d'âge (adolescent)-----	132
10.8	Courrier 'toute-boite' distribué aux riverains – Exemple du site de Courcelles -----	132
10.9	UCLouvain. Riverains de sites de broyage des métaux – 12-19 ans- AsT, Cd, Cr, Cu, Ni, Se, Tl et Zn dans les urines --	132
10.10	Sciensano. BIOBRO. Arsenic et ses espèces dans l'urine chez les adolescents -----	132

10.11	Sciensano. BIOBRO. Cadmium et plomb dans le sang chez les adolescents -----	132
10.12	CHU Liège : Détermination des niveaux d'imprégnation d'adolescents riverains de sites de broyeurs à métaux. Résultats des dosages des marqueurs urinaires mercure (Hg) et d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et de substances perfluorés (PFAS), PCBs et PBDEs sanguins. -----	132
10.13	IRES – Rapport d'analyse. Mesures des PCB dans les cheveux -----	132
10.14	Délimitation des zones d'échantillonnages et indication du nombre de sacs récoltés par secteur -----	132
10.15	Consignes pour le prélèvement des poussières intérieures – document destiné aux riverains -----	132
10.16	Questionnaire 'Poussières intérieures' -----	132
10.17	Elaboration des échantillons composites à partir des échantillons individuels -----	132
10.18	Résultats des analyses des poussières intérieures -----	133
10.19	Certificats d'analyses du laboratoire -----	133

Tables des illustrations

Figures

<i>Figure 1: Localisation des broyeurs à métaux en Wallonie</i>	<i>14</i>
<i>Figure 2: Structures chimiques des dioxines.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure 3: Structure générale des PBDEs (ATSDR, 2017).....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 4: Exemple de panache de dispersion d'émissions canalisées – Site d'Ecore à Aubange</i>	<i>30</i>
<i>Figure 5: Exemple d'un tracé de l'ellipse 'Emissions canalisées' autour d'un broyeur à métaux.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 6 (a, b, c, d, e, f, g): Zone d'étude autour des broyeurs à métaux wallons. Prise en considération des émissions canalisées et diffuses.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 7: Localisation des broyeurs à métaux par province</i>	<i>33</i>
<i>Figure 8: Site d'Ecore à Aubange.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 9: Site de BST à Engis.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure 10: Site de Dubail à Beez (Namur).....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 11: Site de Keyser à Courcelles</i>	<i>36</i>
<i>Figure 12: Site de Derichebourg à Marchienne-au-Pont (Charleroi)</i>	<i>37</i>
<i>Figure 13: Site de Cometsambre à Châtelet</i>	<i>38</i>
<i>Figure 14: Site de Cometsambre à Obourg (Mons)</i>	<i>38</i>
<i>Figure 15: Grandes étapes d'un biomonitoring humain.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 16: Questionnaire en ligne BIOBRO – exemple des pages infos Générales Parents & Habitat</i>	<i>45</i>
<i>Figure 17 : Flyer/Affiche d'information BIOBRO – exemple d'Engis.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 18: Formulaire d'inscription en ligne – BIOBRO</i>	<i>55</i>
<i>Figure 19: Traçabilité des échantillons de sang.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 20: Photos de séance de prélèvements</i>	<i>59</i>
<i>Figure 21: Répartition des adolescents recrutés selon le genre, pour les 7 sites et par site.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 22: Répartition des adolescents recrutés selon l'âge, pour les 7 sites, pour le site de Mons-Obourg, pour les 6 autres sites</i>	<i>60</i>
<i>Figure 23: Comparaison des concentrations en thallium dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 24: Comparaison des concentrations en arsenic total et en arsenic toxique (TRA) dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO</i>	<i>81</i>
<i>Figure 25: Comparaison des concentrations en cadmium dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure 26 : Comparaison des concentrations en plomb dans les urines et dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO</i>	<i>81</i>

Figure 27: Comparaison des concentrations en métabolites de naphtalène mesurées dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	84
Figure 28: Comparaison des concentrations en 1-hydroxyphénanthrène (métabolite du phénanthrène) mesurées dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO.....	84
Figure 29: Comparaison des concentrations en PFOS mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	87
Figure 30: : Comparaison des concentrations en PFOA mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	87
Figure 31: : Comparaison des concentrations en PFHxS mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	88
Figure 32: : Comparaison des concentrations en PFDA mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	88
Figure 33: Comparaison des concentrations en PCB-118 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	91
Figure 34: Comparaison des concentrations en PCB-138 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	91
Figure 35: Comparaison des concentrations en PCB-153 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	91
Figure 36: Comparaison des concentrations en PCB-180 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO	91
Figure 37: Délimitation des zones d'échantillonnages pour le broyeur de Courcelles identification de la petite ellipse (orange) et de la grande ellipse (vert). Indication du nombre de sacs récoltés par secteur (voir point 7.1.1.3. ci-dessous)	95
Figure 38: Représentation visuelle des concentrations en PFDA	102
Figure 39: Représentation visuelle des concentrations en PFOS	103
Figure 40: Représentation visuelle des concentrations en 2,3,4,6,7,8-HxCDF.....	103
Figure 41: Représentation visuelle des concentrations en PCDD/F (TEQ OMS 2005).....	103
Figure 42: Représentation visuelle des concentrations en PCB-DL (I-TEQ OMS 2005)	104
Figure 43: Représentation visuelle des concentrations en PCB 77	104
Figure 44: Représentation visuelle des concentrations en PCB 118	104
Figure 45: Représentation visuelle des concentrations en PCB 126	105
Figure 46: Représentation visuelle des concentrations en PCB-NDL	105
Figure 47: : Représentation visuelle des concentrations en BDE-47.....	105
Figure 48: Représentation visuelle des concentrations en BDE-99.....	106
Figure 49: Représentation visuelle des concentrations en BDE-209.....	106
Figure 50: Représentation visuelle des concentrations en Arsenic (As).....	106
Figure 51: Représentation visuelle des concentrations en Cadmium (Cd).....	107
Figure 52: Représentation visuelle des concentrations en Plomb (Pb).....	107

Tableaux

Tableau 1: : Liste des substances d'intérêt dans les matrices biologiques et environnementales.	18
Tableau 2: Dimensions approximatives des ellipses 'émissions canalisées' (ellipses v1)	31
Tableau 3: Dimensions approximatives des ellipses 'émissions canalisées' & 'émissions diffuses' (ellipses v2) – Zones d'étude	31
Tableau 4: Communes wallonnes concernées par le projet BIOBRO.....	33
Tableau 5: Effectif visé par site - Effectif 'Population de référence'	41
Tableau 6: Effectifs des adolescents (10-20 ans) par zone d'étude, par sexe	41
Tableau 7: Valeurs de référence d'exposition, VR95, des biomarqueurs dosés chez les adolescents. Wallonie (2019-2020)	50
Tableau 8: Valeurs de référence sanitaire	53
Tableau 9: Bilan du recrutement : Participations effectives / Inscriptions	59

Tableau 10: Caractéristiques démographiques et socio-économiques des participants BIOBRO – Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal	61
Tableau 11: Exposition au tabagisme actif et passif des participants BIOBRO & Indice de masse corporelle des adolescents – Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal.....	62
Tableau 12: Consommations alimentaires des participants BIOBRO – Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal	63
Tableau 13: Caractéristiques de l'habitat et du trafic - Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal.....	64
Tableau 14: Statistiques descriptives des métaux dans l'urine pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs , pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L.....	65
Tableau 15: Statistiques descriptives des métaux dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs , pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L.....	66
Tableau 16 : Statistiques descriptives des HAPs dans l'urine pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L.....	66
Tableau 17: Statistiques descriptives des PFAS dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs , pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L.....	67
Tableau 18: Statistiques descriptives des PBDEs dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en ng/g.lip	68
Tableau 19: Statistiques descriptives des PCBs indicateurs dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en ng/g.lip.....	68
Tableau 20: Statistiques descriptives des PCBs dioxin-like dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en ng/g.lip.....	69
Tableau 21: Pourcentage de participants par rapport aux valeurs de référence sanitaire HBM I et HBM II pour le PFOA et le PFOS.....	74
Tableau 22 : Comparaison des concentrations urinaires en métaux mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO	77
Tableau 23: Comparaison des concentrations sanguines en métaux mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO	78
Tableau 24: Comparaison des concentrations urines en HAPs mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO	82
Tableau 25: Comparaison des concentrations sériques en PFAS mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO	85
Tableau 26: Comparaison des concentrations sériques en PDBEs mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO	88
Tableau 27: Comparaison des concentrations sériques en PCBs indicateurs mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO	89
Tableau 28: Comparaison des concentrations sériques en PCBs dioxin-like mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO	89
Tableau 30: Nombre de sacs d'aspirateur récoltés par jour de collecte.....	96
Tableau 31: Réalisation de l'échantillon composite du broyeur de Courcelles pour le secteur 5	97
Tableau 32: Répartition du nombre d'échantillons analysés sur le total de sacs d'aspirateur reçus par secteur.....	98
Tableau 33:Résumé du nombre d'échantillons par ellipses et d'échantillons témoins	98
Tableau 34: Résumé du nombre d'échantillons par ellipses - Mons.....	98
Tableau 35: Résumé des polluants et couples significatif mis en évidence.....	101
Tableau 36: VTR orales sélectionnées	109
Tableau 37: Estimation des quantités de poussières ingérées (SIRpoussière) en mg/kg de poids corporel et par jour en fonction des tranches d'âge	111
Tableau 38: Résultats de l'analyse statistique univariée selon la distance au broyeur dans la zone d'étude pour tous les biomarqueurs quantifiés – Grande ellipse vs Petite ellipse	116

Tableau 39: Analyses statistiques univariées des imprégnations des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la consommation de œufs produits localement dans la zone d'étude ($p < 0.05$)	118
Tableau 40: Analyses statistiques univariées des imprégnations des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la consommation de légumes produits localement dans la zone d'étude ($p < 0.05$)	118
Tableau 41: Analyses statistiques univariées des imprégnations des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la consommation de fruits produits localement dans la zone d'étude ($p < 0.05$)	119
Tableau 42: Analyses statistiques univariées des imprégnations en PFOS des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la fréquence de consommation des produits de la mer ($p < 0.05$)	119

Table des acronymes

METAUX

ETM : éléments traces métalliques

As : arsenic

AsT : arsenic total / Asi : arsenic inorganique / DMA : acide diméthylarsinique / MMA : acide monométhylarsonique / TRA : toxic relevant arsenic

Cd : cadmium

Cr : chrome (CrIII : chrome trivalent / CrVI : chrome hexavalent)

Cu : cuivre

Hg : mercure

Ni : nickel

Pb : plomb (Pb_U : plomb urinaire ; Pb_S : plomb sanguine)

Se : sélénium

Tl : thallium

Zn : zinc

Mg : magnésium

Mn : manganèse

Ca : calcium

Fe : fer

HAPs : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

POPs : polluants organiques persistants

PCDD/F : composés organohalogénés (Polychlorodibenzo-para-dioxines/furanes)

PCB : Polychlorobiphényle – PCB dl : PCB de type dioxine – PCB ndl : PCB de type non-dioxine

PBDE : Polybromodiphényléther

PFAS : substances per- et polyfluoroalkylées

PFOS : acide perfluorooctanesulfonique

PFOA : acide perfluorooctanoïque

µg/g créat : microgramme/gramme de créatinine

ng/g lip : nanogramme/ gramme de lipides

µg/L : microgramme/litre

BE : biomonitoring equivalent

BGV : biomonitoring guidance value

EDTA : acide éthylène diamine tétra-acétique

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

IC : intervalle de confiance
ICP-MS : spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
LOQ : limite de quantification
MG : moyenne géométrique
N : nombre de participants
P5, P10, P25, P50, P75, P90, P95 : percentile 5, 10, 25, 75, 90 et 95 respectivement
QC : quality control
VRS : valeur de référence sanitaire
VR95 : valeur de référence d'exposition

AwAC : Agence wallonne de l'air et du climat
BHUL : Biothèque Hospitalo-Universitaire de Liège
BMH-Wal : BioMonitoring Humain Wallon
CHU-Liège Toxicologie : Service hospitalo-universitaire de Toxicologie clinique, médico-légale, de l'environnement et en entreprise du Centre Hospitalier Universitaire
CIRC : Centre international de Recherche sur le Cancer (IARC en anglais): <https://www.iarc.who.int/>
ECHA : Agence européenne des produits chimiques : <https://echa.europa.eu/>
EFSA: European Food Safety Authority
FLESH : Flemish Environment and Health Study (Belgique)
HBM4EU : European Human Biomonitoring Platform: <https://www.hbm4eu.eu/>
IFCC-LM : International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine: <https://www.ifcc.org/>
INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques <https://www.ineris.fr/fr>
ISSEP : Institut Scientifique de Service Public : <https://www.issep.be>
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry: <https://iupac.org/>
IWEPS : Institut wallon de l'évaluation, de la prospective et de la statistique : <https://www.iweeps.be/>
NHANES : National Health and Nutritional Examination Survey (USA)
OMS: Organisation Mondiale de la Santé – WHO : World Health Organization
Sciensano - Unité Eléments-traces de Sciensano
UCLouvain-CUSL : LTAP: Louvain Centre for Toxicology and Applied Pharmacology (LTAP) – Université Catholique de Louvain & Laboratoire de Biochimie Analytique des Cliniques Universitaires Saint-Luc
VMM : Vlaams Milieumaatschappij (Agence flamande de l'Environnement) <https://www.vmm.be/>

RGPD: règlement général sur la protection des données
DPO: Data Protection Officer (délégué à la protection des données)
BD : Base de données
VTR : Valeurs Toxicologiques de Référence
PNN : Polluants Non Normés
DJE : Dose Journalière d'Exposition
ERI : Excès de Risque Individuel
ERU : Excès de Risque Unitaire
IR : Indice de Risque

Avant-propos

Ce document constitue une synthèse de différents rapports rédigés par les partenaires du Consortium BMH-Wal dans le cadre du projet BIOBRO.

CHU-Liège

- Rapport de laboratoire – BIOBRO : Méthodes d’analyse des marqueurs urinaires du mercure (Hg) et d’Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs); et de substances perfluorées (PFAS) et PCBs sanguins. C. Pirard, C. Charlier. Novembre 2023. 35p
- PROGRAMME DE BIOMONITORING HUMAIN WALLON – BIOBRO -Détermination des niveaux d’imprégnations d’adolescents riverains de sites de broyeurs à métaux : Résultats des dosages des marqueurs urinaires mercure (Hg) et d’Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs); et de substances perfluorées (PFAS) et PCBs sanguins. C. Pirard, C. Charlier. Janvier 2024. 58p

CUSL et UCLouvain

- Rapport de laboratoire – programme de Biomonitoring humain Wallon (Campagne BIOBRO) : Dosage des métaux en matrice urinaire. G. Deumer, V. Haufroid. Mai 2023. 40p
- BioMonitoring Humain-Wallon – BIOBRO-Riverains de sites de broyage des métaux - 12-19 ans : AsT, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Tl et Zn dans les urines. P.Hoet. Octobre 2023. 22p

Sciensano

- Analysis of total As and As species in urine samples and Cd and Pb in blood samples of adolescents living near metal processing plants (BioBro): Methodological information. H.Demaegdt. April 2023. 6p.
- BIOBRO - Cadmium et plomb dans le sang chez les adolescents. H.Demaegdt, K.Cheyns. Mars 2024. 15p
- BIOBRO- Arsenic et ses espèces dans l’urine chez les adolescents. H.Demaegdt, K.Cheyns. Mars 2024. 23p

Ce rapport constitue le livrable final du projet BIOBRO, ayant pour mission la mise en place d’un biomonitoring spécifique visant à déterminer les niveaux d’imprégnation des riverains des sites des broyeurs à métaux en Wallonie.

Les avis, opinions et recommandations délivrés dans le cadre de ce rapport sont établis sur base des données scientifiques et techniques et d’informations disponibles. Dans la mesure du possible, leur source est clairement mentionnée. Certaines sont également reprises intégralement en annexe. Bien que l’ISSeP procède à une vérification minutieuse de leur fiabilité, il ne pourra être tenu responsable des erreurs susceptibles de les affecter.

Les avis, opinions et recommandations délivrés par l’ISSeP dans le cadre de ce rapport ne constituent qu’une aide à la décision fournie aux pouvoirs publics, et ne préjugent en rien de l’utilisation finale qui en sera faite.

Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l’Institut.

Auteurs

Institut Scientifique de Service Public (ISSeP)

RUTHY Ingrid, attachée, Cellule Environnement-Santé, Direction des Risques Chroniques

VINDERS Annick, technicienne, Cellule Environnement-Santé, Direction des Risques Chroniques

GISMONDI Eric, attaché, Cellule Environnement-Santé, Direction des Risques Chroniques

JACQUEMIN Pierre, responsable, Cellule Environnement-Santé, Direction des Risques Chroniques.

Université Catholique de Louvain (UCLouvain)

HOET Perrine, Louvain Centre for Toxicology and Applied Pharmacology (LTAP), Institute of Experimental and Clinical Research (IREC).

Cliniques Universitaires Saint-Luc (CUSL)

HAUFROID Vincent, Laboratoire de Biochimie Analytique.

Centre Hospitalier Universitaire de Liège (CHU Liège)

PIRARD Catherine, responsable scientifique, Laboratoire de Toxicologie clinique, médico-légale, de l'environnement et en entreprise.

CHARLIER Corinne, cheffe de service, Laboratoire de Toxicologie clinique, médico-légale, de l'environnement et en entreprise.

Sciensano

DEMAEGDT Heidi, scientifique, Service Trace Elements and Nanomaterials

CHEYNS Karlien, responsable, Service Trace Elements and Nanomaterials.

Contact : biomonitoring@issep.be

Remerciements

Nous tenons à remercier l'ensemble des riverains de broyeurs à métaux wallons qui ont participé au projet BIOBRO ainsi que les bourgmestres des communes concernées et leurs agents pour l'aide apportée dans la phase d'information des citoyens.

Merci également à tous les collègues de l'ISSeP, notamment des cellules Environnement-Santé, Qualité de l'air, Déchets et sites à risques, Communication et Support informatique pour leurs précieuses contributions.

Enfin, merci aux membres du Consortium BMH-Wal, nos partenaires dans ce projet, aux membres du Comité d'accompagnement et du Comité Scientifique pour leur appui scientifique.

Préambule

Les « broyeurs à métaux » sont des entreprises participant à l'**économie circulaire** en permettant le tri et le recyclage des matières premières. Ces entreprises participent à la valorisation d'un large éventail de matières : métaux ferreux et non-ferreux, matières plastiques, etc. Des matières premières peuvent y être recyclées à partir de tous types de véhicule mais aussi d'appareils électroniques ou électroménagers hors d'usages, de pièces de construction, etc.

1. Contexte

Depuis 2016, des campagnes de mesure réalisées à la demande de l'AwAC ont attiré l'attention sur le fait que les installations de broyage de mitrailles pouvaient être des émetteurs potentiels de polluants organiques persistants (POPs) et/ou de perturbateurs endocriniens tels que les composés organohalogénés (Polychlorodibenzo-para-dioxines/furanes (PCDD/F), Polychlorobiphényle (PCBs), Polybromodiphényléther (PBDEs) ou les phtalates.

Sur base de ce constat, le cabinet de la Ministre de l'Environnement, de la Nature, de la Forêt, de la Ruralité et du Bien-être animal a demandé, fin 2019 et ensuite en mai 2020, qu'une analyse des risques liés aux émissions des installations de broyage, soit réalisée, respectivement à Courcelles (ISSeP, 2020) et à Obourg (ISSeP, 2021) où il existe plusieurs émetteurs potentiels de POPs.

Les différentes campagnes d'analyses menées pour établir un **bilan environnemental** relatif aux émissions de POPs et de métaux lourds montrent que ces polluants sont présents dans la plupart des matrices environnementales considérées (air, dépôts atmosphériques, eaux de surface, sols, sédiments, poussières intérieures, œufs produits localement, productions locales végétales et animales) situées au voisinage des installations de broyage de métaux (ISSeP, 2020 ; ISSeP, 2021 ; Ecoimpact, 2020 ; AFSCA, 2020 ; Dufour *et al*, 2021).

- Les concentrations en POPs et en métaux lourds dans les dépôts atmosphériques, collectés au voisinage de ces équipements, peuvent être qualifiées d'élevées voire de très élevées au vu de la réglementation allemande pour la protection de la qualité de l'air (TA-Luft) et des valeurs seuils fixées par le VMM.
- Les concentrations en polychlorobiphényles dioxin-like (PCB-dl), polychlorobiphényles (PCB_{indicateurs/totaux}) et polybromodiphényléthers (PBDEs) dans les sols situés dans les zones d'impact de ces installations, sont en général supérieures à celles mesurées à l'extérieur de ces zones.
- Les PCB-dl, les PBDE et certains métaux lourds se retrouvent également de manière significative dans les poussières intérieures des habitations riveraines.
- Les PCB-dl et PCB_{indicateurs/totaux} se retrouvent en quantité significative dans les légumes et fourrages, produits à proximité et on constate même un phénomène de bioamplification dans certaines matrices comme les œufs.

Signalons encore que des mesures réalisées sur des résidus de lavage des émissions des broyeurs mettent en évidence la présence d'autres polluants organiques susceptibles d'être émis tels que des phtalates, des bisphénols, ou encore des composés perfluorés (PFAS dont PFOA et PFOS)(CHU-Liège, 2019)

Mentionnons enfin que les études d'évaluation des risques, réalisées dans la foulée des campagnes de caractérisation environnementale ont mis en évidence que l'excès de risque individuel lié à une exposition chronique sur une vie entière aux PCB_{indicateurs/totaux}, aux dioxines/furanes (PCDD/F) et aux PCB_{dioxin-like} (PCB-dl) peut dépasser localement la valeur d'excès de risque cancérigène de 10^{-5} . D'autres dépassements de Valeurs Toxicologiques de Référence suite à une exposition chronique aux autres polluants considérés n'ont par contre pas été calculés. A ce stade, il convient d'épingler que ces résultats ne tiennent pas compte des expositions par ingestion de légumes et par inhalation de poussières.

Cette problématique autour de ce type d'entreprises est également étudiée en Flandre. En 1995, la VMM a réalisé une campagne de mesures des dioxines et des PCB dans les dépôts de poussières autour de plusieurs sites industriels dont des entreprises de traitement des ferrailles. Dès 2009, ce réseau s'est intensifié avec des échantillonnages mensuels plusieurs fois par an par site (15 sites au total). Au cours de la période 2017-

2018, les dépôts moyens mensuels ont occasionnellement dépassé le seuil moyen mensuel de 21 pg TEQ/(m².jour) sur 6 des 9 sites de surveillance situés dans des zones agricoles ou résidentielles (VMM, 2018).

Dans des contextes similaires de pollution de l'environnement par des métaux et éléments traces métalliques (ETM) et/ou par des polluants organiques persistants (POPs), des études complémentaires, telles que des biomonitorings humains, ont aussi parfois été mises en place afin de déterminer l'impact sur la population générale.

Le **biomonitoring humain** consiste en la mesure de substances (ou de leurs métabolites) dans des fluides ou tissus humains (sang, urine, sang de cordon ombilical, cheveux, etc.). Il permet d'obtenir une estimation de l'exposition réelle et globale des personnes aux substances, toutes sources d'exposition et voies d'absorption confondues. A ce titre, le biomonitoring est particulièrement utile pour le suivi des substances largement distribuées dans l'environnement intérieur et extérieur (eau, air, sol) mais également dans l'alimentation et les produits de la vie quotidienne (matériaux, produits de nettoyage, jouets, etc). Les biomonitorings menés en population générale permettent d'avoir une vue globale de l'exposition de toute une population.

Cet outil de biosurveillance peut aussi être déployé pour mener des biomonitorings spécifiques dans des zones particulières (hotspots), sur des populations vulnérables ou encore suite à des événements accidentels de pollution. Ces biomonitorings ciblés fournissent également des données robustes pour affiner les politiques environnementales. Les résultats de tels projets doivent aussi être abordés par une étude d'évaluation des risques pour la santé, dans la mesure où des valeurs de référence sanitaire existent pour les substances concernées.

Les études de biomonitoring humain, qu'elles soient en population générale et toutes substances, ou qu'elles soient ciblées (groupes, substances, lieux), permettent de soutenir les politiques de protection des citoyens et de l'environnement, régionales, nationales et européennes quand un set cohérent et robuste de données harmonisées est disponible.

A Ath, dans le Hainaut, en 2009, un biomonitoring humain a été réalisé afin d'évaluer l'exposition des habitants à plusieurs métaux (ISP-WIV, 2009 ; Fierens *et al*, 2016). Cette étude faisait suite à un bilan environnemental indiquant que les sols et les poussières sédimentables étaient pollués en métaux lourds, dont la source présumée était la présence de deux industries des métaux non-ferreux au cœur de la ville d'Ath (IPHB, 2007 citée par ISP-WIV, 2009). Les résultats montrent une imprégnation en plomb sanguin des enfants vivant à proximité de la zone industrielle plus élevée que celle des enfants habitant à l'extérieur de ce périmètre. Aucune différence significative n'a été observée pour les autres métaux par rapport à d'autres études en population générale.

Dans le cadre du 2^e cycle du programme flamand FLEHS, une campagne de biomonitoring visant à caractériser l'imprégnation des populations riveraines d'une zone industrielle abritant, entre autres, une importante installation de broyage des métaux (région de Menin) a été organisée en 2007-2011 par la Région flamande (Schoeters *et al.*, 2012). Le sang et l'urine de 200 adolescents habitant la zone ont été analysés et comparés aux valeurs de référence d'exposition flamande. Les résultats obtenus n'ont pas mis en évidence d'augmentation de l'imprégnation en POPs de la population riveraine (ce qui était le cas dans les campagnes précédentes). Une des raisons avancées pour expliquer ce constat sont les mesures de gestion spécifiques mises en place pour réduire l'exposition. Pour ce qui est de l'imprégnation en métaux

lourds de l'échantillon considéré, elle s'est avérée du même ordre de grandeur que celle de la population générale. Seules les imprégnations en cuivre (Cu) (sang), cadmium (Cd) (urine) et thallium (Tl) (urine) se sont révélées supérieures aux valeurs de référence. Un dépassement des valeurs de référence des imprégnations en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) a par contre été constaté (Vrijens *et al*, 2014).

En 2018, le Gouvernement wallon a initié le programme de biomonitoring humain wallon, BMH-Wal. L'objectif premier de ce programme est la détermination de valeurs de référence d'exposition¹. Aujourd'hui, la Wallonie dispose ainsi de valeurs de référence d'exposition en population générale pour plusieurs substances chimiques et polluants présents dans l'environnement et pour six catégories d'âge : les nouveaux-nés, les enfants de 3-5 ans & de 6-11 ans, les adolescents (12-19 ans) et les jeunes adultes (20-39 ans) (ISSeP, 2023 a, b, c).

Actuellement, la Wallonie compte 7 sites de broyeurs à métaux (Figure 1). Les études environnementales autour de deux broyeurs à métaux wallons (ISSeP, 2020 ; ISSeP, 2021 ; Ecoimpact, 2020 ; AFSCA, 2020) ont montré qu'il y a une pollution historique mais aussi des rejets de poussières contenant des polluants autour de ces sites.

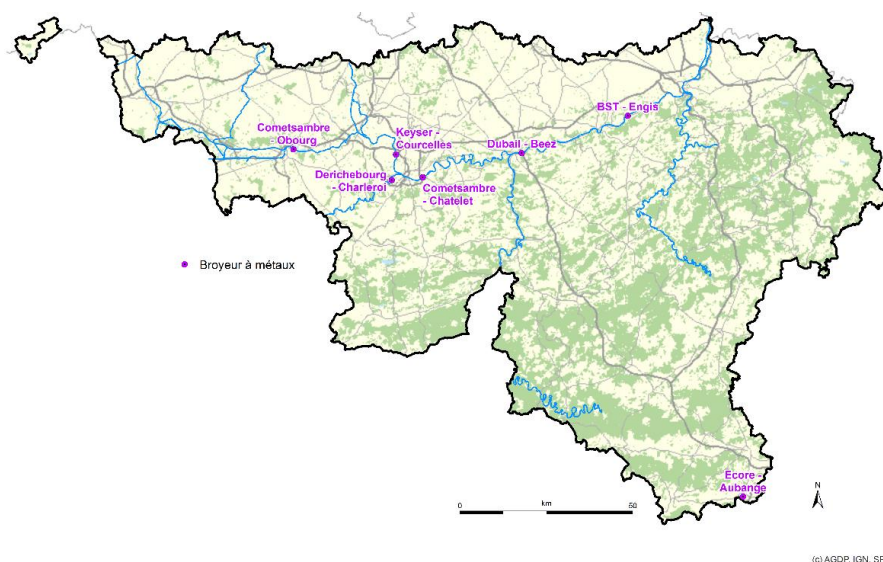


Figure 1: Localisation des broyeurs à métaux en Wallonie

Il n'existe pas de danger immédiat pour la santé des populations vivant autour des broyeurs mais la situation nécessite de prendre des mesures préventives en cas d'exposition chronique. Suite aux premières études (susmentionnées), des mesures pour réduire l'exposition ont déjà été prises et des recommandations ont été données aux riverains. De plus, en octobre 2021, le Gouvernement wallon a chargé l'ISSeP de la réalisation d'un biomonitoring spécifique visant à déterminer les niveaux d'imprégnation des riverains des sept sites de broyage de métaux, actifs en Wallonie, dans le cadre d'une étude appelée **BIOBRO**².

¹ Une valeur de référence renseigne sur le niveau d'imprégnation d'une population ciblée, à une substance chimique à un moment donné. Elle fixe une limite arbitraire entre le « bruit de fond » d'exposition à la substance d'intérêt dans la population d'étude et la partie supérieure des niveaux d'exposition.

² Arrêté ministériel allouant une subvention à l'Institut Scientifique de Service Public pour la mise en place d'un biomonitoring spécifique visant à déterminer les niveaux d'imprégnation des riverains des sites des broyeurs à métaux en Wallonie. 01/12/2021

2. Objectifs

L'objectif global de cette étude est d'objectiver l'exposition de la population riveraine des sites de broyeurs à métaux wallons à certains polluants. Plusieurs objectifs spécifiques sont définis pour apporter des réponses à la question principale :

- Objectiver l'exposition de la population riveraine des sites de broyeurs à métaux à certains polluants. Les polluants potentiellement émis par les broyeurs (PCB, PFC/PFAS, PBDE, HAP, ETM) se retrouvent-ils dans le corps des riverains des broyeurs ? Les riverains des broyeurs sont-ils plus imprégnés que la population générale wallonne à ces substances ? En d'autres mots, y-a-t-il une surexposition des riverains des broyeurs ?
- Pour les substances pour lesquelles des valeurs de référence sanitaire sont internationalement reconnues et adoptées, les mesures d'imprégnation obtenues indiquent-elles des risques pour la santé pour la population étudiée ?
- La concentration en polluants des poussières intérieures est-elle influencée par la présence d'un broyeur à métaux ? Les concentrations en polluants dans les poussières intérieures à proximité des broyeurs peuvent-elles être responsables d'impacts sanitaires ?
- Peut-on lier l'imprégnation des riverains à la concentration en polluants des poussières intérieures ?
- Quelles sont les recommandations pour réduire l'exposition des populations riveraines des sites de broyage de métaux ?

Cette caractérisation devrait permettre de préciser l'analyse des risques réalisée lors de l'étude environnementale et, le cas échéant, d'affiner les recommandations émises précédemment pour réduire l'exposition des populations riveraines.

Malgré tous les moyens mis en place, force a été de constater qu'en regard des objectifs visés par le protocole d'étude, la participation citoyenne a été faible (de 10 à 25 %) excepté pour le site d'Obourg-Mons. Les effectifs visés par site n'ont pas été atteints. Dès lors, il a été convenu, avec le Comité d'accompagnement du projet³, de repréciser les questions scientifiques. A priori, des réponses aux questions principales suivantes seront apportées : (a) Les polluants potentiellement émis par les broyeurs (PCB, PFC/PFAS, PBDE, HAP, ETM) se retrouvent-ils dans le corps des riverains des broyeurs ? (b) Les riverains des broyeurs sont-ils plus imprégnés que la population générale wallonne à ces substances ? Les réponses sont fournies sur base de résultats, interprétations moyennées sur l'ensemble des broyeurs. Par contre, il est très difficile de dresser une situation spécifique par broyeur. Le comité scientifique avait acté que seuls les sites où l'effectif recruté a atteint 70% du seuil initialement fixé feront faire l'objet d'une analyse spécifique. Seul le site d'Obourg est dans ce cas.

En outre, il est important de signaler que, vu le faible effectif final, les résultats doivent être interprétés avec prudence.

Pour répondre à ces objectifs, le projet BIOBRO comprend ainsi deux volets d'étude axés sur les populations vivant à proximité des broyeurs à métaux et sur leur environnement :

- Biomonitoring humain
- Investigation de la qualité des poussières intérieures

³ Le Comité d'accompagnement est composé de représentants de la CPES (SPW-ARNE), du Cabinet de la Ministre wallonne de l'Environnement, de la Nature, de la Forêt, de la Ruralité et du Bien-être animal et des membres du Consortium BMH-Wal (ISSeP, CHU-Liège, CUSL, UCLouvain, Sciensano).

3. Gestion et organisation

3.1 Financement

L'étude BIOBRO a été financée par le Gouvernement Wallon sous la supervision directe du SPW-ARNE par l'intermédiaire de la Cellule Permanente Environnement Santé (CPES).

3.2 Comité d'accompagnement

Le comité d'accompagnement, chargé de suivre la réalisation du projet, se compose d'un ou plusieurs représentants des institutions suivantes :

- Le SPW-ARNE dont la CPES ;
- Le cabinet de la Ministre wallonne de l'Environnement, de la Nature, de la Forêt, de la Ruralité et du Bien-être animal ;
- L'Institut Scientifique de Service Public (ISSeP)- Cellule Environnement-Santé (CES);
- Le centre hospitalier universitaire de Liège (CHU-Liège);
- Les cliniques universitaires Saint-Luc (CUSL) ;
- L'Université catholique de Louvain (UCLouvain);
- Sciensano.

Ces 5 dernières institutions forment le Consortium BMH-Wal, en charge des campagnes de biomonitoring humain réalisée dans le cadre du plan EnVies, notamment le programme BMH-Wal.

3.3 Comité scientifique

Le comité a pour fonction d'apporter un regard critique et expérimenté et de donner un avis circonstancié, entre autres sur le protocole et le design de l'étude, les biomarqueurs analysés et la méthode d'échantillonnage de la population cible. Le comité se réunit à la demande des partenaires du projet.

Le comité scientifique du projet BIOBRO est composé, outre des membres du comité d'accompagnement, de représentants de l'ISSeP-CQAir, ISSeP-DSAR, du SPW-AwAC, de Hainaut-Analyses, du Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO - *Flemish biomonitoring*), du Vlaams Planbureau voor Omgeving (VPO – Département de l'Environnement flamand), de l'AFSCA.

3.4 Partenaires du consortium projet

Les équipes du Consortium BMH-Wal ont participé au projet BIOBRO.

L'ISSeP : la *cellule Environnement-santé*, sous la responsabilité de Pierre Jacquemin, est chargée de la coordination du projet, de l'information des riverains et du recrutement des participants (organisation des séances de prélèvements), des volets administratifs et logistiques (inclus le dossier au comité d'éthique), du volet scientifique et technique lié à l'établissement du protocole d'étude, des questionnaires, des documents d'information, de la biobanque, de la gestion informatique, de la rédaction des rapports, du volet 'communication' (en collaboration avec le SPW-ARNE, le Cabinet et le Consortium BMH-Wal).

Le *CHU de Liège* : le laboratoire de Toxicologie clinique, médicolégale, environnementale et en entreprise, sous la responsabilité du Professeure Corinne Charlier, est chargé de l'analyse de plusieurs substances dans

l'urine et dans le sang, et de la détermination des niveaux d'imprégnation des participants pour ces substances.

L'UCLouvain-CUSL : le laboratoire de toxicologie des cliniques universitaires Saint-Luc et de l'Université Catholique de Louvain, sous la responsabilité du Professeure Perrine Hoet et du Professeur Vincent Haufroid, est chargé de l'analyse des métaux dans l'urine et de la détermination des niveaux d'imprégnation des participants pour ces métaux.

Sciensano : l'unité Eléments-Traces, sous la responsabilité du Docteur Karlien Cheyns, est chargée de mesurer spécifiquement le plomb, le cadmium et le mercure dans le sang, l'arsenic dans l'urine et de la détermination des niveaux d'imprégnation des participants pour ces substances.

3.5 Echanges avec les communes et le secteur

A plusieurs reprises au cours de l'étude, soit via des réunions, soit via emails, les communes concernées par le projet et le secteur des broyeurs à métaux ont été informés sur l'état d'avancement du projet. Les communes ont joué un rôle majeur dans la phase d'information des riverains.

3.6 Calendrier

Les documents préparatoires à l'étude tels que les formulaires de consentement et les lettres d'information ont été rédigés durant l'automne-hiver 2021-2022. Le dossier a été soumis au comité d'éthique le 28 octobre 2021. Après des échanges pour complément d'informations, l'étude a été approuvée le 10 février 2022. Durant cette période, la détermination des zones d'étude et des bassins de recrutement a été réalisée. Le questionnaire, issu du programme BMH-Wal, a été adapté en janvier-février 2022 et informatisé.

Dès la mi-décembre 2021, des premiers contacts téléphoniques et par mail ont été pris avec toutes les communes concernées par les broyeurs à métaux wallons. Le 21 décembre 2021, une présentation du projet a été faite à l'ensemble des communes en visio-conférence. Par la suite, plusieurs réunions de travail ont eu lieu avec les communes concernées par un des broyeurs afin, entre autres, d'organiser la mise en place de la phase d'information des citoyens et du public-cible de l'étude et des séances de prélèvements.

La campagne de recrutement comprend l'information aux riverains et l'invitation à participer d'une part, et les séances de prélèvements d'autre part. Initialement, elle devait avoir lieu entre mi-mars et fin juin 2022. L'ISSEP a travaillé par étapes, en lançant la campagne sur 4 sites puis quelques semaines plus tard sur les 3 autres sites. Les séances de prélèvements qui étaient planifiées à partir de mi-avril 2022 ont, toutes, dû être annulées car l'effectif visé était loin d'être atteint. Dès lors, en accord avec le Consortium BMH-Wal, l'administration wallonne (SPW) et le Cabinet de la Ministre de l'Environnement, la période d'inscription a été prolongée jusqu'à mi-septembre. Les séances de prélèvements ont eu lieu entre le 28 septembre et le 25 octobre 2022.

Les échantillons de sang et d'urine ont été livrés aux laboratoires partenaires. En raison d'une charge de travail importante, le dosage des biomarqueurs sélectionnés a pris du temps. Les rapports des laboratoires ont été envoyés à l'ISSEP entre juillet 2023 et février 2024. Le livrable final a été rédigé par l'ISSEP au premier semestre 2024, ainsi que les supports à la communication dont ceux prévus pour la restitution des résultats individuels.

4. Substances d'intérêt

Le Tableau 1 présente les substances retenues par matrice biologique et environnementale sur la base des rapports sur la caractérisation environnementale réalisée autour de deux sites de broyeurs à métaux en Wallonie (ISSEP, 2020 ; ISSEP, 2021) et celle de la campagne de biomonitoring organisée par la Région Flamande visant à caractériser l'imprégnation des populations riveraines d'une zone industrielle abritant une importante installation de broyage des métaux (région de Menin) (Schoeters *et al.*, 2012), .

Les biomarqueurs ciblés dans cette étude sont des métaux, des polychlorobiphényles (PCBs), des métabolites d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), des retardateurs de flamme bromés (PBDEs), des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS).

Initialement, les PFAS ne figuraient pas dans la liste des substances à étudier dans le projet BIOBRO (substances ubiquistes et pour lesquelles les données de caractérisation environnementale autour des broyeurs à métaux sont peu nombreuses). Cependant, vu la sensibilisation « PFAS » depuis la crise « 3M » en Flandre, il a été décidé de procéder également au dosage des « PFAS » dans les échantillons sanguins récoltés dans le cadre de BIOBRO⁴.

Les dioxines/furanes (PCDD/F) n'ont pas été dans les échantillons biologiques. Le coût de leur dosage et la nécessité de prélever un volume important de sang⁵ pour les doser ont conduit le Consortium BMH-Wal à ne pas les intégrer dans la liste des substances à côté des PCB-dl.

A côté du sang et de l'urine, matrices pertinentes pour l'étude de l'imprégnation des substances visées dans BIOBRO pour l'ensemble des riverains des 7 sites, des mesures de l'imprégnation en PCBs dans les cheveux de la population vivant au voisinage de l'installation de broyage de Châtelet ont été réalisées. Elles sont comparées à la campagne menée par la RTBF en décembre 2020 & janvier 2021 (IRES, 2021).

Les polluants recherchés dans les poussières intérieures des riverains sont des dioxines et furanes (PCDD/F), des polychlorobiphényles dioxin like (PCB-DL), des polychlorobiphényles non dioxin like (PCB-NDL), des polybromodiphényles éthers (PBDE), des substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS) et une douzaine de métaux.

Tableau 1 : Liste des substances d'intérêt dans les matrices biologiques et environnementales.

Substances	Matrices biologiques			Matrice enviro.
	Sang/sérum	Urine	Cheveux	Poussières intérieures
PCBs				
PCB indicateurs/totaux	X		X	X
PCB ndl				X
PCB dl	X		X	X
PCDD/F				X
PBDEs	X			X
PFAS	X			X
HAPs		X		

⁴ Au lancement de l'étude BIOBRO, il n'y avait pas de valeurs de référence d'exposition pour les PFAS. Dès lors, le Consortium BMH-Wal a modifié son programme de travail : les PFAS mais aussi des PCBs et les PCB-dl ont été dosés dans les échantillons sanguins conservés en biobanque. Les rapports sont disponibles à l'adresse : <https://www.issep.be/bmh-wal/>

⁵ Le volume de sang restant (aliquots) dans les échantillons conservés en biobanque n'a pas permis de faire des nouveaux dosages (en plus des PFAS, PCBs et PCB-dl).

Substances	Matrices biologiques			Matrice enviro.
	Sang/sérum	Urine	Cheveux	Poussières intérieures
Métaux				
PCBs				
As spécié		x		
Cd	x	x		x
Cr		x		x
Cu		x		x
Hg		x		x
Ni		x		x
Pb	x			x
Tl		x		
Zn		x		x
Mg				x
Mn				x
Ca				x
Fe				x

4.1 Métaux

Mercure (Hg), Cadmium (Cd), Plomb (Pb), Arsenic⁶ (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Thallium (Tl), Zinc (Zn)

Les métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre. On les trouve généralement à l'état combiné dans les minéraux. Ils sont libérés dans notre environnement par des processus tels que l'érosion, les éruptions volcaniques mais aussi par des activités humaines telles que les extractions minières, la sidérurgie, la métallurgie, l'industrie ou l'agriculture. Certains éléments dont le Cu et le Zn sont essentiels pour l'Homme; ils sont indispensables à de nombreuses fonctions biologiques et physiologiques de l'organisme et leur déficit peut causer des troubles fonctionnels ou structuraux, des désordres métaboliques, immunitaires etc. Ils sont cependant également responsables d'une toxicité lorsqu'ils sont apportés en excès. Le nickel est un élément indispensable à la croissance de nombreuses espèces de micro-organismes et de plantes, mais chez l'Homme, son caractère essentiel reste discuté. Le Hg, l'As, le Cd, le Tl et le Pb n'ont pas de rôle physiologique ou métabolique connu chez l'homme et leur présence dans l'organisme peut provoquer de nombreux dysfonctionnements et diverses maladies. Le taux d'absorption des métaux dépend de nombreux facteurs dont le type de composé et ses caractéristiques physico-chimiques comme sa solubilité dans les milieux biologiques ou la voie d'exposition par exemple.

Notons que certains remèdes dits naturels sont à l'origine d'intoxication à différents métaux (As, Cd, Hg, Pb).

⁶ L'arsenic existe sous de nombreuses formes chimiques inorganiques et organiques ayant un métabolisme et une toxicité très différents : Arsenic total, Arsenic spécié (arsenic inorganique, arsenic organique).

4.1.1 Arsenic (As)

L'arsenic (As) est omniprésent dans l'environnement et n'a pas de rôle physiologique ou métabolique connu chez l'homme, c'est un contaminant. Dans le passé, il était utilisé par ex. dans les pesticides dont des produits de traitement du bois qui ont conduit à une contamination environnementale très dispersée. De plus, l'arsenic est utilisé dans les alliages métalliques des batteries au plomb des véhicules. L'arsenic est aussi utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour les diodes, les transistors ou l'optoélectronique. Une contamination locale peut se trouver à proximité des industries de production/transformation des métaux comme les broyeurs à métaux.

Les concentrations d'arsenic dans le sol sont généralement plus faibles dans les pays d'Europe du Nord que dans les pays du Sud (Tarvainen et al., 2013). Des points chauds naturels locaux ou régionaux d'origine géologique existent également (par exemple Cornouailles, Italie du Nord, Hongrie), qui influencent les concentrations d'As dans les sols et les eaux souterraines.

L'arsenic, dans l'environnement et dans les aliments, est présent sous de nombreuses formes chimiques inorganiques et organiques ayant des propriétés et une toxicité très différentes (Francesconi et al., 2002 ; Hughes, 2002).

L'exposition de la population générale à l'arsenic est principalement d'origine alimentaire. L'influence de la consommation de produits de la mer sur la concentration urinaire en As total (AsT-U) est bien documentée et liée aux composés organiques de l'arsenic (AsO). Les aliments d'origine terrestre contiennent une concentration en AsT moins élevée que les produits de la mer, mais la proportion d'arsenic inorganique (AsI) y est plus importante.

L'AsO (arsénoglucides, arsénocholine, arsénobétaïne, arsénolipides) de faible toxicité, provient majoritairement des poissons, crustacés, mollusques et algues qui peuvent en être très riches. Les compléments alimentaires basés sur ces produits peuvent présenter des concentrations élevées en arsenic (Gao et al., 2018 ; Cheyns et al. 2021). Certains végétaux peuvent également contenir de l'AsO (ex. champignons) (Ruttens, 2012 ; Ruttens, 2018 ; Kohlmeyer, 2003). L'AsO est majoritairement excrété dans les urines sous forme inchangée, mais il peut être également partiellement métabolisé en acide diméthylarsinique (DMA).

L'AsI est apporté par le sol et l'eau, et donc les nourritures dites terrestres. Parmi les aliments terrestres qui requièrent une attention particulière figurent les céréales (riz) car elles peuvent contenir des concentrations relativement élevées d'As et contribuent fortement à l'absorption d'arsenic en raison de leur consommation élevée (USFDA, 2022). L'AsI est toxique et susceptible de causer des effets très variés (cutanés, respiratoires, neurologiques, cardiovasculaires, hépatiques, rénaux, hématologiques, etc.) et le Centre International de Recherche contre le Cancer l'a classé comme cancérogène pour l'Homme (groupe 1, poumons, peau et vessie). Il est éliminé sous forme d'AsI, de dérivés méthylés (MMA) et diméthylés (DMA).

La concentration urinaire en AsT (AsT-U) peut atteindre plusieurs centaines de µg/L après un repas de poisson ou autres produits de la mer. Le dosage AsI + MMA + DMA (indicateur d'exposition à l'arsenic toxique, TRA : toxic relevant arsenic) est considéré comme le meilleur biomarqueur de l'exposition récente à l'AsI. Il limite la contribution des produits de la mer mais en reste influencé suite à la biotransformation de ces produits en DMA. Pour limiter l'influence de la consommation de ce type d'aliments, il est généralement recommandé de ne pas en consommer dans les 3 à 4 jours avant la collecte d'urine. Cependant, certaines données suggèrent que la biotransformation et l'excrétion des composés organiques

d'As sont plus complexes et plus lentes que ce qui est généralement admis et ce délai pourrait ne pas être suffisant.

4.1.2 Cadmium (Cd)

Le cadmium n'a pas de rôle physiologique connu pour l'Homme. Il est principalement toxique pour les reins, en particulier pour les cellules tubulaires proximales où il s'accumule, ce qui entraîne un défaut de réabsorption tubulaire associé à une augmentation de l'excrétion urinaire de glucose, calcium, phosphate, acide urique, acides aminés et protéines de bas poids moléculaire. Le cadmium peut également provoquer une déminéralisation osseuse, soit par des lésions osseuses directes, soit indirectement par suite d'un dysfonctionnement rénal. Le Centre International de Recherche sur le Cancer a classé le Cd comme cancérigène pour l'Homme (groupe 1, poumon).

Le cadmium est élément trace métallique ubiquitaire, présent dans les différents compartiments de l'environnement du fait de sa présence à l'état naturel de la croûte terrestre, du fait de l'érosion des sols et des activités industrielles humaines. Le cadmium a été abondamment utilisé pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage). Il est utilisé dans les piles, les peintures (pigments), comme stabilisant dans les plastiques de type PVC, les encres, les émaux, les bijoux de fantaisie, matériels électriques comme les batteries au nickel-cadmium, les cellules solaires ou photoélectriques, les semi-conducteurs, les revêtements anticorrosion, comme constituant de nombreux alliages (Oleko et al, 2021a).

La principale source d'exposition de la population générale qui ne fume pas est l'alimentation. Chez les fumeurs, la contribution de l'inhalation de la fumée de cigarette devient majeure. La consommation fréquente d'abats (rognons), de coquillages et de champignons sauvages sont une autre voie d'exposition au cadmium.

Le cadmium urinaire (Cd-U) est largement accepté comme le biomarqueur le plus valable de l'exposition chronique et de la charge corporelle à ce métal dont la demi-vie est particulièrement longue (>15 ans) et le cadmium sanguin comme indicateur d'une exposition plus récente (environ trois mois). Cependant, les deux indicateurs sont influencés par l'exposition actuelle et la charge corporelle, l'importance relative de ces facteurs étant fonction des circonstances et principalement de la durée et de l'intensité de l'exposition. L'âge, le sexe et le statut tabagique sont des facteurs connus pour influencer les concentrations en Cd.

4.1.3 Chrome (Cr)

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, mais seuls les composés trivalent (Cr III) et hexavalent (Cr VI) sont retrouvés de manière significative dans l'environnement. Le caractère essentiel du Cr III a été fortement discuté au cours des deux dernières décennies et les preuves convaincantes semblent manquer (EFSA, 2017). Le Cr VI, la forme la plus toxique du chrome, est classé cancérigène pulmonaire pour l'Homme (groupe 1 du CIRC).

Dans la population générale, la principale source d'exposition au chrome est l'alimentation, dont l'eau de boisson.

Le Cr VI, contrairement au Cr III, traverse rapidement les membranes biologiques en fonction de la solubilité du composé, et est donc mieux absorbé que les dérivés III. Dans l'organisme le Cr VI est réduit en Cr III et l'excrétion, qui est essentiellement urinaire, est sous forme de Cr III. Dans l'urine, il n'est donc pas possible de différencier le Cr III du Cr VI. Le dosage du chrome urinaire intègre l'exposition au Cr VI et au Cr III.

Du fait de la possibilité de passage transmembranaire du Cr VI, le chrome intra-érythrocytaire, est spécifique de l'exposition au Cr VI pendant la durée de vie des globules rouges (120 jours).

4.1.4 Cuivre (Cu)

Le cuivre est un oligo-élément indispensable au bon fonctionnement de l'organisme. Son métabolisme et sa cinétique sont étroitement contrôlés par des processus de régulation (homéostasie). Il ne semble pas y avoir de carence manifeste en cuivre dans la population européenne (EFSA, 2015).

L'évaluation de l'adéquation alimentaire du Cu est limitée par l'absence d'un biomarqueur fiable de son statut. La concentration sérique/plasmatique de cuivre est le plus souvent utilisée comme indicateur de l'état, mais elle reflète la concentration de céruloplasmine plutôt que les réserves de cuivre (EFSA, 2015 ; Bost et al, 2016).

Les données relatives au dosage du cuivre dans les urines sont rares. Un excès de cuivre dans l'urine indique une charge excessive de cuivre.

4.1.5 Mercure (Hg)

Le mercure élémentaire (ou métallique) est liquide dans des conditions normales de pression et de température. Les émissions liées aux activités humaines incluent la combustion de déchets, la combustion de carburants fossiles et divers processus industriels, ou encore l'élimination inappropriée de produits contenant du mercure (ATSDR, 1999). Au niveau industriel, l'exploitation minière, les cimenteries, les sidérurgies et métallurgies, les incinérateurs de déchets, de boues d'épuration et de déchets de broyeurs d'automobiles, ainsi que les industries utilisant des procédés « chlore-alcali » sont les principales sources d'émission ponctuelles (Groupe de travail interministériel de Santé Canada 2004 ; Takahashi et al., 2008). L'exploitation artisanale et à petite échelle de l'or reste une source importante de contamination de l'environnement dans certaines régions du monde.

La concentration de mercure total dans le sang reflète principalement une exposition alimentaire récente à des formes organiques du mercure, notamment le méthylmercure se trouvant dans le poisson et les crustacés. La concentration de mercure dans l'urine sert généralement à évaluer l'exposition récente au mercure élémentaire et inorganique. En plus de l'exposition liée à la contamination environnementale par les processus industriels, le bris de thermomètres à mercure, baromètres ou de lampes à basse énergie, les amalgames dentaires sont d'autres sources d'exposition pour la population générale (Berglund et al., 1988 ; Barregaard et al., 1993).

La toxicité du mercure dépend de sa forme chimique. Le principal organe cible du mercure organique est le système nerveux central. Le mercure inorganique provoque principalement des lésions rénales (tubulaire et glomérulaire) et le mercure élémentaire cause des atteintes du système nerveux, des reins et des poumons, s'il est inhalé (Oleko *et al.*, 2021b). Les fœtus, les nouveau-nés et les enfants sont parmi les plus vulnérables et les plus sensibles aux effets néfastes du mercure, notamment le méthylmercure. Ce dernier peut provoquer des dommages importants au système nerveux, dont les effets peuvent être observés même à des niveaux très bas.

4.1.6 Nickel (Ni)

Le nickel est un élément indispensable à la croissance de nombreuses espèces de micro-organismes et de plante, mais chez l'Homme, son caractère essentiel reste discuté. Son éventuel rôle physiologique est mal connu.

Le nickel est un élément abondant dans la nature et est présent partout dans notre environnement quotidien. Ce métal a de nombreuses applications industrielles et est responsable de nombreuses sensibilisations cutanées. L'alimentation est la principale voie d'exposition au nickel pour la population générale ; cette voie d'exposition est susceptible de contribuer à près de 80% de l'exposition totale. Le nickel est présent à la fois dans les aliments et l'eau de boisson du fait de la contamination ubiquitaire de l'environnement. L'exposition peut aussi être non-alimentaire : tabac, objets de la vie courante, proximité d'industries émettrices de nickel, exposition professionnelle.

Le nickel est l'allergène de contact le plus fréquent en Europe et dans les pays industrialisés ; environ 10 à 20 % de la population sont sensibilisés au nickel. Le métal et ses sels sont allergisants. L'absorption orale de Ni peut exacerber la dermatite au Ni chez les personnes sensibilisées et il est suggéré que la prévalence de la sensibilisation au nickel serait augmentée par l'exposition au nickel. L'ensemble des composés du nickel est classé comme « cancérogène pour l'homme » (groupe 1) par le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC), un risque accru de cancer des poumons, de la cavité nasale et des sinus paranasaux ayant été observé parmi des travailleurs exposés par inhalation dans certains secteurs d'activité professionnelle. Le nickel métallique a été classé dans le groupe 2B comme « agent peut-être cancérogène pour l'Homme ».

La population générale est principalement exposée au nickel par l'alimentation et l'eau. Une exposition supplémentaire peut se produire par contact cutané avec des produits tels que les bijoux, ou de nombreux produits qui contiennent souvent des alliages de nickel. L'inhalation de fumées de tabac est également une source potentielle.

Les biomarqueurs d'exposition au nickel les plus utilisés sont sa concentration dans les urines et celle dans le sérum et ce essentiellement en cas d'exposition professionnelle, où l'interprétation doit tenir compte du secteur d'activité et du type de composé. Pour la population générale, il est généralement considéré que la concentration de nickel dans les urines reflète essentiellement l'exposition récente. Le corpus de données scientifiques ne permet pas d'établir une relation entre un niveau de concentration urinaire de Ni et un effet pour la santé.

4.1.7 Plomb (Pb)

Le plomb, élément non essentiel pour l'Homme, a des cibles multiples. Il affecte principalement les systèmes nerveux, reproducteur et cardiovasculaire et les reins, et le niveau sans effet toxique reste non déterminé. Le Centre international de recherche sur le cancer a classé le plomb inorganique comme probablement cancérogène pour l'Homme (groupe 2A, estomac)

La neurotoxicité développementale chez les fœtus et les jeunes enfants est une préoccupation majeure. Le système nerveux en développement est particulièrement vulnérable à la neurotoxicité induite par le plomb. Chez les enfants, une diminution de l'attention, des performances de réaction et des performances aux tests d'intelligence et une altération de la fonction cognitive ont été décrites même à de faibles niveaux d'exposition.

La plombémie, actuellement considérée comme l'indice d'exposition au plomb le plus fiable, reflète à la fois l'apport « récent » dans les mois précédents et l'équilibre avec le plomb stocké dans d'autres tissus. Elle ne reflète cependant pas nécessairement la charge corporelle totale accumulée dans les os. Les recherches sur les alternatives au dosage du plomb dans le sang sont rares.

La détermination du plomb dans l'urine (Pb-U) a l'inconvénient d'une plus grande variation individuelle que dans le sang et d'un risque appréciable de contamination externe lors du prélèvement. Mais la collecte

d'urine est non invasive et est, dans certaines circonstances, un substitut du sang facilement disponible. La plomburie reflète le plomb récemment absorbé, la fraction qui a diffusé à partir du plasma et est excrétée par les reins. Une meilleure corrélation semble être observée entre la concentration de Pb dans le plasma et celle dans les urines qu'entre la plombémie et la plomburie.

Des mesures comme l'interdiction de l'essence au plomb ou celle des conduites en plomb ont permis de réduire l'exposition de la population au plomb. Aujourd'hui, la principale voie d'exposition est l'ingestion d'aliments et d'eau potable contaminés et, chez les enfants, de produits non alimentaires contenant du plomb (poussière domestique, peinture, terre).

4.1.8 Sélénium (Se)

Le sélénium est un élément trace essentiel pour l'Homme. Les taux de sélénium observés dans la population générale varient selon le type de sol, pauvre ou riche en sélénium. La teneur en Se dans l'organisme, qui a une capacité à réguler et éliminer l'excès de Se dans les jours suivant son absorption (homéostasie), est étroitement liée à l'alimentation.

Le sélénium plasmatique ou sérique est utilisé en routine pour déterminer le statut en sélénium.

L'excrétion urinaire joue un rôle central dans l'homéostasie du sélénium. Le sélénium urinaire (Se-U) est un biomarqueur de l'absorption récente du métalloïde. Lorsque l'apport en sélénium est relativement stable, une relation étroite entre sa concentration dans le plasma et celle dans l'urine est observée et Se-U peut donc être considéré comme un bon biomarqueur du statut en sélénium, du moins à l'échelle de la population. Il peut alors être considéré comme une mesure de substitution utile pour les changements de l'apport en sélénium dans les groupes de population (EFSA, 2014).

4.1.9 Thallium (Tl)

Le thallium n'a pas de rôle physiologique connu chez l'Homme et est, par contre, un élément particulièrement toxique avec comme cible principale le système nerveux.

Comme les autres métaux/métalloïdes, le thallium est naturellement présent dans la croûte terrestre associé à d'autres éléments dans des minerais et est libéré lors des processus de lessivage et d'érosion des roches. Il est également rejeté par le biais d'émissions anthropiques (fonderies de minerais, centrales électriques au charbon, briqueteries et cimenteries, combustion énergie fossile). Le thallium et ses composés ont également une variété d'utilisations industrielles mais celles-ci ont été sévèrement restreintes voire interdites.

L'exposition de la population générale se produit principalement par l'ingestion d'eau et d'aliments contaminés. Il est éliminé principalement dans les urines de façon relativement lente avec une demi-vie biologique estimée entre quelques jours et 30 jours.

4.1.10 Zinc (Zn)

Le zinc est un élément essentiel pour l'Homme ; il intervient dans de très nombreuses fonctions de l'organisme et les signes et symptômes d'un déficit sont variés. Alors qu'une déficience en zinc serait relativement prévalente dans le monde, il n'existe pas de biomarqueur fiable de son statut. Le zinc est généralement mesuré dans le plasma ou le sérum. Cependant, si ce biomarqueur peut être utile pour documenter une déficience au niveau de la population il est trop peu sensible et d'intérêt limité au niveau individuel.

Une absorption excessive de zinc peut perturber l'absorption du cuivre et les effets toxiques du zinc sont essentiellement liés à une diminution du taux de cuivre dans l'organisme. La concentration dans les urines s'élève lors d'un excès d'apport. La charge de zinc dans l'organisme est contrôlée par des mécanismes homéostatiques. Une exposition accrue est associée à une augmentation de l'excrétion urinaire adaptative. Zn dans le plasma/sérum est un biomarqueur d'exposition moins sensible que Zn-U (ESFA, 2014 ; IZiNCG , 2004).

4.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les HAPs sont des polluants environnementaux omniprésents générés principalement lors de la combustion incomplète de matières organiques (charbon, pétrole et bois par exemple). Les sources d'exposition aux HAPs sont la proximité de sources de combustion intense (routes à fort trafic, incinérateurs de déchets, sites industriels), l'utilisation de combustibles solides pour le chauffage domestique et l'alimentation (ASTDR, 1995). Les HAPs peuvent être présents dans la chaîne alimentaire suite à une contamination environnementale ou peuvent se former lorsque les denrées alimentaires entrent directement en contact avec des produits de combustion (cuisson au barbecue, fumage ou salaisons) (SPF, 2016). Certains HAPs sont cancérigènes ou suspectés de l'être. Les HAPs sont initialement transformés en époxydes, qui sont convertis en dérivés de dihydrodiol et en phénols. Ces métabolites hydroxylés sont excrétés dans l'urine à la fois sous forme de métabolites hydroxylés libres et conjugués (glucuronides et sulfates) (Becher et Bjorseth, 1983).

L'élévation de température qui accompagne les processus de broyage peut potentiellement engendrer la combustion incomplète de matières carbonées et donc générer des HAPs, qui ont d'ailleurs été retrouvés dans les « fluffs », les poussières et les boues de lavage des broyeurs à métaux wallons (Doan et al., 2022).

4.3 Polychlorobiphényles (PCBs)

La famille des PCBs regroupe 209 composés qui diffèrent en fonction de la position et du nombre d'atomes de chlore sur les cycles aromatiques. Ce sont des produits de synthèse utilisés pour leurs propriétés lubrifiantes et isolantes, leur stabilité chimique et physique, principalement dans les transformateurs et les condensateurs électriques, mais aussi comme plastifiants dans les caoutchoucs, comme solvants d'encres de papiers autocopiants, comme additifs de colles, de cires, d'encres, de pesticides, dans les pigments de peinture, etc. Depuis 1970, leur production et leur utilisation ont progressivement été réduites pour être finalement interdites dans les années 80 d'abord aux Etats-Unis puis en Europe. Ils ont été rejetés dans l'environnement par les fuites de transformateurs ou sur les sites de production ou d'élimination (Fréry et al., 2011 ; UNEP, 2007 ; WHO, 2003). Les PCBs, peu biodégradables, sont rémanents dans l'environnement et s'accumulent dans les chaînes alimentaires, principalement dans les tissus graisseux des animaux. L'alimentation et plus particulièrement l'ingestion de produits alimentaires gras d'origine animale (produits laitiers, poisson, viande) constitue la source principale d'exposition aux PCBs. Leur mesure reflète la dose interne cumulée, même si elle peut être influencée par l'exposition récente. Certains congénères sont classés cancérigènes certains pour l'Homme par le Centre international de Recherche sur le Cancer (CIRC) et suspectés être des perturbateurs endocriniens.

Généralement dans les études de biomonitoring humain, seuls 7 congénères sont analysés. Ces congénères (PCB-28-52-101-118-138-153-180) ont été sélectionnés pour quantifier la contamination d'ensemble par les PCBs et sont appelés PCB « indicateurs ». Plusieurs études ont démontré qu'approximativement 50 % de l'imprégnation en PCBs chez l'Homme étaient causés par les PCB-138, -153 et -180. Excepté le PCB-118, il s'agit de PCBs 'non-dioxin-like' (PCB ndl). D'autres PCBs vont pouvoir adopter une configuration plane

selon l'encombrement stérique provoqué par les atomes de chlore, qui les rapproche des dioxines pour certaines propriétés, notamment en termes de toxicité (via leur fixation sur le récepteur cytoplasmique Ah). Ce sont les congénères qui possèdent au plus un atome de chlore en positions ortho (positions 2,2',6,6'). On les appelle PCBs "dioxin-like" (PCB dl) en raison de leur ressemblance aux dioxines. Ils sont au nombre de douze : quatre sans aucun atome de chlore en position ortho (non-ortho ou coplanaires : PCB-77, -81, -126, -169) et huit avec un seul atome de chlore en position ortho (mono-ortho substitués : PCB-105, -114, -118, -123, -156, -157, 167, -189).

Les PCBs, comme les dioxines et furannes, sont susceptibles d'être formés (formation accidentelle possible ponctuellement en cas d'incendies dans les stocks de déchets métalliques) et émis lors du broyage de métaux. Des concentrations importantes en PCBs ont été mesurées dans les poussières de retombées collectées à proximité de 3 usines de broyage wallonnes (Dufour et al., 2021).

4.4 Dioxines et furanes (PCDD/F) (Inserm. 2000)

Les dioxines rassemblent deux familles de composés très proches par leur structure moléculaire et leurs propriétés physicochimiques, les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF). Ce sont des composés aromatiques polycycliques oxygénés qui dérivent du benzène, représentant caractéristique des hydrocarbures aromatiques.

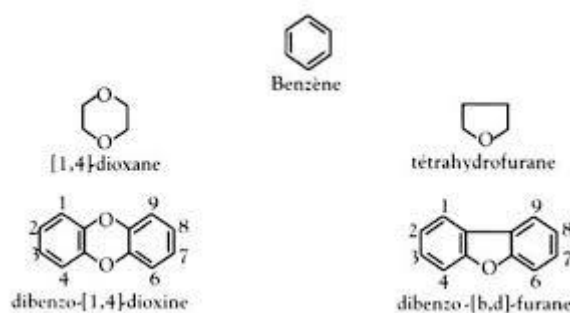


Figure 2: Structures chimiques des dioxines

Les PCDD appartiennent au groupe de la dibenzo[1,4]dioxine ou dibenzopara-dioxine (dibenzo-p-dioxine) dont la structure renferme deux atomes d'oxygène formant un hétérocycle de type 1,4-dioxane. Les PCDF sont eux rattachés au dibenzo[b-d]furane, dont la structure présente un enchaînement hétérocyclique ne comportant qu'un seul atome d'oxygène de type tétrahydrofurane. (Figure 2) Les positions numérotées sur les structures peuvent être occupées par des atomes d'hydrogène ou des halogènes et plus particulièrement des atomes de chlore qui, au nombre maximum de huit, définissent par leur position le nombre d'isomères de chaque groupe. Il existe ainsi 75 congénères de PCDD et 135 congénères de PCDF, le nombre de congénères pour les PCDF étant plus important du fait de la dissymétrie du noyau furanique.

Les PCDD et les PCDF sont des composés peu volatils. Ils ont des valeurs de tension de vapeur d'autant plus faibles que le degré de chloration est élevé. Ceci rend négligeable leur dispersion sous forme gazeuse. Les dioxines présentent également une très faible solubilité dans l'eau. L'hydrophobie de ces molécules est proportionnelle au nombre d'atomes de chlore. Ils s'adsorbent fortement sur les particules dans l'air, le sol et l'eau. L'adsorption est d'autant plus forte que les congénères sont plus chlorés et ainsi limite le processus de biodégradation. Comme la désorption est difficile, ces polluants sont persistants dans l'environnement. Leur migration d'un compartiment environnemental à un autre est souvent limitée, ils se concentrent ainsi en surface dans les sols.

Suite à leur grande stabilité chimique et leur lipophilie, les dioxines font l'objet d'un processus de bioconcentration et de bioamplification dans la chaîne alimentaire. Elle constitue une voie d'exposition majeure pour l'homme.

Généralement, le transfert des composés organiques dont les PCDD/F des racines vers les pousses est négligeable du fait de la faible hydrosolubilité de ces composés d'une part et de la forte adsorption de beaucoup d'entre eux sur les particules ou la matière organique du sol d'autre part. Ainsi, il a été montré que le transfert des composés hydrophobes dans les récoltes est inversement proportionnel à la quantité de matière organique dans le sol.

4.5 Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)

Les PFAS forment un groupe hétérogène de chaînes de carbone aliphatiques entièrement (per-) ou partiellement (poly-) fluorées, reliées à différents groupes fonctionnels. Les PFAS englobent une grande variété de molécules ayant des propriétés physiques et chimiques et des poids moléculaires différents, avec des groupements perfluoroalkyles comme caractéristique structurelle commune. Cette famille comprendrait de 5000 à 10000 composés différents.

Elles sont synthétisées depuis les années 1950 pour leurs propriétés hydro-oléofuges et sont utilisées dans les surfaces antiadhésives pour les ustensiles et batteries de cuisine, les emballages alimentaires, le traitement anti-taches pour les tapis et tissus, les vêtements imperméables et excipients de certaines crèmes avec pour rôle d'être agent tensioactif, mouillant, émulsifiant ou dispersant (ATSDR, 2018 ; Kissa, 2001 ; Lindstrom et al., 2011). Les PFAS sont utilisés dans un grand nombre de secteurs industriels comme l'industrie des semi-conducteurs et des composants électroniques, l'aérospatiale et l'aviation, l'industrie du textile et du cuir, les matériaux de construction, mais aussi l'industrie automobile qui fait partie des principaux utilisateurs de PFAS entre autres pour la carrosserie (utilisés pour la durabilité de la peinture et l'allègement du véhicule), les liquides de lave-glace et de refroidissement, les composants du moteur ou de la direction, les plaquettes de freins, les composants électroniques, etc (Buslon et al., 2023 ; Glüge et al., 2020). Les broyeurs à métaux et d'automobiles sont donc considérés comme de potentiels sources d'émission de PFAS (Glüge et al., 2020).

Les usages du PFOS, du PFOA, du PFHxS ont été réduits suite à leur classification en tant que polluant organique persistant (POP) selon la Convention de Stockholm, respectivement en 2009, 2020 et 2022. En effet, leur liaison carbone-fluor est l'une des plus fortes en chimie organique, leur conférant une grande stabilité. Lorsqu'ils se retrouvent dans l'environnement, les PFAS sont extrêmement persistants, capables d'être transportés sur de longues distances et de se bioaccumuler dans les êtres vivants. Une fois qu'ils ont pénétré dans l'organisme par ingestion, inhalation ou contact dermique, les PFAS se lient aux protéines du sang. Comme ils sont peu métabolisés, ils s'accumulent dans l'organisme à des niveaux variables selon le composé et sa demi-vie. Leur dosage dans le sang reflète une exposition à long terme. L'exposition aux PFAS a été reliée à une série d'effets néfastes pour la santé, sans qu'un lien causal ne soit toujours confirmé, comme des maladies de la thyroïde, une augmentation du taux de cholestérol, des effets sur le système immunitaire, la reproduction et la fertilité, des dommages au foie, des cancers du rein et des testicules (ASTDR, 2018 ; EFSA, 2020). Certains PFAS dont le PFOA, le PFNA, le PFDA ou le PFHxS sont inclus dans la liste des substances extrêmement préoccupantes dans le cadre du règlement REACH en raison de leurs propriétés très persistantes, bioaccumulables, toxiques, cancérigènes, mutagènes, et réprotoxiques. Les quatre effets potentiels sur la santé ayant un niveau de preuve jugé suffisant par les National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine (NASEM) sont la diminution de la réponse immunitaire à la vaccination, la dyslipidémie, la baisse du poids de naissance et l'augmentation du risque de cancer du rein (NASEM,

2022). Le Centre international de Recherche sur le Cancer (IARC, International Agency for Research on Cancer) classe le PFOA comme un cancérigène possible pour l'homme (Groupe 2B), notamment pour les cancers des reins et des testicules dès 2014 (Benbrahim-Tallaa, 2014). En novembre 2023, le groupe de travail de l'IARC réévalue les effets cancérigènes du PFOA et PFOS et classe le PFOA comme «cancérigène» (Groupe 1) et le PFOS comme «cancérigène possible» (Groupe 2B) (Zahm *et al.* 2024).

4.6 Polybromodiphényléthers (PBDEs)

Les PBDE sont des classes d'hydrocarbures bromés structurellement similaires dans lesquels 2 à 10 atomes de brome sont attachés à la structure moléculaire : l'éther diphenylique (Figure 3).

Il existe 209 congénères répartis en 10 groupes homologues (du monobromé au décabromé) qui contiennent chacun un ou plusieurs isomères.

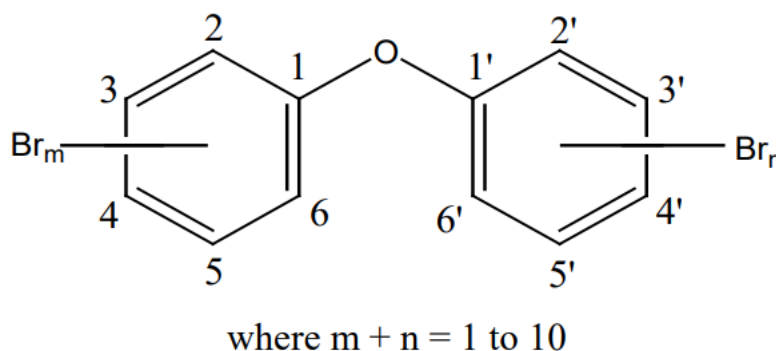


Figure 3: Structure générale des PBDEs (ATSDR, 2017)

Les PBDEs sont des retardateurs de flammes bromés, utilisés depuis les années 1970 dans de nombreux objets ou matériaux de la vie quotidienne comme les textiles, plastiques, équipements électriques ou électroniques, mousses isolantes, matériaux de construction, afin de prévenir ou réduire les risques d'ignition et la vitesse de combustion des matériaux (De Wit, 2002 ; Sjudjin *et al.*, 2003). En raison de leur persistance et de leur lipophilie, ils s'accumulent dans l'environnement et dans la chaîne alimentaire, principalement dans les tissus graisseux des animaux. Les principales sources d'exposition sont l'alimentation ou l'environnement intérieur par inhalation, ingestion et/ou contact cutané des poussières intérieures. Il y a peu de données sur les effets sanitaires des différents PBDEs chez l'humain. Les études sur animaux ont mis en évidence des effets endocriniens (thyroïdiens), neurodéveloppementaux et neurocomportementaux, ainsi que des conséquences pour la reproduction (Fillol *et al.*, 2019). La rémanence des PBDEs ainsi que leurs effets néfastes potentiels pour l'Homme et l'environnement ont conduit à l'interdiction ou la restriction de leurs utilisations et production en Europe et en Amérique du Nord pour certains mélanges (penta- et octa-BDE) en 2003 et 2004, alors que les restrictions sur le déca-BDE ont eu lieu 5 à 10 ans plus tard (Covaci *et al.*, 2011 ; De Wit *et al.*, 2010). Parallèlement, les PBDEs ont été progressivement ajoutés à la liste des polluants organiques persistants de 2009 à 2017 (UNEP, 2007).

Comme les PBDEs ont été incorporés dans de nombreux produits de consommation dont les véhicules automobiles (dans l'habitacle) ou les produits électroniques, il n'est pas étonnant que ces substances aient été retrouvées à des concentrations plus élevées que la normale dans les poussières collectées autour de broyeurs (Dufour *et al.*, 2021).

5. Zones d'étude

5.1 Détermination des zones d'étude

Avant d'entreprendre, l'évaluation de l'imprégnation des riverains des sites de broyage à métaux wallons et l'investigation de la qualité des poussières intérieures, il convient de définir la zone d'impact potentiel de chaque broyeur vis-à-vis de l'exposition des riverains. Cette détermination des zones se fait en tenant compte des émissions canalisées et des émissions diffuses, à partir des sites de broyage de mitrilles. Ce travail a été réalisé par la Cellule Qualité de l'Air de l'ISSeP. La méthodologie suivie est présentée synthétiquement dans les paragraphes suivants. Pour une version plus détaillée, se référer aux annexes.

Etape 1 : Modélisation des panaches de dispersion des émissions canalisées

La détermination du panache de dispersion d'une source émettrice de substances en suspension dans l'air est traditionnellement obtenue par simulation numérique. Pour cette étude, le modèle lagrangien Austal2000 v. 2.6.11 a été choisi car il correspond à l'implémentation informatique de référence proposé par l'agence fédérale allemande de l'environnement, organisme référent dans le domaine de la modélisation de la dispersion atmosphérique des polluants.

Plusieurs données d'entrée sont nécessaires : (a) localisation, hauteur, diamètre des cheminées ; température et vitesse de sortie du gaz ou de l'aérosol, (b) conditions météorologiques suivantes : vitesse et direction du vent, stabilité de l'atmosphère par le biais de la classe de Klug/Manier ; (c) topographie et valeur de longueur de rugosité unique pour la zone cible, l'étendue et la résolution de la grille de sortie.

Avec ces paramètres, utilisés dans le modèle, l'allure et l'extension du panache seront déterminées autour des 7 broyeurs à métaux wallons, pour 4 classes de granulométrie. (1) $< 2.5 \mu\text{m}$, (2) entre 2.5 et $10 \mu\text{m}$, (3) entre 10 et $50 \mu\text{m}$, (4) $> 50 \mu\text{m}$. Le choix d'une émission unitaire et de plusieurs granulométries est dû à la méconnaissance a priori des émissions. Il faut toutefois savoir qu'en l'absence de transformations chimiques, les relations entre quantités émises et dépôts sont linéaires. La taille des particules aura, elle, un impact sur la forme du panache de dispersion, les plus grosses particules sédimentant plus rapidement.

Les résultats présentés correspondent aux dépôts de particules, exprimés de façon relative par rapport au dépôt maximum moyen modélisé. Une valeur de 0.1 (contour le plus large en blanc) indique que les valeurs de dépôt hors de la zone qu'il délimite sont inférieures à 10% du dépôt maximal. Un exemple est présenté à la Figure 4.

Les cartes dressées pour cette étude servent uniquement d'appui à la stratégie d'échantillonnage. Les simulations réalisées représentent une situation moyenne, il n'est absolument pas exclu que des polluants émis par l'une ou l'autre des industries considérées ait un impact en-dehors des zones définies par la modélisation.

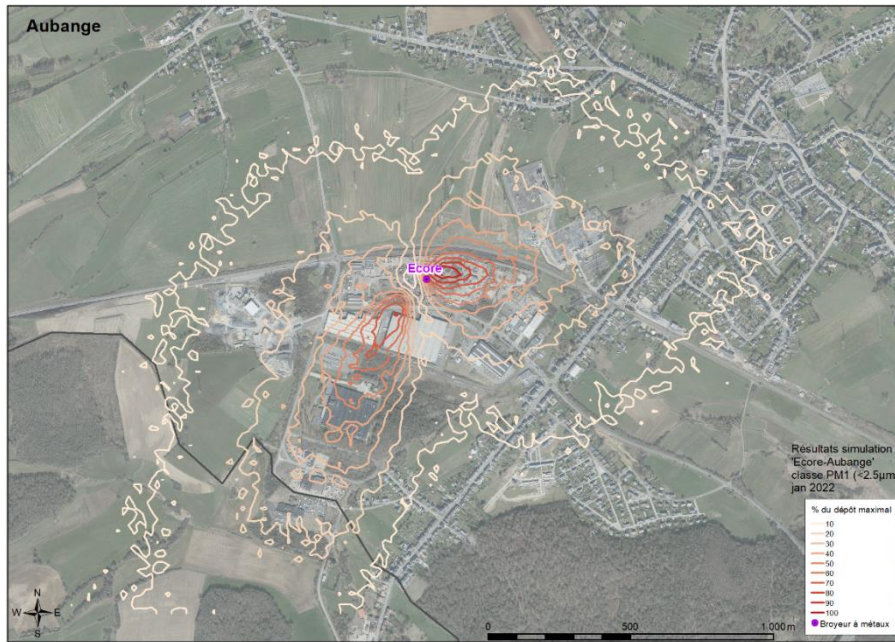


Figure 4: Exemple de panache de dispersion d'émissions canalisées – Site d'Ecore à Aubange

Etape 2 : Définition des ellipses sur chaque site

Sur base des résultats des simulations des panaches de dispersion des émissions canalisées, une première estimation de la zone d'impact potentiel est définie à l'aide d'ellipse enveloppant la courbe 10 % de la granulométrie la plus fine (particules fines $< 2.5 \mu\text{m}$). On tient compte ainsi de l'extension maximale possible du panache modélisé. Sur la Figure 5, un exemple de cette première ellipse (v1) qui reflète l'extension maximale probable des émissions canalisées. Le Tableau 2 synthétise les dimensions des ellipses v1 tracées. Le tracé de ces ellipses tient compte de l'impact des émissions canalisées.

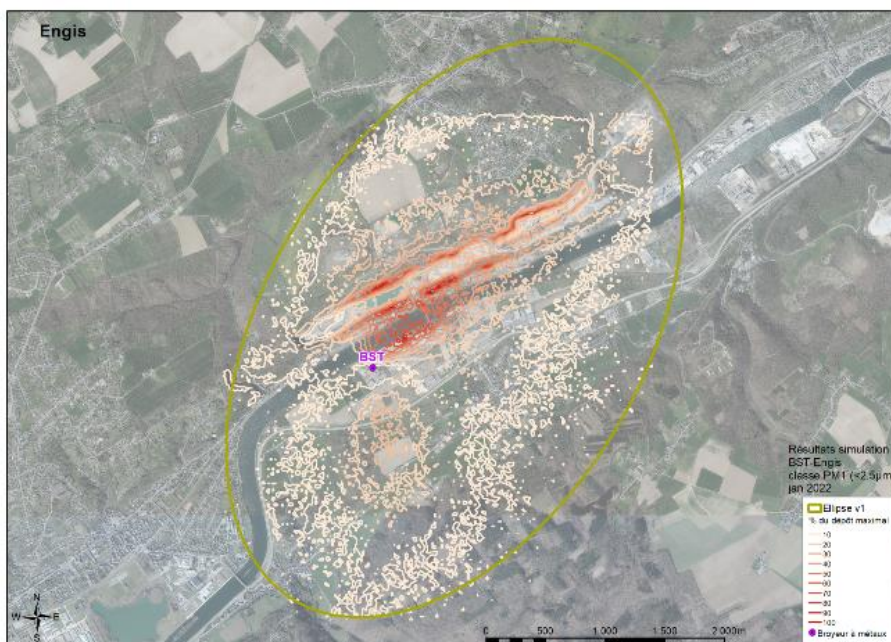


Figure 5: Exemple d'un tracé de l'ellipse 'Emissions canalisées' autour d'un broyeur à métaux

Tableau 2: Dimensions approximatives des ellipses 'émissions canalisées' (ellipses v1)

Broyeur	Demi-grand axe (m)	Demi-petit axe (m)	Inclinaison (°)
Ecore - Aubange	1200	860	30
Dubail-Namur	660	500	45
BST-Engis	2550	1600	60
CometSambre-Châtelet	3400	1900	45
CometSambre-Obourg	3300	1200	45
Derichebourg-Charleroi	3000	1100	45
Keyser-Courcelles	2300	800	45

Etape 3 : adaptation des ellipses pour tenir compte des émissions diffuses

L'exposition des riverains est aussi grandement liée aux émissions diffuses. Pour tenir compte de leur impact, ont été pris en considération :

(a) les résultats de tests réalisés sur 4 jauges Owen disposées sur un axe linéaire, installées dans la direction des vents dominants (avec un point en amont) où une décroissance des PCB en fonction de la distance a été observée. Les PCBs sont des polluants assez spécifiques des broyeurs à métaux (voir les études de caractérisations environnementales, ISSeP 2020 ; ISSeP ; 2021).

(b) pour les émissions diffuses, on peut en effet, considérer qu'il s'agit de cercles car elles sont moins influencées par la direction des vents dominants vu qu'il s'agit de phénomènes plus "turbulents".

→ Adaptation des longueurs minimales des demi-petits axes des ellipses V1 à 1 km ou 1,5 km pour les broyeurs de Ecore, Dubail, Keyser, CometSambre-Obourg et Derichebourg.

De plus, le guide de l'INERIS (2021) cite une de ses études (non spécifiques aux broyeurs) qui a montré qu'une distance d'impact au-delà de 1 500 m restait très exceptionnelle et devait être attribuée aux émetteurs de très grande hauteur. Les caractéristiques géométriques des zones d'étude sont résumées dans le Tableau 3

Tableau 3: Dimensions approximatives des ellipses 'émissions canalisées' & 'émissions diffuses' (ellipses v2) – Zones d'étude

Broyeur	Demi-grand axe (m)	Demi-petit axe (m)	Inclinaison (°)
Ecore - Aubange	1200	1000	30
Dubail-Namur	1000	1000	45
BST-Engis	2500	1600	60
CometSambre-Châtelet	3400	1900	45
CometSambre-Obourg	3300	1500	45
Derichebourg-Charleroi	3000	1500	45
Keyser-Courcelles	2300	1500	45

Des adaptations du périmètre défini peuvent être envisagées lorsque le tracé de la zone d'étude recoupe un îlot de maisons, un morceau de rue. Ces modifications doivent être faites au cas par cas en concertation avec l'ISSeP et la commune concernée. Le périmètre défini peut être étendu de quelques maisons supplémentaires mais ne peut pas intégrer un nouveau quartier, un nouvel îlot de maisons.

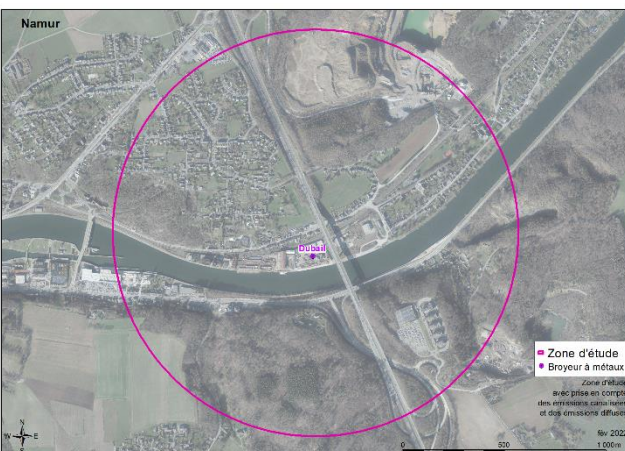
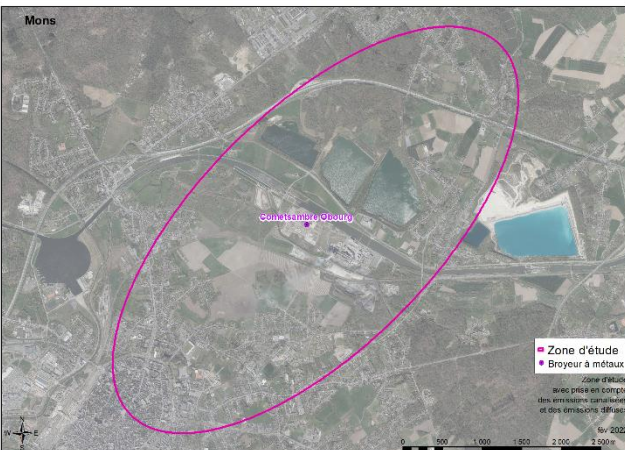
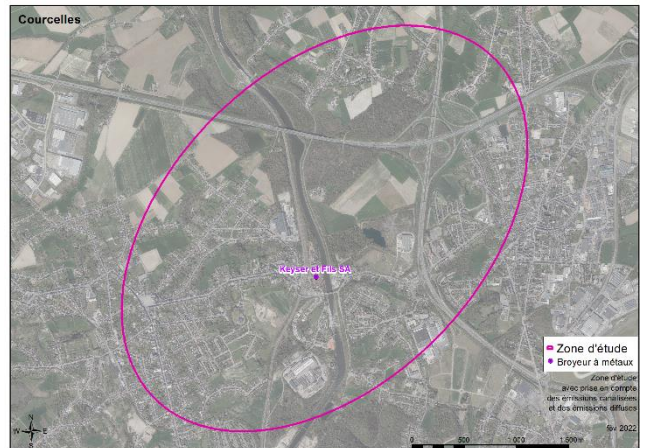
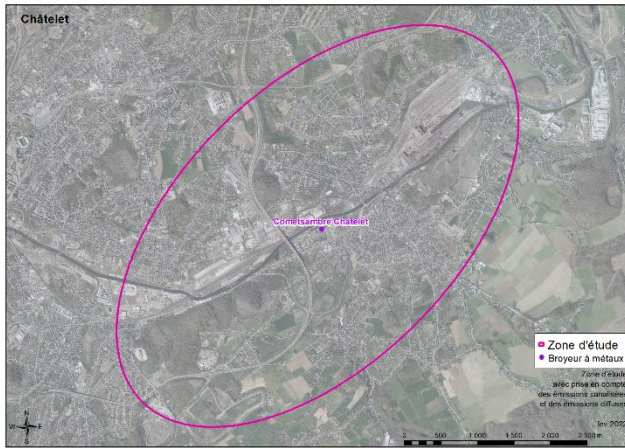


Figure 6 (a, b, c, d, e, f, g): Zone d'étude autour des broyeurs à métaux wallons. Prise en considération des émissions canalisées et diffuses

Au terme de la délimitation de ces zones, 13 communes wallonnes sont concernées par cette étude, une partie de leur territoire étant compris dans le périmètre défini (Tableau 4).

Tableau 4: Communes wallonnes concernées par le projet BIOBRO

Broyeur	Communes concernées
Ecore	Aubange
Dubail	Namur
BST	Engis, Saint-Georges-sur-Meuse, Amay
CometSambre-Châtelet	Châtelet, Charleroi, Aiseau-Presles, Farciennes
CometSambre-Obourg	Mons
Derichebourg	Charleroi, Montigny-le-Tilleul
Keyser	Courcelles, Charleroi, Pont-à-Celles

5.2 Description des sites

La Wallonie compte sept entreprises de broyage à métaux, réparties sur quatre provinces (Figure 7) : 4 dans le Hainaut, 1 dans le Namurois, 1 en région liégeoise et 1 dans le sud de la Province de Luxembourg.

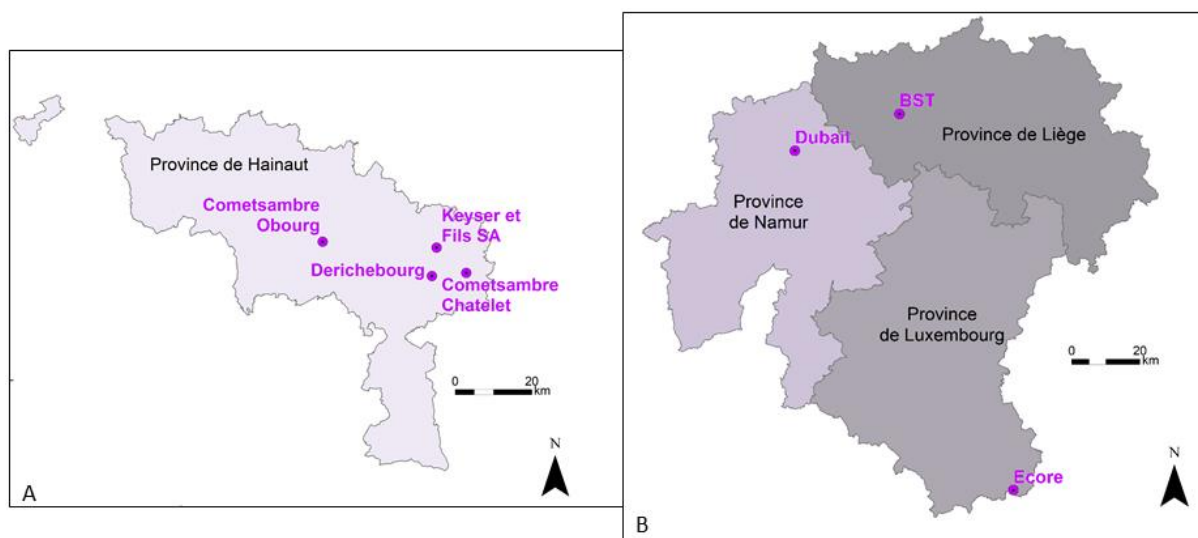


Figure 7: Localisation des broyeurs à métaux par province

Chaque broyeur et son environnement sont très brièvement décrits dans les paragraphes suivants. Les éléments abordés concernent le mode de fonctionnement et les systèmes de filtration, le voisinage et le cadre géographique.

D'une manière générale, l'ensemble des broyeurs sont mis en dépression au niveau du procédé de broyage a proprement parlé et au niveau du tri des mitrilles après broyage pour éliminer les éléments légers qui n'auraient pas été isolés par l'aspiration sur le broyeur. Les polluants émis dans l'air par ces procédés traversent un système de filtration de l'air composé de multiples équipements. Ce système

est systématiquement équipé d'un système de séparation cyclonique pour séparer les grosses particules des fines poussières. Les fumées et les fines poussières sont ensuite soumises à un lavage dans un venturi avec une voie humide (brumisation). Suite aux nouvelles normes d'émissions imposées au secteur (2019), des installations supplémentaires de traitement des très fines poussières et des gaz ont été mises en place. Celles-ci reposent sur des filtres à manche, filtre à charbon actif et des technologies apparentées.

Pour limiter les émissions diffuses ou de poussières sédimentables, suite aux modifications des conditions particulières d'exploitation (Article 65) des broyeurs, les entreprises ont mis en place plusieurs actions dont le nettoyage régulier des zones de passage par des camions brosse, et l'aspersion des tas de déchets (parfois des chantiers) et la construction de zones de stockage couvertes.

Aubange – Ecore Belgium

Le broyeur à métaux Ecore est situé à Aubange dans le sud de la Belgique, non loin de la frontière française. Les activités de broyage (centre de regroupement, broyage et valorisation des métaux) ont démarré dans les années '90, d'abord avec la SA Luxfer, aujourd'hui par Ecore Belgium⁷. La capacité de traitement de l'usine est de 200.000 t/an (AwAC *et al*, 2019). Au deuxième semestre 2021, un système de filtration des très fines poussières et des composés organiques volatils a été mis en place.

Ecore est situé en zone industrielle mais on observe une progression du bâti résidentiel vers le parc d'activités économiques. Géographiquement, le relief est un peu vallonné, sans cours d'eau majeur. L'habitat est essentiellement situé à l'est du broyeur (NNE et SSE surtout). Le périmètre proche du site est composé de terres agricoles, de prairies ainsi que de quelques bois et d'une zone Natura 2000 (située à 1 km au sud-est du site) (Figure 8).

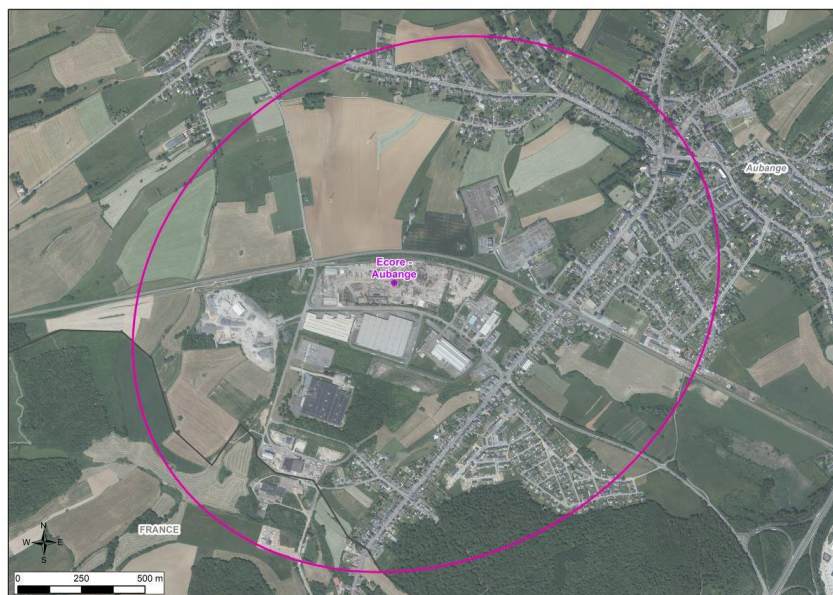


Figure 8: Site d'Ecore à Aubange

⁷ Repris par le Groupe Derichebourg, en 2021

Engis – Belgian Scrap Terminal Wallonie, BST

Le broyeur BST à Engis est en activité depuis 2007. Sa capacité totale de traitement est de 100.000 t/an (AwAC *et al*, 2019). L'installation de broyage est équipée d'un système de traitement de fumée générique. Entre 2019 et 2021, pour améliorer le traitement des fumées, le broyeur a été équipé d'un système d'injection directement dans la chambre de broyage.

BST est situé en zone industrielle, le long de la Meuse, à côté de nombreuses industries, réparties sur les deux rives du fleuve. A l'est du site, le parc d'activités économiques d'Ehein compte, entre autres, des usines de fabrication d'engrais, de production de plâtre, d'oxyde de zinc et de phosphates. Plus proche du broyeur, se trouvent une carrière (calcaire et dolomie) et des fours à chaux. L'habitat est situé essentiellement dans la vallée, à l'est-sud-est du broyeur, à Hermalle-sous-Huy et sur le versant et le plateau hesbignon au nord (St-Georges-sur-Meuse). BST est sis au sein de la vallée mosane, assez encaissée à cet endroit (1 km de large pour un dénivelé de 100 m). Une zone Natura 2000 se trouve à 1 km au sud du site (*Figure 9*).

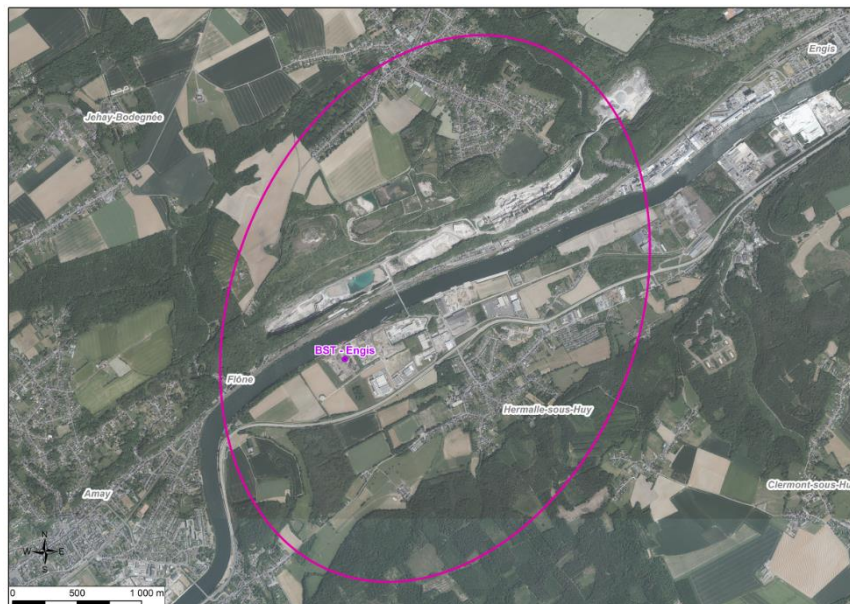


Figure 9: Site de BST à Engis

Beez (Namur) – Dubail

Le broyeur Dubail est installé depuis 2019-2020 le long de la Meuse namuroise à Beez. La quantité de matières broyée est de l'ordre de 20.000 t/an. La filtration du système de ventilation se fait par voie humide. En novembre 2022, un système de filtration des très fines poussières et des composés organiques volatils a complété le dispositif.

Ce broyeur est implanté en rive gauche de la Meuse, à environ 1 km au sud-sud-ouest d'une carrière de calcaire et dolomie. L'autoroute E411, reliant Bruxelles à Arlon, surplombe le site. Outre la présence de la carrière, on peut néanmoins caractériser l'environnement du site comme urbain. L'habitat est développé au nord-ouest du broyeur et s'étend aussi à l'est, le long du fleuve. A environ 500 m vers l'ouest-nord-ouest, il y a des zones Natura 2000. Géographiquement, le site est dans un contexte de vallée (Meuse à 80 m d'altitude, plateau septentrional à 150-160 m) (*Figure 10*).

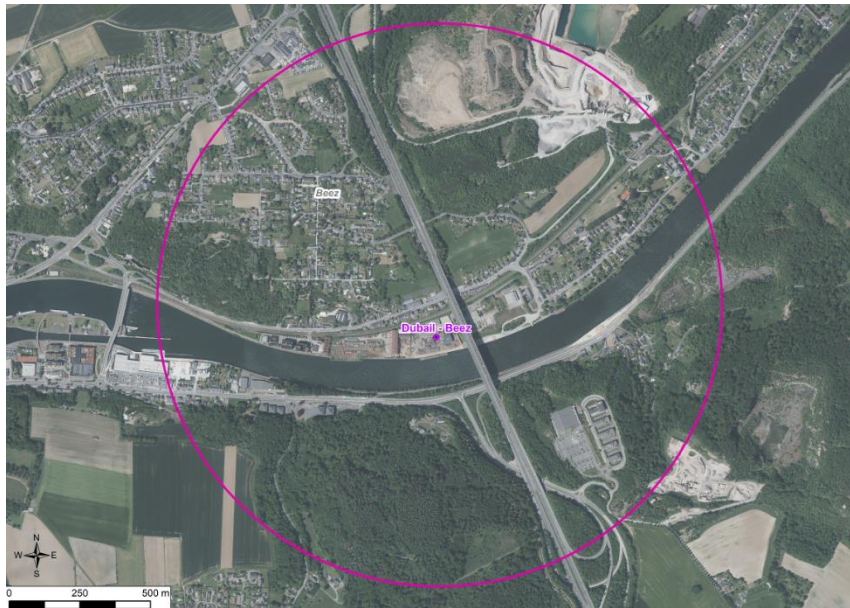


Figure 10: Site de Dubail à Beez (Namur)

Courcelles – Keyser & fils

L'entreprise de broyage de métaux 'Keyser & fils' était déjà en activité dans les années '90. Sa capacité totale de traitement est de 240.000 t/an (Awac et al, 2019). Des nouvelles installations de traitement des fumées ont été mises en place en novembre 2020.

Situé à Courcelles, le long du canal Bruxelles-Charleroi, il n'y a pas d'autres entreprises à proximité immédiate de ce broyeur. Son voisinage direct peut être qualifié d'urbain. Néanmoins sur le canal, on retrouve plusieurs entreprises, dont une fonderie à 1 km au sud du site. Les habitations se localisent essentiellement au SW, sud et à l'est du site. Plus loin vers l'est, à environ 5 km se trouve l'aéroport de Charleroi. Le relief autour du broyeur est peu vallonné, vaste plaine avec de douces ondulations et la présence de quelques terrils (colline artificielle de résidus miniers)(Figure 11).

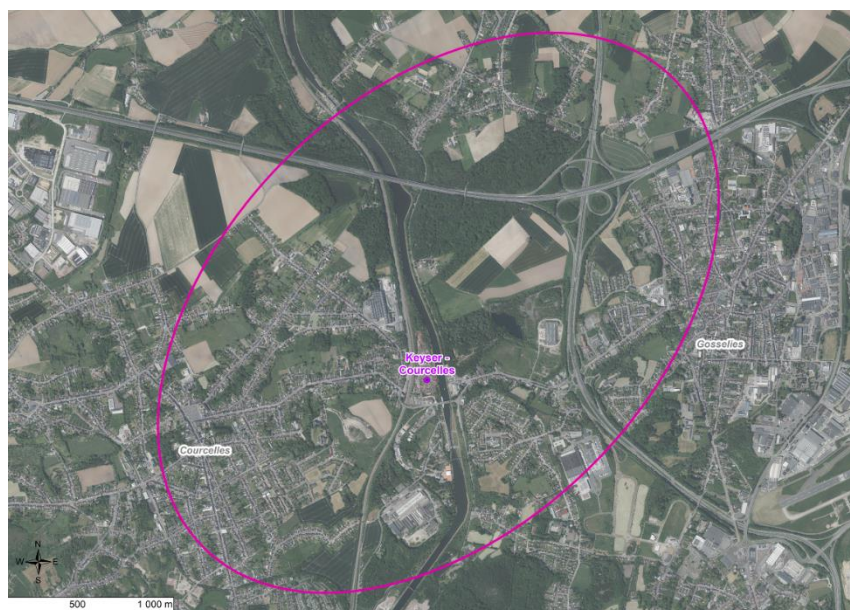


Figure 11: Site de Keyser à Courcelles

Marchienne-au-Pont (Charleroi) – Derichebourg Belgium

Situé à l'ouest de Charleroi, le broyeur 'Derichebourg' était aussi déjà en activité dans les années '90. Sa capacité totale de traitement est de 60.000 t/an (AwAC et al, 2019). Début 2022, les nouvelles installations de traitement des fumées étaient opérationnelles.

Son voisinage est mixte. Dans un périmètre proche du site, il est industriel, avec les carrières de la Sambre. Puis très rapidement, il devient urbain, entre autres, avec la présence de terrains de sports au nord du site. L'habitat est surtout localisé au nord du broyeur, avec Marchienne-au-Pont et Monceau-sur-Sambre, et à l'est avec Montigny-le-Tilleul. Comme pour le broyeur Keyser, à quelques kilomètres, le site est dans une vaste plaine avec de douces ondulations et la présence de terrils (*Figure 12*).

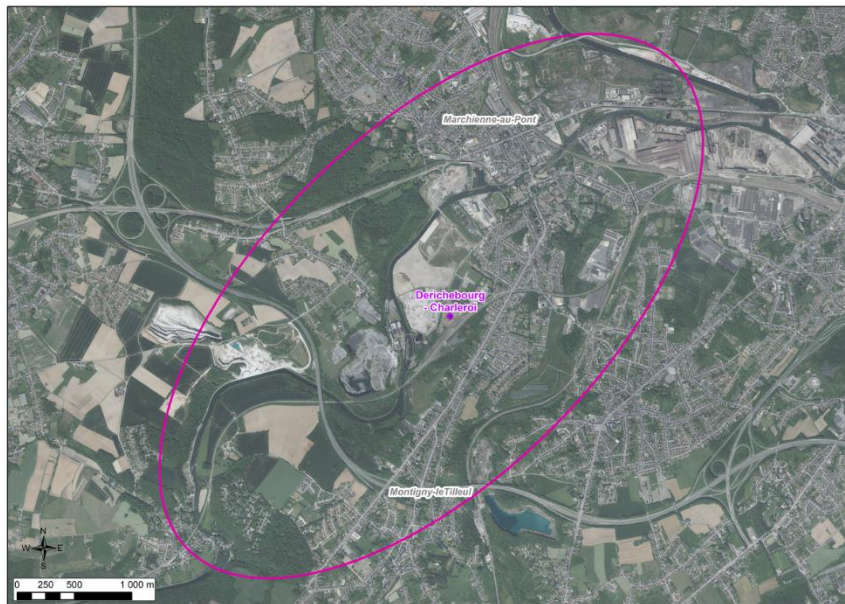


Figure 12: Site de Derichebourg à Marchienne-au-Pont (Charleroi)

Châtelet – Cometsambre

Situé à l'est de deux broyeurs précédents, le broyeur à métaux de Cometsambre à Châtelet est en activité depuis plus de 40 ans. Sa capacité totale de traitement est de 150.000 t/an (AwAC et al, 2019). Des nouvelles installations de traitement des fumées ont été mises en place en mai 2020.

Son voisinage immédiat est industriel mais très rapidement les premières maisons donnent un caractère urbain à l'environnement. L'habitat se concentre essentiellement à l'ouest (Montignies-sur-Sambre), au nord (Châtelineau) et à l'est (Châtelet) du broyeur. Le site de Cometsambre-Châtelet est situé le long de la Sambre, partie du Pays Noir marqué par l'exploitation minière (*Figure 13*).



Figure 13: Site de Cometsambre à Châtelet

Obourg (Mons) – Cometsambre

Le broyeur à métaux d’Obourg, appartenant au groupe Comet, est le plus important broyeur de l’Union européenne. Sa capacité totale de traitement est de 600.000 t/an (AwAC et al, 2019). Une nouvelle installation de traitement des fumées est opérationnelle depuis septembre 2020.

Le broyeur Cometsambre-Obourg est positionné le long du canal du Centre, en zone industrielle. Une importante cimenterie est sa voisine directe. L’habitat est essentiellement situé au sud du site (partie septentrionale de Mons). Au nord-est, se trouve la localité d’Obourg. Dans la zone autour du site, il y a quelques bois, des terres agricoles et des plans d’eau, ainsi qu’une zone Natura 2000, directement à l’est du site (Figure 14)



Figure 14: Site de Cometsambre à Obourg (Mons)

6. Biomonitoring humain

Pour rappel, le biomonitoring consiste en la mesure de substances (ou de leurs métabolites) dans des fluides ou tissus humains (sang, urine, sang de cordon ombilical, cheveux, etc). Il permet d'obtenir une estimation de l'exposition réelle et globale des personnes aux substances, toutes sources et voies d'exposition confondues. A ce titre, le biomonitoring est particulièrement utile pour le suivi des substances largement distribuées dans l'environnement intérieur et extérieur (eau, air, sol) mais également dans l'alimentation et les produits de la vie quotidienne (matériaux, produits de nettoyage, jouets, etc). Les biomonitorings menés en population générale permettent d'avoir une vue globale de l'exposition de toute une population.

6.1 Matériel et Méthode

Plusieurs étapes sont nécessaires dans une étude de biomonitoring humain (Figure 15). La campagne de recrutement de participants en constitue une essentielle. Avant celle-ci, l'élaboration du protocole de l'étude, en concertation avec les donneurs d'ordre (SPW-ARNE) et les partenaires du projet (Consortium BMH-Wal) est l'étape première. L'étude doit aussi être approuvée par un comité d'éthique, qui veille notamment aux respects des règles de protection des données personnelles et à la traçabilité des échantillons biologiques prélevés.

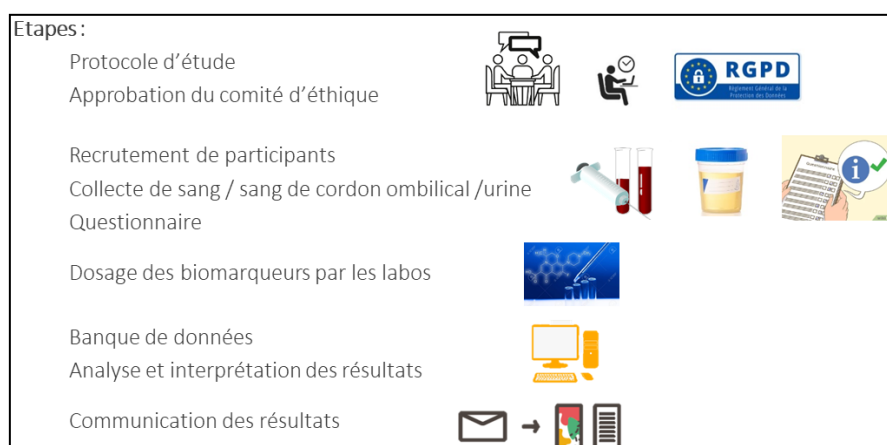


Figure 15: Grandes étapes d'un biomonitoring humain

Le protocole s'attache à décrire la méthodologie adoptée dans l'étude. Ainsi, il y sera précisé, entre autres, les substances d'intérêt à sélectionner, le public-cible à viser et les zones d'étude. On y retrouve aussi des informations relatives aux traitements des échantillons biologiques (dosage par les laboratoires) et des données collectées (analyses statistiques) ainsi le plan de communication vers le public-cible et la procédure de recrutement à mettre en place.

Une campagne de recrutement s'organise en deux temps : (1) la phase d'information des citoyens & recrutement des participants et (2) la phase de prélèvements. Les communes concernées par le projet BIOBRO ont activement participé à ces phases.

Au préalable, sont abordés quelques points nécessaires à la mise en place de la campagne de recrutement. Ainsi, après quelques mots sur les biomarqueurs cible, le choix du public-cible retenu pour le projet BIOBRO est expliqué. Ce projet étant un projet de sciences citoyennes – sciences participatives, il est soumis à différentes obligations et règles. Elles seront présentées ci-dessous.

6.1.1 Sélection des substances d'intérêt

Sur base des rapports sur la caractérisation environnementale réalisée autour de deux sites de broyeurs à métaux en Wallonie (ISSeP, 2020 ; ISSeP, 2021) et sur base de la campagne de biomonitoring organisée par la Région Flamande visant à caractériser l'imprégnation des populations adolescentes riveraines d'une zone industrielle abritant une importante installation de broyage des métaux (région de Menin) (Schoeters *et al.*, 2012), plusieurs substances chimiques et polluants de l'environnement ont été sélectionnés pour cette étude.

Les biomarqueurs ciblés dans le biomonitoring humain sont des métaux, des polychlorobiphényles (PCBs), des métabolites d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), des retardateurs de flamme bromés (PDBEs) et des substances perfluorées (PFAS). A côté du sang et de l'urine, matrices pertinentes pour l'étude de l'imprégnation des substances visées dans BIOBRO pour l'ensemble des riverains des 7 sites, il est envisagé de mesurer l'imprégnation en PCBs dans les cheveux de la population vivant au voisinage de l'installation de broyage de Châtelet.

6.1.2 Population cible

L'objectif de l'étude étant de comparer l'exposition de la population résidant autour des broyeurs à métaux à celle de la population wallonne générale, le choix du public-cible est, notamment, dicté par la disponibilité de valeurs de référence d'exposition wallonnes. Avec le programme de Biomonitoring Humain Wallon (BMH-Wal) lancé en 2019, la Wallonie dispose de valeurs de référence d'exposition en population générale pour plusieurs catégories d'âge : les nouveau-nés, les enfants (3-5 ans et 6-11 ans), les adolescents (12-19 ans) et les adultes (20-39 ans et 40-59 ans). Des valeurs de référence d'exposition existent pour plusieurs dizaines de substances chimiques et polluants présents dans l'environnement, entre 7 et 50 selon le groupe d'âge considéré. Sur base de la sélection des biomarqueurs (voir Substances d'intérêt), la catégorie '12-19 ans' offre la meilleure comparabilité. Sur les 80 biomarqueurs recherchés dans le sang et les urines des 283 adolescentes wallonnes constituant la cohorte BMH-Wal, 50 valeurs de référence d'exposition ont pu être déterminées (Jacques *et al.*, 2021 & 2023).

Il s'agit d'une étude en **population générale**, a priori plus exposée de par son lieu de résidence proche des sites de broyage de métaux. Idéalement, les personnes à recruter ne doivent pas être exposées professionnellement aux substances qui seront dosées. Ainsi, le choix de la tranche d'âge **12-19 ans**, les **adolescents**, a donc été retenu, par le comité scientifique, pour s'affranchir, au maximum, de l'exposition professionnelle. Ce choix permet aussi d'uniformiser l'impact de la durée d'exposition (reflet de l'exposition des 12 à 19 dernières années). De plus, les adolescents sont de bons témoins de leur environnement proche. En effet, ils ont, souvent, leurs activités dans un périmètre proche du domicile (école, loisirs) et ont, généralement, moins souvent déménagé (réduction du risque d'exposition lié à un domicile hors zone par le passé).

Il convient de caractériser l'imprégnation des populations riveraines de l'ensemble des sites de broyage des métaux wallons, soit 7 sites répartis essentiellement sur l'axe Sambre & Meuse. En extrapolant, par benchmarking, les expériences de campagnes de biomonitoring similaires, la taille minimale des échantillons de population de riverains à constituer pour chacun des sites ne doit pas être inférieure à 50. Pour les sites où des données environnementales ou de biomonitoring humain sont déjà disponibles, la taille de l'échantillon visé est de 100 individus, de manière à augmenter la puissance statistique de l'échantillon.

Sont repris dans le Tableau 5, l'effectif attendu par site ainsi que l'effectif de la population de référence BMH-Wal 1 (adolescents). Les participants doivent résider à proximité d'un des 7 sites étudiés. Le périmètre de ces zones a été déterminé à partir de la modélisation des panaches de dispersion des poussières autour des broyeurs, en tenant compte également des émissions diffuses.

Tableau 5: Effectif visé par site - Effectif 'Population de référence'

Sites	Effectif visé (12-19 ans)
Aubange	50
Beez (Namur)	50
Engis	50
Marchienne-au-Pont (Charleroi)	50
Châtelet	100
Courcelles	100
Obourg (Mons)	100
Total	500
Population de référence – Wallonie (BMH-Wal1)	
Adolescents 12-19 ans	283

Sur base du tracé des zones d'étude (ellipses) et à partir des données de populations de StatBel⁸, le nombre d'adolescents présents dans chaque zone (année 2020) a été calculé dans ArcGIS Pro[®] et un code Python dédié (Tableau 6). Pour une version plus détaillée, se référer aux annexes.

Tableau 6: Effectifs des adolescents (10-20 ans) par zone d'étude, par sexe

Broyeur	Filles	Garçons	Total 10-20 ans
BST - Engis	224	212	436
Ecore - Aubange	148	144	292
Dubail – Beez -Namur	68	68	136
Derichebourg - Charleroi	1155	1241	2396
CometSambre - Obourg - Mons	638	577	1215
CometSambre – Châtelet	2146	2318	4464
Keyser - Courcelles	830	885	1715

Comme pour tout biomonitoring humain, des critères d'inclusion et d'exclusion sont définis en regard des objectifs.

Critères d'inclusion des participants :

- Etre âgé de 12 à 19 ans;
- Résider depuis au moins 5 ans dans la zone d'impact supposée d'un des 7 sites de broyeurs à métaux wallons
- Ne pas étudier/travailler dans un secteur en lien avec les substances étudiées

⁸ Source des données : StatBel, données de population, année 2020, densité de population sur une grille de 100 x 100m par sexe et catégories d'âge quinquennales

- Résider dans un ménage ordinaire⁹ et être joignable par téléphone
- Un membre (12-19 ans) par ménage. Ce critère n'a finalement pas été conservé¹⁰. Cette inclusion risque d'introduire un biais dans les résultats globaux.
- Etre en mesure de comprendre les explications relatives à l'étude et les implications de la participation à l'étude ;
- Etre en mesure de donner son consentement écrit. Pour les mineurs âgés de 12 à 18 ans, l'accord de participation écrit est donné par les 2 parents de l'enfant (ou par son tuteur légal).
- Avoir donné son accord de participation écrit à la totalité de l'étude, c'est-à-dire avoir accepté de réaliser le volet enquête par questionnaire, les prélèvements biologiques, les analyses, le stockage des échantillons en biobanque.

Critères d'exclusion des participants :

- Etre atteint d'une pathologie rendant impossible la réalisation de l'étude ;
- Avoir prévu de déménager dans les 3 mois suivant l'inclusion, hors des zones de l'étude ;
- Etre indisponible pendant la période de test.

Les candidats sélectionnés ont été avertis personnellement par mail et/ou gsm de la date/heure et du lieu de la séance de collecte (échantillons biologiques et questionnaire).

6.1.3 Comité d'éthique, règlement général sur la protection des données, biobanque

6.1.3.1 Information et consentement éclairé

Pour obtenir le consentement éclairé des participants (annexe 2), une description de l'étude, de ses objectifs et de sa finalité sera fournie à tous les participants potentiels de sorte qu'ils puissent donner leur accord en toute connaissance de cause. Des informations précises sur le déroulement de l'étude, les conditions de participation figurent dans le même document de sorte que la personne volontaire sache exactement à quoi s'attendre en termes d'implication et d'obligation, de sa part et de la part des institutions membres du projet.

Dans ce même document est spécifié la possibilité, pour le participant, de révoquer son consentement à tout moment de l'étude sans qu'aucune contrepartie ne soit demandée. En cas de refus a posteriori de l'usage des données récoltées dans le cadre du biomonitoring, une demande écrite et signée par le volontaire est souhaitée comme garantie, pour l'institution, de la nécessité de supprimer des informations dans la/les bases de données.

Puisque le public ciblé dans le volet 'biomonitoring' du projet BIOBRO est la catégorie d'âge 12 à 19 ans, donc des mineurs d'âge (< 18 ans), l'accord sera demandé au tuteur légal sur base d'un consentement spécifique et distinct de celui des adultes. Ce consentement devra aussi être signé par le mineur d'âge avec pour objectif de l'associer au processus de l'étude.

⁹ Selon l'Insee, un ménage, ou encore « ménage ordinaire », au sens du recensement, désigne l'ensemble des personnes qui partagent la même résidence principale sans que ces personnes soient nécessairement unies par des liens de parenté (en cas de cohabitation, par exemple). Les personnes vivant dans des habitations mobiles (y compris les marinières et les sans-abri) ou résidant en collectivité (foyers de travailleurs, maisons de retraite, résidences universitaires, maisons de détention...) sont considérées comme vivant « hors ménages ordinaires »

¹⁰ Ce critère n'a, finalement, pas pu être appliqué (vu le faible engouement à participer et l'effectif à atteindre). De l'avis du Consortium, le critère '1 membre par ménage', comme dans BMH-Wal 1, n'est pas une condition expressément requise pour BIOBRO (biomonitoring qui ne vise pas à caractériser 'une population moyenne pour établir des valeurs de référence). Elle sera, néanmoins, respectée dans la mesure du possible. Cette inclusion risque d'introduire un biais dans les résultats globaux (PV 25/04/2022).

6.1.3.2 Comité d'éthique

La demande d'approbation de l'étude par un comité d'éthique a été introduite auprès du Comité d'éthique Hospitalo-Facultaire Universitaire de Liège. Ce dernier a été défini comme comité d'éthique central. Le dossier de soumission incluait les documents suivants : le protocole d'étude, les lettres d'informations et l'attestation de consentement éclairé, la preuve de la couverture du projet par une police d'assurance, un document servant de complément d'information lié au Règlement général sur la protection des données (RGPD). En date du 9 novembre 2021 et du 10 janvier 2022 le comité d'éthique a émis quelques remarques qui ont donné lieu à des adaptations de certains documents mentionnés ci-avant. L'étude (n°2021/354) a finalement été approuvée par le Comité d'éthique le 10 février 2022.

6.1.3.3 Règlement Général sur la Protection des Données (RGPD)

Pour garantir la confidentialité des données, toutes les données collectées lors du projet ont été pseudonymisées à l'aide d'un code unique et aléatoire constitué de chiffres et de lettres. Ainsi, chaque participant recevait un code renseigné sur l'attestation de consentement à conserver, sur le pot pour recueillir le prélèvement d'urine et le questionnaire.

Seuls les responsables du projet ont connaissance et accès aux informations d'identification, indispensables pour assurer la restitution des résultats (si les participants en font la demande). Ces informations confidentielles et sensibles sont enregistrées dans un fichier Excel, accessible via une clé de protection (le code permettant de déverrouiller la clé sera entreposé à un endroit différent du fichier sensible), et sauvegardée dans un dossier sécurisé du réseau de l'ISSeP. Le DPO, personne responsable du RGPD à l'ISSeP, a également accès à la localisation du fichier et de la clé de protection pour éviter d'éventuelles pertes de données en cas de départ du ou des responsables de l'étude à l'ISSeP.

6.1.3.4 Biobanque

Le projet BIOBRO est soumis à l'arrêté royal du 9 janvier 2018 relatif aux biobanques dans le cadre de l'obtention et l'utilisation de matériel corporel humain destiné à des applications médicales humaines ou à des fins de recherche scientifique.

En conformité avec la loi, l'ISSeP a sollicité la collaboration d'une biobanque par l'intermédiaire d'un appel d'offre au terme duquel il s'est associé à la Biothèque Hospitalo-Universitaire de Liège (BHUL). Cette dernière veille à la traçabilité de chaque échantillon corporel humain prélevé dans le cadre de BIOBRO et s'assure des conditions éthiques, techniques et logistiques adéquates du prélèvement jusqu'au stockage des échantillons.

A cet égard, l'ISSeP ainsi que chaque laboratoire partenaire ont pour mission de garantir le suivi des échantillons dont ils sont respectivement responsables en compilant dans un fichier Excel diverses informations relatives aux conditions de prélèvement, de transport, d'usage et de stockage. Le fichier de traçabilité se veut être le plus complet possible. Les informations à compiler dans le fichier sont le numéro de l'échantillon et de ses aliquotes éventuelles, le type d'échantillon (urine ou sang), la date de collecte, le site de prélèvement, la date de la première réception (par l'ISSeP), la température de stockage, la date de transfert éventuel, la température de stockage en cas de transfert (lors du transfert et après réception par un partenaire), le nombre ainsi que la date et le type d'utilisation, etc.

6.1.4 Collecte des échantillons biologiques et des données de l'enquête

6.1.4.1 Échantillons d'urine et aliquotage

Pour collecter l'urine, un flacon primaire en Polypropylène (PP) d'une capacité de 100 ml était utilisé. Un aliquotage a été effectué selon la répartition suivante :

- 2 tubes de 15 ml en PP
- 3 tubes de 10 ml en PP

Les 3 tubes de 10 ml en PP étaient destinés à l'analyse des métaux dans l'urine. Avant leur utilisation, ils étaient systématiquement lavés avec une solution contenant 10% de HNO₃ (préparée à partir d'une solution de HNO₃ 65% et d'eau purifiée¹¹) tout comme le pot primaire de 100 ml. Ils étaient ensuite rincés à l'eau nanopure et séchés sur un papier-filtre, en étuve.

6.1.4.2 Échantillons de sang

Pour les échantillons de sang, deux tubes de prélèvement sec sans gel (*clot activator tube*) et un tube de prélèvement EDTA certifié métal trace ont été utilisés. Les prélèvements de sang chez les adolescents ont été réalisés par ponction veineuse par un professionnel de la santé.

6.1.4.3 Échantillons de cheveux

Cet échantillonnage ne concerne que les participants riverains du site de Châtelet. Quand cela a été possible (accord du participant et longueur capillaire suffisante), une mèche de cheveux a été prélevée. Afin de mesurer l'exposition d'une même période, les cheveux sont coupés au plus près du cuir chevelu pour évaluer l'exposition récente (les derniers mois) pour tous les volontaires. Afin d'avoir une masse d'échantillon suffisante pour l'analyse, une mèche d'une longueur de 3 à 4 cm de cheveux est nécessaire (ca 100 mg). Ensuite, la mèche de cheveux est mise sous enveloppe (avec indication de la racine) et conservée à température ambiante et à l'abri de la lumière jusqu'à la remise au laboratoire.

6.1.4.4 Questionnaire

Tous les participants à l'étude ont complété un questionnaire qui portait sur leurs caractéristiques sociodémographiques, leur alimentation, certains facteurs de risque de maladies chroniques (maladies cardiovasculaires, diabète, ostéoporose), leur habitat et leur environnement proche et divers comportements de vie comme le statut tabagique (tabagisme passif chez les enfants).

Ce questionnaire informatisé, d'une centaine de questions, (Figure 16) devait être complété, en ligne, par les adolescents, avec l'aide d'un parent/tuteur, et ce avant la séance de prélèvements. Des versions papier étaient également disponibles lors des séances.

¹¹ Eau ultra pure de type I produite avec le système de purification d'eau Milli-Q Advantage® A10.

The image displays two screenshots of the BIOBRO online questionnaire. The left screenshot is titled 'Générales (PARENT)' and contains the following text: 'Ce questionnaire va nous permettre de mieux comprendre les résultats de dosage des substances dans le sang et l'urine de votre enfant. Nous demandons à l'adolescent et au parent (ou tuteur) chez qui l'enfant a passé le plus de temps, la semaine qui a précédé le prélèvement d'urine et la prise de sang, de le compléter consciencieusement. Merci beaucoup.' Below this, there is a field for 'Insérez le code participant : CRJSHQ11'. The main heading is 'QUESTIONS GENERALES CONCERNANT LE(S) PARENT(S) OU TUTEUR(S)'. Question 1 asks 'Qui remplit cette partie 1 "questions générales" du questionnaire?' with radio buttons for 'Maman', 'Papa', and 'Autre'. Question 2 asks 'Combien de fois vous voyez-vous?' with radio buttons for 'À temps plein', 'Une semaine sur deux', 'Un weekend sur deux', and 'Presque jamais'. Question 3 asks 'Dans quelle localité habitez-vous?'. The right screenshot is titled 'HABITAT' and contains questions 62, 63, 64, and 65. Question 62 asks 'Dans quel environnement se situe votre habitation?' with radio buttons for 'Urban', 'Sub-Urbain', and 'Rural'. Question 63 asks 'Depuis quelle année votre enfant habite-t-il dans votre logement actuel?' with a dropdown menu. Question 64 asks 'Quel type de logement habitez-vous?' with radio buttons for 'Maison avec jardin', 'Maison sans jardin', 'Appartement au rez-de-chaussée', 'Appartement à l'étage, précisez quel étage', and 'Autre (caravane, mobil-home,...) (précisez)'. Question 65 asks 'Quand, approximativement, a été construit votre logement actuel?' with radio buttons for 'Avant 1950', 'Entre 1950 et 1980', 'Entre 1981 et 2000', and 'Après 2000'.

Figure 16: Questionnaire en ligne BIOBRO – exemple des pages infos Générales Parents & Habitat

6.1.5 Analyses chimiques des biomarqueurs d'exposition

La plupart des métaux dans l'urine ont été dosés dans le laboratoire de Biochimie Analytique au sein du Département des laboratoires cliniques des Cliniques Universitaires Saint-Luc au moyen d'une méthode par plasma à couplage inductif avec détection par spectrométrie de masse en tandem (ICP-MS/MS) sur un équipement Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS. Les échantillons urinaires (500 µL de prise d'échantillon) ont été dilués quantitativement (1+9) avec une solution HNO₃ 1%, HCL 0,5% dans l'eau nanopure qui contenait les différents standards internes (Sc, Ge, Rh et Ir). Lors de chaque série d'analyse, des contrôles internes de concentration 0,50 µg/L, 1,00 µg/L, 5,00 µg/L ont été analysés au début et à la fin de chaque run. De la même manière, trois contrôles certifiés ont été analysés au début et à la fin de chaque série d'analyse (ICP1804, ICP1905, ClinChek®-Control). Les contrôles de qualité externe, le German External Quality Assessment Scheme (G-EQUAS) et le contrôle organisé par HBM4EU pour le Cd et le Cr attestent de la compétence du laboratoire de Biochimie Analytique pour l'analyse des métaux urinaire.

Le dosage de l'arsenic spécié dans l'urine ainsi que le dosage du plomb et du cadmium dans le sang ont été réalisés dans le service Eléments-Traces et Nanomatériaux de Sciensano.

Pour la détermination de l'As total, les échantillons d'urine ont été centrifugés (10 min à 1500 g), après décongélation, et le surnageant a été dilué et acidifié jusqu'à un facteur de dilution final de 10 (4 % de HNO₃). Les solutions d'échantillon ont été stockées à 4°C jusqu'à l'analyse ICP-MS. Les concentrations en As total des échantillons d'urine ont été déterminées par ICP-MS (VARIAN 820), avec H₂ comme gaz de réaction sur la masse 75. La quantification a été effectuée à l'aide d'une matrice d'étalonnage externe appariée de type linéaire (gamme 0,005 – 10 µg/L). Pour la détermination des espèces As dans les échantillons d'urine, le surnageant mentionné ci-dessus a été dilué à un facteur de dilution final de 5 dans l'eau Milli-Q, avec de l'acide phénylarsonique (PAA) ajouté comme étalon interne (concentration finale 1 µg/L). Les solutions d'échantillon ont été stockées à 4°C jusqu'à l'analyse ICP-MS. L'As₃, As₅, DMA, MA, AB ont été dosés par IC-ICP-MS (Dionex ICS-6000 + ICAP RQ ; Thermo Fisher Scientific), avec He comme gaz de collision. Pour la séparation chromatographique des espèces As, une colonne échangeuse d'anions a été utilisée (IonPac AG7 (4x50 mm) + IonPac AS7 (4x250 mm), Thermo Fisher Scientific). La phase mobile était constituée de carbonate d'ammonium (100 mM + 3% MeOH avec un pH de 10,3) dans un gradient avec de l'eau Milli-Q, pendant une durée de fonctionnement de 14 minutes, pour obtenir la séparation maximale entre les différents pics. La quantification a été

réalisée à l'aide d'une matrice d'étalonnage externe appariée de type linéaire (gamme 0,2 – 5 µg/L), incluant 1,0 µg/L de PAA. Chaque lot d'analyse comprenait des contrôles de qualité interne telles que des blancs, une vérification QC standard tous les 20 échantillons et un matériau de référence (Seronom niveau 1 et 2 ou NIST 2996). Une série de critères d'acceptation ont été appliqués à chaque lot.

Les métaux dans le sang ont été analysés dans l'unité Eléments-Traces de Sciensano. Le dosage du Cd et du Pb est effectué par ICP-MS (VARIAN 820 ; Varian, Melbourne, Australie), avec H₂ comme gaz de réaction. Le Cd a été mesuré sur la masse 114 (et confirmé sur la masse 111), Pb a été mesuré sur la masse 208 (et confirmé sur la masse 206). Le dosage a été effectué à l'aide d'un étalonnage externe de type linéaire. Les standards de calibration, préparés en diluant la solution standard multi-éléments (Analytika), étaient de l'ordre de 0,005 à 10µg/L pour le Cd et de 0,05 à 10µg L/L pour le Pb. Chaque lot d'analyse comprenait des contrôles de qualité interne telles que des blancs, une vérification QC standard tous les 50 échantillons et un matériau de référence (Seronom-level 1 ou ERM-CE 195). Une série de critères d'acceptation ont été appliqués à chaque lot.

Le dosage du mercure, des HAPs dans l'urine ainsi que le dosage des PCBs, des PFAS et des PDBEs dans le sang ont été réalisés dans le laboratoire de toxicologie du CHU de Liège.

Le dosage quantitatif du mercure dans l'urine est réalisé en oxydant l'échantillon par un réactif bromate-bromure (décomposition des composés mercure organiques), avant analyse sur un FIMS-400 (Flow Injection Mercury System) qui consiste en un spectromètre à absorption atomique (lampe à mercure paramétrée à 253.7 nm) couplé à un système d'injection FIAS-400 et un Autosampler S10 (Perkin-Elmer). Le volume de la boucle est de 500 µL, et le diamètre intérieur des tubes de la pompe péristaltique est de 1,52 mm pour l'échantillon et le réactif vecteur (acide chlorhydrique 1,2 M) et 1,14 mm pour le KMnO₄ et le borohydrure de sodium. Chaque séquence d'échantillons inclut une courbe de calibration de 7 points constituée d'eau PI fortifiée à des concentrations allant de 0.25 à 10 µg/L, un blanc réactif (eau PI), 2 contrôles de qualité maison (eau PI fortifiée à 2.5 et 7.5 µg/L), un matériel provenant d'anciens programmes de Contrôles Externes G EQUAS 8B (Institute and Out-Patient Clinic for Occupational, Social and Environmental Medicine of the University Erlangen-Nuremberg), et de maximum 20 échantillons inconnus.

Le dosage des 1- et 2-naphtols (métabolites du naphthalène), des 2-, 3-, et 9- hydroxyfluorènes (métabolites du fluorène), des 1-, 2-, 3-, et 4-hydroxyphénanthrènes (métabolites du phénanthrène), et du 1-hydroxypyrrène (métabolites du pyrène) dans 1 mL urine est réalisé par une double extraction liquide-liquide à l'aide d'un mélange pentane-toluène (v/v 80/20) après hydrolyse enzymatique (β-glucuronidase et sulfatase en présence de tampon acétate de sodium 1M ajusté à pH=5). L'extrait évaporé est dérivé au MSTFA (1/2h à 60°C), avant d'être injecté en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem (GC-MS/MS) sur un instrument 7000A GC/MS Triple Quad (Agilent Technologies), équipé d'une colonne capillaire HP-5MS (30 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm), et opérant en Multiple Reaction Monitoring. La quantification des métabolites de HAPs est faite par dilution isotopique en utilisant l'isotope 2-naphtol D7 pour les 1- et 2-naphtols, le 4-hydroxyphénanthrène D9 pour les 2-, 3-, 9-hydroxyfluorène et les 1-, 2-, 3-, et 4-hydroxyphénanthrènes, et le 1-hydroxypyrrène D9 pour son homologue natif. La courbe de calibration est constituée de 7 points, et construite dans de l'urine synthétique fortifiée à des concentrations croissantes allant de 0.2 à 120 µg/L pour les 1- et 2-naphtols, et de 0.05 à 30 µg/L pour les autres métabolites de HAPs. Ces points de calibration sont extraits comme des échantillons réels. Chaque

séquence inclut la courbe de calibration, un blanc réactif (urine synthétique), 2 contrôles de qualité maison (urine synthétique enrichie à 2 niveaux de concentration), 2 matériels provenant d'anciens programmes de Contrôles Externes (1 G EQUAS 14/15 A ou 14/15B organisés par the Institute and Out-Patient Clinic for Occupational, Social and Environmental Medicine of the University Erlangen-Nuremberg ; et 1 OSEQAS provenant de l'Institut National de Santé Publique du Québec), et 30 à 40 échantillons inconnus maximum.

Le dosage de l'acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluorodécanoïque (PFDA), sulfonate de perfluorohexane (PFHxS) et sulfonate de perfluorooctane (PFOS) a été réalisé dans le sérum selon la méthode décrite dans Dufour et al., 2018. Brièvement, 1 mL de sérum préalablement acidifié est extrait sur une cartouche SPE Oasis WAX après 2 étapes de lavage et une étape d'élution par un mélange méthanol-ammoniaque. L'extrait est ensuite évaporé à sec à 30°C sous un léger flux d'azote, et transféré dans un vial pour UPLC/MS avec 80 µL de solvant compatible avec la composition initiale de la phase mobile. La détermination finale est réalisée par UPLC-MS/MS équipée d'une colonne Kinetex F5 de 100 mm, et couplée à un spectromètre de masse opérant en electrospray négatif et en multiple reaction monitoring (MRM). Les phases mobiles sont constituées d'acétate d'ammonium 2 mM et d'acétonitrile, dont les proportions varient par application d'un gradient de 16 minutes. Pour chaque composé, 2 transitions MRM sont suivies (une quantifiante et une qualifiante) et la quantification est réalisée par dilution isotopique en utilisant son propre isotope marqué au carbone 13. Chaque série est constituée d'une courbe de calibration en 7 points non extraite (de 0.5 à 50 µg/L pour le PFOS et PFOA, et de 0.1 à 10 µg/L pour les autres PFAS), un blanc réactif, 3 contrôles de qualité (provenant d'anciens programmes de Contrôles Externes AMAP), et jusque 55 échantillons inconnus.

Le dosage de 7 polybromodiphényléthers (PBDEs), incluant le PBDE-28, PBDE-47, PBDE-99, PBDE-100, PBDE-153, PBDE-154, et le PBDE-183 a été réalisé selon la méthode décrite dans Pirard et Charlier, 2018. Brièvement, l'échantillon de sérum est hydrolysé en milieu acide, extrait par un mélange de solvants organiques (hexane/acétone), et purifié sur une colonne PHREE. L'extrait est ensuite transféré dans un vial silanisé contenant 50 µL de nonane, et laissé évaporer à température ambiante jusque 50 µL. La détermination finale est réalisée par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) équipé d'une colonne capillaire Restek Rtx-1614 (30m x 0.25mm ID x 0.10 µm df). Deux µL sont injectés en pulsed splitless à 325°C, et une rampe de température de 23 minutes est appliquée pour éluer successivement les différents PBDEs. Le MS opère en ionisation chimique négative (NCI) à 200°C, et les rapports m/z 79.2 et 81.2 sont suivis en single ion monitoring (SIM). La quantification est réalisée au moyen des PBDE-51, PBDE-156 ou le PBDE-181 selon leur degré de bromation. Chaque série est constituée d'une courbe de calibration en 7 points (2 à 500 ng/L) construite dans du sérum foetal de bœuf et extraite comme des échantillons réels, un blanc réactif (eau LC/MS), un blanc sérum foetal de bœuf, un contrôle de qualité maison (sérum foetal de bœuf enrichi à 10 ng/L), 1 matériel provenant d'anciens programmes de Contrôles Externes (AMAP), et jusque 30 échantillons inconnus.

Les 7 PCBs indicateurs (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180) ont été dosés par une technique fortement inspirée du protocole utilisé pour le dosage des PBDEs (Pirard et al., 2018). Brièvement, 1 mL de sérum est acidifié et extrait par un mélange d'hexane/acétone, et purifié sur une colonne PHREE avant d'être transféré dans un vial silanisé contenant 50 µL de nonane, et laissé évaporer à température ambiante jusque 50 µL. La détermination finale est réalisée sur un GC/MS équipé d'un duo de colonnes Restek Rxi-17SIL (1.5m x 0.25mm ID x 0.25 µm) et Rxi-XLB (30m x 0.25mm ID x 0.25

µm). L'injection (2 µL) est réalisée en splitless à 300°C. Le MS opère en impact électronique (EI) et 2 transitions MRM sont suivies pour chaque PCBs. La quantification est réalisée par dilution isotopique en utilisant l'homologue marqué au carbone 13. Chaque série est constituée d'une courbe de calibration en 9 points non extraite (1 à 1000 ng/L), 1 contrôle de qualité maison (sérum enrichi à 10 ng/L), un blanc sérum (du sérum utilisé pour les QC), 1 blanc réactif, 1 matériel provenant d'anciens programmes de Contrôles Externes (AMAP), et jusque 30 échantillons inconnus.

Pour le dosage des PCBs-DL comprenant les 4 PCBs coplanaires (PCB-77, -81, -126 et -169) et 7 PCBs mon-ortho substitués (PCB-105, -114, -123, -156, -157, -167, et -189), une étape de purification supplémentaire est réalisée par rapport aux PCBs indicateurs à l'aide d'une deuxième cartouche PHREE. La détermination finale est également réalisée sur un GC 7890A-7000A GC/MS (Agilent Technologies) équipé de 2 colonnes Restek Rxi-17SIL (1.5m x 0.25mm ID x 0.25 µm) et Rxi-XLB (30m x 0.25mm ID x 0.25 µm), mais en utilisant une injection en large volume (25 µL au lieu de 2 µL injectés pour les PCBs indicateurs) afin de compenser en partie le manque de sensibilité du triple quadropole pour ces composés. Les paramètres MS sont identiques que pour les PCBs indicateurs. La quantification est réalisée par dilution isotopique en utilisant l'homologue marqué au carbone 13. Chaque série est constituée d'une courbe de calibration en 9 points non extraite (0.5 à 500 ng/L), 1 contrôle de qualité maison (sérum enrichi à 10 ng/L), un blanc sérum (du sérum utilisé pour les QC), 1 blanc réactif, un contrôle commercial SRM 1589a (National Institute of Standards and Technology - NIST, Maryland, États-Unis) et jusque 30 échantillons inconnus.

En annexe, se trouvent les rapports des analyses de laboratoire (CUSL, Sciensano et CHU-Liège).

6.1.6 Traitements et analyses statistiques des données

Toutes les informations collectées via le questionnaire d'enquête auto-administré par chaque participant et ses parents (questionnaire sécurisé en ligne) sont codées et stockées dans une base de données. Il en est de même pour les dosages des substances recherchées dans les échantillons biologiques. Toutes ces données sont pseudonymisées et conservées dans une banque de données protégée et sauvegardée dans un dossier sécurisé du réseau de l'ISSeP

L'analyse descriptive des populations étudiées (les adolescents riverains des broyeurs à métaux) est réalisée en traitant les *données collectées via le questionnaire d'enquête*. Les caractéristiques des populations sont décrites. Des tableaux de fréquence sont présentés pour les paramètres catégoriels (par exemple, le niveau d'éducation le plus élevé); la moyenne, l'écart-type, le minimum, la médiane et le maximum sont donnés pour les paramètres continus (par exemple, l'indice de masse corporel). Il est important de connaître la composition de la population étudiée car toute différence avec la population de référence pourrait expliquer les différences observées dans les biomarqueurs d'exposition. Les différences entre les populations (adolescents) autour des broyeurs et la population de référence (Wallons de 12 à 19 ans) ont été examinées statistiquement, à l'aide de tests de Mann-Whitney lorsque les données étaient continues et de tests du chi-carré lorsque les données étaient ordinales/binaires.

Le traitement des *données d'imprégnation* et les analyses statistiques sont basés sur la méthodologie élaborée dans le programme BMH-Wal (Jacques *et al*, 2023). Une analyse descriptive des biomarqueurs recherchés est faite. La moyenne géométrique, le pourcentage de valeurs inférieures à la limite de quantification (LOQ) et les percentiles 5, 25, 50, 75 et 95 ainsi que les intervalles de confiance à 95% de la moyenne géométrique et du P95 sont déterminés dans un logiciel tableur, type

MS Excel ou GraphPadPrism. L'intervalle de confiance (IC) à 95% du P95 est calculé à l'aide d'un test de rang. L'analyse des valeurs d'imprégnation des riverains des broyeurs en regard des valeurs de référence wallonnes est réalisée sur base de deux traitements statistiques. Les tests de Mann-Whitney sont réalisés pour déterminer s'il existe une différence de distribution des valeurs entre les populations d'intérêt et le Z-test à une proportion sur les P95 pour établir la surexposition éventuelle (sur les RV95 définies dans BMH-Wal), en tenant compte des facteurs de confusion pris en compte dans BMH-Wal. Le but de ces analyses est d'établir s'il y a des différences statistiquement significatives entre la population générale wallonne et les riverains des broyeurs à métaux pour l'ensemble des substances dosées dans les échantillons de sang et d'urine des participants. La différence a été jugée significative pour $p < 0.05$ pour le test Mann-Whitney et $p < 0.001$ pour le z-test.

L'interprétation de ces résultats doit se faire avec prudence. La pertinence de cette comparaison est parfois faible en raison du faible nombre de participants par groupe. D'autre part, les différences statistiquement significatives entre les sous-groupes ou entre les 7 broyeurs pris globalement et la Wallonie peuvent éventuellement s'expliquer par des différences dans la composition des sous-groupes.

Si le jeu de données le permet, les résultats d'analyse des biomarqueurs seront mis en perspective avec les réponses obtenues aux questionnaires afin d'essayer de rechercher d'autres facteurs déterminants de l'exposition, différents du lieu de résidence (zone autour d'un broyeur à métaux). Tant les *données collectées via le questionnaire d'enquête* que les *données d'imprégnation* sont nécessaires pour cette étape. Le biomarqueur est considéré comme la variable dépendante et les variables issues des questionnaires comme les variables explicatives. Les analyses statistiques univariées réalisées visent à évaluer l'influence de certains facteurs (distance au broyeur, alimentation) sur la concentration urinaire ou sanguine de chaque biomarqueur dosé. Pour cela, seuls les biomarqueurs dont la fréquence de détection est supérieure à 60%, ont été statistiquement analysés. Pour chaque biomarqueur, la LOQ a été remplacée par LOQ/2, puis la normalité a été testée à l'aide d'un test de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$). Ensuite, du fait que la normalité n'était pas respectée, la différence significative des sous-groupes (relatifs aux réponses données par les participants) a été testée à l'aide de tests de Mann-Whitney lorsqu'il y avait deux modalités (i.e. question avec uniquement 2 choix de réponses) et d'un test de Kruskal-Wallis suivi d'un test post-hoc de Dunn, lorsqu'il y avait plus de 2 modalités (i.e. questions avec plus de 2 choix de réponses). Le seuil de significativité des tests statistiques était fixé à $p < 0,05$. Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel XLStat (Addinsoft, 2022).

6.1.7 Valeurs de référence d'exposition wallonnes

Depuis octobre 2021, la Wallonie dispose de valeurs de référence d'exposition en population générale pour plusieurs dizaines de substances chimiques et polluants présents dans l'environnement, via le programme de Biomonitoring Humain Wallon, BMH-Wal. Ces résultats permettent d'avoir une vue de l'exposition des Wallons, ici les adolescents, aux substances chimiques présentes dans l'environnement. La phase 1 de ce projet¹² a concerné trois catégories d'âge dont les adolescents (12-19 ans). Le Tableau 7 reprend les valeurs de référence d'exposition des adolescents wallons pour les

¹² Résultats collectifs BMH-Wal disponibles sur <http://environnement.sante.wallonie.be/biomonitoring-wallon> et <https://www.issep.be/biomonitoring/>

substances (ou de leurs métabolites) étudiées dans l'étude BIOBRO, avec les moyennes géométriques (MG), les médianes (P50) et les valeurs de référence d'exposition (VR95¹³). Pour les HAPs et le cadmium, les VR95 se réfèrent à la catégorie 'non-fumeur', si cela est pertinent. La limite de quantification (LOQ) et le pourcentage de valeurs inférieures à la LOQ sont également présentés. Une indication 'n.d.' indique qu'aucune valeur de référence n'a pu être déterminée en raison du nombre insuffisant de résultats supérieurs à la LOQ. Pour quelques biomarqueurs, la valeur de référence d'exposition est la VR95 établie pour le groupe 12-39 ans, la catégorie 12-19 ans n'ayant pas un P95 statistiquement différent ($p < 0.001$) (Jacques *et al*, 2021 & 2023).

Tableau 7: Valeurs de référence d'exposition, VR95, des biomarqueurs dosés chez les adolescents. Wallonie (2019-2020)

	Substances (µg/L)	Matrice	%<LOQ	MG	P50	VR95
Métaux	Cadmium (Cd) ^{°*}	sang	14.0%	0.14	0.14	0.45
		urine	20.8%	0.13	0.15	0.58
	Plomb (Pb)	sang	0.0%	9.4	8.8	22
		urine	8.2%	0.38	0.41	1.3
	Mercuré (Hg)	urine	91.1%	<0.25	<0.25	0.37
	Arsenic total (As T) [°]	urine	0%	7.87	6.76	78
	Arsénobétaine (AB)	urine	28.5%	2.7	2.4	75
	Arsenic spécié (TRA)	urine	-	3.7	3.5	13
	Chrome (Cr) [°]	urine	88.7%	<0.2	<0.2	0.30
	Zinc (Zn)	urine	0.0%	387	459	1200
	Sélénium (Se)	urine	0.35%	24.2	28.1	57
	Nickel (Ni)	urine	27.3%	1.53	1.89	4.5
	Thallium (Tl)	urine	3.5%	0.21	0.24	0.49
Cuivre (Cu)	urine	0.0%	9.42	10.3	23	
PCBs	PCB-28	sang	89.8%	<0.018	<0.018	0.027
	PCB-52 [°]	sang	95.1%	<0.015	<0.015	n.d.
	PCB-101 [°]	sang	98.4%	<0.015	<0.015	n.d.
	PCB-118	sang	11.0%	0.010	0.011	0.024
	PCB-138	sang	1.6%	0.033	0.034	0.094
	PCB-153	sang	39.1%	0.07	0.09	0.21
	PCB-180	sang	46.4%	0.05	0.05	0.15
	PCB-77	sang	100%	<0.001	<0.001	n.d.
	PCB-81	sang	100%	<0.001	<0.001	n.d.
	PCB-105	sang	92.1%	<0.0055	<0.0055	0.0061
	PCB-114	sang	84.9%	<0.0012	<0.0012	0.0018
	PCB-123	sang	100%	<0.001	<0.001	n.d.
	PCB-126	sang	100%	<0.001	<0.001	n.d.
	PCB-156	sang	49.4%	<0.0034	0.0035	0.011
	PCB-157	sang	85.4%	<0.0021	<0.0021	0.0033
	PCB-167	sang	61.9%	<0.0023	<0.0023	0.0046
PCB-169	sang	100%	<0.001	<0.001	n.d.	
PCB-189	sang	97.5%	<0.002	<0.002	n.d.	

¹³ Valeur de référence établie à partir du percentile 95.

	Substances (µg/L)	Matrice	%<LOQ	MG	P50	VR95
HAPs	1-naphtol*	urine	46.3%	0.48	0.45	2.5
	2-naphtol*	urine	3.6%	3.79	3.70	28
	2-hydroxyfluorène*	urine	90.8%	<0.10	<0.10	0.19
	3-hydroxyfluorène*	urine	91.8%	<0.10	<0.10	0.16
	9-hydroxyfluorène°	urine	50.8%	0.14	<0.11	1.4
	1-hydroxyphénanthrène*	urine	43.3%	0.13	0.13	0.62
	2-hydroxyphénanthrène*	urine	81.6%	<0.10	<0.10	0.22
	3-hydroxyphénanthrène*	urine	60.9%	<0.10	<0.10	0.42
	4-hydroxyphénanthrène°	urine	83.2%	<0.10	<0.10	0.26
	1-hydroxypyrene*	Urine	86%	<0.15	<0.15	0.26
PFAS	PFHxA°	sang	100%	<0.10	<0.10	n.d.
	PFHpA°	sang	89.5%	<0.10	<0.10	n.d.
	PFOA°	sang	4.5%	1.08	1.12	2.0
	PFNA	sang	2.2%	0.28	0.28	0.71
	PFDA°	sang	21.2%	0.15	0.16	0.43
	PFHxS	sang	0.0%	0.51	0.45	1.6
	PFOS	sang	2.5%	1.75	1.66	6.6
PBDES	PBDE-28°	sang	100%	<0.005	<0.005	n.d.
	PBDE-47°	sang	76.5%	<0.005	<0.005	0.0098
	PBDE-99°	sang	99.0%	<0.005	<0.005	n.d.
	PBDE-100°	sang	99.8%	<0.005	<0.005	n.d.
	PBDE-153	sang	91.8%	<0.005	<0.005	0.0062
	PBDE-154°	sang	100%	<0.006	<0.006	n.d.
	PBDE-183°	sang	100%	<0.006	<0.006	n.d.

n.d. : non déterminé ; * résultats pour les non-fumeurs ; ° VR95 des 12-39 ans

6.1.8 Valeurs de référence sanitaire

Les valeurs de référence sanitaire (VRS) permettent d'apprécier le risque sanitaire associé à une exposition. Elles sont déterminées par des groupes d'experts à partir des résultats d'études épidémiologiques et/ou toxicologiques. Elles sont fondées sur les informations scientifiques disponibles au moment de leur élaboration et peuvent donc être revues en fonction de l'évolution des connaissances scientifiques. Il existe différents types de VRS et selon leur provenance, elles n'ont pas exactement la même signification.

Les valeurs HBM sont des VRS proposées par la Commission Nationale de Biomonitoring allemande. Elles sont dérivées au départ de données épidémiologiques ou toxicologiques selon des méthodes scientifiques clairement décrites et sont actualisées régulièrement en fonction de l'évolution des connaissances. Les valeurs HBM sont établies pour la population générale, pour une exposition vie entière à la concentration correspondante ou pour des groupes de population ou des périodes de vie (femmes en âge de procréer, enfants, ados, etc).

Il existe deux niveaux de valeurs HBM : les valeurs HBM I et les valeurs HBM II. Elles peuvent être utilisées pour interpréter des données individuelles et déterminent le besoin d'action. Elles sont définies de la manière suivante (Apel *et al*, 2017) :

- HBM I : concentration d'une substance dans une matrice biologique à laquelle et en dessous de laquelle, compte tenu des connaissances actuelles, il n'y a pas de risque d'effets néfastes sur la santé et par conséquent pas de nécessité d'action ;
- HBM II : concentration d'une substance dans une matrice biologique à laquelle et au-dessus de laquelle des effets néfastes sont possible. Des conseils pour réduire l'exposition sont nécessaires ainsi qu'un avis médical.

Pour les niveaux de concentration situés entre les valeurs HBM I et HBM II, les effets néfastes ne peuvent être exclus avec suffisamment de certitude. La valeur HBM-I est considérée comme une valeur de vérification (contrôle) et la valeur HBM-II comme un niveau d'action¹⁴. Des valeurs HBM existent pour l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS), les polychlorobiphényles (somme des PCBs 138-153-180) dans le sang et, pour le mercure (Hg) ; le cadmium (Cd) et le thallium (Tl) dans les urines.

Les experts du Conseil Scientifique PFAS¹⁵ ont défini, mi-avril 2024, des valeurs-seuils sanitaires en lien avec l'exposition humaine aux PFAS, basées sur les meilleures références scientifiques actuelles Il recommande d'utiliser les valeurs de référence définies par les National Academies of Sciences (NAS) (NASEM, 2022), complétées par les valeurs HBM I pour le PFOS et le PFOA définies par la Commission Nationale de Biomonitoring allemande.

Deux valeurs-seuils ont été définies par les NAS pour une somme de 7 PFAS, à savoir l'addition des concentrations en PFOA (linéaires et ramifiés), PFOS (linéaires et ramifiés), PFHxS, PFNA, PFDA, PFUnDA, MeFOSAA. Cet indicateur est nommé, ici : *Indicateur PFAS NAS*.

Seuils de l'indicateur PFAS NAS

- 2 µg/L
- 20 µg/L

Sous 2 µg/L, il n'y pas d'effet néfaste attendu suite à l'exposition aux PFAS. Il existe un risque d'effets indésirables, entre 2 et 20 µg/L, en particulier chez les populations sensibles, et un risque accru d'effets indésirables au-delà de 20 µg/L.

Les Biomonitoring Equivalent (BE) sont des VRS développées par Summit Toxicology (USA). Un BE se définit comme la concentration ou la plage de concentration d'un agent chimique ou de ses métabolites dans une matrice biologique, correspondant à une valeur guide sanitaire (comme l'apport quotidien tolérable ou la dose de référence).

Pour l'arsenic toxique (TRA=Asi + MMA + DMA), la valeur de référence sanitaire utilisée dans cette étude est le Biomonitoring Equivalent (BE) basée sur des effets vasculaires et cutanés dont la valeur est 6.4 µg/L (Hays et al., 2010). Elle ne tient pas compte des effets cancérigènes. Elle est établie au moyen d'un modèle toxicocinétique et d'une valeur toxicologique de référence. Ces dernières déterminent la dose limite en As au-delà de laquelle on ne peut écarter un risque d'effets sur la santé

¹⁴<https://www.canada.ca/fr/services/sante/publications/science-recherche-et-donnees/equivalents-biosurveillance-outil-evaluation-donnees-echelle-population.html#a421>

¹⁵ Ce conseil a été mis en place, en novembre 2023, par le Gouvernement wallon suite à la crise PFAS

correspondant à de l'hyperpigmentation de la peau et des complications cardiovasculaires. Ces valeurs toxicologiques de référence ont été établies à partir de plusieurs études épidémiologiques réalisées auprès de populations taiwanaises exposées de manière importante à de l'eau contaminées à l'arsenic, ce qui s'écarte donc fort du contexte des voies d'exposition et des formes chimiques d'arsenic dont il s'agit dans le contexte des broyeurs à métaux.

Pour le sélénium, les « Biomonitoring Equivalent » (BE) sont basés sur les besoins moyens estimés en Se établis pour assurer l'adéquation nutritionnelle au niveau de la population et les niveaux d'apport supérieurs tolérables destinés à protéger d'un effet toxique (sélénose). Les BE pour le sélénium ont été estimés à respectivement 10 µg/L et 90-110 µg/L chez l'adulte. Il n'a pas pu être établi que le BE associé au sélénium dans l'urine des adultes serait approprié comme valeur de dépistage pour les enfants (âge non précisé (Hays *et al*, 2014).

Concernant le plomb, il n'existe pas de seuil au-dessous duquel l'exposition au plomb n'aurait pas d'effets nocifs (OMS, 2023¹⁶). La valeur de référence sanitaire proposée dans le cadre de ce travail pour les adolescents et les adultes correspond à la valeur de vigilance en vigueur en France pour la gestion de la plombémie (25 µg/L) (Oleko *et al*, 2020). Le dépassement de cette valeur de vigilance indique l'existence probable d'au moins une source d'exposition au plomb dans l'environnement et justifie une information des familles sur les dangers du plomb et les sources usuelles d'imprégnation ainsi qu'une surveillance de la plombémie.

Les différentes VRS utilisées dans le cadre de cette étude sont celles utilisées aussi dans le programme wallon de biomonitoring, BMH-Wal. Elles sont reprises dans le Tableau 8.

Tableau 8: Valeurs de référence sanitaire – Adolescents – BIOBRO

Matrice	Substance	Valeur de référence sanitaire [µg/L]				Sources
		HBM I	HBM II	BE	Autres	
Sang	PFOA	2	10* (population générale) 5* (femmes en âge de procréer)			1
	PFOS	5	20* (population générale) 10* (femmes en âge de procréer)			1
	Indicateur PFAS NAS				2 20	5 -6
	PCBs Σ(138+153+180) x2	3.5	7			1
	Plomb				25	2 -3
Urine	Asi+DMA+MMA (TRA)			6.4		4
	Cadmium	0.5	2			1
	Mercure	7	25			1
	Thallium	5	/			1

(1) Apel *et al*. 2017; (2) EFSA. 2010; (3) Oleko *et al*. 2020 ; (4) Hays *et al*., 2010, (5) Conseil Scientifique PFAS, (6) NASEM, 2022

*Vu le petit nombre d'études disponibles, l'incertitude sur les résultats et la spécificité des groupes inclus dans les études utilisées pour établir les valeurs HBM II, elles ne sont pas destinées à quantifier le risque sur la santé d'un individu en raison de son niveau d'exposition, mais bien à mettre en évidence les individus pour lesquels des mesures sont à prendre afin de réduire leur exposition par application du principe de précaution (Schümann *et al*, 2021).

¹⁶ <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>

6.1.9 Communication durant la phase de recrutement

Avant et pendant la phase de recrutement, le projet, ses objectifs et son déroulement ont été diffusés selon différents canaux de communication. Le premier est la page internet sur le site de l'ISSEP : <https://www.issep.be/biobro/>

Des documents d'information expliquant en détails le projet ont été mis à la disposition des riverains de chaque zone étudiée (Annexe 1). Un flyer plus synthétique et des affiches ont également été rédigés à destination des citoyens, vivant autour des broyeurs à métaux wallons (Figure 17).



Figure 17 : Flyer/Affiche d'information BIOBRO – exemple d'Engis

A plusieurs reprises, tout au long de l'étude, l'équipe-projet a communiqué avec les communes et le secteur sur l'état d'avancement de BIOBRO.

6.1.10 Campagne de recrutement

La campagne de recrutement BIOBRO s'est organisée en plusieurs étapes. En premier lieu, une prise de contact avec tous les responsables (bourgmestres et/ou échevins) des communes concernées a permis de les informer du projet, de ses objectifs, de la méthodologie du biomonitoring humain, de son planning. Le but de cette réunion était également de solliciter l'appui des communes. La pleine collaboration des communes est l'une des clés de la réussite d'une telle étude, notamment pour les tâches liées à l'information des citoyens, au recrutement des participants et à l'organisation des séances de prélèvements. Ainsi des contacts réguliers avec les communes, essentiellement dans les premiers mois de l'étude, ont eu lieu par mail, par téléphone et en visio-conférence.

Le planning des différentes étapes a été élaboré par site et en concertation avec les communes.

6.1.10.1 Information des citoyens & Recrutement des participants

La campagne d'information des citoyens habitant dans les zones d'impact potentiel définies autour des broyeurs à métaux a été réalisée avec la collaboration active des communes concernées. L'équipe-

projet leur a fourni le matériel d'information (document d'information, flyer et affiche présentés ci-dessus) et, par commune, la liste des rues incluses dans la zone d'étude. Un courrier toute-boîte prêt à être distribué (exemple en annexe 3) a également été fourni. Ce courrier comprend les informations générales sur le projet mais également toutes les modalités pratiques (comment s'inscrire, date et lieu des séances de prélèvements, etc.). Les communes qui l'ont souhaité ont rédigé leurs documents sur base des données fournies par l'ISSEP. Les communes ont aussi relayé l'invitation à participer au projet via leur site Internet et les réseaux sociaux.

A côté de la diffusion de l'information par les communes, l'équipe-projet est également passée par l'intermédiaire des écoles secondaires, des clubs sportifs, des mouvements de jeunesse, des comités de quartier, etc. situés dans la zone d'étude pour atteindre les adolescents et les inviter à participer à BIOBRO. L'appel à participer au projet a également été relayé par les médias locaux et régionaux, presse écrite, radio et télévision.

Les riverains, les adolescents et leurs parents pouvaient à tout moment contacter l'équipe-projet pour poser leurs questions sur l'étude, via l'adresse mail et les numéros de téléphone (fixe et gsm) indiqués dans chacun des documents d'information.

L'inscription des riverains a été gérée par l'ISSEP soit en complétant le formulaire en ligne (aussi accessible par QR-code)(Figure 18), soit en contactant l'équipe-projet par mail ou téléphone.

Figure 18: Formulaire d'inscription en ligne – BIOBRO

La sélection de participants a été faite sur base des critères d'inclusion/exclusion définis dans l'étude. Ensuite, chaque participant a été averti personnellement par mail et sms. Dans ce mail, chaque participant recevait son code participant unique 'CRUSH***' avec son code de sécurité, codes personnels afin d'assurer l'anonymisation des participants. Ce code unique sera apposé sur tous les échantillons biologiques du participant. Cette convocation rappelait également les informations pratiques, contenait l'attestation de consentement à remplir et signer par les parents de l'adolescent, communiquait le lien Internet du questionnaire à compléter avant la séance avec l'aide des parents. L'entrée dans le questionnaire se fait avec le code participant et le code de sécurité, propres à chaque participant.

6.1.10.2 Séances de prélèvements

Les séances de prélèvements ont eu lieu dans des salles mises, gracieusement, à disposition des communes.

Le déroulement des séances de prélèvements était identique pour chaque participant :

1. La séance débutait toujours par une vérification administrative : signatures du document de consentement et remplissage du questionnaire en ligne;
2. Un petit questionnaire 'jour J' sous format papier était rempli par le participant le jour des prélèvements.
3. Le code unique du participant était collé sur le questionnaire 'Jour J', les tubes collecteurs de sang, le pot collecteur d'urine (et l'enveloppe avec la mèche de cheveux, le cas échéant);
4. Les échantillons de sang étaient prélevés par un professionnel de la santé agréé. L'échantillon d'urine était collecté par l'adolescent. Un minimum de 50-60 mL sont nécessaires pour faire l'ensemble des analyses prévues. Les échantillons biologiques étaient, ensuite, stockés dans un frigo-box réfrigéré à 4-6°C.

Traçabilité des échantillons de sang des adolescents

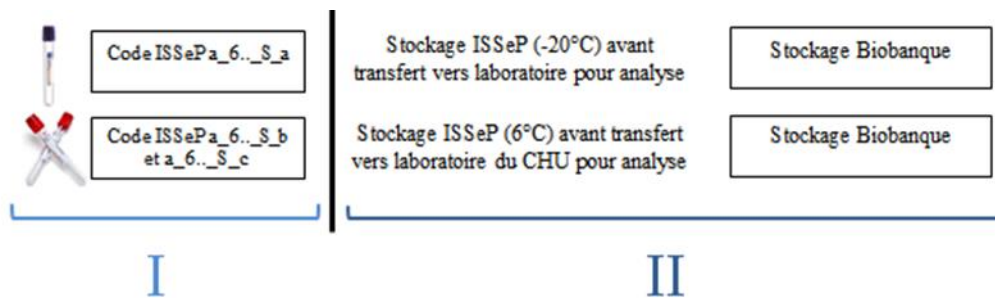


Figure 19: Traçabilité des échantillons de sang

Les échantillons de sang des adolescents empruntaient le trajet qui suit, de leur prélèvement jusqu'à leur stockage à l'ISSeP (Figure 19):

- (I) Collecte des échantillons de sang par ponction veineuse en débutant par le tube EDTA et en terminant par les 2 tubes secs. S'en suivait directement leur stockage momentané dans un frigo box réfrigérant.
- (II) Les tubes étaient ensuite acheminés vers l'ISSeP. Les tubes EDTA étaient stockés à une température de -20°C avant d'être transférés vers le laboratoire chargé des analyses de métaux (Sciensano). Les tubes secs étaient quant à eux entreposés dans un frigo (température maximale de 6°C) avant d'être transférés vers le laboratoire du CHU de Liège dans un délai maximal de 24 heures (pour respecter des exigences en matière d'analyse).
- (II) Une fois les analyses réalisées, les reliquats sont transférés à l'ISSeP et y sont stockés sous l'égide de la biobanque.

Traçabilité des échantillons d'urine des adolescents

Les échantillons d'urine des adolescents empruntaient le trajet suivant, de leur prélèvement jusqu'à leur stockage à l'ISSeP :

- Collecte de l'urine dans un pot en Polyéthylène (PE) d'une capacité de 100 ml (pot primaire).
- Aliquotage de l'urine dans 5 tubes :

- 2 tubes avec bouchon à visser en PolyPropylène (PP) de 15 ml ;
 - 3 tubes avec bouchon à visser en Polyéthylène (PE) de 10 ml ;
- Les 2 tubes de 15 ml étaient stockés à l'ISSeP dans une chambre froide (température maximale de 6°C) avant d'être transférés vers le laboratoire du CHU de Liège dans un délai maximal de 4 jours ;
- Les 3 tubes de 10 ml étaient stockés à l'ISSeP au congélateur à une température de -20°C avant d'être transférés aux laboratoires de l'UC Louvain – CUSL et de Sciensano.
- En cas d'excédent, cette quantité d'urine était conservée dans le pot primaire de 100 ml et stockée à l'ISSeP au congélateur à une température de -20°C, avant le transfert vers la biobanque.

6.2 Résultats et discussion

La campagne d'information des citoyens et de recrutement des participants du projet BIOBRO a été lancée dès mars 2022 autour de 4 des 7 sites de l'étude (lancement des 3 autres dès mai 2022). Chaque commune a distribué un courrier toute-boîte à l'ensemble des riverains de la zone d'étude, a placé des affiches en divers points stratégiques de son territoire, a posté des messages sur ses réseaux sociaux et/ou dans son bulletin communal. Dans quelques communes, les mouvements de jeunesse, les clubs sportifs ont aussi été mis dans la boucle. Un communiqué de presse a été rédigé par l'ISSeP et bien relayé par les médias (presse écrite, radios, tv locales).

Mi-avril un premier bilan a été fait pour les 4 sites où la campagne a été lancée. Malgré tous les moyens mis en place, force a été de constater que la participation citoyenne était faible (de 10 à 40%) en regard des objectifs visés par le protocole d'étude. Fin avril 2022, le comité d'accompagnement a fait le point. A l'issue de cette réunion, il apparaît de manière unanime que pour pouvoir rencontrer les objectifs, le protocole d'étude doit être maintenu en termes de public-cible (les adolescents) et d'effectifs visés (n=50 ou n=100, selon le site). Il a été décidé de relancer l'appel à participation (en diversifiant encore plus les moyens d'atteindre les adolescents) et de prolonger la période d'inscription jusqu'à fin juin, les séances de prélèvements étant ainsi reportées à la rentrée scolaire (début sept 2022). Les communes ont été associées à cette relance de la campagne d'information et d'invitation à participer au projet BIOBRO.

Fin juin, le bilan a été dressé pour l'ensemble des 7 sites, suite à la relance des 4 premiers sites et au lancement, début mai des 3 autres sites. De nouveau, malgré tous les moyens mis en place, les objectifs de recrutement fixés de manière à obtenir des résultats statistiquement robustes étaient loin d'être atteints (10 à 25 %) excepté pour le site d'Obourg-Mons. Le Comité d'accompagnement a décidé, de nouveau, de prolonger la période de recrutement pour l'ensemble des sites jusqu'à mi-septembre, le protocole de l'étude restant inchangé. Néanmoins, il a été décidé que si le taux de recrutement par site n'atteignait pas 70% de l'effectif visé, une analyse spécifique pour chaque broyeur ne pouvait être menée, une analyse globale pour l'ensemble des sites serait alors réalisée. Cette globalisation ne permettra pas de mettre en évidence des spécificités site par site mais renseignera sur l'influence que peut avoir le fait de vivre à proximité de telle installation sur l'imprégnation en diverses substances polluantes.

Finalement, les séances de prélèvements se sont déroulées entre le 28 septembre et le 25 octobre 2022 (Figure 20). L'effectif initialement prévu n'a pas été atteint (Tableau 9). Sur les 500 adolescents prévus pour l'ensemble des sites, 174 adolescents (35%) se sont manifestés pour participer à l'étude et 121 (24%) ont participé (présence à la séance de prélèvements). La participation par site a été très faible, entre 6 et 15 % de l'effectif fixé, excepté pour le site de Mons (Obourg) avec 74%. Ce site ayant atteint le seuil de 70%, il a fait l'objet d'une analyse spécifique (en accord avec les décisions prises par le Comité d'accompagnement). **Le traitement des données a porté sur 2 groupes : les riverains du site de broyage de Cometsambre d'Obourg et les riverains de 6 autres sites de broyage pris globalement. Bien que scientifiquement discutable, ce choix est dicté par les résultats du recrutement. Une seconde étape est envisagée s'il n'y a pas de différence significative entre ces 2 groupes, en agrégeant l'ensemble des sites pour augmenter l'effectif du groupe. Notons que dans ce cas, le site d'Obourg sera toujours aussi étudié à part.**

En outre, il est important de signaler que, vu le faible effectif final, les résultats doivent être interprétés avec prudence.

Figure 20: Photos de séance de prélèvements



Tableau 9: Bilan du recrutement : Participations effectives / Inscriptions

Bilan	Aubange (Ecore) 50	Beez (Dubail) 50	Obourg (Comet) 100	Engis (BST) 50	Charleroi (Derichebourg) 50	Courcelles (Keyser) 100	Châtelet (Comet) 100	7 BROYEURS 500
Participations / Inscriptions	6/11	7/10	74/94	8/13	5/9	6/12	15/25	121/175
% de l'effectif ciblé	12 %	14 %	74 %	16 %	10 %	6 %	15 %	24.2%

Sur l'ensemble des 7 sites, le rapport fille/garçon est équilibré. Cet équilibre est relativement bien respecté sur chaque site (Figure 21). La répartition des âges entre 12 ans et 19 ans est présentée à la Figure 22. Il faut également signaler que sur les 121 adolescent.e.s ayant participé au projet, on dénombre 22 fratries.

Figure 21: Répartition des adolescents recrutés selon le genre, pour les 7 sites et par site

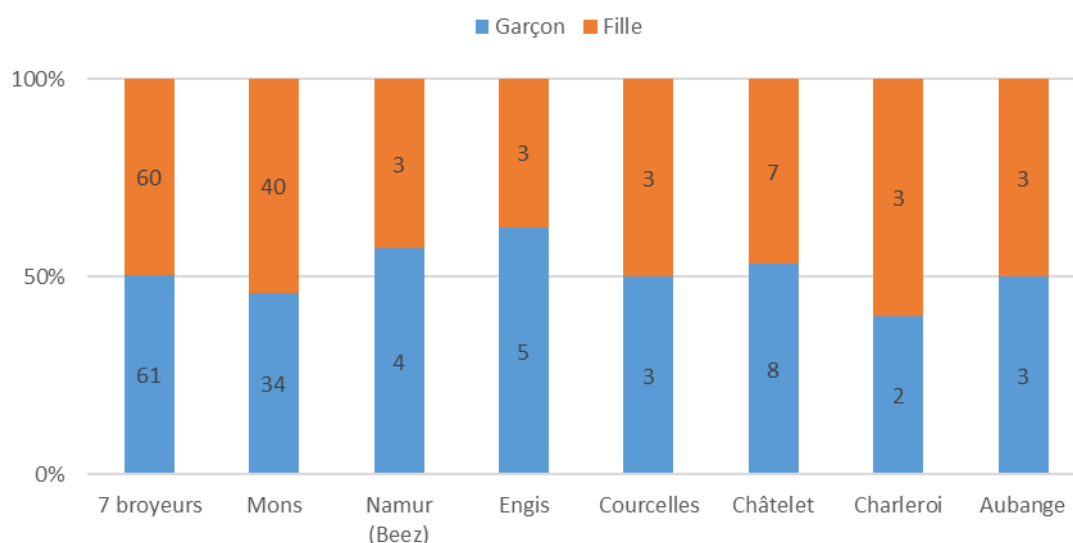
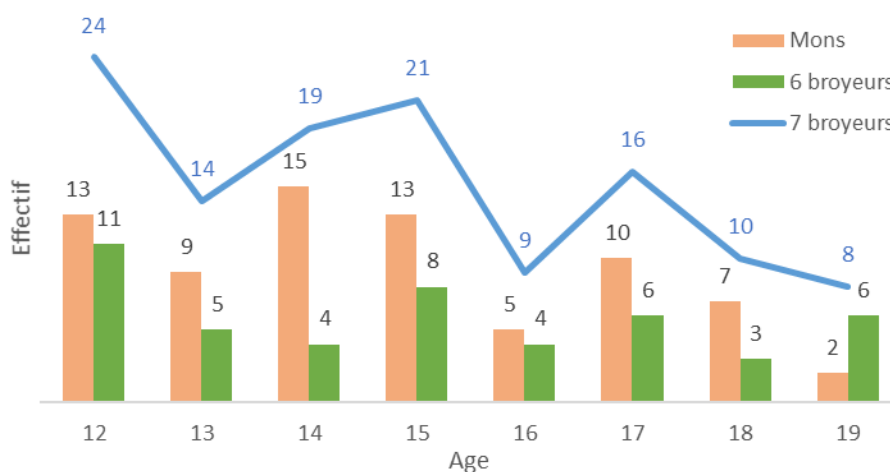


Figure 22: Répartition des adolescents recrutés selon l'âge, pour les 7 sites, pour le site de Mons-Obourg, pour les 6 autres sites



6.2.1 Description de l'échantillon d'étude

Ce paragraphe décrit l'échantillon d'étude sur la base de plusieurs items du questionnaire. Pour chacun des groupes, les variables catégorielles sont représentées en valeurs absolues et en pourcentage sur la base du nombre de participants. Les variables continues sont quant à elles représentées à l'aide de la moyenne et de l'écart-type ainsi que du minimum-maximum.

Les principales caractéristiques des 121 participants à l'étude BIOBRO sont présentées dans les tableaux suivants (Tableau 10), ainsi que la comparaison avec la population de contrôle wallonne (BMH-Wal 1- adolescents). Il est également mentionné si les 2 sous-groupes, site d'Obourg (Mons) et les 6 autres sites regroupés, diffèrent l'un de l'autre.

6.2.1.1 Caractéristiques démographiques et socio-économiques

Le Tableau 10 présente les caractéristiques démographiques et socio-économiques des participants au projet BIOBRO. 60 filles (49.6%) et 61 garçons (50.4%) ont participé à l'étude. Cette répartition est très similaire à celle de la population témoin wallonne (50.2% et 49.8%, respectivement). L'âge moyen des adolescents ayant participé à BIOBRO (14.9 ans) et ceux ayant participé à BMH-Wal (15.1 ans) (population de référence) est similaire ($p=0.224$). Si on examine la répartition sur la catégorie visée par le projet (12-19 ans), on constate une petite disparité ($p=0.044$).

Si on compare les deux sous-groupes de BIOBRO, le site d'Obourg et le groupe des 6 autres sites sont similaires, tant du côté du genre ($p=0.626$) qu'au niveau de l'âge ($p=0.594$ & $p=0.337$).

Le niveau d'éducation des adolescents du groupe 'BIOBRO' est significativement différent de celui des adolescents wallons ($p<0.05$). Cette différence est associée au mode de recrutement. En effet, dans BMH-Wal, les adolescents ont été recrutés surtout via les écoles secondaires. Ainsi, les adolescents ayant participé à BMH-Wal sont essentiellement des élèves et donc peu d'étudiants de l'enseignement supérieur. Par contre, il n'est pas significativement différent entre les sous-groupes BIOBRO ($p=0.271$). Cette observation est logique puisque le mode de recrutement est le même.

Plusieurs paramètres de la classe sociale ont été étudiés : le niveau scolaire des adolescents, le plus haut diplôme obtenu par les parents, le revenu du ménage. Comme signalé ci-dessus, la différence entre le niveau scolaire des adolescents BIOBRO et BMH-Wal est, très probablement, à imputer au

mode de recrutement différent. Outre ce paramètre, la comparaison entre le groupe BIOBRO et la population témoin wallonne ne montre pas de différence, ce qui signifie que la classe sociale du groupe d'étude BIOBRO est similaire à celle du groupe contrôle wallon. Il en est de même entre les sous-groupes BIOBRO, Obourg vs les 6 autres sites.

Parmi les 121 adolescents ayant participé à l'étude, 2 ont un parent ou membre du ménage qui travaille dans une des installations de broyeur à métaux et 7 dans la zone industrielle autour du broyeur à métaux.

Tableau 10: Caractéristiques démographiques et socio-économiques des participants BIOBRO – Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal

Paramètre	BIOBRO (7 sites - 121)	BMH-Wal (Wallonie - 283)	BIOBRO vs. BMH-Wal	Site Obourg (74)	6 autres sites (47)	Obourg vs. 6 autres sites
Sexe. n (%)						
Fille	60 (49.6)	142 (50.2)	p=0.914	38 (51.4)	22 (46.8)	p=0.626
Garçon	61 (50.4)	141 (49.8)		36 (48.6)	25 (53.2)	
Age n (%)						
Moyenne (SD)	14.9 (2.2)	15.1 (2)	p= 0.224	14.8 (2)	15 (2.4)	p=0.594
12 ans	24 (19.3)	39 (13.8)	p= 0.044	13 (17.6)	11 (23.4)	p=0.337
13 ans	14 (11.6)	37 (13.1)		9 (12.2)	5 (10.6)	
14 ans	19 (15.7)	31 (11)		15 (20.3)	4 (8.5)	
15 ans	21 (17.4)	43 (15.2)		13 (17.6)	8 (17)	
16 ans	9 (7.4)	54 (19.1)		5 (6.8)	4 (8.5)	
17 ans	16 (13.2)	50 (17.7)		10 (13.5)	6 (12.8)	
18 ans	10 (8.3)	19 (6.7)		7 (9.5)	3 (6.4)	
19 ans	8 (6.6)	10 (3.5)	2 (2.7)	6 (12.8)		
Nationalité à la naissance. n (%)						
Belge	117 (96.7)	263 (92.9)	p=0.520	74 (97.3)	45 (95.7)	p=0.351
Autre	4 (3.3)	20 (7.1)		2 (2.7)	2 (4.3)	
Etude actuelle. n (%)						
Secondaire générale	89 (74.2)	235 (84.5)	p= 0.00012	53 (71.6)	36 (78.3)	p=0.271
Secondaire technique	16 (13.3)	36 (12.9)		9 (12.2)	7 (15.2)	
Secondaire professionnelle	1 (0.8)	2 (0.7)		1 (1.4)	-	
Supérieur de type court	5 (4.2)	-		5 (6.8)	-	
Supérieur de type long	-	3 (1.1)		-	-	
Universitaire	5 (4.2)	1 (0.4)		2 (2.7)	3 (6.5)	
Contrat d'apprentissage	1 (0.8)	1 (0.4)		1 (1.4)	-	
Promotion sociale	-	-		-	-	
Secondaire artistique	3 (2.5)	-	3 (4.1)	-		
Niveau de diplôme de la mère. n (%)						
Primaire et Secondaire inférieur	7 (5.8)	23 (8.5)	p=0.395	5 (7.2)	2 (4.9)	p=0.600
Secondaire supérieur	13 (10.7)	46 (16.9)		7 (10.1)	6 (14.6)	
Supérieur court	45 (37.2)	112 (41.2)		26 (37.7)	19 (46.3)	
Supérieur long	45 (37.2)	91 (33.5)		31 (44.9)	14 (34.1)	
Niveau de diplôme du père. n (%)						
Primaire et Secondaire inférieur	6 (5)	26 (9.8)	p=0.137	2 (3)	4 (9.8)	p=0.365
Secondaire supérieur	19 (15.7)	69 (26)		12 (18.2)	7 (17.1)	
Supérieur court	35 (28.9)	73 (27.5)		20 (30.3)	15 (36.6)	
Supérieur long	47 (38.8)	97 (36.6)		32 (48.5)	15 (36.6)	
Revenu du ménage n (%)						
<2000€	10 (8.3)	19 (7.2)	p=0.386	6 (8.1)	4 (8.5)	p=0.165
2000-2999€	13 (10.7)	46 (17.5)		5 (6.8)	8 (17)	
3000-3999€	28 (23.1)	47 (17.9)		16 (21.6)	12 (25.5)	
4000-4999€	30 (24.8)	58 (22.1)		17 (23)	13 (27.7)	
>5000€	40 (33.1)	93 (35.4)		30 (40.5)	10 (21.3)	

6.2.1.2 Corpulence et tabagisme passif

Le tabagisme est une source d'exposition bien connue à différents polluants. Moins d'1% des adolescents ayant participé à BIOBRO a déclaré fumer quotidiennement contre un peu plus de 2% dans la population témoin. Le tabagisme passif n'est pas significativement différent par rapport à la population de référence ($p=0.135$). Le pourcentage fumeurs passifs est très similaire dans les deux sous-groupes de BIOBRO ($p=0.821$).

Certaines substances ont une forte affinité avec les tissus gras et peuvent dès lors s'y accumuler. La corpulence caractérisée par l'indice de masse corporelle ($IMC = \text{poids}/(\text{taille})^2$) est utile à prendre en compte pour l'étude de ces biomarqueurs.

Pour les adultes, l'OMS a défini plusieurs classes reflétant des situations normales et problématiques voire pathologiques (WHO Expert Committee on Physical Status, 1995) en fonction de l'IMC. Cette classification n'est cependant valide uniquement pour les adultes. L'interprétation de l'IMC d'un adolescent tient effectivement compte de l'âge, du sexe et nécessite que l'indice soit reporté sur une courbe spécifique basée sur l'usage de percentiles. L'indice de masse corporelle (IMC) moyenne des adolescents BIOBRO est de 20 kg/m² et n'est pas significativement différent de celui des adolescents wallons du groupe témoin, que ce soit pour les filles ou pour les garçons (respectivement $p=0.504$, $p=0.499$). Aucune différence d'IMC n'est observée entre les sous-groupes BIOBRO ($p=0.332$ et $p=0.342$)(Tableau 11).

Tableau 11: Exposition au tabagisme actif et passif des participants BIOBRO & Indice de masse corporelle des adolescents – Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal

Paramètre	BIOBRO (7 sites - 121)	BMH-Wal (Wallonie - 283)	BIOBRO vs. BMH-Wal	Site Obourg (74)	6 autres sites (47)	Obourg vs. 6 autres sites
Tabagisme. n (%)						
Non-fumeur	120 (99.2)	272 (96.5)	$p=0.617$	73 (98.6)	47 (100)	$p=0.424$
Fumeur	1 (0.8)	6 (2.1)		1 (1.4)	0	
Tabagisme passif						
Oui	12 (10.1)	38 (15.9)	$p=0.135$	7 (9.6)	5 (10.9)	$p=0.821$
Non	107 (89.9)	201 (84.1)		66 (90.4)	41 (89.1)	
Indice de masse corporelle – Filles kg/m²						
Moyenne (SD)	20 (2.9)	20.4 (3.4)	$p=0.504$	20.5 (3.4)	19.5 (2.8)	$p=0.332$
Min-Max	15.2-28.55	12.9-35.4		15.4-32.8	15.2-25.3	
Indice de masse corporelle – Garçons kg/m²						
Moyenne (SD)	20.4 (2.95)	20.3 (3.7)	$p=0.499$	20 (3)	20.9 (2.8)	$p=0.342$
Min-Max	13.2-27.7	14-38.1		13.2-27.7	16.7-27.7	

6.2.1.3 Consommations alimentaires

L'alimentation peut être une source d'exposition importante à divers polluants comme les métaux (Beal, 2020; Rai et al., 2019) ou certains polluants organiques persistants comme les dioxines et les PCBs (Fontcuberta et al., 2009; Winkler, 2015). Plus que la consommation ponctuelle, la fréquence de consommation de certains aliments a un impact sur l'exposition aux polluants. Les habitudes de consommation alimentaire sont reprises dans le Tableau 12.

Les comportements alimentaires des adolescents vivant autour d'un des broyeurs à métaux wallons ne sont pas significativement différents de ceux des adolescents wallons. Tous mangent plus souvent de la viande que des abats. Un tiers déclare manger au moins une fois par semaine du poisson. La

principale source d'eau de boisson est le robinet pour la majorité des adolescents (BIOBRO et population témoin). Une légère différence (à la limite de la significativité, $p=0.05$) est observée vis-à-vis du potager. Parmi les nombreuses questions de l'enquête BIOBRO, les adolescents (et/ou leurs parents) étaient invités à compléter un tableau sur la fréquence de consommation des fruits et légumes produits localement (dans leur potager, celui du voisin, celui du quartier). Trop d'incohérences dans les réponses ne permettent pas d'établir un profil de consommation des produits locaux. La question sur la consommation d'œufs locaux est exploitable. Les adolescents riverains d'un des broyeurs à métaux sont plus nombreux à consommer des œufs locaux que les adolescents wallons, bien que cette différence ne soit pas statistiquement significative ($p=0.064$).

Si on compare les habitudes alimentaires entre sous-groupes BIOBRO, site d'Obourg et les 6 autres sites, aucune différence n'est mise en évidence.

Tableau 12: Consommations alimentaires des participants BIOBRO – Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal

Paramètre	BIOBRO (7 sites - 121)	BMH-Wal (Wallonie - 283)	BIOBRO vs. BMH-Wal	Site Obourg (74)	6 autres sites (47)	Obourg vs. 6 autres sites
Consommation de poisson et fruits de mer en général n(%)						
Au moins une fois par semaine	41 (33.9)	106 (38.3)	$p=0.405$	24 (32.4)	17 (36.2)	$p=0.672$
Moins d'une fois par semaine	80 (66.1)	171 (61.7)		50 (67.6)	30 (63.8)	
Consommation de viande n(%)						
Au moins une fois par semaine	115 (95)	254 (95.5)	$p=0.846$	71 (95.9)	44 (93.6)	$p=0.565$
Moins d'une fois par semaine	6 (5)	12 (4.5)		3 (4.1)	3 (6.4)	
Consommation d'abats n(%)						
Au moins une fois par semaine	1 (0.8)	1 (0.4)	$p=0.569$	0	1 (2.1)	$p=0.208$
Moins d'une fois par semaine	120 (99.2)	264 (99.6)		74 (100)	46 (97.9)	
Consommation de lait et produits laitiers n(%)						
Au moins une fois par semaine	112 (92.6)	242 (91.3)	$p=0.682$	70 (94.6)	42 (89.4)	$p=0.285$
Moins d'une fois par semaine	9 (7.4)	23 (8.7)		4 (5.4)	5 (10.6)	
Consommation d'œufs n(%)						
Au moins une fois par semaine	94 (77.7)	222 (82.5)	$p=0.259$	57 (77)	37 (78.7)	$p=0.827$
Moins d'une fois par semaine	27 (22.3)	47 (17.5)		17 (23)	10 (21.3)	
Source d'eau de boisson n(%)						
Robinet	80 (66.1)	170 (60.5)	$p=0.482$	53 (71.6)	27 (57.4)	$p=0.196$
Bouteille plastique	33 (27.3)	86 (30.6)		17 (23)	16 (34)	
Bouteille en verre	4 (3.3)	16 (5.7)		3 (4.1)	1 (2.1)	
Puits, sources	-	3 (1.1)		-	-	
Autres	4 (3.3)	6 (2.1)		1 (1.4)	3 (6.4)	
Avez-vous un potager? n(%)						
Oui	57 (47.5)	101 (37)	$p=0.050$	35 (47.9)	22 (46.8)	$p=0.903$
Non	63 (52.5)	172 (63)		38 (52.1)	25 (53.2)	
Consommation d'œufs produits localement n(%)						
Oui	39 (32.2)	62 (23.3)	$p=0.064$	24 (32.4)	15 (31.9)	$p=0.953$
Non	82 (67.8)	204 (76.7)		50 (67.6)	32 (68.1)	

6.2.1.4 Autres caractéristiques

L'environnement dans lequel nous vivons a une influence sur notre exposition aux polluants. Cet environnement est caractérisé par une multitude d'éléments comme la zone géographique, les travaux réalisés, les éléments de décoration de l'habitat (Hankey et al., 2012; Manisalidis et al., 2020).

Les caractéristiques de l’habitat sont similaires. La majorité des adolescents vivent dans une maison avec jardin. Autour des broyeurs à métaux et en Wallonie, la plupart des adolescents habitent dans un logement construit avant 1980.

A titre indicatif, quelques informations sont données sur le temps passé par l’adolescent dans un trafic intense. Cette donnée est à considérer avec précaution, vu le caractère très subjectif de la question. La perception du caractère intense du trafic extérieur peut, fortement, varier d’une personne à l’autre.

Tableau 13: Caractéristiques de l’habitat et du trafic - Comparaison avec les caractéristiques de la population témoin BMH-Wal

Paramètre	BIOBRO (7 sites - 121)	BMH-Wal (Wallonie - 283)	BIOBRO vs. BMH-Wal	Site Obourg (74)	6 autres sites (47)	Obourg vs. 6 autres sites
Type de logement n(%)						
Maison avec jardin	117 (97.5)	257 (93.8)	p=0.097	73 (100)	44 (93.6)	p=0.029
Maison sans jardin	3 (2.5)	4 (1.5)		-	3 (6.4)	
Appartement à l'étage	-	12 (4.4)		-	-	
Autre	-	1 (0.4)		-	-	
Année de construction du logement n(%)						
Avant 1950	43 (35.8)	104 (38.4)	p=0.112	22 (30.1)	21 (44.7)	p=0.116
Entre 1950 et 1980	42 (35)	68 (25.1)		31 (42.5)	11 (23.4)	
Entre 1981 et 2000	13 (10.8)	25 (9.2)		6 (8.2)	7 (14.9)	
Après 2000	22 (18.3)	74 (27.3)		14 (19.2)	8 (17)	
Temps passé en moyenne dans des zones de trafic extérieur intense n(%)						
Moins de 30 minutes par jour	76 (62.8)	147 (53.5)	p=0.236			
30 minutes à 1 h par jour	32 (26.4)	97 (35.3)				
1 à 2 heures par jour	12 (9.9)	25 (9.1)				
Plus de 2 heures par jour	1 (0.8)	6 (2.2)				

6.2.2 Imprégnation des adolescents riverains des broyeurs à métaux

Pour rappel étant donné que l’effectif visé, que cela soit pour l’ensemble des 7 sites ou par site, n’est pas atteint, le traitement statistique des données d’imprégnations porte sur 2 groupes (au lieu d’une analyse site par site): les adolescents riverains du site d’Obourg (Mons) et les adolescents résidant autour des 6 autres sites de broyage pris globalement, malgré leur environnement différent. Ce choix est dicté par les résultats du recrutement.

Les statistiques descriptives de ces 2 groupes sont présentées ci-après. Pour chaque biomarqueur, le nombre de participants (N), la limite de quantification (LOQ) et le pourcentage de valeurs inférieures à la limite de quantification (N<LOQ), la moyenne géométrique (MG) et son intervalle de confiance à 95%, les percentiles P5, P25, P50, P75, P95 et son intervalle de confiance à 95% (si pertinent) ont été déterminés. Les p-value des tests Mann-Whitney et du z-test à une proportion sont également indiqués. Ces tests permettent de comparer les deux groupes : Obourg et les 6 autres sites.

Tableau 14: Statistiques descriptives des métaux dans l'urine pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L

	N	LOQ	N<LOQ	MG [95% CI]	P5	P25	P50	P75	P95 [95% CI]	p-value MW	p-value Z-test
Arsenic total											
Tous les sites	121	0.5	0%	10.5 [8.4-13.1]	2.0	5.0	9.4	19.8	104.2[45.7-333.2]		
Obourg	74	0.5	0%	9.6 [7.3-12.7]	1.1	4.9	11.5	19.9	47.2	0.9188	0.0170
Autres sites	47	0.5	0%	12.0 [8.3-17.5]	3.2	5.6	9.3	17.8	185.9		
Arsenic total (sans consommation récente de poisson)											
Tous les sites	85	0.5	0%	7.3 [5.9-9.0]	1.0	4.8	6.9	14.4	34.3		
Obourg	54	0.5	0%	7.3 [5.9-9.8]	1.0	4.6	6.6	16.7	38.0		
Arsenic total (sans consommation récente de riz)											
Tous les sites	91	0.5	0%	10.3 [8.1-13.1]	2.0	5.1	9.4	19.4	89.7		
Obourg	54	0.5	0%	9.6 [7.1-13.0]	1.7	4.9	11.9	19.8	43.7		
Arsenic total (sans consommation récente ni de poisson, ni de riz)											
Tous les sites	65	0.5	0%	7.6 [6.1-9.6]	1.2	4.9	6.9	14.5	34.3		
Arsénobétaïne											
Tous les sites	121	0.5	20%	3.4 [2.4-4.8]	<LOQ	0.8	3.6	11.0	86.4 [34.6-312.6]		
Obourg	74	0.5	20%	3.2 [2.1-4.8]	<LOQ	0.6	3.4	11.1	36.4	0.8974	0.0170
Autres sites	47	0.5	19%	3.8 [2.1-6.8]	<LOQ	0.9	3.7	9.4	137.1		
TRA											
Tous les sites	121	-	-	4.6 [4.1-5.3]	1.4	3.0	4.6	7.8	16.2 [12.9-21.0]		
Obourg	74	-	-	4.6 [3.9-5.5]	1.2	2.4	4.6	8.7	15.7	0.8810	0.6077
Autres sites	47	-	-	4.7 [3.8-5.7]	2.0	3.1	4.6	5.8	17.0		
TRA (sans consommation récente de poisson)											
Tous les sites	85	-	-	4.2 [3.6-4.9]	1.4	2.8	4.4	6.0	14.3		
Obourg	54	-	-	4.4 [3.5-5.4]	1.2	2.3	4.4	7.3	15.7		
TRA (sans consommation récente de riz)											
Tous les sites	91	-	-	4.5 [3.6-5.2]	1.4	3.0	4.4	6.7	14.7		
Obourg	54	-	-	4.5 [3.6-5.5]	1.4	2.3	4.4	7.9	15.6		
TRA (sans consommation récente ni de poisson, ni de riz)											
Tous les sites	65	-	-	4.3 [3.1-5.1]	1.4	2.8	4.3	6.0	14.6		
Cadmium											
Tous les sites	119	0.05	7.6%	0.14 [0.12-0.15]	<LOQ	0.09	0.15	0.23	0.37 [0.33-0.43]		
Obourg	72	0.05	8.3%	0.14 [0.12-0.16]	<LOQ	0.10	0.16	0.22	0.37 -	>0.05	>0.05
Autres sites	47	0.05	6.4%	0.16 [0.13-0.19]	<LOQ	0.10	0.17	0.27	0.38 -		
Chrome											
Tous les sites	119	0.2	69.7%		<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.2	0.3 [0.3-0.7]		
Obourg	72	0.2	69.4%		<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.2	0.3	>0.05	>0.05
Autres sites	47	0.2	70.2%		<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.2	0.6		
Cuivre											
Tous les sites	119	1	0%	10.3 [9.4-11.5]	3.2	8.1	11.2	14.8	24.7 [18.5-30.5]		
Obourg	72	1	0%	10.4 [9.1-12.0]	3.2	8.2	11.1	15.4	26 -	>0.05	>0.05
Autres sites	47	1	0%	10.4 [9.0-12.1]	3.2	7.7	11.2	13.8	24.4 -		
Mercure											
Tous les sites	120	0.25	94.2%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.44 [<0.205-0.60]		
Obourg	73	0.25	91.8%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.47 -	0.1770	0.3662
Autres sites	47	0.25	97.9%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
Nickel											
Tous les sites	119	1	20%	1.7 [1.5-2.0]	<LOQ	1.3	1.9	2.7	4.8 [4.3-6.9]		
Obourg	72	1	18%	1.6 [9.112.0]	<LOQ	1.2	2.0	2.6	4.2 -	>0.05	>0.05
Autres sites	47	1	21.3%	1.8 [1.5-2.1]	<LOQ	1.3	1.9	2.8	5.3 -		
Plomb											
Tous les sites	119	0.1	0.8%	0.62 [0.54-0.70]	0.22	0.44	0.63	0.97	1.67 [1.40-2.83]		
Obourg	72	0.1	1.4%	0.63 [0.56-0.71]	0.21	0.43	0.61	0.95	1.60 -	>0.05	>0.05
Autres sites	47	0.1	0%	0.68 [0.56-0.82]	0.24	0.46	0.65	0.98	2.42 -		

Sélénium											
Tous les sites	119	2	0%	27 [23.8-29.8]	7.7	19	32	39	62 [49.9-80.2]		
Obourg	72	2	0%	27 [22.4-30.8]	7.6	18	31	40	71 -	>0.05	>0.05
Autres sites	47	2	0%	27 [23.5-31.6]	8.5	20	31	38	53 -		
Thallium											
Tous les sites	119	0.05	0%	0.24 [0.22-0.27]	0.10	0.17	0.28	0.36	0.50 [0.46-0.58]		
Obourg	72	0.05	0%	0.25 [0.22-0.28]	0.09	0.17	0.28	0.38	0.48 -	>0.05	>0.05
Autres sites	47	0.05	0%	0.24 [0.21-0.29]	0.09	0.16	0.26	0.35	0.55 -		
Zinc											
Tous les sites	119	20	0%	402 [350-463]	82	249	417	710	1205 [1027-1613]		
Obourg	72	20	0%	394 [329-473]	88	239	401	715	1210 -	>0.05	>0.05
Autres sites	47	20	0%	415 [329-473]	78	255	433	658	1226 -		
	N	LOQ	N<LOQ	MG [95% CI]	P5	P25	P50	P75	P95 [95% CI]	p-value MW	p-value Z-test

Tableau 15: Statistiques descriptives des métaux dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L

	N	LOQ	N<LOQ	MG [95% CI]	P5	P25	P50	P75	P95 [95% CI]	p-value MW	p-value Z-test
Cadmium											
Tous les sites	120	0.09	15%	0.14 [0.12-0.16]	<LOQ	0.11	0.15	0.19	0.32 [0.29-0.60]		
Obourg	73	0.09	11%	0.15 [0.13-0.17]	<LOQ	0.12	0.15	0.19	0.29	0.1616	0.0638
Autres sites	47	0.09	21%	0.13 [0.10-0.16]	<LOQ	0.10	0.13	0.18	0.44		
Plomb											
Tous les sites	120	2	0%	9.32 [8.49-10.2]	4.48	6.54	9.15	12.1	19.9 [16.1-53.6]		
Obourg	73	2	0%	8.88 [7.88-10.0]	4.60	6.37	8.72	11.6	19.1	0.2379	0.1645
Autres sites	47	2	0%	10.1 [8.6-11.7]	4.87	7.81	9.82	12.6	25.2		

Tableau 16 : Statistiques descriptives des HAPs dans l'urine pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L

	N	LOQ	N<LOQ	MG [95% CI]	P5	P25	P50	P75	P95 [95% CI]	p-value MW	p-value Z-test	
1-naphtol												
Tous les sites	120	0.4	55.8%	0.40 [<0.4-0.47]	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.60	2.27 [1.93-6.68]			
Obourg	73	0.4	61.6%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.53	1.69 -	0.0395	<0.0001	
Autres sites	47	0.4	46.8%	0.50 [<0.4-0.47]	<LOQ	<LOQ	0.45	1.04	3.69 -			
2-naphtol												
Tous les sites	120	0.4	1.7%	4.63 [3.82-5.62]	0.81	2.26	4.92	8.74	26.10[18.74-59.08]			
Obourg	73	0.4	2.7%	4.31 [3.33-5.58]	0.69	2.11	4.01	8.58	27.59 -	0.3693	0.8148	
Autres sites	47	0.4	0%	5.18 [3.90-6.88]	1.05	2.35	5.80	10.46	20.36 -			
2-hydroxyfluorène												
Tous les sites	120	0.1	97.5%	min-max : <0.10-2.02								
Obourg	73	0.1	95.9%	min-max : <0.10-2.02							0.1641	0.1158
Autres sites	47	0.1	100%	-								
3- hydroxyfluorène												
Tous les sites	120	0.1	97.5%	min-max : <0.10-1.11								
Obourg	73	0.1	97.3%	min-max : <0.10-1.11							0.8424	0.3662
Autres sites	47	0.1	97.9%	min-max : <0.10-0.98								
9- hydroxyfluorène												
Tous les sites	120	0.1	59.2%	0.11 [<0.1-0.13]	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.21	0.98 [0.49-2.63]			
Obourg	73	0.1	56.2%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.24	1.00 -	0.2990	0.8148	
Autres sites	47	0.1	63.8%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.17	0.51 -			

1-hydroxyphénanthrène											
Tous les sites	120	0.1	42.5%	0.12 [0.10-0.14]	<LOQ	<LOQ	0.12	0.21	0.39 [0.33-0.884]		
Obourg	73	0.1	42.5%	0.12 [<0.10-0.14]	<LOQ	<LOQ	0.11	0.23	0.43 -	0.9866	0.8148
Autres sites	47	0.1	42.6%	0.12 [<0.10-0.15]	<LOQ	<LOQ	0.13	0.20	0.38 -		
2-hydroxyphénanthrène											
Tous les sites	120	0.1	90%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.14 [0.10-0.44]		
Obourg	73	0.1	89%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.17 -	0.6458	0.3662
Autres sites	47	0.1	91.5%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.12 -		
3-hydroxyphénanthrène											
Tous les sites	120	0.1	71.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.11	0.25 [0.19-0.57]		
Obourg	73	0.1	72.6%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.12	0.28 -	0.9326	0.8148
Autres sites	47	0.1	70.2%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.11	0.19 -		
4-hydroxyphénanthrène											
Tous les sites	120	0.1	89.2%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.17 [0.13-0.65]		
Obourg	73	0.1	87.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.18 -	0.4980	0.8148
Autres sites	47	0.1	91.5%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.13 -		
1- hydroxypyrene											
Tous les sites	120	0.15	95%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
Obourg	73	0.15	94.5%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.15 -	0.8033	0.8148
Autres sites	47	0.15	95.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ -		

Tableau 17: Statistiques descriptives des PFAS dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en µg/L

	N	LOQ	N<LOQ	MG [95% CI]	P5	P25	P50	P75	P95 [95% CI]	p-value MW	p-value Z-test
PFHxA											
Tous les sites	116	0.1	100%								
PFHpA											
Tous les sites	116	0.1	100%								
PFOA											
Tous les sites	116	0.5	0%	1.14 [1.08-1.20]	0.75	0.98	1.11	1.30	1.82 [1.56-3.29]		
Obourg	71	0.5	0%	1.15 [1.09-1.21]	0.84	1.00	1.10	1.29	1.55 -	0.7296	0.0012
Autres sites	45	0.5	0%	1.13 [1.01-1.26]	0.59	0.86	1.16	1.31	2.11 -		
PFNA											
Tous les sites	116	0.1	6.9%	0.27 [0.24-0.30]	<LOQ	0.19	0.28	0.41	0.62 [0.54-0.97]		
Obourg	71	0.1	2.8%	0.28 [0.25-0.32]	0.14	0.19	0.28	0.42	0.66 -	0.7813	0.3926
Autres sites	45	0.1	13.3%	0.24 [0.20-0.30]	<LOQ	0.19	0.29	0.40	0.56 -		
PFDA											
Tous les sites	116	0.1	41.4%	0.11 [<0.1-0.12]	<LOQ	<LOQ	0.12	0.20	0.33 [0.29-0.43]		
Obourg	71	0.1	47.9%	0.10 [<0.1-0.13]	<LOQ	<LOQ	0.11	0.20	0.40 -	0.4343	0.1238
Autres sites	45	0.1	31.1%	0.12 [<0.1-0.14]	<LOQ	<LOQ	0.14	0.19	0.25 -		
PFHxS											
Tous les sites	116	0.15	0.9%	0.51 [0.47-0.56]	0.27	0.37	0.49	0.67	1.13 [0.91-1.69]		
Obourg	71	0.15	0%	0.63[0.56-0.70]	0.32	0.49	0.59	0.82	1.35 -	<0.0001	0.1238
Autres sites	45	0.15	2.2%	0.37 [0.33-0.42]	0.22	0.31	0.38	0.46	0.67 -		
PFOS											
Tous les sites	116	0.5	0%	2.71 [2.36-3.12]	0.90	1.57	2.31	4.79	10.70 [7.82-21.4]		
Obourg	71	0.5	0%	3.12 [2.59-3.77]	1.03	1.73	3.10	5.21	12.90 -	0.0275	0.1238
Autres sites	45	0.5	0%	2.17 [1.79-2.62]	0.82	1.45	2.01	2.94	6.52 -		

Tableau 18: Statistiques descriptives des PBDEs dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en ng/g.lip

PBDE-28											
Tous les sites	115	5.4ng/L	100%								
PBDE-47											
Tous les sites	115	5ng/L	73%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	1.7 [1.4-4.4]	
Obourg	70	5ng/L	71.4%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	2.2 - -	0.5954
Autres sites	45	5ng/L	75.6%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.7	
PBDE-99											
Tous les sites	115	5.3ng/L	100%								
PBDE-100											
Tous les sites	115	5 ng/L	100%								
PBDE-153											
Tous les sites	115	5.3ng/L	91.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9 [<LOQ-1.6]	
Obourg	70	5.3ng/L	90.0%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9 -	0.5071
Autres sites	45	8.3ng/L	93.3%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7 -	
PBDE-154											
Tous les sites	115	6 ng/L	100%								
PBDE-183											
Tous les sites	115	5 ng/L	100%								

Tableau 19: Statistiques descriptives des PCBs indicateurs dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en ng/g.lip

	N	LOQ	N<LOQ	MG [95% CI]	P5	P25	P50	P75	P95 [95% CI]	p-value MW	p-value Z-test
PCB-28											
Tous les sites	116	18ng/L	94%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.7 -		
Obourg	71	18ng/L	93%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.8 -	0.6019	0.8642
Autres sites	45	18ng/L	95.6%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
PCB-52											
Tous les sites	116	15ng/L	96.6%		min-max : <LOQ-11.6						
Obourg	71	15ng/L	95.8%		min-max : <LOQ-11.4					0.5785	
Autres sites	45	15ng/L	97.8%		min-max : <LOQ-11.6						
PCB-101											
Tous les sites	116	15ng/L	95.7%		min-max : <LOQ-12.8						
Obourg	71	15ng/L	95.8%		min-max : <LOQ-12.5					0.9615	
Autres sites	45	15ng/L	95.6%		min-max : <LOQ-12.9						
PCB-118											
Tous les sites	116	5 ng/L	13.8%	1.8 [1.6-2.1]	<LOQ	1.2	2.1	2.8	4.44 [3.7-7.3]		
Obourg	71	5 ng/L	16.9%	1.8 [1.5-2.1]	<LOQ	1.2	2.1	2.9	4.2 -	0.6017	0.6080
Autres sites	45	5 ng/L	8.9%	0.24 [0.20-0.30]	<LOQ	1.3	1.9	2.6	4.6 -		
PCB-138											
Tous les sites	116	6 ng/L	0%	7.3 [6.6-8.1]	3.0	4.9	7.8	11.3	16.4 [14.8-19.9]		
Obourg	71	6 ng/L	0%	7.4 [6.6-8.4]	3.3	4.9	7.8	11.4	16.6 -	0.4580	0.6080
Autres sites	45	6 ng/L	0%	7.1 [6.0-8.5]	2.6	5.1	7.5	11.0	15.8 -		
PCB-153											
Tous les sites	116	7 ng/L	0%	10.2 [9.2-11.5]	3.7	6.5	10.7	16.3	25.0 [22.9-33.3]		
Obourg	71	7 ng/L	0%	10.4 [9.1-11.9]	4.7	6.6	10.7	16.1	25.2 -	0.6301	0.8642
Autres sites	45	7 ng/L	0%	10.1 [8.2-12.3]	3.2	6.5	10.8	16.3	23.0 -		
PCB-180											
Tous les sites	116	5 ng/L	0.9%	4.9 [4.3-5.6]	1.6	3.0	4.8	7.4	16.1 [13.8-22.9]		
Obourg	71	5 ng/L	1.4%	4.6 [3.9-5.5]	1.9	2.9	4.4	7.0	15.2 -	0.4648	0.8642
Autres sites	45	5 ng/L	0%	5.3 [4.2-6.8]	1.3	3.1	5.5	9.2	16.9 -		

Tableau 20: Statistiques descriptives des PCBs dioxin-like dans le sang pour l'ensemble des 7 sites autour des broyeurs, pour le site d'Obourg, pour les 6 autres sites, en ng/g.lip

	N	LOQ	N<LOQ	MG [95% CI]	P5	P25	P50	P75	P95 [95% CI]	p-value MW	p-value Z-test
PCB-77											
Tous les sites	115	1ng/L	100%								
PCB-81											
Tous les sites	115	1ng/L	100%								
PCB-126											
Tous les sites	115	1ng/L	100%								
PCB-169											
Tous les sites	115	1ng/L	100%								
PCB-105											
Tous les sites	115	5.5ng/L	87%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3 -		
Obourg	71	5.5ng/L	81.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5 - -	0.0413	0.4065
Autres sites	44	5.5ng/L	95.5%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
PCB-114											
Tous les sites	115	1.2ng/L	79.1%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.4 [0.3-0.6]		
Obourg	71	1.2ng/L	83.1%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.4 -	0.1672	0.0086
Autres sites	44	1.2ng/L	72.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.2	0.4 -		
PCB-123											
Tous les sites	115	1.6ng/L	100%								
PCB-156											
Tous les sites	115	3.4ng/L	49.6%	0.6 [0.5-0.7]	<LOQ	<LOQ	0.6	1.1	2.3 [2.0-2.8]		
Obourg	71	3.4ng/L	57.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	2.1 -	0.0456	0.2131
Autres sites	44	3.4ng/L	36.4%	0.8 [0.6-1.0]	<LOQ	<LOQ	0.9	1.5	2.5 -		
PCB-157											
Tous les sites	115	2.1ng/L	85.2%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5 [0.5-0.7]		
Obourg	71	2.1ng/L	88.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5 -	0.1857	0.2131
Autres sites	44	2.1ng/L	79.5%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7 -		
PCB-167											
Tous les sites	115	2.3ng/L	70.4%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	0.8 [0.7-1.2]		
Obourg	71	2.3ng/L	71.8%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	0.7 -	0.5706	0.0528
Autres sites	44	2.3ng/L	68.2%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	1 -		
PCB-189											
Tous les sites	116	2 ng/L	98.3%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
Obourg	71	2 ng/L	98.6%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
Autres sites	44	2 ng/L	97.7%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		

6.2.2.1 Métaux

Les statistiques descriptives des imprégnations des adolescents, riverains des broyeurs à métaux wallons du projet sont reprises dans le Tableau 14 et le Tableau 15, respectivement pour les métaux urinaires et les métaux sanguins.

Arsenic

L'arsenic total et l'arsenic spécié ont été dosés dans les échantillons d'urine des participants. L'arsenic a été quantifié chez tous les participants au projet BIOBRO. La concentration médiane (P50) en arsenic total pour l'ensembles des adolescents, riverains d'un des 7 broyeurs à métaux, est de 9.4 µg/L, tandis que le P95 est de 104.2 µg/L. Aucune différence significative n'a été observée entre les adolescents d'Obourg et ceux des 6 autres sites regroupés (p = 0.9188).

Comme attendu, les adolescents n'ayant pas consommé des produits de la mer dans les 4 jours précédant le prélèvement d'urine ont une concentration médiane en arsenic total plus basse et un percentile 95, 3 fois moins élevé (P50 = 6.9 µg/L et P95 = 34.3 µg/L). La consommation récente de riz a aussi un impact sur les concentrations urinaires en arsenic total, notamment sur le percentile 95 qui est plus bas pour ceux qui n'ont pas mangé de riz récemment (P 95 = 89.7 µg/L). Les statistiques descriptives sont aussi renseignées pour le groupe des adolescents, vivant autour d'un des 7 broyeurs, ayant déclaré n'avoir mangé ni de poisson, ni de riz récemment (avant le prélèvement urinaire). Une comparaison entre le site d'Obourg et les 6 autres sites regroupés n'est pas faite pour ce sous-groupe (ni poisson, ni riz) en raison d'effectifs trop faibles.

La distribution en arsénobétaïne (AB) est similaire dans les sous-groupes, Obourg d'un côté et les 6 autres sites d'un autre (p= 0.8974).

Concernant les concentrations en Toxic Relevant Arsenic (TRA), aucune différence significative n'a été observée entre les adolescents du site d'Obourg et ceux des 6 autres sites regroupés (p = 0.8810). La concentration médiane pour des adolescents habitant à proximité d'un des broyeurs à métaux est de 4.6 µg/L. Comme attendu, la non consommation récente de poisson ou de riz semble avoir peu d'influence sur les concentrations en TRA. Les adolescents n'ayant pas mangé récemment du poisson ou du riz ont des concentrations en TRA légèrement plus basses (P 50 = 4.4 µg/l).

La valeur de référence sanitaire de l'arsenic toxique (TRA), basée sur des effets vasculaires et cutanés (6.4 µg/L), est dépassée par 29 % des adolescents ayant participé au projet BIOBRO. Ce dépassement atteint 21 % chez les adolescents wallons (BMH-Wal). Au niveau européen, la comparaison des concentrations urinaires de TRA avec le BE 'Arsenic toxique' montre clairement que tous les P95 des valeurs d'exposition mesurées dans différentes études dépassent la valeur actuelle de 6.4 µg/L, indiquant que des risques sanitaires en regard de cette BE sont probablement répandus dans la population générale (Buekers *et al.*, 2023).

Cadmium

La concentration médiane et le percentile P95 en Cd urinaire sont légèrement inférieurs pour les adolescents autour d'Obourg par rapport aux 6 autres sites regroupés. La cadmiurie est semblable dans les populations étudiées (pas de différence significative (p>0.05)). D'un point de vue risque pour la santé, très peu des adolescents (0.8 %) vivant à proximité d'un des broyeurs à métaux ont atteint la valeur de 0.5 µg/L pour le cadmium urinaire, valeur HBM I définie par la German Human Biomonitoring Commission pour les enfants et les adolescents. Aucun n'atteint le niveau HBM II établi à 2 µg/L.

Aucune différence significative n'a été observée dans la distribution en cadmium sanguin entre les adolescents résidant autour d'Obourg et ceux du groupe 'autres des broyeurs à métaux' (p=0.1616). Sans que cela soit statistiquement significatif, le P95 a tendance à être plus bas chez les adolescents d'Obourg par rapport aux 6 autres sites regroupés.

Chrome

Le pourcentage de valeurs non quantifiées dans la population étudiée est relativement élevé (69.7%, LOQ : 0.2 µg/L). Seuls les percentiles P75 & P95 ont pu être déterminés (Tableau 14). Aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les deux sous-groupes.

Cuivre

La distribution du cuivre urinaire est similaire entre les sous-groupes de l'étude BIOBRO. La médiane (P50) est de 11.2 µg/L et la moyenne géométrique est de 10.3 µg/L (Tableau 14).

Mercurure

Parmi les adolescents de l'étude, résidant autour d'un des broyeurs à métaux, la grande majorité ne présente pas de taux de mercure urinaire supérieur à la LOQ (0.25µg/L). Aucune différence significative dans les concentrations urinaires en mercure n'a été observée entre les 2 sous-groupes BIOBRO (Obourg, d'un côté, les 6 autres sites ensemble, d'un autre côté). Aucune différence significative n'a été observée en fonction du port d'amalgames dentaires ou de consommation récente de poissons.

La valeur HBM I de la Commission Nationale de Biomonitoring allemande pour le mercure dans les urines est de 7 µg/L. Aucun participant n'atteint cette valeur de référence sanitaire.

Nickel

Aucune différence significative n'est observée dans la distribution entre les concentrations en nickel urinaire chez les adolescents et celles des sous-populations étudiées dans BIOBRO ($p > 0.05$). La médiane (P50) et le percentile 95 sont, respectivement, de 1.9 µg/L et 5.3 µg/L et, de 2.0 µg/L et 4.2 µg/L pour Obourg et pour le groupe des 6 autres sites.

Plomb

La plomburie moyenne (plomb urinaire) est similaire entre les deux groupes étudiés dans BIOBRO ($p > 0.05$). Sans que cela soit statistiquement significatif, le percentile 95 a tendance à être plus élevé chez les adolescents vivant à proximité des 6 autres broyeurs à métaux, vis-à-vis du site d'Obourg.

Aucune différence significative n'est observée entre les adolescents d'Obourg et les adolescents vivant autour des 6 autres sites pour le plomb sanguin ($p = 0.2379$). La plombémie est donc semblable pour les populations étudiées.

Cinq pourcents (5 %) des concentrations mesurées en plomb sanguin chez les adolescents vivant autour d'un des broyeurs à métaux atteignent la valeur de vigilance de la France pour la gestion de la plombémie (25 µg/L).

Sélénium

Le sélénium a été quantifié dans l'urine de tous les adolescents résidant autour d'un des broyeurs à métaux wallons. Aucune différence significative n'a été mise en évidence ($p > 0.05$) dans les distributions des populations étudiées, bien que l'on constate une P95 plus élevée chez les adolescents d'Obourg.

Les « Biomonitoring Equivalent » basés sur les besoins moyens estimés en Se établis pour assurer l'adéquation nutritionnelle au niveau de la population et les niveaux d'apport supérieurs tolérables destinés à protéger d'un effet toxique (sélénose) ont été estimés à, respectivement, 10 µg/L et 90-110 µg/L dans l'urine chez l'adulte. Il n'a pu être établi si le BE associé au sélénium dans l'urine chez les adultes serait approprié comme valeur de dépistage chez les enfants (âge non précisé) (Hays et al., 2014).

Parmi les adolescents riverains des broyeurs à métaux, environ 9% ont une valeur < 10 µg Se /L. Aucun n'a atteint le seuil de 90 µg Se /L

Thallium

Le thallium a été dosé chez tous les adolescents résidant autour d'un des broyeurs à métaux et ayant participé à l'étude. Les distributions de Tl urinaire sont similaires dans les populations étudiées ($p > 0.05$). La médiane est de l'ordre de 0.28 µg Tl /L.

Du point de vue des risques sanitaires, aucun participant de l'étude BIOBRO n'atteint la valeur HBM I de 5 µg/L pour le thallium, définie par la German Human Biomonitoring Commission.

Zinc

Aucune différence significative n'a été mise en évidence au niveau du Zn urinaire entre les adolescents du site d'Obourg et les adolescents des autres sites ($p > 0.05$). Les distributions de Zn urinaire sont similaires dans les populations étudiées. La médiane pour l'ensemble des 7 broyeurs est de 417 µg/L et la moyenne géométrique est de 402 µg/L.

6.2.2.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les métabolites des HAPs recherchés dans les urines des riverains sont 1- et 2- naphthols, 2-, 3- et 9-hydroxyfluorènes, 1-, 2-, 3- et 4-hydroxyphénanthrènes, 1-hydroxypyrrène. Dans la littérature, les concentrations urinaires en HAPs sont souvent décrites séparément pour les non-fumeurs et les fumeurs, ces derniers présentant des concentrations urinaires plus élevées. La présence d'un seul fumeur dans le groupe total (7 sites) n'a pas permis de réaliser de test statistique pour corrélérer le statut tabagique et les concentrations urinaires en métabolites de HAPs. Les métabolites du naphthalène, 1- et 2-naphthol, ont été retrouvés dans un grand nombre d'échantillons, respectivement dans 44% et 98% de l'ensemble des adolescents de l'étude (Tableau 16). Les trois autres métabolites de HAPs retrouvés le plus souvent sont le 1- et le 3-hydroxyphénanthrène (58% et 29%), et le 9-hydroxyfluorène, avec 41%. Le 2- et 4-hydroxyphénanthrène ont été quantifiés dans environ 10% des échantillons. Les 2- et 3-hydroxyfluorènes, ainsi que le 1-hydroxypyrrène n'ont été détectés positivement que dans 2.5% et 5% des échantillons respectivement.

En terme de concentrations, comme attendu, le 2-naphthol, métabolite le plus quantifié chez presque tous les adolescents, présente les concentrations les plus élevées (P50 = 4.92 µg/L et P95 = 26.1 µg/L), suivi de loin par le 1-naphthol (P95 = 2.27 µg/L pour l'ensemble des 7 sites), par le 9-hydroxyfluorène (P95 = 0.98 µg/L), le 1-hydroxyphénanthrène (P95 = 0.39 µg/L), le 3-hydroxyphénanthrène (P95 = 0.25 µg/L), le 4-hydroxyphénanthrène (P95 = 0.17 µg/L) et le 2-hydroxyphénanthrène (P95 = 0.14 µg/L).

Aucune différence significative entre les sites n'a été observée pour l'ensemble des métabolites excepté pour le 1-naphthol. Pour ce dernier, des concentrations significativement plus basses ont été mesurées dans les échantillons d'urine des adolescents d'Obourg, par rapport au groupe formé des 6 autres sites ($p = 0.0395$ et $p < 0.0001$ pour les tests de Mann-Whitney et z-tests), avec des valeurs correspondant aux P95 de 1.69 µg/L et 3.68 µg/L respectivement. Il faut, aussi, noter que la fréquence de quantification est, respectivement, de 38.4 % et 53.2 %.

6.2.2.3 Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)

Parmi les 7 PFAS recherchés, le PFHxA et le PFHpA n'ont jamais été retrouvés dans le sang des adolescents, riverains d'un des broyeurs à métaux. A l'opposé, le PFOS, le PFOA et le PFHxS ont été quantifiés chez, presque, tous les adolescents. Tandis que le PFNA et le PFDA ont été retrouvés dans, respectivement, 93% et 59%.

Le PFOS est la substance perfluorée mesurée en plus grande concentration dans le sang des adolescents, riverains des broyeurs, avec P50 = 2.31 µg/L (pour l'ensemble des 7 sites), suivi du PFOA (P50 = 1.11 µg/L), du PFHxS (P50 = 0.49 µg/L pour l'ensemble des 7 sites), du PFNA (P50 = 0.28 µg/L) et du PFDA (P50 = 0.12 µg/L).

Le test statistique de Mann-Whitney a montré des différences significatives entre les imprégnations en PFOS et PFHxS des adolescents d'Obourg comparés aux adolescents des 6 autres sites regroupés (respectivement, $p = 0.0275$ et $p < 0.0001$). Les concentrations médianes (P50) et la moyenne géométrique (MG) sont plus élevées à Obourg (Tableau 17). Les z-test n'ont pas montré de différence vis-à-vis des P95. Pour les autres PFAS, aucune différence significative n'a été observée.

Contrairement à ce qui est attendu, aucune différence significative n'a été observée en fonction du sexe de l'adolescent (Bartolomé et al., 2017 ; Bjeremo et al., 2013 ; Schoeters et al., 2022 ; Ingelido et al., 2010 ; Pirard et al., 2020).

L'évaluation du risque sanitaire associé à l'exposition aux PFAS est basée sur l'utilisation de l'indicateur PFAS NAS (voir paragraphe 6.1.8) préconisé par le Conseil Scientifique PFAS. Dans le cadre de ce biomonitoring, l'indicateur PFAS NAS calculé est incomplet puisque parmi les PFAS, 2 composants n'ont pas été dosés : MeFOSAA et PFUnDA. De plus, les formes ramifiées du PFOS et PFOA n'ont également pas été dosées. Dès lors, les valeurs de l'indicateur PFAS NAS pour les participants de l'étude sont sous-estimées. Certains PFAS à prendre en compte n'ont pas ou peu été quantifiés dans la population étudiée. Dès lors, les valeurs manquants (<LOQ) doivent être remplacées. La méthode utilisée est l'imputation des LOQ par la méthode de la limite basse (=0) ou la limite haute (=valeur LOQ) (lower - upper bounds). Dans l'addition des concentrations en PFAS, la limite haute a été utilisée (worst case).

99% des adolescents ayant participé à l'étude dépassent le seuil de 2 µg/L dont 1.7% dépassent le seuil de 20 µg/L. Pour rappel, sous 2 µg/L, il n'y pas d'effet néfaste attendu suite à l'exposition aux PFAS. Il existe un risque d'effets indésirables, entre 2 et 20 µg/L, en particulier chez les populations sensibles, et un risque accru d'effets indésirables au-delà de 20 µg/L.

Pour le PFOA, 4.3% des adolescents, riverains des broyeurs à métaux, dépassent la valeur HBM I de 2 µg/L définie par la German Human Biomonitoring Commission mais aucun n'atteint la valeur HBM II¹⁷ (10 µg/L en population générale, 5 µg/L pour le sous-groupe 'femmes en âge de procréer')(Tableau 21). Pour le PFOS, 24.1% des adolescents dépassent la valeur HBM I de 5 µg/L définie par la German Human Biomonitoring Commission dont 5.1 % dépassent la valeur HBM II (20 µg/L en population générale, 10 µg/L pour le sous-groupe 'femmes en âge de procréer')(Tableau 21).

¹⁷ Les valeurs HBM II de PFOS et PFOA ne sont pas destinées à quantifier le risque sur la santé d'un individu en raison de son niveau d'exposition, mais bien à mettre en évidence les individus pour lesquels des mesures sont à prendre afin de réduire leur exposition par application du principe de précaution. Comme dit au paragraphe 6.1.8, le Conseil Scientifique PFAS préconise l'utilisation de la valeur HBM I en complément de l'indicateur PFAS NAS.

Tableau 21: Pourcentage de participants par rapport aux valeurs de référence sanitaire HBM I et HBM II pour le PFOA et le PFOS

< HBM I Aucun effet sur la santé n'est attendu	Entre HBM I et HBM II Effets néfastes sur la santé à ne pas exclure	> HBM II Possibilité d'effets nocifs à long terme sur la santé
PFOA		
95.7 %	4.3 %	0 %
PFOS		
75.9 %	19 %	5.1 %

6.2.2.4 Polybromodiphényléthers (PBDEs)

Parmi les 7 PBDEs recherchés dans le sang des adolescents, riverains des broyeurs à métaux, 5 n'ont jamais été quantifiés : PBDE-28, -99, -100, -154, -183 (Tableau 18). Quant aux concentrations en PBDE-47 et -153 mesurées dans le sang, elles sont très faibles, P 95 = 1.7 et 0.9 ng/g.lip, dans 27% et 8.7% des échantillons, respectivement. Aucune différence significative n'a été observée entre les deux sous-groupes BIOBRO, Obourg et les 6 autres sites regroupés.

6.2.2.5 Polychlorobiphényles (PCBs)

Les PCBs indicateurs et les PCBs dioxin-like ont été recherchés dans le sang des adolescents, riverains de tous les broyeurs à métaux. Ils ont aussi été analysés dans des échantillons de cheveux des adolescents résidant autour du broyeur de Châtelet.

PCBs indicateurs (Tableau 19)

Les PCB-28, -52, -101 n'ont été quantifiés que dans quelques échantillons (3.4 à 6%), tandis que les PCB-118, -138, -153 et -180 ont été quantifiés dans 86% (PCB-118) à 100% des échantillons (PCB-138 et -153) à des concentrations médianes (P50) variant de 2.1 à 10.7 ng/g lipide (10.8 à 57.4 ng/L) suivant le PCB.

Aucune différence significative n'a été observée entre les sites (Obourg et les 6 autres sites) ($p > 0.05$).

La valeur de référence sanitaire HBM I de la Commission Nationale de Biomonitoring allemande pour la somme des PCBs (-138,-153,-180) dans le sérum est de 3.5 µg/L. Aucun participant à l'étude BIOBRO n'atteint cette valeur de référence sanitaire.

PCBs dioxin-like (Tableau 20)

Plusieurs PCBs dl n'ont jamais été détectés dans les échantillons de sang des adolescents vivant autour des broyeurs à métaux : PCB-77, -81, -123, -126, -169. Le taux de quantification du PCB-189 est aussi très faible (1.7%). Le PCB dl le plus retrouvé est le PCB-156, avec 50 % de valeurs supérieures à la limite de quantification et un P95 de 2.3 ng/g lipide (12.2 ng/L), suivi par le PCB-105 (P95 : 1.3 ng/g lip ; 7 ng/L), PCB-167 (P95 : 0.8 ng/g lip ; 4 ng/L), PCB-114 (P95 : 0.4 ng/g lip ; 2.1 ng/L) et PCB--157 (P95 : 0.5 ng/g lip ; 3.2 ng/L).

Une différence significative entre le site d'Obourg et les 6 autres sites regroupés est observée pour le PCB-105 et le PCB-156 ($p = 0.0413$ et $p = 0.0456$, respectivement), avec des concentrations à Obourg plus faibles pour le PCB-156, et plus élevées pour le PCB-105. Néanmoins, les P95 ne sont pas significativement différentes (p des z-tests = 0.4065 et 0.2131). Notons aussi que ces observations sont à relativiser et à prendre avec prudence. La p-value pour la comparaison des concentrations en PCB-

156 est à la limite de seuil de significativité. Le pourcentage de quantification du PCB-105 est très faible, quel que soit le groupe considéré.

PCBs dans les cheveux

L'imprégnation en *PCBs des cheveux* de la population vivant au voisinage de l'installation de broyage de Châtelet a été mesurée. Parmi les 15 adolescents ayant participé au projet, pour le site de Châtelet, seulement 9 mèches de cheveux ont pu être prélevées (cheveux trop courts, refus du participant). Les résultats sont dès lors à prendre avec beaucoup de précaution et sont présentés ci-dessous à titre indicatif. Le rapport complet est repris en annexe (rapport IRES). L'objectif de ce petit volet était la comparaison avec les résultats de la campagne de mesure menée par la RTBF en 2021 (IRES, 2021) et voir s'il y avait une évolution dans l'imprégnation.

Les résultats montrent la présence de 8 PCBs, sur les 18 recherchés, dans les échantillons avec des fréquences de détection comprises entre 22.2% (PCB-105) et 100% (PCB-28, -52, -101, -138, -153). Les PCBs sont quantifiables dans 11.1% (PCB-81) à 100% (PCB-138, -153) des échantillons, avec des concentrations maximums de 0.53 pg/mg (PCB-81) à 3.66 pg/mg (PCB-153). Par échantillon, entre 6 et 8 PCBs ont été quantifiés.

La comparaison avec la campagne de mesure de décembre 2020 – janvier 2021 (IRES, 2021) est hasardeuse. D'abord, l'effectif 'BIOBRO' est vraiment très petit contre 50 pour la campagne menée par la RTBF. De plus, les deux groupes ne sont pas semblables. La campagne menée par la RTBF a porté sur une population dont l'âge est compris entre 1 et 78 ans, alors que les adolescents BIOBRO étaient âgés entre 13 et 19 ans. Les PCBs sont des polluants bioaccumulables, ainsi l'imprégnation augmente avec l'âge. Il n'est donc pas anormal de constater une exposition plus faible pour les adolescents BIOBRO. Ce constat est également observé avec la population témoin de la campagne RTBF.

6.2.2.6 Conclusion

Globalement, les imprégnations des adolescents riverains du site d'Obourg ne diffèrent pas de celles des adolescents des 6 autres sites regroupés, sauf pour 5 substances. Excepté pour ces quelques biomarqueurs, aucune différence statistiquement significative n'a été mise en évidence entre le site d'Obourg et les 6 autres sites regroupés (p MW < 0.05). Rappelons que vu les faibles effectifs des groupes étudiés, l'interprétation des tests statistiques doit être faite avec prudence. Les différences ou les similarités observées sont à considérées comme des tendances.

Cette comparaison entre le site d'Obourg et les 6 autres sites regroupés a été réalisée pour justifier le regroupement ou non des participants lors de la comparaison à la population adolescente wallonne (6.2.3, p76).

Les biomarqueurs dont la distribution diffère significativement sont le PFOS, le PFHxS, les PCB-105 & -156, le 1-naphtol, métabolite du naphthalène. Les adolescents résidant autour du broyeur d'Obourg ont des concentrations urinaires ou sériques significativement supérieures comparées aux adolescents habitant autour d'un des 6 autres broyeurs, pour le PFOS, le PFHxS et le PCB-105, et des concentrations significativement inférieures pour le 1-naphtol et le PCB-156.

Plusieurs biomarqueurs n'ont pas été ou très peu quantifiés dans les échantillons de sang et d'urine des adolescents vivant à proximité des broyeurs.

Pour quelques substances des valeurs de référence pour la protection de la santé sont disponibles. Ainsi, en termes de risques sanitaires, quelques considérations sont apportées.

La valeur de risque sanitaire du toxic relevant arsenic (TRA) basée sur des effets vasculaires et cutanés (6.4 µg/L) est dépassée par 29% des adolescents participant à l'étude. Chez les adolescents wallons (BMH-Wal), 21 % dépassent la valeur de référence sanitaire.

0.8 % des adolescents vivant à proximité d'un des broyeurs à métaux atteint la valeur HBM I de 0.5 µg/L Cd_U définie par la German Human Biomonitoring Commission pour les enfants et les adolescents, aucun n'atteint le niveau HBM II établi à 2 µg/L. Chez les adolescents wallons (BMH-Wal), 2.8 % dépassent la valeur de référence sanitaire HBM I (aucun ne dépasse la valeur HBM II).

La valeur HBM I pour le mercure dans les urines est de 7 µg/L. Aucun participant de l'étude BIOBRO n'atteint cette valeur de référence sanitaire (même constat chez les adolescents wallons).

5% des concentrations mesurées en plomb sanguin chez les adolescents atteignent la valeur de vigilance de la France pour la gestion de la plombémie (25 µg/L). Chez les adolescents wallons (BMH-Wal), 2.5 % dépassent cette valeur seuil du plomb sanguin.

Du point de vue des risques sanitaires, aucun participant de l'étude BIOBRO n'atteint la valeur HBM I de 5 µg/L pour le thallium (même constat chez les adolescents wallons).

Pour les PFAS, 99% des adolescents ayant participé à l'étude dépassent le seuil de 2 µg/L dont 1.7% dépassent le seuil de 20 µg/L de l'indicateur PFAS NAS. Dans la population adolescente wallonne, 95 % dépassent le seuil de 2 µg/L dont 2.2 % sont au-delà de 20 µg/L.

Pour le PFOA, 4.3% des adolescents, riverains des broyeurs à métaux, dépassent la valeur HBM I de 2 µg/L mais aucun n'atteint la valeur HBM II. Chez les adolescents wallons (BMH-Wal), 5.8 % dépassent la valeur de référence sanitaire HBM I dont 0.4 % dépassent aussi la valeur HBM II.

Pour le PFOS, 24.1% des adolescents dépassent la valeur HBM I de 5 µg/L définie par la German Human Biomonitoring Commission dont 5.1 % dépassent aussi la valeur HBM II (20 µg/L en population générale, 10 µg/L pour le sous-groupe 'femmes en âge de procréer'). Chez les adolescents wallons (BMH-Wal), 8.3 % dépassent la valeur de référence sanitaire HBM I dont 1.4 % dépassent aussi la valeur HBM II.

La valeur de référence sanitaire HBM I de la Commission Nationale de Biomonitoring allemande pour la somme des PCBs (-138,-153,-180) dans le sérum est de 3.5 µg/L. Aucun participant à l'étude BIOBRO n'atteint cette valeur de référence sanitaire (même constat chez les adolescents wallons).

6.2.3 Comparaison avec la population générale wallonne

A travers le programme de biomonitoring humain wallon, BMH-Wal, nous disposons de valeurs de référence d'exposition à toute une série de polluants pour la population générale wallonne, notamment pour la catégorie de 12 à 19 ans (2019-2020). Cette population de référence, a priori non exposée (surexposée), sert de groupe témoin pour évaluer l'exposition des riverains des broyeurs à métaux. Ainsi, les données d'imprégnation des adolescents riverains des broyeurs à métaux sont comparées avec cette catégorie d'âge (N= 283) de la population de référence wallonne. Le traitement statistique des données suit ce schéma :

- Les adolescents de BMH-WAL 1 vs l'ensemble des adolescents riverains des 7 broyeurs wallons ciblés par cette étude ;
- Les adolescents de BMH-WAL 1 vs les adolescents riverains du site d'Obourg ;
- Les adolescents de BMH-WAL 1 vs les adolescents riverains des 6 autres sites si des différences significatives ont été observées entre Obourg et les 6 autres sites.

Comme déjà souligné, la participation des citoyens à l'étude BIOBRO a été plus faible que prévue. Dès lors, le pouvoir statistique des tests vu ce faible effectif¹⁸ et la différence d'effectifs entre la population du biomonitoring BIOBRO et la population de référence BMH-WAL est réduit. Son interprétation doit être considérée avec prudence.

Les tableaux suivants présentent les moyennes géométriques (MG) et les percentiles 95 (P95) ainsi que leurs intervalles de confiance à 95% (95% CI) des adolescents des différents groupes (Wallonie, l'ensemble des 7 broyeurs, le site d'Obourg, le groupe des 6 autres sites). Le test de Mann-Whitney est utilisé pour étudier la distribution des populations. Le seuil de significativité a été fixé à 0.05 afin de détecter la possibilité d'une différence de distribution. Le Z-test à une proportion pour établir la surexposition éventuelle, sur base du P95. Le seuil de significativité a été fixé à 0.001. Les p-values sont aussi indiquées dans les tableaux, en gras si la différence est significative. Les cases rouges indiquent des valeurs significativement plus élevées dans la zone d'étude (les 7 broyeurs pris globalement et/ou le seul site d'Obourg et/ou éventuellement le groupe des 6 autres broyeurs) ou en Wallonie.

Les caractéristiques des adolescents résidant autour des broyeurs à métaux sont similaires à celles des adolescents wallons recrutés dans BMH-Wal 1 (voir 6.2.1, p.60). Cette comparaison a été faite pour s'assurer de minimiser l'influence d'autres facteurs, autre que le lieu de résidence, pouvant influencer l'exposition aux polluants des populations étudiées.

6.2.3.1 Métaux

Les Tableau 22 et Tableau 23 montrent l'exposition aux métaux des adolescents vivant autour des broyeurs par rapport aux adolescents wallons (population de référence).

Tableau 22 : Comparaison des concentrations urinaires en métaux mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO

Biomarqueur [µg/L]	Estimateur	Wallonie	7 Broyeurs	p-value	Obourg	p-value
Arsenic total	MG [95% CI]	8.1 [7.1-9.3]	10.5 [8.4-13.1]	0.0153	9.6 [7.1-12.7]	0.0780
	P95 [95% CI]	64.9 [46.2-132.6]	104.2 [45.7-333.2]	0.1844	47.2 -	0.0026
Arsenic total – sans consommation récente de poisson	MG [95% CI]	5.0 [4.4-5.6]	7.3 [5.9-9.0]	0.0004	7.3 [5.4-9.8]	0.0055
	P95 [95% CI]	18.7 [15.8-26.5]	34.3 -	0.0057	38.0 -	0.00003
Arsenic total – sans consommation récente de riz	MG [95% CI]	7.0 [5.9-8.2]	10.3 [8.1-13.1]	0.0017	9.6 [7.1-13.0]	0.0233
	P95 [95% CI]	53.0 [42.8-130.1]	89.7 -	0.1713	43.7 -	0.0423
Arsenic total – sans consommation récente ni de poisson, ni de riz	MG [95% CI]	4.8 [4.1-5.5]	7.6 [6.1-9.6]	0.0002		
	P95 [95% CI]	16.0 [11.9-26.5]	34.3 -	<0.0001		

¹⁸ BIOBRO : N=121 pour l'ensemble des 7 sites ; 74 pour Obourg, 47 pour les 6 autres sites regroupés –Wallonie BMH-Wal : N= 283

Toxic Relevant Arsenic - TRA	MG [95% CI]	3.7 [3.4-4.0]	4.6 [4.1-5.3]	0.0014	4.6 [3.9-5.5]	0.0091		
	P95 [95% CI]	13.2 [11.2-16.6]	16.2 [12.9-21.0]	0.0945	15.7 -	0.1844		
TRA – sans consommation récente de poisson	MG [95% CI]	3.2 [2.9-3.5]	4.2 [3.6-4.9]	0.0004	4.4 [3.5-5.4]	0.0035		
	P95 [95% CI]	9.1 [8.1-13.1]	14.3 -	0.0165	15.7 -	0.0004		
TRA – sans consommation récente de riz	MG [95% CI]	3.4 [3.1-3.7]	4.5 [3.9-5.2]	0.0014	4.5 [3.6-5.5]	0.0174		
	P95 [95% CI]	10.6 [8.8-14.9]	14.7 -	0.0013	15.6 -	0.0030		
TRA – sans consommation récente ni de poisson, ni de riz	MG [95% CI]	3.1 [2.8-3.5]	4.3 [3.7-5.1]	0.0008				
	P95 [95% CI]	9.2 [7.9-13.1]	14.6 -	0.0099				
Cadmium	MG [95% CI]	0.14 [0.13-0.15]	0.14 [0.12-0.15]	>0.05	0.14 [0.12-0.16]	>0.05		
	P95 [95% CI]	0.42 [0.35-0.51]	0.37 [0.33-0.43]	0.015	0.37 -	0.002		
Chrome	MG [95% CI]	<0.2 -	<0.2 -	0.008	<0.2 -	0.007		
	P95 [95% CI]	0.3 [0.2-0.4]	0.3 [0.3-0.7]	0.02	0.3 -	>0.05		
Cuivre	MG [95% CI]	9.4 [8.7-10.2]	10.3 [9.4-11.5]	>0.05	10.4 [9.1-12.0]	>0.05		
	P95 [95% CI]	23.2 [22.0-34.1]	24.7 [18.5-30.5]	>0.05	26 -	>0.05		
Mercure	MG [95% CI]	<0.25 -	<0.25 -	0.290	<0.25 -	0.8488		
	P95 [95% CI]	0.37 [0.28-0.49]	0.44 [<0.25-0.60]	0.6753	0.47 -	0.2069		
Nickel	MG [95% CI]	1.53 [1.34-1.75]	1.7 [1.5-2.0]	>0.05	1.8 [1.5-2.1]	>0.05		
	P95 [95% CI]	4.54 [4.39-5.75]	4.8 [4.3-6.9]	>0.05	5.3 -	>0.05		
Plomb	MG [95% CI]	0.39 [0.36-0.44]	0.62 [0.54-0.71]	<0.0001	0.63 [0.56-0.71]	0.0001	6 autres sites 0.68 [0.56-0.82]	p-value <0.0001
	P95 [95% CI]	1.29 [1.05-1.83]	1.67 [1.40-2.83]	0.002	1.60 -	0.034	2.42 -	<0.0001
Sélénium	MG [95% CI]	24 [22.3-26.4]	27 [23.8-29.8]	>0.05	27 [22.4-30.8]	>0.05		
	P95 [95% CI]	59 [53.7-68.1]	62 [49.9-80.2]	>0.05	71 -	>0.05		
Thallium	MG [95% CI]	0.21 [0.19-0.23]	0.24 [0.22-0.28]	>0.05	0.25 [0.22-0.28]	>0.05		
	P95 [95% CI]	0.49 [0.46-0.52]	0.50 [0.46-0.58]	>0.05	0.48 -	>0.05		
Zinc	MG [95% CI]	387 [351-426]	402 [350-463]	>0.05	394 [329-473]	>0.05		
	P95 [95% CI]	1021 [1034-1412]	1205 [1027-1613]	>0.05	1210 -	>0.05		

Tableau 23: Comparaison des concentrations sanguines en métaux mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO

Biomarqueur (µg/L)	Estimateur	Wallonie	7 Broyeurs	p-value	Obourg	p-value
Cadmium	MG [95% CI]	0.13 (0.12-0.14)	0.14 (0.12-0.16)	0.1199	0.15 (0.13-0.17)	0.0475
	P95 [95% CI]	0.46 (0.37-0.84)	0.32 (0.29-0.60)	0.00036	0.29	<0.0001
Plomb	MG [95% CI]	9,4 (8,9-9,9)	9.32 (8.49-10.2)	0.8748	8.88 (7.88-10.0)	0.5451
	P95 [95% CI]	22,5 (19,8-24,3)	19.9 (16.1-53.6)	0.0230	19.1	0.0002

L'analyse comparative entre l'ensemble des adolescents résidant autour d'un des **7 broyeurs à métaux et les adolescents wallons** montre :

- des concentrations urinaires en Cu, Hg, Ni, Se, Tl et Zn similaires ;
- une moyenne géométrique égale et une distribution similaire en Cd urinaire mais avec un P95 qui a tendance à être plus faible chez les riverains des broyeurs à métaux (différence non significative) ;
- en raison de la proportion importante de valeurs non quantifiées pour le Cr urinaire, l'analyse comparative est peu pertinente ;
- des concentrations urinaires plus élevées en As total, TRA et Pb chez les adolescents riverains des broyeurs à métaux ;
- des concentrations sanguines moyennes en Cd et Pb similaires, avec un P95 en Cd_S significativement plus élevé chez les adolescents wallons.

De ces considérations générales, quelques points sont à épingle.

- La plomburie moyenne (MG) est 1.6 fois plus élevée chez les adolescents, résidant à proximité des broyeurs à métaux ($p < 0.0001$) que chez les adolescents wallons. Le P95 est également plus élevé mais sans atteindre le seuil de significativité fixé. Cette tendance ne s'observe pas pour la plombémie. Au contraire, le P95 du Pb_S a tendance à être plus faible chez les adolescents, riverains des broyeurs à métaux (différence non significative).
- La distribution en arsenic total (AsT) est différente entre les adolescents vivant autour des broyeurs à métaux et les adolescents wallons (population témoin). L'imprégnation moyenne des adolescents BIOBRO est 1.3 fois plus élevée par rapport aux adolescents wallons ($p = 0.0153$). Chez les adolescents wallons, des différences significatives des imprégnations en arsenic ont été mises en évidence selon la consommation récente de poisson et/ou de riz (Jacques *et al*, 2021 & 2023). Ne considérant que les adolescents ayant déclaré n'avoir pas consommé de produits de la mer endéans les 4 jours précédant la collecte d'urine, l'analyse comparative montre que les adolescents autour des broyeurs sont plus imprégnés que les adolescents wallons ($p = 0.0004$), concentration moyenne 1.5 fois plus élevée. Le même constat est fait pour les adolescents autour des broyeurs n'ayant pas consommé du riz, les jours qui ont précédé la collecte d'urine ($p = 0.0017$). Les P95 sont également plus élevés chez les adolescents vivant à proximité d'un des broyeurs mais cette différence n'est pas statistiquement significative ($p > 0.001$).

L'analyse comparative montre aussi une différence de distribution en toxic relevant arsenic (TRA), statistiquement significative, avec une moyenne géométrique 1.4 fois plus élevée chez les adolescents habitant à proximité des broyeurs par rapport aux adolescents wallons, que cela soit avec ou sans consommation récente de poisson ou de riz ou ni l'un, ni l'autre ($p = 0.0014$, $p = 0.0004$; $p = 0.0014$, $p = 0.0008$ respectivement). Les adolescents autour des broyeurs sont 30% plus imprégnés en TRA que les adolescents wallons pour ceux qui ont déclaré ne pas avoir mangé de poisson et de riz avant le prélèvement d'urine. Les P95 sont également plus élevés chez les adolescents vivant à proximité d'un des broyeurs à métaux (25 à 60%), sans atteindre le seuil de significativité fixé.

- A propos du P95 du cadmium sanguin plus élevée dans la population de référence, cette différence doit être considérée avec beaucoup de prudence. Le z-test à une proportion est significatif ($p=0.0004$) mais pas le test de Mann-Whitney ($p=0.1199$).

L'analyse comparative entre les adolescents résidant autour du **broyeur à métaux d'Obourg et les adolescents wallons** aboutit globalement aux mêmes conclusions que la comparaison entre les adolescents riverains des 7 broyeurs et la population de référence wallonne (présentée ci-dessus), avec quelques nuances. Les adolescents d'Obourg sont aussi plus exposés à *l'arsenic total et au TRA* que les adolescents wallons. Cette tendance à la surexposition est confirmée par le z-test (P95) pour les adolescents qui n'ont pas mangé de poisson. Les adolescents vivant à proximité du broyeur d'Obourg semblent plus imprégnés en *Cd sanguin*, avec une augmentation de 15% de la moyenne géométrique ($p=0.0475$, p-value à la limite du seuil de significativité). Ceci contraste avec une baisse de 40 % du P95 observée ($p<0.0001$). Ce résultat opposé peut être dû à la grande différence d'effectifs entre ces deux groupes (73 vs 277). On ne peut donc conclure de ce résultat que les adolescents d'Obourg sont plus exposés au Cd que les adolescents wallons (population de référence).

A la lecture des statistiques descriptives du plomb urinaire du **groupe '6 autres broyeurs'** (Tableau 14, p65), il est apparu opportun de faire les tests de statistiques aussi sur ce groupe. La plomburie moyenne de ce groupe est également plus élevée que chez les adolescents wallons ($\times 1.7$). On observe aussi une sur-imprégnation chez les adolescents résidant à proximité des autres sites de broyages à métaux, par rapport aux adolescents wallons, avec une MG et un P95 1.9 x plus élevés ($p<0.0001$).

Les figures ci-dessous (Figures Figure 23, Figure 24, Figure 25, Figure 26) présentent, sous forme de graphique, les comparaisons entre les concentrations mesurées dans les urines ou le sang des adolescents riverains d'un des broyeurs à métaux et des adolescents wallons, pour quelques métaux. Sur chaque graphique sont repris la moyenne géométrique (MG), les percentiles (P5-25-50-75-95) ainsi que les p-value. Lorsqu'il existe une valeur de référence sanitaire, elle est également indiquée.

Figure 23: Comparaison des concentrations en thallium dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

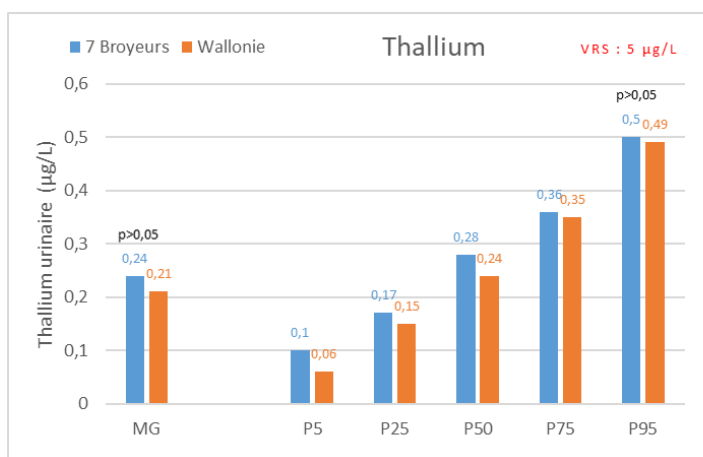


Figure 24: Comparaison des concentrations en arsenic total et en arsenic toxique (TRA) dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

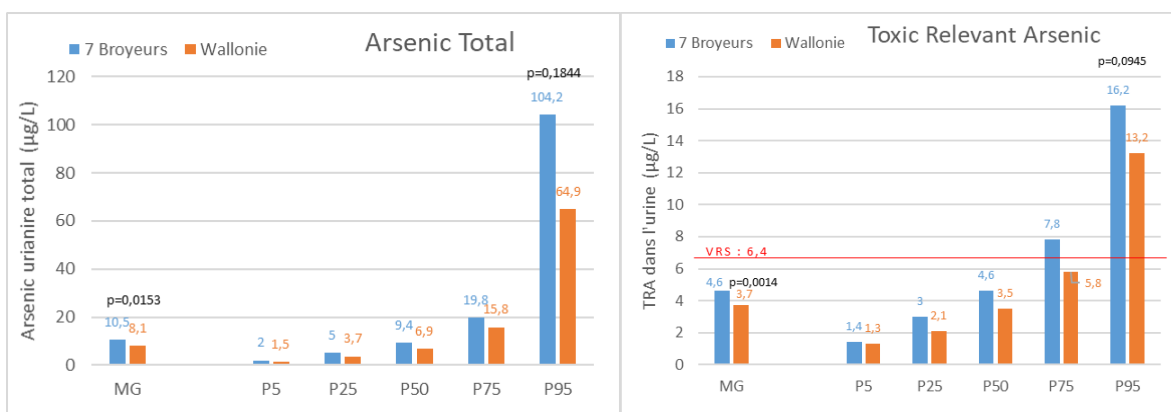


Figure 25: Comparaison des concentrations en cadmium dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

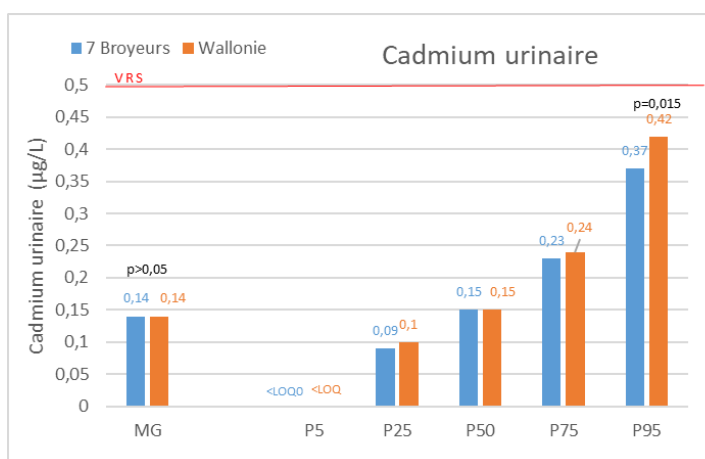
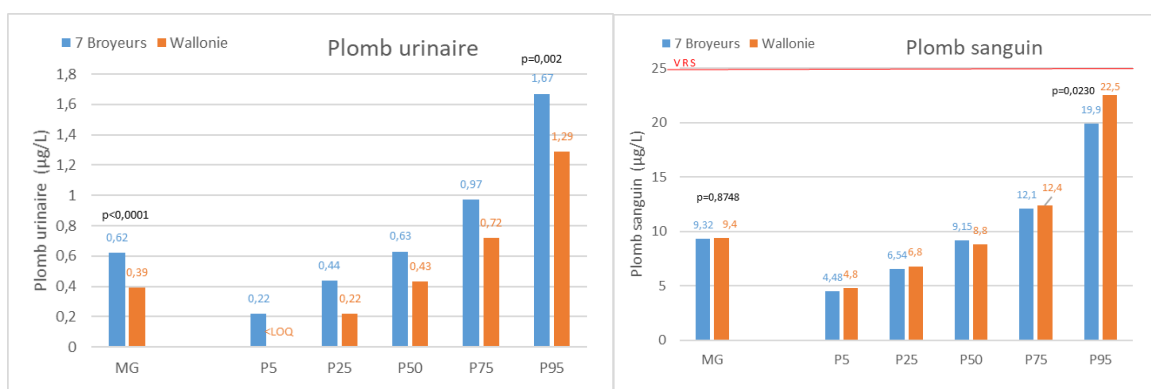


Figure 26 : Comparaison des concentrations en plomb dans les urines et dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO



6.2.3.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Le Tableau 24 montre les imprégnations en métabolites des HAPs des adolescents vivant autour des broyeurs par rapport aux adolescents wallons (population de référence).

Tableau 24: Comparaison des concentrations urines en HAPs mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO

Biomarqueur (µg/L)	Estimateur	Wallonie	7 Broyeurs	p-value	Obourg	p-value	6 autres sites	p-value
1-naphtol	MG [95% CI]	0,49 [<0,40-8,02]	0,4 [<0,40-0,47]	0,0025	<0,40 -	0,0024	0,5 [<0,40-0,68]	0,9835
	P95 [95% CI]	3,38 [2,29-7,41]	2,27 [1,93-6,68]	0,4022	1,69 -	0,1547	3,68 -	0,6635
2-naphtol	MG [95% CI]	4.96 [4.31-5.7]	4.63 [3.82-5.62]	0.5325	4.31 [3.33-5.58]	0.3433		
	P95 [95% CI]	33.7 [25.4-42.6]	26.1 [18.7-59.1]	0.2089	27.59 -	0.3756		
2-hydroxyfluorène	MG [95% CI]	<0.10 -	<0.10 -	0.0058	<0.10 -	0.0831		
	P95 [95% CI]	0.25 [0.16-0.79]	<0.10 -	0.0939	<0.10 -	0.3756		
3-hydroxyfluorène	MG [95% CI]	<0.10	<0.10	0.0047	<0.10	0.0277		
	P95 [95% CI]	0.22 [0.14-0.44]	<0.10 -	0.0939	<0.10 -	0.7270		
9-hydroxyfluorène	MG [95% CI]	0.13 [0.11-0.15]	0.11 [<0.10-0.13]	0.1672	<0.10 -	0.5438		
	P95 [95% CI]	1.26 [1.08-1.73]	0.98 [0.49-2.63]	0.7270	1.00 -	0.7270		
1-hydroxy-phénanthrène	MG [95% CI]	0.13 [0.12-0.15]	0.12 [0.10-0.14]	0.2573	0.12 [0.10-0.14]	0.3696		
	P95 [95% CI]	0.62 [0.57-0.91]	0.39 [0.33-0.84]	0.2089	0.43 -	0.3756		
2-hydroxy-phénanthrène	MG [95% CI]	<0.10 -	<0.10 -	0.2504	<0.10 -	0.4834		
	P95 [95% CI]	0.20 [0.15-0.28]	0.14 [0.10-0.44]	0.7270	0.17 -	0.7270		
3-hydroxy-phénanthrène	MG [95% CI]	<0.10 -	<0.10 -	0.0148	<0.10 -	0.0517		
	P95 [95% CI]	0.44 [0.37-0.662]	0.25 [0.19-0.57]	0.0939	0.28 -	0.1547		
4-hydroxy-phénanthrène	MG [95% CI]	<0.10 -	<0.10 -	0.0404	<0.10 -	0.1796		
	P95 [95% CI]	0.37 [0.26-0.57]	0.17 [0.13-0.65]	0.4022	0.18 -	0.7270		
1-hydroxypyrene	MG [95% CI]	<0.15 -	<0.15 -	0.0061	<0.15 -	0.0364		
	P95 [95% CI]	0.25 [0.21-0.33]	<0.15 -	0.8148	0.15 -	0.8509		

L'analyse comparative entre l'ensemble des adolescents résidant autour d'un des **7 broyeurs à métaux** et les adolescents wallons montre :

- des concentrations urinaires en métabolites des HAPs (naphtalène, fluorène, phénanthrène et pyrène) légèrement inférieures chez les adolescents vivant à proximité des broyeurs à métaux. Ces différences ne sont pas systématiquement statistiquement significatives pour tous les métabolites étudiés ;
 - des concentrations en 1-naphtol significativement légèrement inférieures dans l'urine des adolescents riverains des broyeurs à métaux par rapport aux adolescents wallons (MG, 1.2 x plus basses ; p=0.025) ;

- des concentrations en 2- et 3-hydroxyfluorène significativement plus basses pour les adolescents autour des broyeurs. Cependant, le très faible taux de quantification de ces métabolites remet en question la fiabilité et le pouvoir des tests statistiques ;
 - les distributions du 3- et 4-hydroxyphénanthrène significativement différentes, avec des concentrations légèrement plus basses chez les adolescents habitant autour des broyeurs ;
 - des concentrations en 1-hydroxypyrene significativement un peu plus basses chez les adolescents autour des broyeurs.
- aucune différence significative entre les P95 obtenus autour des sites de broyage de métaux et les valeurs de référence wallonnes (12-19 ans).

La comparaison des concentrations urinaires en métabolites des HAPs **entre les adolescents autour d'Obourg et les adolescents wallons** va dans le même sens : une imprégnation moins élevée des adolescents résidant à proximité du broyeur d'Obourg par rapport aux adolescents wallons (groupe témoin).

Pour le 1-naphtol, les imprégnations des adolescents du **groupe '6 autres sites'** sont significativement différentes de celles des adolescents vivant autour d'Obourg (voir Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), p72). Ainsi, pour ce métabolite du naphthalène, la comparaison avec la population de référence (adolescents wallons) a été réalisée pour les 6 autres sites regroupés. Aucune différence significative n'a été observée ($p=0.9835$). La concentration moyenne (MG) est de 0.5 µg/L.

Les adolescents vivant à proximité des broyeurs semblent être moins imprégnés que le reste de la population wallonne. Différents facteurs peuvent expliquer l'exposition aux HAPs dont l'alimentation, le statut tabagique ou l'environnement. Or, les caractéristiques des adolescents résidant autour des broyeurs à métaux sont similaires à celles des adolescents wallons (6.2.1 ,p60). L'exposition plus faible aux HAPs des adolescents résidant autour des 7 broyeurs pourrait éventuellement provenir d'une densité de trafic plus faible dans ces régions. Cette différence de comportements pourrait aussi être liée à une plus grande sensibilisation de la population résidant dans des zones industrielles où la qualité de l'environnement et de l'air a été mise en question (<https://www.wallonair.be>).

Les figures ci-dessous (Figure 27 & Figure 28) présentent, sous forme de graphique, les comparaisons entre les concentrations mesurées dans les urines des adolescents riverains d'un des broyeurs à métaux et des adolescents wallons, pour quelques métabolites des HAPs. Sur chaque graphique sont repris la moyenne géométrique (MG), les percentiles (P5-25-50-75-95) ainsi que les p-value. L'information concernant le site d'Obourg est reprise sur le graphique quand une différence a été mise en évidence (chapitre 6.2.2 , p64).

Figure 27: Comparaison des concentrations en métabolites de naphtalène mesurées dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

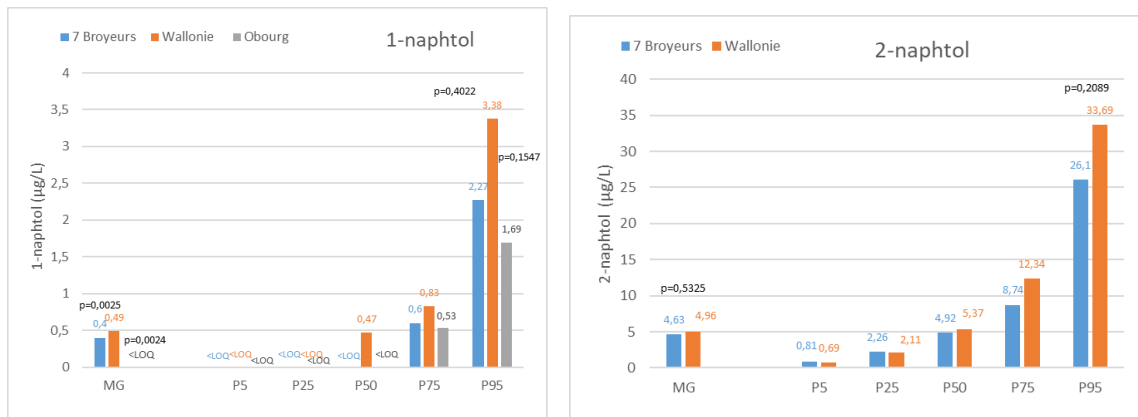
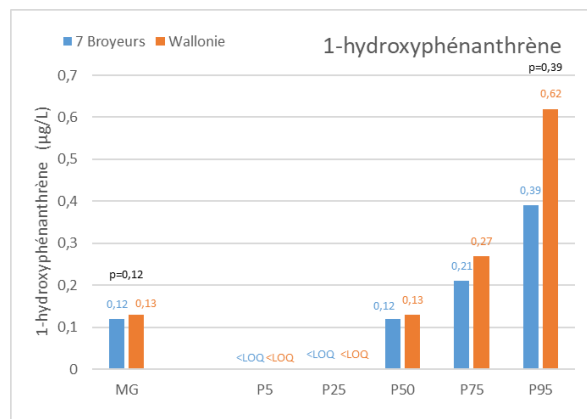


Figure 28: Comparaison des concentrations en 1-hydroxyphénanthrène (métabolite du phénanthrène) mesurées dans les urines des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO



6.2.3.3 Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)

Le Tableau 25 montre les imprégnations en PFAS des adolescents vivant autour des broyeurs par rapport aux adolescents wallons (population de référence).

Tableau 25: Comparaison des concentrations sériques en PFAS mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO

Biomarqueur (µg/L)	Estimateur	Wallonie	7 Broyeurs	p-value	Obourg	p-value		
PFOA	MG [95% CI]	1.13 [1.08-1.18]	1.14 [1.08-1.20]	0.5748	1.15 [1.09-1.21]	0.5226		
	P95 [95% CI]	2.07 [1.87-2.64]	1.72 [1.56-3.29]	0.7332	1.55 [1.44-3.29]	0.3987		
PFNA	MG [95% CI]	0.28 [0.27-0.30]	0.27 [0.24-0.30]	0.9175	0.28 [0.25-0.32]	0.9952		
	P95 [95% CI]	0.67 [0.56-0.75]	0.62 [0.54-0.97]	0.7332	0.66 [0.54-1.16]0	0.8064		
PFDA	MG [95% CI]	0.15 [0.14-0.17]	0.11 [0.10-0.12]	0.0002	0.10 [<0.10-0.13]	0.0008		
	P95 [95% CI]	0.44 [0.36-0.53]	0.33 [0.29-0.43]	0.0409	0.4 [0.30-0.52]	0.1650	6 autres sites	p-value
PFHxS	MG [95% CI]	0.54 [0.51-0.58]	0.51 [0.47-0.556]	0.0855	0.63 [0.56-0.70]	<0.0001	0.37 [0.33-0.42]	0.0055
	P95 [95% CI]	1.69 [1.43-1.99]	1.23 [0.91-1.69]	0.0409	1.35 [0.96-4.29]	0.1650	0.67 -	0.1238
PFOS	MG [95% CI]	1.75 [1.59-1.92]	2.71 [2.36-3.12]	<0.0001	3.12 [2.59-3.77]	<0.0001	2.17 [1.79-2.62]	0.0419
	P95 [95% CI]	6.8 [5.31-9.03]	10.68 [7.82-21.35]	0.0005	12.89 [8.03-32.24]	<0.0001	6.52 -	0.8642

L'analyse comparative entre l'ensemble des adolescents résidant autour d'un des 7 broyeurs à métaux et les adolescents wallons, montre :

- des concentrations sériques moyennes (MG) en PFOA et PFNA similaires avec des P95 légèrement inférieurs chez les adolescents vivant à proximité d'un des broyeurs à métaux, sans atteindre le seuil de significativité fixé ;
- des concentrations en PFDA significativement plus basses dans le sang des adolescents riverains des broyeurs à métaux ($p=0.0002$), avec un P95 également plus bas mais de façon non significative ($p>0.001$);
- des concentrations en PFOS, significativement, supérieures chez les adolescents résidant autour des broyeurs à métaux (quelqu'il soit).

De ces considérations générales, quelques points sont à épingle.

- Malgré la tendance à la baisse dans le temps des concentrations sériques de composés perfluorés dues aux différentes restrictions (Pirard et al., 2020 ; Schoeters et al., 2017 ; Schröter-Kermani et al., 2014), il est peu probable que cette légère différence pour le PFDA provienne de l'écart dans le temps entre les 2 campagnes de prélèvements (2019-2020 pour les adolescents wallons, 2022 pour les adolescents résidant autour des broyeurs). D'autres facteurs pourraient influencer l'imprégnation en PFDA comme l'indice de masse corporelle, le statut tabagique, l'alimentation ou l'utilisation de certains cosmétiques et produits de soin corporel (Colles et al., 2019 ; Cornelis et al., 2012; Klenow et al., 2013 ; Pirard et al., 2020).
- L'imprégnation inférieure en PFHxS des adolescents résidant à proximité d'un des broyeurs vis-à-vis de celle des adolescents wallons doit être considérée à titre indicatif. Cette

observation est à prendre avec précaution. En effet, lorsque sont considérées les comparaisons avec les deux sous-groupes (Obourg et 6 autres sites vs Wallonie), des tendances opposées sont observées (voir ci-dessous).

- Une sur-imprégnation en *PFOS* des adolescents vivant autour des broyeurs à métaux est mise en évidence avec une moyenne géométrique et un P95 1.5 (1.6) fois plus élevés (2.71 µg/L vs 1.75 µg/L, $p < 0.0001$ et 10.68 µg/l vs 6.8 µg/L, $p = 0.0005$, respectivement).

L'analyse spécifique de l'imprégnation en PFAS des **adolescents riverains du site d'Obourg** montre les mêmes différences par rapport à la population de référence (adolescents wallons), excepté pour le PFHxS.

- Les distributions en PFOA et PFNA sont similaires entre ces deux populations.
- Si l'imprégnation en PFDA des adolescents wallons reste significativement supérieure, l'écart, ici, est un peu plus marqué. Les adolescents autour d'Obourg sont 1.5 fois moins imprégnés en PFDA que les adolescents wallons.
- Les concentrations sériques en *PFHxS* sont statistiquement plus élevées à Obourg que dans l'ensemble de la Wallonie (0.63 µg/L vs 0.54 µg/L, $p < 0.0001$). Cette tendance ne s'observe pas pour le P95 (pas de différence significative).
- Une sur-imprégnation en *PFOS* des adolescents vivant autour d'Obourg est mise en évidence avec une moyenne géométrique et un P95 presque 2 fois plus élevés (3.12 µg/L vs 1.75 µg/L, $p < 0.0001$ et 12.89 µg/l vs 6.8 µg/L, $p = 0.0005$, respectivement).

Les observations « 7 broyeurs vs Wallonie » faites pour le PFOA, le PFNA et le PFDA restent valables pour le groupe des **6 autres sites regroupés**. Les imprégnations pour ces 3 PFAS sont donc similaires, voire inférieures par rapport à la population de référence (adolescents wallons). Les adolescents résidant autour des 6 autres sites de broyage montrent également des concentrations sériques en *PFOS* significativement supérieures ($p = 0.0419$) mais la différence semble moins prononcée (2.17 µg/L vs 1.75 µg/L, +25%). On a mesuré chez ces mêmes adolescents des concentrations sériques moyennes (de manière significative, $p = 0.0055$) et une P95 (non significative, $p = 0.1238$) en *PFHxS* plus basses que l'ensemble des adolescents wallons. Ce résultat doit, cependant, être pris avec prudence vu la différence importante entre les effectifs des deux groupes considérés.

Cette imprégnation plus élevée (voire sur-imprégnation) en *PFOS* des adolescents résidant à proximité d'un des broyeurs à métaux pourrait aussi trouver son origine dans une consommation de produits de la mer plus importante chez ces adolescents par rapport aux adolescents wallons. Or, d'après l'analyse des caractéristiques des populations étudiées (voir 6.2.1.3, p62), sur base des déclarations des participants, la consommation de poissons des adolescents 'BIOBRO' est similaire à celle des adolescents wallons. Ainsi, les imprégnations en *PFOS* plus élevées peuvent peut-être, en partie, être expliquées par le fait de vivre à proximité d'un site comprenant un broyeur à métaux. Néanmoins, les sources d'exposition aux PFAS sont multiples, il convient donc, en l'absence de données complémentaires sur l'exposition, d'être prudent dans l'interprétation.

Les figures ci-dessous (Figure 29, Figure 30, Figure 31, Figure 32) présentent, sous forme de graphique, les comparaisons entre les concentrations mesurées dans le sang des adolescents riverains d'un des broyeurs à métaux et des adolescents wallons, pour quelques PFAS. Sur chaque graphique sont repris la moyenne géométrique (MG), les percentiles (P5-25-50-75-95) ainsi que les p-value. Lorsqu'il existe une valeur de référence sanitaire, elle est également indiquée. L'information concernant le site d'Obourg est reprise sur le graphique quand une différence a été mise en évidence (chapitre 6.2.2 , p64).

Figure 29: Comparaison des concentrations en PFOS mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

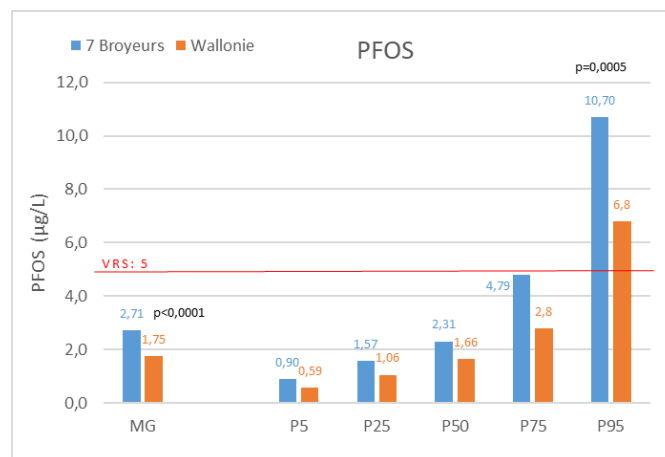


Figure 30: Comparaison des concentrations en PFOA mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

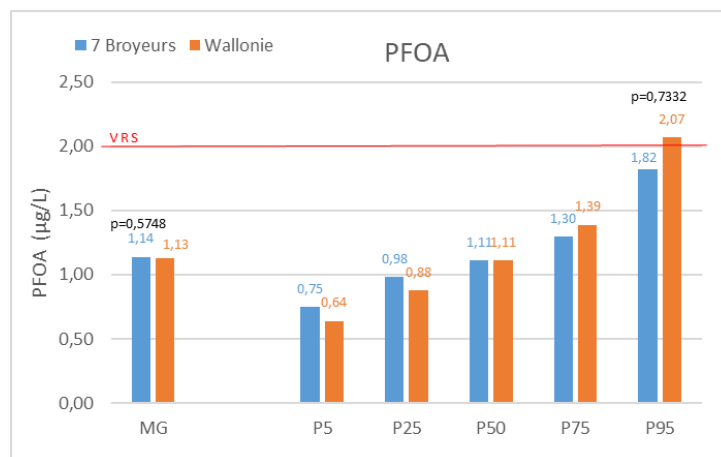


Figure 31: : Comparaison des concentrations en PFHxS mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

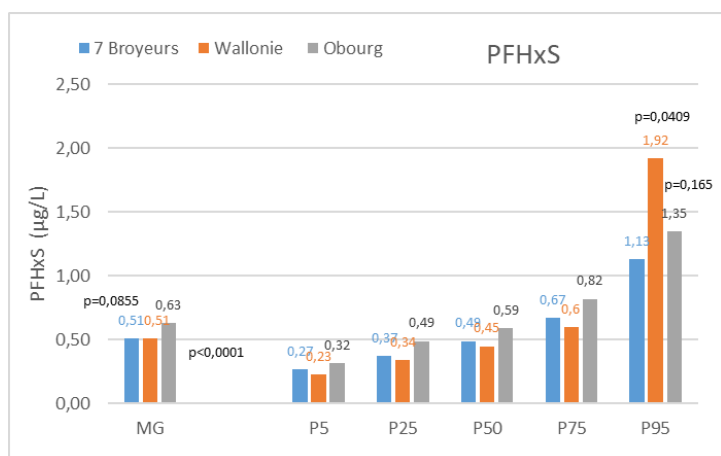
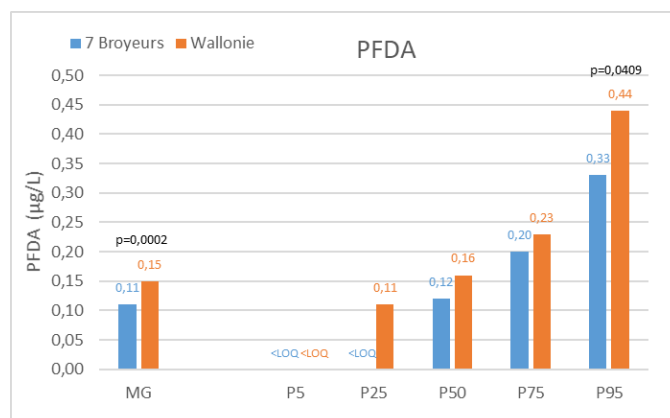


Figure 32: : Comparaison des concentrations en PFDA mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO



6.2.3.4 Polybromodiphényléthers (PBDEs)

Le Tableau 26 montre les imprégnations en PBDEs des adolescents vivant autour des broyeurs par rapport aux adolescents wallons (population de référence). Uniquement le PBDE-47 et le PBDE-153 sont étudiés puisque pour les PBDE-28, -99, -100, -154 et -183 n'ont jamais été quantifiés.

Tableau 26: Comparaison des concentrations sériques en PDBEs mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO

Biomarqueur (ng/L)	Estimateur	Wallonie	7 Broyeurs	p-value	Obourg	p-value
PBDE-47	MG [95% CI]	<5.0 -	<5.0 -	0.4100	<5.0 -	0.3119
	P95 [95% CI]	10.1 [7.8-11.0]	9.3 [7.8-19.6]	0.9148	12.1 -	0.4107
PBDE-153	MG [95% CI]	<5.3 -	<5.3	0.9574	<5.3	0.6875
	P95 [95% CI]	6.2 [5.0-8.6]	5.4 [<5.37.2]	0.2393	5.8 -	0.7839

Aucune différence significative n'a été observée entre les adolescents résidant à proximité d'un des broyeurs à métaux et les adolescents wallons pour les retardateurs de flammes bromés, PBDEs.

6.2.3.5 Polychlorobiphényles (PCBs)

Le Tableau 27 et le Tableau 28 présentent les imprégnations en PCBs, respectivement indicateurs et dioxin-like, des adolescents vivant autour des broyeurs par rapport aux adolescents wallons (population de référence). Les PCB-77, -81, -126 et -169 ne sont pas repris dans ces tableaux puisqu'ils n'ont été quantifiés dans aucun des échantillons de l'étude.

Tableau 27: Comparaison des concentrations sériques en PCBs indicateurs mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO

Biomarqueur (ng/L)	Estimateur	Wallonie	7 Broyeurs	p-value	Obourg	p-value
PCB-28	MG [95% CI]	<18 -	<18 -	0.1648	<18 -	0.3599
	P95 [95% CI]	27.2 [19.9-33.5]	18.2 -	0.1055	18.2 -	0.1650
PCB-52	MG [95% CI]	<15 -	<15 -	0.8981	<15 -	0.4598
	P95 [95% CI]	<15 -	<15 -	-	<15 -	-
PCB-101	MG [95% CI]	<15 -	<15 -	0.4540	<15 -	0.2777
	P95 [95% CI]	<15 -	<15 -	-	<15 -	-
PCB-118	MG [95% CI]	10.4 [9.6-11.3]	9.1 [8.5-11.0]	0.3127	9.6 [8.1-11.4]	0.6430
	P95 [95% CI]	24.8 [21.4-31.5]	23.6 [20.9-41.2]	0.7332	22.5 -	0.8064
PCB-138	MG [95% CI]	33.9 [31.3-36.8]	39.9 [35.9-44.3]	0.0241	41.1 [36.1-46.7]	0.0230
	P95 [95% CI]	94.4 [79.0-109.9]	97 [82.6-122]	0.6092	92.9 -	0.3987
PCB-153	MG [95% CI]	70 [<70-80]	56 [50-63]	0.0805	57 [50-66]	0.0953
	P95 [95% CI]	210 [180-240]	132 [123-197]	0.4432	57 [-]	0.3987
PCB-180	MG [95% CI]	50 [46-54]	27 [23-31]	0.1227	26 [22-30]	0.0846
	P95 [95% CI]	150 [140-200]	87 [69-123]	0.2329	88 -	0.1650

Tableau 28: Comparaison des concentrations sériques en PCBs dioxin-like mesurées chez les adolescents wallons (BMH-Wal) et les adolescents de l'étude BIOBRO

Biomarqueur (ng/L)	Estimateur	Wallonie	7 Broyeurs	p-value	Obourg	p-value	6 autres sites	p-value
PCB-105	MG [95% CI]	<5.5 -	<5.5 -	0.0140	<5.5 -	0.0140	<5.5 -	0.4494
	P95 [95% CI]	6.1 [5.6-7.9]	7.0 [5.9-10.3]	0.0603	8.2 -	0.0603	<5.5 -	0.8900
PCB-156	MG [95% CI]	<3.4 -	3.4 [<3.4-3.9]	0.8064	<3.4 -	0.5175	4.1 [3.3-5.2]	0.0539
	P95 [95% CI]	11.0 [10.0-13.4]	12.2 [10.8-14.4]	0.4298	11.8 -	0.4298	12.5 -	0.0528
PCB-114	MG [95% CI]	<1.2 -	<1.2 -	0.6315	<1.2 -	0.6315	-	-
	P95 [95% CI]	1.8 [1.5-3.0]	2.1 [1.7-3.3]	0.8064	1.9 -	0.8064	-	-
PCB-157	MG [95% CI]	<2.1 -	<2.1 -	0.4657	<2.1 -	0.4657	-	-
	P95 [95% CI]	3.3 [2.6-4.9]	3.2 [2.6-3.7]	0.3987	2.9 -	0.3987	-	-
PCB-167	MG [95% CI]	<2.6 -	<2.3 -	0.1788	<2.3 -	0.1788	-	-
	P95 [95% CI]	4.6 [4.4-6.0]	4.0 [3.8-7.3]	0.1650	3.9 -	0.1650	-	-
PCB-189	MG [95% CI]	<2.0 -	<2.0 -	0.2170	<2.0 -	0.2170	-	-
	P95 [95% CI]	<2.0 -	<2.0 -	-	<2.0 -	-	-	-

L'analyse comparative entre l'ensemble des adolescents résidant autour d'un des **7 broyeurs à métaux et les adolescents wallons**, montre :

- des concentrations sériques en PCB-28, -52, -101, -118, -153 et 180 et en PCB-114, -156, -157, -167 et -189 similaires ;
 - parmi les PCBs indicateurs, quelques-uns présentent des concentrations légèrement inférieures pour les adolescents riverains des broyeurs à métaux, sans atteindre le seuil de significativité fixé ;
 - parmi les PCBs dioxin-like, selon le PCB, on observe des concentrations légèrement soit inférieures, soit supérieures, à nouveau, sans atteindre le seuil de significativité fixé.
- des concentrations sériques en PCB-138 significativement supérieures chez les adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux (39.9 ng/L vs 33.9 ng/L, $p=0.0241$). Le P95 a également tendance à être plus élevé mais de façon non significative ($p=0.6092$) ;
- des concentrations sériques en PCB-105 significativement supérieures chez les adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux. La faible fréquence de quantification de ce PCB (13% pour l'ensemble des 7 broyeurs, 8% pour la Wallonie) incite à interpréter ces résultats avec prudence. Les P95 sont similaires ($p>0.001$).

L'analyse spécifique de l'imprégnation en PCBs des **adolescents riverains du site d'Obourg** montre les mêmes différences par rapport à la population de référence (adolescents wallons). Aucune différence significative dans l'exposition des adolescents d'Obourg n'a été observée par rapport à la population adolescente wallonne, sauf pour le PCB-138. Ce dernier a été mesuré en concentrations plus élevées à Obourg sans toutefois démontrer de surexposition (basée sur les valeurs de P95). Le PCB-105 présente, également, des concentrations plus élevées à Obourg. Ce résultat est à prendre avec précaution vu le faible pourcentage de quantification qui est, cependant, 2 fois plus élevé à Obourg que chez les adolescents wallons, respectivement 18% et 8%.

Une des raisons possibles, pour expliquer une imprégnation moins importante en PCBs des adolescents riverains des broyeurs, repose sur la sensibilisation de la population qui a été menée dans ces régions et les mesures spécifiques prises (arrêt de la consommation d'aliments produits localement comme les œufs par exemple), bien que cela ne transparaisse pas dans les réponses fournies au questionnaire.

Les figures ci-dessous (Figure 33, Figure 34, Figure 35, Figure 36) présentent, sous forme de graphique, les comparaisons entre les concentrations mesurées dans le sang des adolescents riverains d'un des broyeurs à métaux et des adolescents wallons, pour quelques PCBs. Sur chaque graphique sont repris la moyenne géométrique (MG), les percentiles (P5-25-50-75-95) ainsi que les p-value. Pour les PCBs « totaux » (somme des congénères 138, 153 et 180, multipliée par 2) mesurés dans le sang, la valeur de référence sanitaire a été fixée à 3500 ng/L (= 3,5 µg/L) (HBM I, chap 6.1.8, p51).

Figure 33: Comparaison des concentrations en PCB-118 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

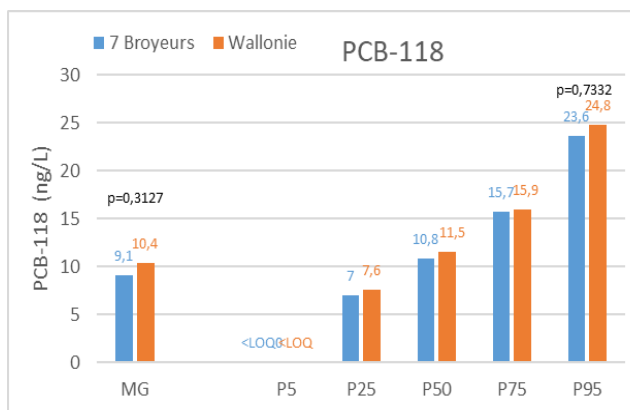


Figure 35: Comparaison des concentrations en PCB-153 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

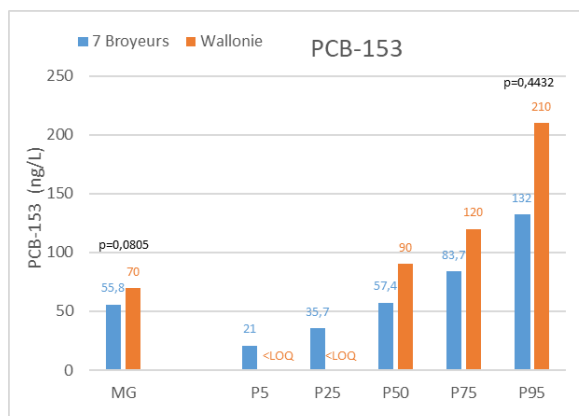


Figure 34: Comparaison des concentrations en PCB-138 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO

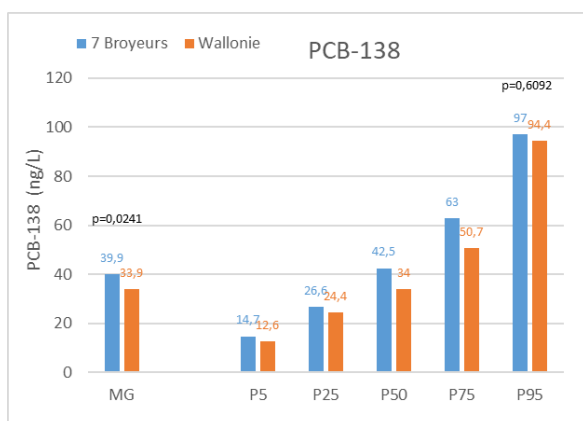
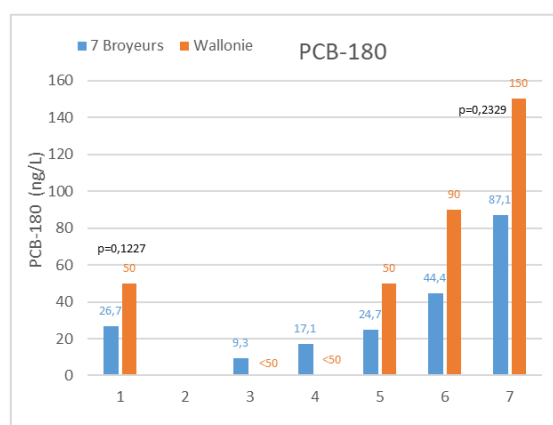


Figure 36: Comparaison des concentrations en PCB-180 mesurées dans le sang des adolescents wallons et des adolescents de l'étude BIOBRO



6.2.3.6 Conclusion

La comparaison avec la population adolescente wallonne (groupe témoin) a été réalisée pour l'ensemble des adolescents riverains des 7 sites de broyage à métaux d'une part, et pour les adolescents résidant autour du site d'Obourg uniquement, d'autre part. Si une différence significative entre les riverains du site d'Obourg et les riverains de 6 autres sites de broyage pris globalement a été identifiée (voir 6.2.2, p64), l'analyse comparative a aussi porté avec ce sous-groupe. Ceci ne concerne que 5 substances sur 56 recherchées dans les échantillons biologiques.

Rappelons que la participation plus faible que prévue impacte la pertinence et la fiabilité des tests statistiques réalisées dans cette étude. Les différences ou les similarités observées sont à considérées comme des tendances.

Aucune différence significative n'a été observée dans les imprégnations entre les adolescents vivant autour des broyeurs, ou à Obourg considéré séparément, et les adolescents wallons pour la majorité des polluants recherchés. Les concentrations sont comparables, voire parfois légèrement inférieures

(pour les HAPs, par exemple), voire parfois légèrement supérieures (c'est le cas pour quelques métaux dans les urines).

Néanmoins, pour quelques polluants, des différences significatives sont observées. Les concentrations sont significativement supérieures chez les adolescents riverains des broyeurs à métaux (7 sites pris globalement), ou à Obourg considéré séparément, vis-à-vis des adolescents wallons pour

- **Arsenic total et Toxic Relevant Arsenic (TRA)**

La concentration moyenne (MG) en AsT est 1.3 fois plus élevée dans les urines des adolescents riverains des broyeurs à métaux par rapport aux adolescents wallons, voire plus (45%) si on considère les adolescents n'ayant pas mangé récemment de poisson ou de riz. Le même constat est fait pour le TRA où l'imprégnation des adolescents vivant autour des broyeurs est 1.4 fois plus élevée par rapport à celle des adolescents wallons.

- **Plomb urinaire**

La plomburie moyenne est 1.6 fois plus élevée chez les adolescents, résidant à proximité des broyeurs à métaux que chez les adolescents wallons.

La plombémie est légèrement inférieure mais cette différence n'est pas statistiquement significative.

- **PFOS**

Les concentrations sériques mesurées en PFOS sont statistiquement supérieures chez les adolescents résidant à proximité des broyeurs comparés à la population adolescente wallonne, 1.5 fois plus élevées (1.8 fois plus élevées lorsque le site d'Obourg est considéré séparément). Une sur-imprégnation en PFOS (basée sur les P95) est également observée.

- *PFHxS* uniquement lorsque le site d'Obourg est considéré séparément

A Obourg, des concentrations sériques moyennes (MG) en PFHxS sont 1.2 fois plus élevées que chez les adolescents wallons.

- **PCB-138**

Des concentrations moyennes 1.2 fois plus élevées dans le sang des adolescents vivant près d'un site de broyage de métaux sont mises en évidence, sans toutefois démontrer de surexposition (basée sur les P95).

- (*PCB-105*). Observation à considérer avec prudence car le pourcentage inférieur à la LOQ est élevé.

Ce PCB-dl, malgré son faible pourcentage de quantification, a été mesuré en concentration significativement plus élevée dans le sang des adolescents autour des 7 broyeurs sans toutefois démontrer de surexposition (basée sur les P95).

7. Analyse préliminaire des déterminants d'imprégnation

De nombreux facteurs peuvent expliquer l'imprégnation des populations à différentes substances chimiques et polluants de l'environnement. Ces sources potentielles d'exposition sont diverses et variées. L'alimentation est généralement la principale source d'exposition. D'autres déterminants, non alimentaires, peuvent également influencer l'exposition aux polluants. Ce chapitre va aborder quelques-unes des sources potentielles d'exposition des populations résidant à proximité d'un des broyeurs à métaux. Une importante partie est consacrée aux poussières intérieures puisqu'il a été décidé, dans le cadre de ce projet et suite aux conclusions des bilans environnementaux réalisés autour des broyeurs d'investiguer cette matrice environnementale plus en profondeur. Ensuite, quelques données issues du questionnaire du biomonitoring sont traitées afin d'essayer d'éclairer sur les potentiels déterminants de l'exposition.

7.1 Exposition non alimentaire

7.1.1 Poussières intérieures

Avant-propos

Les installations de broyage émettent la majorité des polluants sous forme solide (poussières) dans la mesure où elles ne recourent à aucun procédé de traitement thermique. Selon la littérature scientifique (Pereira et al., 2004), dans ce scénario d'impact, la voie d'exposition par ingestion est souvent prépondérante par rapport à la voie d'exposition par inhalation.

Dans ce contexte, les principales voies d'exposition considérées au niveau des zones d'études sont : l'ingestion de sol, l'ingestion de légumes ou de produits alimentaires d'origine animale contaminés et l'ingestion de poussières.

Les concentrations en PCDD/F, PCB-DL, PCB-NDL, PBDE et métaux mesurées dans les sols autour des broyeurs restent du même ordre de grandeur que celles que l'on retrouve dans d'autres zones industrielles ou urbanisées, comme cela a été démontré dans le cadre des bilans environnementaux réalisés autour des broyeurs de Courcelles et Obourg. Ceux-ci tendent à démontrer que les retombées de poussières sédimentaires soient, d'une manière générale, suffisamment diluées dans la couche de sol pour que l'impact sur la qualité de celui-ci soit limité. Dès lors, en première approche, la voie d'exposition par ingestion de sols n'a pas été considérée.

Bien que l'ingestion de légumes ou de produits alimentaires d'origine animale potentiellement contaminés, issus du commerce ou autoproduit, issus ou non de l'environnement proche des broyeurs peut contribuer de manière importante à l'exposition totale des riverains, cette voie d'exposition n'a pas fait l'objet d'investigation dans le cadre de cette étude. Cette question a fait l'objet d'une expertise menée par l'AFSCA (AFSCA, 2020).

Si l'on néglige l'exposition par le sol ou des denrées alimentaires contaminées et que l'on considère que la matrice poussière intérieure semble la plus impactée sur base des résultats des bilans environnementaux, cette matrice est la plus pertinente à investiguer pour évaluer l'exposition des riverains.

En Wallonie, aucune norme ou consensus concernant les méthodes de prélèvements des poussières sédimentées dans les environnements intérieurs n'est actuellement en vigueur. L'ISSeP a donc

expressément développé une méthodologie afin d'investiguer les poussières intérieures autour des broyeurs.

Dans le cadre de ce projet de sciences participatives, ce sont les riverains des broyeurs qui ont eux-mêmes prélevé les poussières de leurs habitations par l'intermédiaire de leur aspirateur. Un échantillonnage uniforme réalisé dans des conditions standardisées par un seul opérateur formé à ce type de prélèvement n'a pas pu être réalisé. Il existe donc autant de techniques de prélèvement que de riverains ayant participé à l'étude.

Au vu de ce qui précède, il est important d'insister sur le fait que la caractérisation des poussières intérieures reste du domaine de la recherche scientifique et que seules des tendances et axes de développement pourront être mis en évidence dans le cadre de ce projet. Aucune conclusion définitive ne pourra être tirée des investigations réalisées.

7.1.1.1 Délimitation des zones d'intérêt

Les zones d'intérêt sont identiques à celles du biomonitoring et ont été présentées au point 5.1 de ce rapport.

Afin de tenter de mettre en évidence l'influence de la proximité du broyeur sur les concentrations en polluants dans les poussières, des zones d'investigation définies par de plus petites ellipses, dont les petits et grands axes correspondent à la moitié des ellipses définies pour le BMH, ont également été définies. A partir des grandes et petites ellipses, 8 secteurs ont été définis à partir du grand et petit axe de chaque ellipse (voir Figure 37). Les zones d'investigation pour l'intégralité des broyeurs considérés sont reprises en annexe 10-14. Chacun des secteurs comportant au moins un échantillon a été nommé par une lettre représentative du broyeur par exemple C pour Courcelles et par un chiffre de 1 à 8, représentatif de l'un des 8 secteurs. La numérotation débute par la petite ellipse pour le secteur au Nord, se poursuit ensuite dans le sens des aiguilles d'une montre de la petite (secteurs numérotés de 1 à 4) vers la grande ellipse (secteurs numérotés de 5 à 8). Le secteur d'origine de chaque échantillon analysés (voir point 7.1.1.5) est de cette manière aisément identifiable.

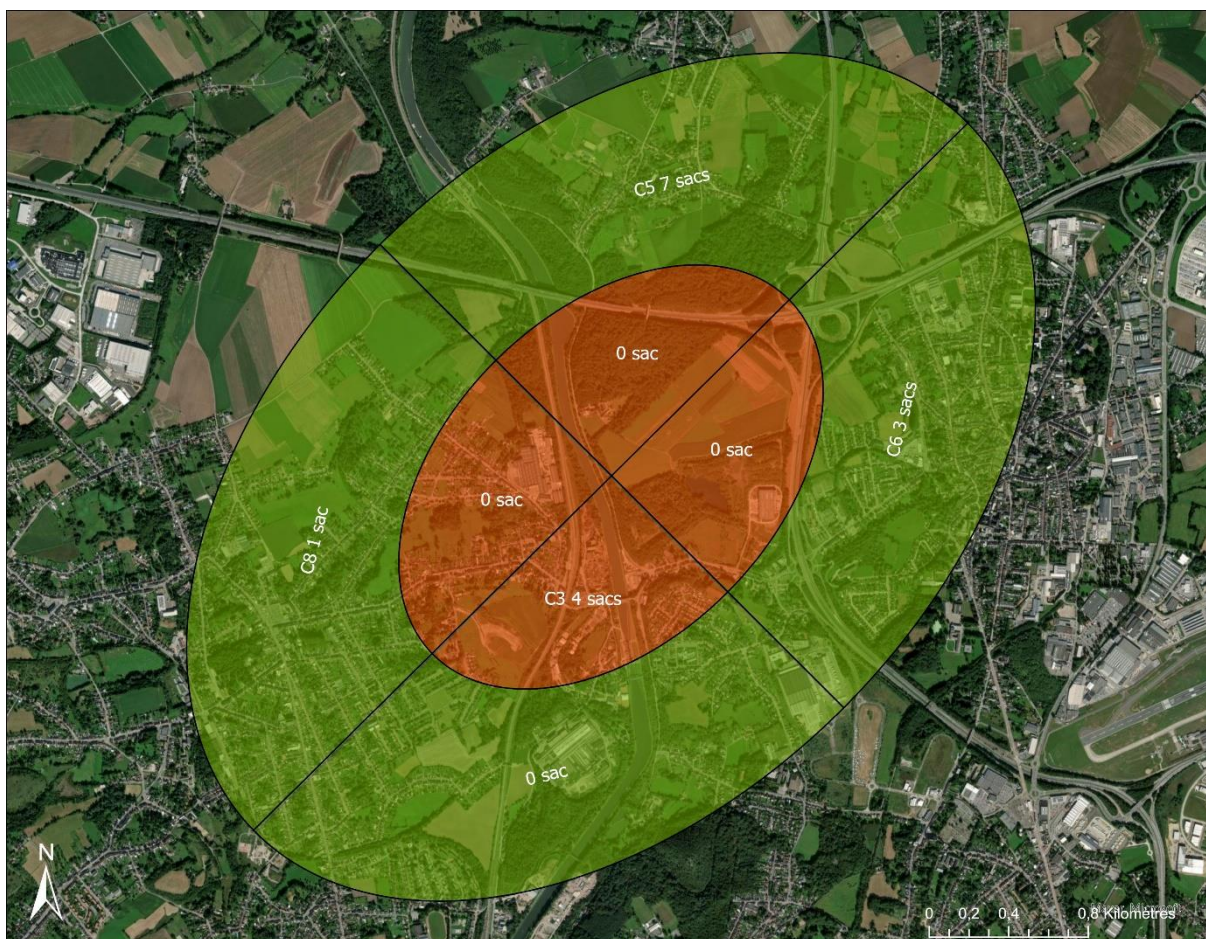


Figure 37: Délimitation des zones d'échantillonnages pour le broyeur de Courcelles identification de la petite ellipse (orange) et de la grande ellipse (vert). Indication du nombre de sacs récoltés par secteur (voir point 7.1.1.3. ci-dessous)

7.1.1.2 Collecte des échantillons

Actuellement, aucune norme ou consensus concernant les méthodes de prélèvements des poussières sédimentées dans les environnements intérieurs n'est en vigueur en Région Wallonne.

Au vu du nombre important de substances à analyser, une quantité de matière suffisante pour les analyses est nécessaire excluant de facto les techniques de prélèvements (balayage, lingette, prélèvement passif) récoltant peu de matière. Dès lors, la technique de récolte de poussières via aspiration par prélèvement direct dans le sac d'aspirateur des participants s'est imposée. Comme toute technique de prélèvement, la technique par aspiration peut impacter les résultats d'analyses, ainsi la nature des filtres ou des sacs, le débit d'aspiration, la perte de charge, peuvent influencer la granulométrie des poussières prélevées et impacter les résultats d'analyses.

Dans le cadre de ce projet de sciences participatives, la récolte des échantillons a été réalisée par l'intermédiaire des riverains participants.

Un document d'information sur la collecte des poussières intérieures (Annexe 10-15) a été distribué aux riverains des broyeurs. Ce document reprenait une série de consignes visant à harmoniser tant que possible l'échantillonnage et ainsi constituer l'échantillon de poussières intérieures le plus représentatif possible des poussières rencontrées à l'intérieur des habitations. Un questionnaire

(Annexe 10-16) portant sur les caractéristiques de l'habitation et les habitudes des habitants a également été distribué et complété par chaque participant pour tenter d'identifier d'éventuels facteurs explicatifs de la concentration en polluants des poussières intérieures.

La récolte des échantillons s'est déroulée de septembre à octobre 2022, en parallèle aux séances de biomonitoring autour des broyeurs à métaux. Chaque participant se portant volontaire a été invité à remettre un échantillon de poussières représentatif de son domicile (par l'intermédiaire du sac d'aspirateur ou le contenu d'aspirateur sans sac).

Le taux de participation citoyenne a été fortement variable d'un broyeur à l'autre (voir Tableau 29).

Tableau 29: Nombre de sacs d'aspirateur récoltés par jour de collecte

Date de collecte	Broyeurs	Nombre de sacs d'aspirateur récoltés
28-09-22	Châtelet	35
29-09-22	Charleroi	9
03-10-22	Aubange	17
04-10-22	Courcelles	16
05 et 06-10-22	Mons	79
12-10-22	Engis	16
21-10-22	Namur	8
Total		180

Hormis pour le broyeur de Mons, le taux de participation citoyenne a été faible.

Le nombre de sacs récoltés au niveau de chaque secteur est repris sur les cartes représentées en annexe 10-14.

7.1.1.3 Préparation des échantillons composites

L'ISSeP s'est chargé de la préparation des échantillons en vue des analyses.

Le contenu de chaque échantillon a été examiné macroscopiquement afin d'évaluer la présence d'éléments pouvant influencer les résultats d'analyse et ne résultant pas d'une éventuelle contamination issue des broyeurs (cendres, mégots de cigarettes, litière, matériaux de construction ou tout autre élément suspect). Deux échantillons ponctuels ont dû être écartés car ils présentaient des traces de cendres et de litière (source de contamination potentielle).

Un tamisage à 250 µm a ensuite été réalisé dans le but d'obtenir uniquement la fraction fine, fraction qui adhère aux mains et donc susceptible d'être ingérée. Ce tamisage a été effectué pour chaque échantillon de poussières. En tout, 178 échantillons ponctuels de poussières ont été constitués.

Les échantillons ponctuels ont ensuite été regroupés afin de constituer des échantillons composites.

La constitution d'échantillons composites a été réalisée pour deux raisons :

- constituer un seul échantillon représentatif par secteur qui sera soumis à l'analyse
- rassembler assez de matière pour permettre au laboratoire de réaliser l'ensemble des analyses souhaitées.

Une quantité équivalente de chaque échantillon ponctuel au sein d'un même secteur a été prélevée afin d'obtenir un mélange le plus représentatif possible de ce secteur, ce mélange définissant l'échantillon composite du secteur. Afin de réaliser les analyses, le laboratoire recommande une masse minimale de 5 g pour l'analyse des PFAS et de 6 g pour l'analyse des ML, PCB-NDL, PCB-DL, PCDD/F, PBDE. Les sous-échantillons composites envoyés au laboratoire ont donc été constitués en respectant cette contrainte.

A titre d'exemple, à Courcelles, pour le secteur 5, 3 g de 7 échantillons ponctuels (dont la masse s'étend de 3,5 à 72,09 g) ont été rassemblés et homogénéisés afin d'obtenir un échantillon composite de 21 grammes (voir Tableau 30). Le détail de l'élaboration de tous les échantillons composites se trouve en annexe 10-17.

Tableau 30: Réalisation de l'échantillon composite du broyeur de Courcelles pour le secteur 5

N° éch.	Tare (en g)	Poids brut (en g)	Poids net (en g)	Référence secteur	Quantité prélevée composites (g)	Quantité totale (g)	Quantité analyse globale (g)	Quantité analyse PFAS (g)	Nom éch.	Nom éch. labo
COU001	262	268,57	6,57	CCOU5	3	21	11	10	CompCou 5	C5
COU003	262,22	268,65	6,43	CCOU5	3					
COU005	261,81	281,21	19,4	CCOU5	3					
COU006	261,91	306	44,09	CCOU5	3					
COU013	261,94	334,03	72,09	CCOU5	3					
COU014	262,41	265,91	3,5	CCOU5	3					
COU015	262	269,96	7,96	CCOU5	3					

Toutefois, certains secteurs ont été représentés par peu d'échantillons, parfois un seul, dépendant de la mobilisation citoyenne. D'autres secteurs n'ont pas pu être représentés faute de participants. Par exemple, aucun sac n'a été collecté dans 4 des 8 secteurs à Namur ou encore dans 3 des 8 secteurs à Charleroi. Dans le cas d'un échantillon unique par secteur, celui-ci a quand même été analysé malgré sa faible représentativité du secteur.

Des échantillons témoins (en-dehors des secteurs) dans la région de chaque broyeur ont également été constitués en échantillon composite ou traités comme échantillon ponctuel.

Une fois l'échantillon composite réalisé, celui-ci a été réparti en 2 sous échantillons. Le premier avec une masse minimale de 6 g a été constitué pour l'analyse des métaux lourds, PCDD/F, PCB-DL, PCB-NDL et PBDE. Cet échantillon a été conditionné dans un pot ambré en verre. Le second, avec une masse minimale de 5 g a été constitué pour l'analyse des PFAS. Cet échantillon a été conditionné dans un flacon en polypropylène. Certains échantillons composites ne présentant que très peu de matière n'ont pas pu être soumis à l'ensemble des analyses souhaitées.

Au total, à partir des 180 sacs d'aspirateurs récoltés et des 178 échantillons ponctuels validés pour analyse, 50 échantillons composites ont pu être constitués.

Sur ces 50 échantillons, 38 ont été prélevés dans la zone d'influence d'un broyeur (17 dans les petites ellipses, 21 dans les grandes ellipses) et 12 sont des témoins. Etant donné que l'étude porte sur 7 broyeurs comportant chacun 8 secteurs (4 pour la petite ellipse et 4 pour la grande ellipse), l'ensemble des 7 broyeurs comportent 56 secteurs. Avec 38 secteurs représentés par un échantillon, moins de

70 % des secteurs (38/56) sont représentés par un échantillon. Ces informations sont résumées dans le Tableau 31.

Tableau 31: Répartition du nombre d'échantillons analysés sur le total de sacs d'aspirateur reçus par secteur

Broyeur	Secteurs représentés	Prélèvements ponctuels		Echantillons composites analysés
		Zone influence	Témoins	
Courcelles	4	15	1	5
Aubange	5	17	0	5
Chatelet	7	32	3	10
Namur	4	7	1	5
Charleroi	5	8	1	6
Engis	5	14	2	7
Mons	8	68	11	12
Total	38	161	19	50

7.1.1.4 Analyse des échantillons

Les échantillons ont été envoyés le 21 mars 2023 au laboratoire SGS environnement SA pour analyse.

L'ensemble des échantillons ont pu être analysés sur les métaux lourds. Par manque de matière, 3 (A3, E2, M9) échantillons n'ont pas pu être analysés sur les PCDD/F+PCB-DL+PCB-NDL+PBDE et 4 échantillons (A3, CT7, E2, M9) n'ont pas pu être analysés sur les PFAS.

Seul le broyeur de Mons présente une analyse pour chacun des secteurs avec un nombre d'échantillons ponctuels appréciable.

Le Tableau 32 résume le nombre d'échantillons analysés dans les petites, grandes ellipses et témoins pour l'ensemble des broyeurs ainsi que le broyeur de Mons séparément (Tableau 33).

Tableau 32: Résumé du nombre d'échantillons par ellipses et d'échantillons témoins

Polluants	Petites ellipses	Grandes ellipses	Témoins	Total
ETM	17	21	12	50
PFAS	15	20	11	46
PCDD/F+PCB-DL+PCB-NDL+PBDE	15	21	11	47

Tableau 33: Résumé du nombre d'échantillons par ellipses - Mons

Polluants	Petites ellipses	Grandes ellipses	Total
ETM	4	4	8
PFAS	4	4	8
PCDD/F+PCB-DL+PCB-NDL+PBDE	4	4	8

7.1.1.5 Résultats

Les résultats d'analyses pour les différents polluants sont présentés en annexes 10-18 (a à f) pour chaque échantillon composite prélevé. L'origine (le secteur) de chaque échantillon est facilement identifiable selon la dénomination de l'échantillon telle que présentée au point 7.1.1.1.

Les Certificats d'analyses du laboratoire sont présentés en annexes 10-19 (a & b).

Pour les dioxines et furanes, la dernière ligne du tableau présente la concentration sous forme d'équivalent toxique du mélange (TEQ). Le calcul consiste à multiplier la concentration de chaque congénère par son facteur d'équivalent toxique (TEF), compris entre 10^{-4} et 1, puis à sommer l'ensemble des contributions de la manière suivante : Concentration en TEQ = $\sum_{1-17} (\text{TEF} \times \text{concentration massique du PCDD/F})$.

La valeur donnée en TEQ permet de caractériser la toxicité d'un mélange de différents composés. Le TEF est fonction de la toxicité du congénère et est calculé par rapport au congénère le plus toxique, à savoir la 2,3,7,8-TCDD (ou dioxine de Seveso).

Plusieurs systèmes de calcul ont existé successivement en fonction des connaissances disponibles sur la toxicité des congénères (OTAN 1989, OMS 1998 et OMS 2005), ce qui explique que, dans la littérature, toutes les valeurs disponibles ne sont pas présentées dans les mêmes unités. Les résultats donnés dans le présent rapport sont basés sur le système de calcul OMS 2005.

Cette valeur donnée en TEQ est présentée dans le tableau sous forme d'intervalle. La valeur inférieure est obtenue en considérant que les composés non détectés, à savoir ceux dont la concentration est inférieure à la limite de quantification, sont considérés comme valant zéro. La valeur supérieure est obtenue en les considérant comme équivalents à la limite de quantification. Enfin, une valeur centrale moyennant les 2 valeurs précitées est proposée.

Pour les PCB dioxin-like, le calcul est réalisé sur la même base d'équivalence.

Les effets des dioxines et des PCB dioxin-like étant cumulatifs, la somme de ces deux types de composés est également calculée.

Interprétation des résultats

La détermination de l'influence des broyeurs sur la qualité des poussières intérieures a été réalisée par l'intermédiaire de :

- tests statistiques ;
- comparaison visuelle des données via la réalisation de diagramme en boîte à moustaches.

7.1.1.5.1 Tests statistiques

Les analyses statistiques réalisées ont consisté à déterminer si des différences significatives de contamination des poussières intérieures existaient selon la distance de l'échantillon par rapport aux broyeurs. Pour cela, trois distances ont préalablement été définies, à savoir :

- petite ellipse : échantillons prélevés proches du broyeur,
- grande ellipse : échantillons prélevés plus éloignés du broyeur mais dans sa zone d'influence,
- témoin : échantillons prélevés en dehors de la zone d'influence prédite du broyeur.

Comme cela a été énoncé précédemment, la participation riveraine a fluctué entre broyeur et a été faible hormis au niveau du broyeur de Mons. Seuls 50 échantillons (dont 38 à l'intérieur de la zone d'influence des broyeurs) de poussières au mieux (pour les ETM) ont été analysés. Dans ce contexte, il a été décidé de regrouper les 7 broyeurs à métaux dans le cadre de cette analyse pour augmenter la robustesse de cette dernière.

Une analyse statistique univariée a été effectuée pour chaque polluant dont la concentration était supérieure à la LOQ pour au moins un échantillon pour chacune des distances considérées (petite ellipse, grande ellipse, témoin). Afin de pouvoir réaliser les tests, les résultats inférieurs à la limite de quantification du laboratoire ont été considérés comme équivalents à une valeur égale à la moitié de la LOQ. Pour chaque polluant, la normalité a d'abord été testée à l'aide d'un test de Shapiro-Wilk (p -value $> 0,05$). Ce test ayant démontré une non normalité de la distribution pour chaque polluant, la différence significative des sous-groupes (petite ellipse, grande ellipse, témoin) a été testée à l'aide d'un test de Kruskal-Wallis suivi d'un test post-hoc de Dunn. Le seuil de significativité des tests statistiques a été fixé à $p < 0,05$. Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel XLStat (Addinsoft, 2022).

Le Tableau 34 résume le résultat de l'analyse statistique. Les polluants repris sont ceux présentant une différence de concentration statistiquement significative en considération de la petite, grande ellipse ou les témoins. Bien que ne présentant pas de différence significative mais sommant un ensemble de polluants, les PCDD/F (TEQ OMS, 2005) et la somme des 6 PCB indicateurs ont également été repris dans le tableau.

Le plus grand nombre de polluants présentant une différence significative est constaté entre les échantillons témoins et ceux de la petite ellipse suivie des échantillons témoins et ceux de la grande ellipse, et enfin entre la grande et la petite ellipse. Ceci met en évidence l'impact de la proximité du broyeur sur les concentrations en polluants.

Les différences sont les plus marquées pour les PCB (DL et NDL) avec des p -value particulièrement faibles. Les PBDE (-47, -99, -209) et ETM (Cd, Cr, Fe, Zn) présentent également des p -values particulièrement marquées entre les échantillons de la petite ellipse et les échantillons témoins.

Tableau 34: Résumé des polluants et couples significatif mis en évidence

	7 broyeurs		
	Témoin vs Grande ellipse	Témoin vs Petite ellipse	Grande ellipse vs Petite ellipse
PFAS			
PFDA	0.100	0.047	0.614
PFUnDA	0.026	0.114	0.538
PFDoDA	0.030	0.034	0.932
PFOS	0.011	0.029	0.796
PCDD/F			
234678-HxCDF	0.005	0.031	0.600
1234678-HpCDF	0.049	0.172	0.571
TEQ (OMS 2005)	0.057	0.154	0.671
PCB-DL			
PCB 77	0.287	0.001	0.005
PCB 81	0.316	0.371	0.031
PCB 105	0.386	0.017	0.063
PCB 118	0.571	0.045	0.084
PCB 126	0.213	0.002	0.027
PCB 157	0.578	0.034	0.060
TEQ (OMS 2005)	0.310	0.004	0.025
PCB-NDL			
PCB 28 + 31	0.204	0.001	0.008
PCB 52	0.355	0.038	0.162
Σ 6 PCBi	0.611	0.187	0.322
PBDE			
47-BDE	0.012	0.005	0.605
99-BDE	0.012	0.002	0.424
207-BDE	0.051	0.049	0.864
209-BDE	0.001	0.004	0.862
METAUX			
Arsenic (As)	0.476	0.042	0.119
Cadmium (Cd)	0.017	0.001	0.266
Chrome (Cr)	0.068	0.009	0.318
Cuivre (Cu)	0.114	0.027	0.426
Fer (Fe)	0.283	0.010	0.072
Manganèse (Mn)	0.101	0.038	0.564
Plomb (Pb)	0.023	0.076	0.642
Zinc (Zn)	0.129	0.008	0.172

 p-value significative

7.1.1.5.2 Représentation visuelle des données

Des diagrammes en boîtes à moustaches sont présentés ci-dessous pour quelques polluants présentant des différences significatives aux tests statistiques ainsi que pour les PCDD/F (TEQ OMS, 2005) et la somme des 6 PCB indicateurs.

Les diagrammes en boîtes à moustaches permettent de représenter visuellement, en vue de leur interprétation, les données de concentrations des échantillons composites prélevés dans les petites ellipses, les grandes ellipses, les témoins en considération des 7 broyeurs. Pour rappel, dans une boîte à moustache, la boîte a pour hauteur la distance interquartile (Q3-Q1). Le trait continu à l'intérieur de la boîte représente la médiane tandis que la croix représente la moyenne arithmétique. Les moustaches indiquent la variabilité en dehors des quartiles inférieurs et supérieurs. L'extrémité de la moustache inférieure correspond à la plus petite valeur observée qui est supérieure à la frontière basse calculée comme ceci : $Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1)$. L'extrémité de la moustache supérieure correspond à la plus grande valeur qui est supérieure à la frontière haute calculée comme ceci : $Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1)$. Les valeurs situées en dehors de ces frontières sont représentées par des points isolés et sont considérées comme des *outliers*.

PFAS

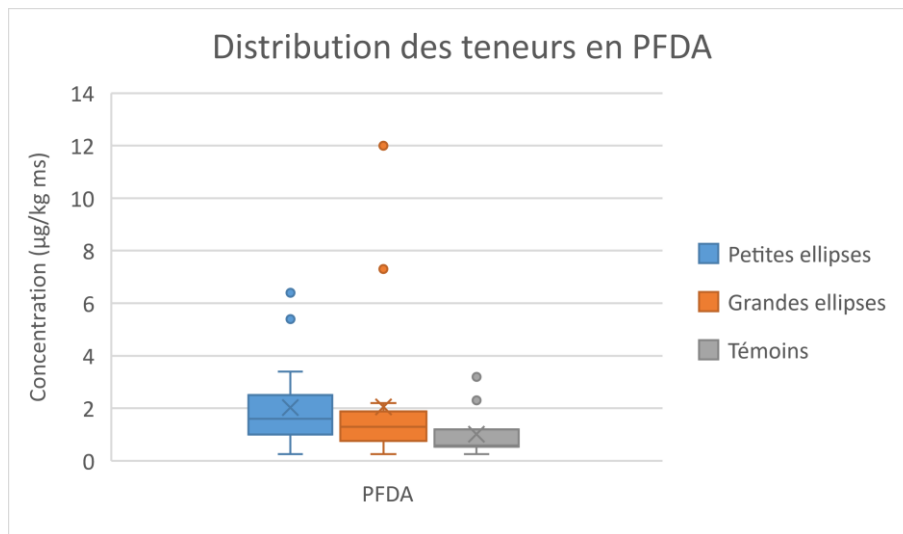


Figure 38: Représentation visuelle des concentrations en PFDA

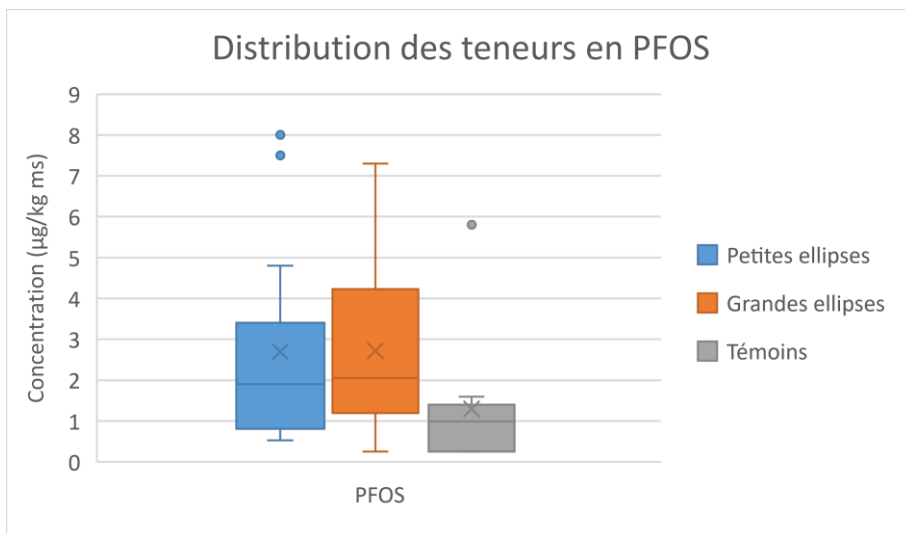


Figure 39: Représentation visuelle des concentrations en PFOS

PCDD/F

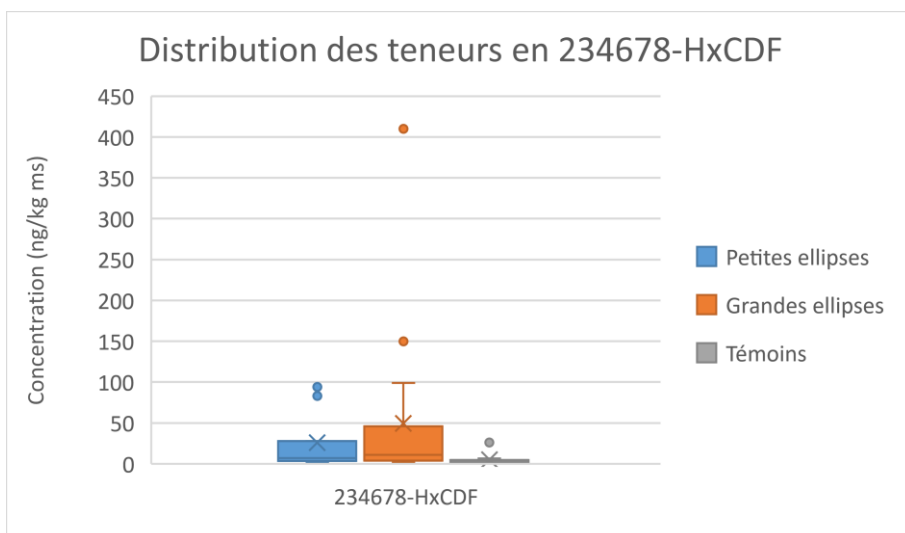


Figure 40: Représentation visuelle des concentrations en 2,3,4,6,7,8-HxCDF

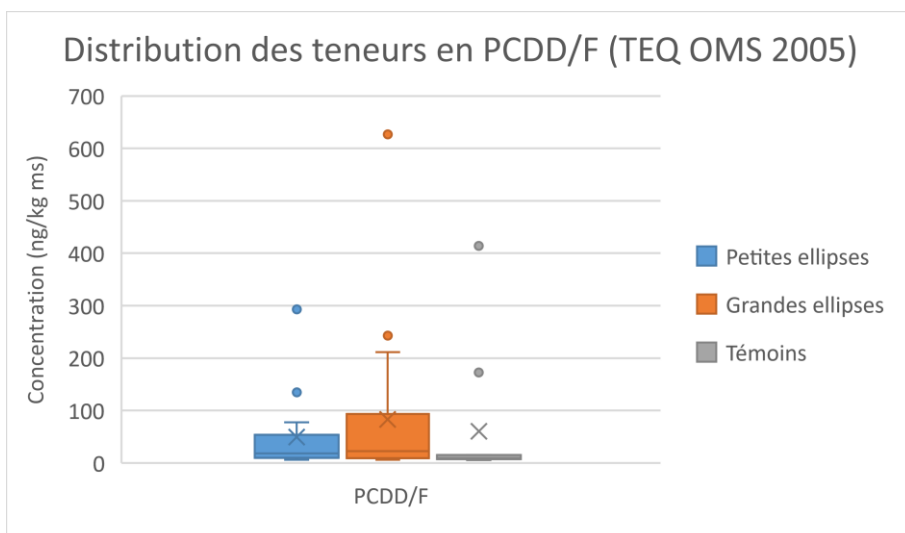


Figure 41: Représentation visuelle des concentrations en PCDD/F (TEQ OMS 2005)

PCB

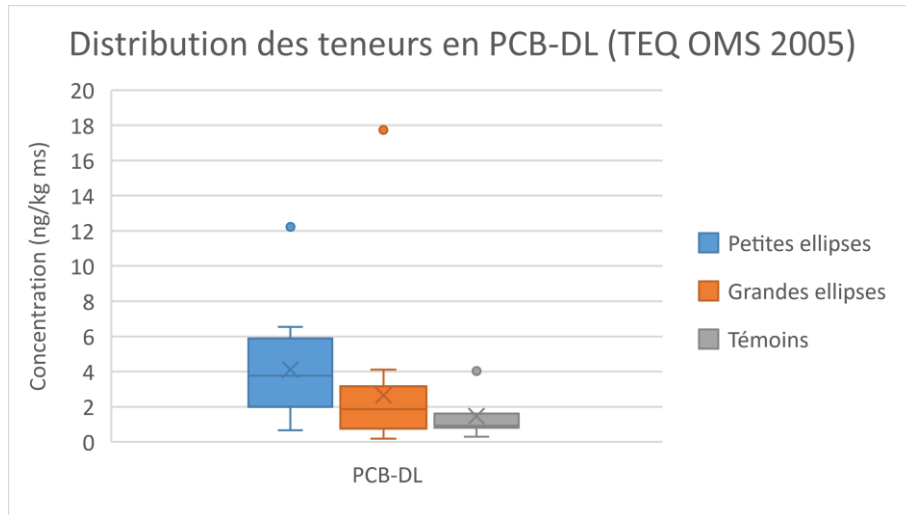


Figure 42: Représentation visuelle des concentrations en PCB-DL (TEQ OMS 2005)

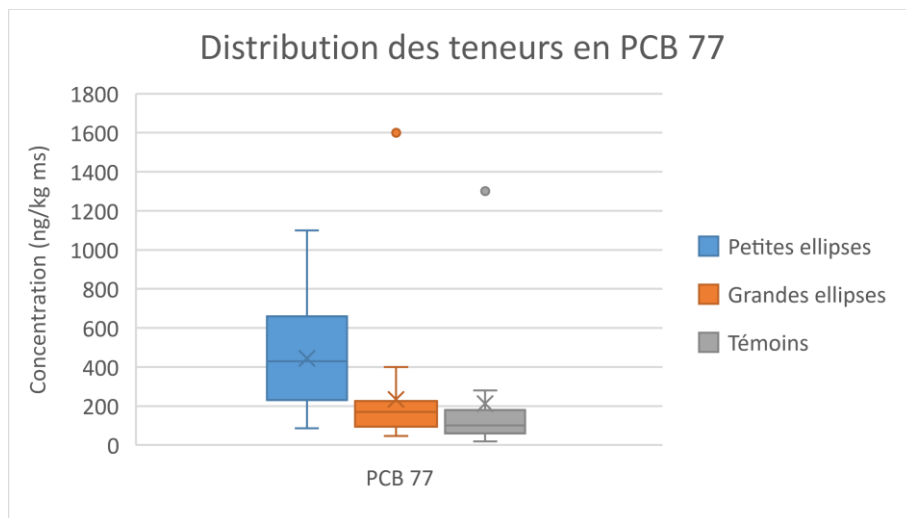


Figure 43: Représentation visuelle des concentrations en PCB 77

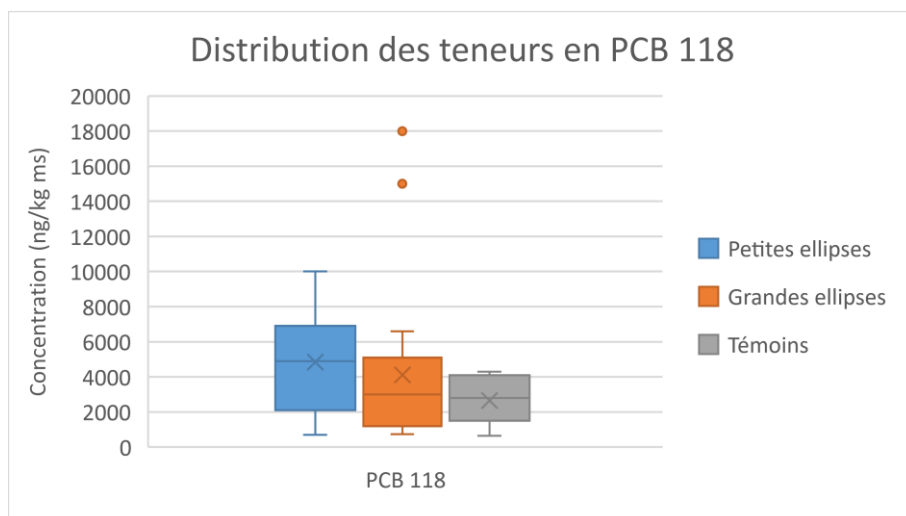


Figure 44: Représentation visuelle des concentrations en PCB 118

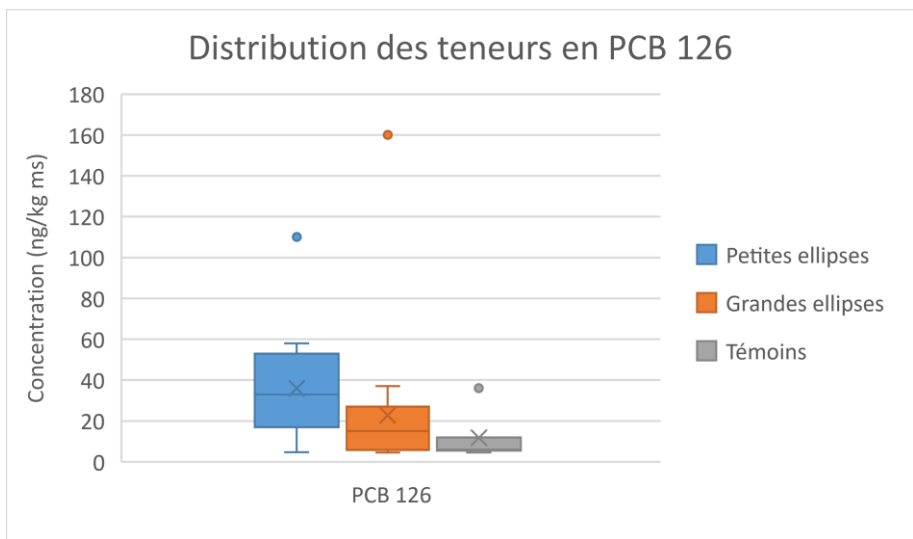


Figure 45: Représentation visuelle des concentrations en PCB 126

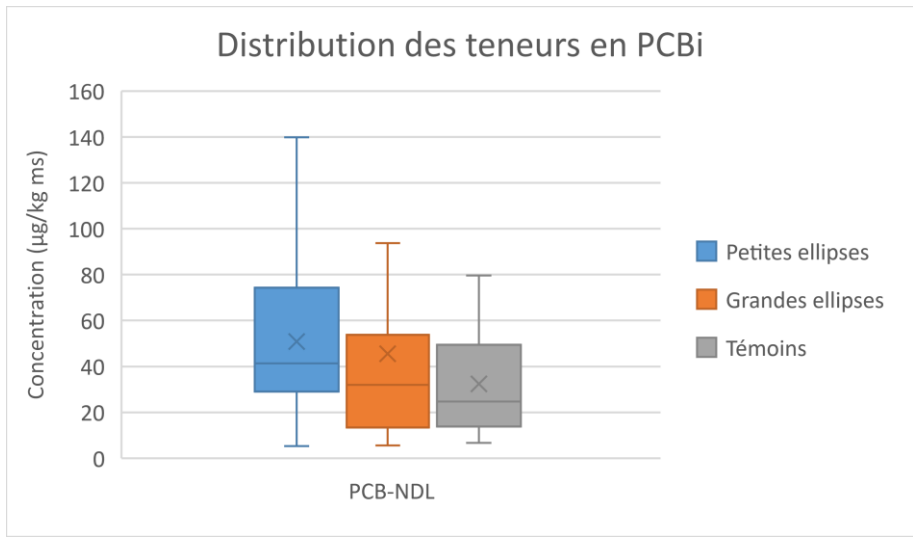


Figure 46: Représentation visuelle des concentrations en PCB_i

PBDE

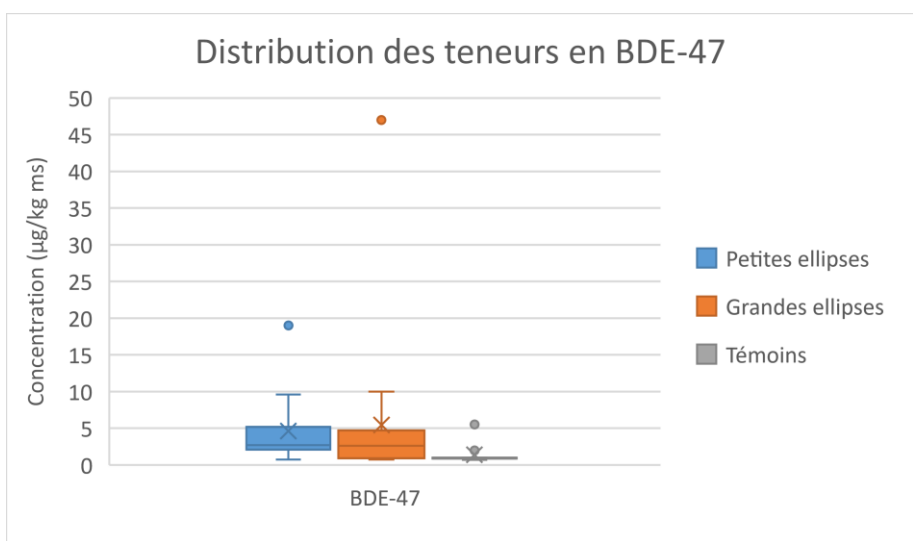


Figure 47: Représentation visuelle des concentrations en BDE-47

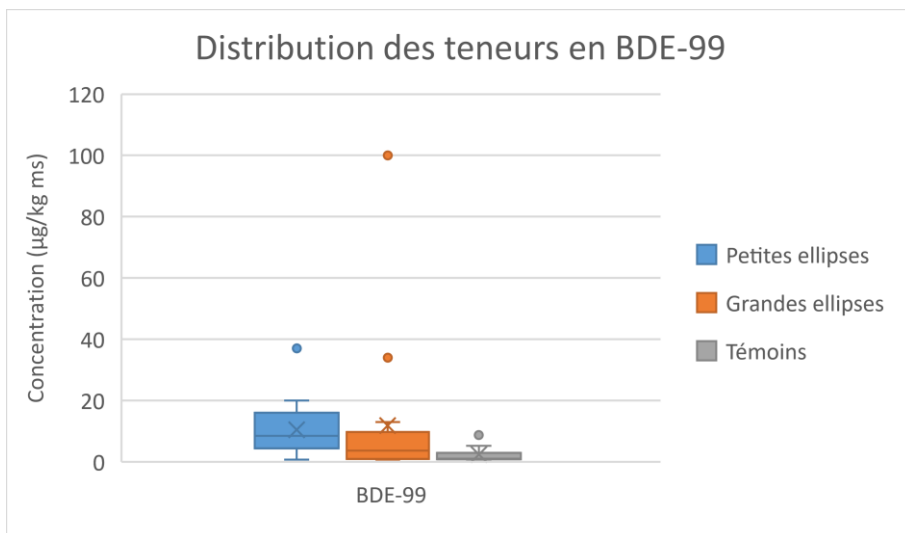


Figure 48: Représentation visuelle des concentrations en BDE-99

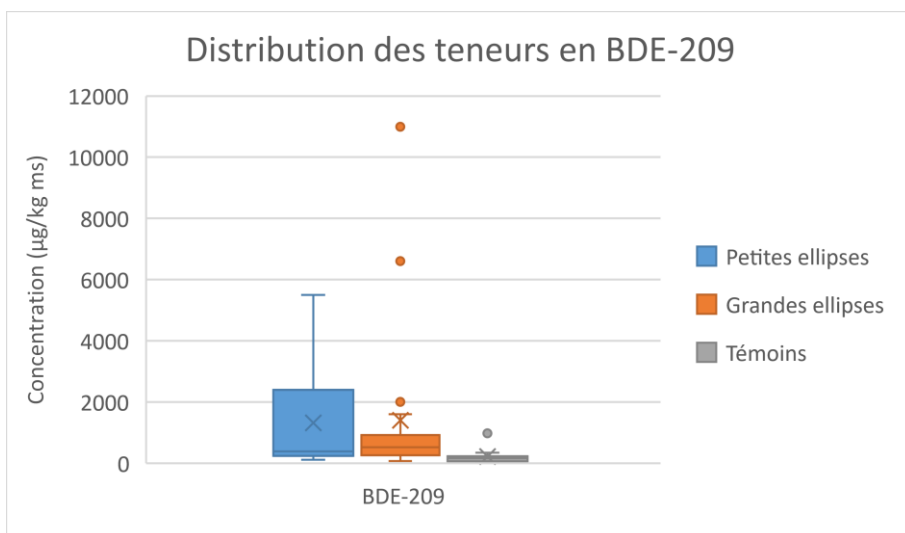


Figure 49: Représentation visuelle des concentrations en BDE-209

Métaux

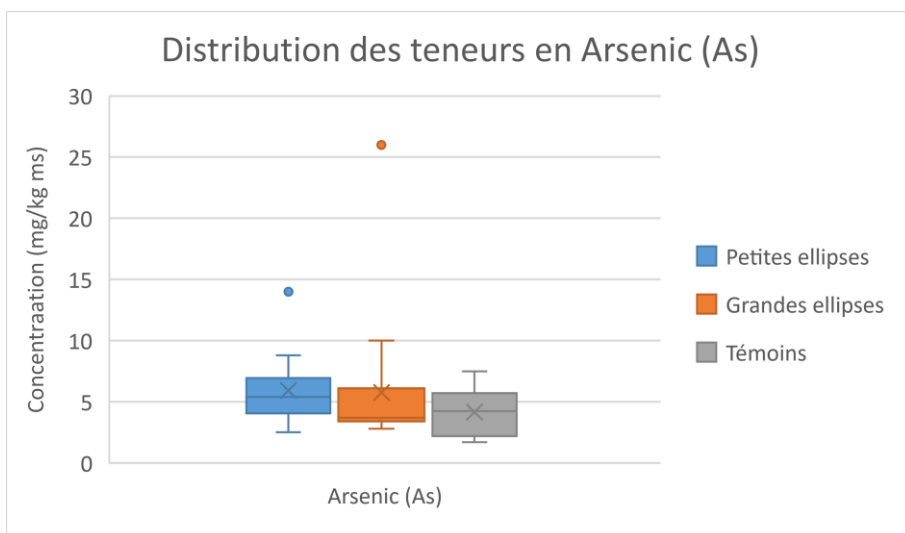


Figure 50: Représentation visuelle des concentrations en Arsenic (As)

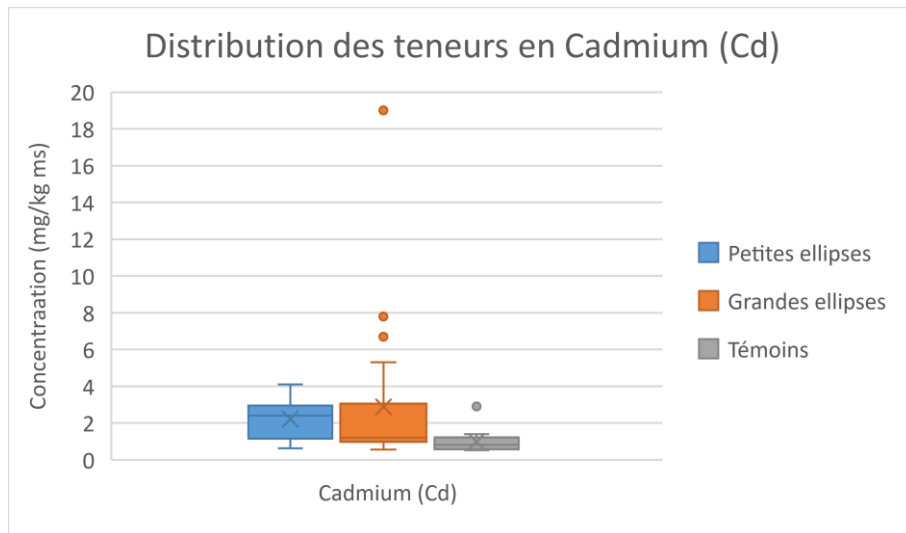


Figure 51: Représentation visuelle des concentrations en Cadmium (Cd)

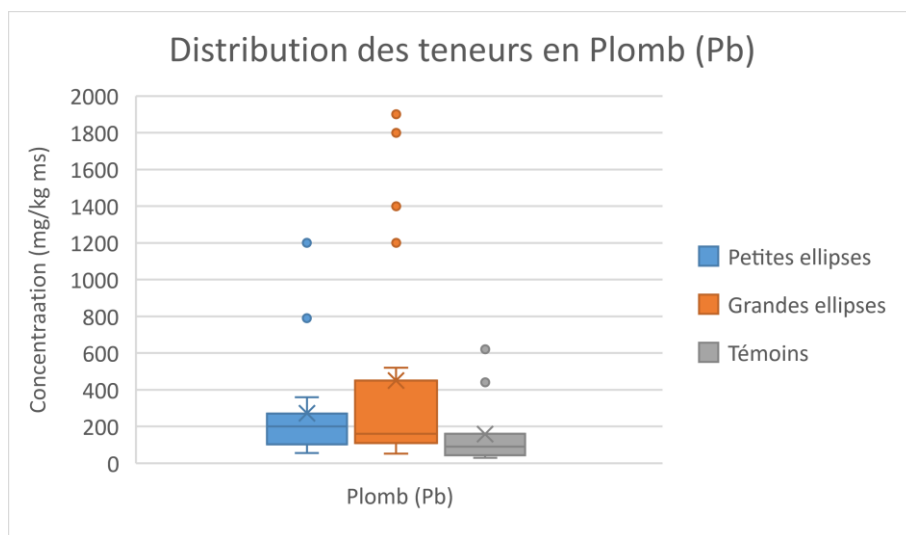


Figure 52: Représentation visuelle des concentrations en Plomb (Pb)

La représentation graphique par boîte à moustache permet de mettre en évidence, d'une manière générale, une augmentation des concentrations en polluants avec la proximité aux broyeurs. En règle générale, les concentrations observées dans les petites ellipses sont supérieures aux concentrations observées dans les grandes ellipses qui sont elles-mêmes supérieures aux témoins.

7.1.1.5.3 Conclusions

Les analyses statistiques univariées réalisées ainsi que la représentation visuelle des données ont permis (1) d'attester des différences significatives des concentrations dans les poussières intérieures pour de nombreux polluants étudiés selon que les poussières sont issues des petites ellipses, des grandes ellipses ou des témoins et (2) observer, pour de nombreux polluants étudiés, une augmentation des concentrations dans les poussières avec la proximité des broyeurs.

En conclusion, une augmentation significative des concentrations dans les poussières intérieures pour de nombreux polluants est constatée avec la proximité au broyeur.

Analyse de risques

Afin d'objectiver les risques que les concentrations mises en évidence dans les poussières pourraient représenter pour la santé, une analyse de risque a été réalisée. Cette analyse a été réalisée en considérant uniquement l'ingestion de poussières contaminées. Les voies d'exposition par inhalation et contact cutané n'ont pas été considérées car ces voies sont considérées comme minoritaires par rapport à l'ingestion (ANSES, 2019).

L'analyse de risque a suivi le schéma classique en 4 étapes des évaluations des risques sanitaires, à savoir :

- Identification des dangers ;
- Définition des relations doses-réponses (effets) ;
- Evaluation de l'exposition des populations ;
- Caractérisation des risques.

7.1.1.5.4 Identification des dangers

Cette étape a été décrite au début de ce rapport (voir 4.Substances d'intérêt, p18) et identifie les agents chimiques émis et leur potentiel dangereux.

7.1.1.5.5 Définition des relations doses réponses

La deuxième étape d'une procédure d'évaluation des risques sanitaires consiste à sélectionner des Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) pour les polluants pris en compte dans l'étude.

Une VTR est un indice toxicologique permettant d'établir une relation entre une dose d'exposition et un effet ou une probabilité d'apparition d'un effet sur la santé (ANSES, 2017). Une VTR est spécifique à une substance, à un type d'effet (à seuil ou sans seuil), à une voie d'exposition (orale, cutanée ou inhalatoire) et à une durée d'exposition (aigüe, subchronique ou chronique) déterminés.

On distingue ainsi :

- Les **VTRs à seuil** sont associées à des substances provoquants, au-delà d'une certaine dose, des effets toxiques dont la sévérité augmente avec la dose absorbée. Il s'agit principalement des substances à effets non cancérogènes et à effets cancérogènes non génotoxiques directs.
- Les **VTRs sans seuil** sont construites pour des substances pour lesquelles l'effet toxique peut apparaître quelle que soit la dose reçue, et où la probabilité de survenue augmente avec la dose. Il s'agit essentiellement des substances à effets cancérogènes génotoxiques¹⁹ directs. Ces VTRs sans seuil se définissent comme une augmentation de la probabilité, par rapport à

¹⁹ Une substance cancérogène **génotoxique** est une substance capable d'entraîner une altération de l'ADN. Elle peut être mutagène, clastogène et/ou anogène (AFSSET, 2010).

Une substance cancérogène **mutagène** est une substance capable, par elle-même ou par le biais d'un de ses métabolites, de provoquer l'apparition d'un cancer en induisant et en augmentant la fréquence des mutations. Une mutation définit comme toute modification de la séquence ou de la structure de l'ADN ou du nombre de chromosomes, permanente et transmissible aux générations cellulaires suivantes.

Une substance cancérogène **clastogène** est une substance capable de provoquer l'apparition d'un cancer par des modifications structurales des chromosomes (cassure du matériel génétique).

Une substance cancérogène **aneugène** est une substance capable de provoquer l'apparition d'un cancer en modifiant le nombre des chromosomes.

un sujet non exposé, qu'un individu exposé lors de sa vie entière à une unité de dose de la substance développe une pathologie (ANSES, 2017).

Plusieurs organismes internationaux, européens ou nationaux (USEPA, ATSDR, OMS, EFS, RIVM, etc...) proposent des VTR pour différentes substances chimiques.

En Région wallonne, le SPW met à disposition une liste de VTRs à utiliser en Wallonie pour les évaluations de risques pour la santé humaine ainsi que pour l'établissement de normes, de valeurs guides ou de critères de qualité de l'environnement. Cette liste est consultable au lien suivant : <https://bdvtr.issep.be/> . Elle sera nommée BD VTR dans ce rapport. Cette BD VTR a été consultée en mars 2024.

Pour la définition des relations doses-réponses, c'est la BD VTR qui a été utilisée prioritairement.

Pour les polluants qui ne s'y trouvaient pas, les VTRs de la base de donnée des polluants non normés (BD PNN) du SPW ont été utilisée ; La BD PNN est consultable au lien suivant : <https://sol.environnement.wallonie.be/home/documents/le-coin-des-specialistes-experts-laboratoires/polluants-non-normes-pnn.html> . La BD PNN a été consultée en mars 2024 et correspond à la version 6.

Pour les PBDE, en l'absence de données dans les deux bases de données précitées (PBDE à l'instruction pour la BD VTR), les VTR proposées par l'ATSDR (2017) et l'US EPA (2017) ont été utilisées.

Pour certains PFAS les VTR sont basées sur un travail d'évaluation des seuils d'action dans le sol et l'eau réalisé par l'Etat de Hawaï (USA) en décembre 2022 (State of Hawai, 2022).

Pour bon nombre de polluants caractérisés dans les poussières, aucune VTR n'a pu être mise en évidence dans les différentes bases de données consultées. La sélection/création de VTR pour ces substances est un travail chronophage qui ne rentre pas dans le cadre de cette étude. Pour ces substances, une évaluation des risques sanitaires n'a pas pu être réalisée.

Certains polluants ont présenté systématiquement des concentrations en-dessous de la LOQ du laboratoire. Ces polluants n'ont pas fait l'objet d'une étude de risque sanitaires.

Les polluants et les VTRs orales sélectionnées sont présentées au Tableau 35 :

Tableau 35: VTR orales sélectionnées

Valeurs toxicologiques de référence orales				
Source	Substance	N° CAS	à seuil (mg/kg/j)	sans seuil (mg/kg/j) ⁻¹
BD VTR	arsenic	7440-38-8	-	2.8
BD VTR	cadmium	7440-43-9	8.00E-04	-
BD VTR	chrome	16065-83-1	5.00E-03	-
BD VTR	cuivre	7440-50-8	1.40E-01	-
BD PNN	manganèse	7439-96-5	6.00E-02	-
BD PNN	mercure	115-09-3	1.00E-04	-
BD VTR	nickel	7440-02-0	1.10E-02	-
BD VTR	plomb	7439-92-1	5.00E-05	-
BD VTR	zinc	7440-66-6	3.00E-01	-
BD VTR	Σ 6 PCBs	-	2.00E-05	2
BD PNN	Σ 7 PCB (6 PCB NDL + PCB 118)	-	1.00E-05	2

BD VTR	dioxine de seveso	1746-01-6	2.90E-10	1.30E+05
ATSDR, 2017	PBDE-47	5436-43-1	3.00E-06	-
US EPA, 2017	PBDE-99	60348-90-9	1.00E-04	-
US EPA, 2017	PBDE-153	68631-49-2	2.00E-04	-
ATSDR, 2017, US-EPA 2017	PBDE-209	1163-19-5	2.00E-04	7.00E-04
BD VTR	PFOA	335-67-1	3.00E-06	7.00E-02
BD VTR	PFOS	1763-23-1	2.00E-06	7.00E-02
BD VTR	PFDA	335-76-2	2.60E-04	143
Hawai	PFBA	375-22-4	3.80E-03	
Hawai	PFPeA	2706-90-3	4.00E-04	
Hawai	PFHxA	307-24-4	5.00E-04	
Hawai	PFHpA	375-85-9	2.00E-05	
Hawai	PFNA	375-95-1	3.00E-06	
Hawai	PFUnDA	2058-94-8	5.00E-06	
Hawai	PFDoDA	307-55-1	6.70E-06	
Hawai	PFTTrDA	72629-94-8	6.70E-06	
Hawai	PFBS	375-73-5	3.00E-04	
Hawai	PFHxS	355-46-4	2.00E-05	
Hawai	PFTeDA	376-06-7	6.70E-05	
Hawai	6 :2 FTS	27619-97-2	3.9E-04	

7.1.1.5.6 Evaluation de l'exposition

Pour évaluer les expositions des populations riveraines, il convient d'abord d'identifier les voies par lesquelles elles peuvent rentrer en contact avec les polluants considérés. Comme cela est détaillé en avant-propos, cette étude s'est focalisée sur l'évaluation de l'exposition liée à l'ingestion de poussières.

Le protocole d'évaluation des risques proposé par l'OEHHA, 2015 et repris dans le module wallon d'évaluation des risques par ingestion des dépôts atmosphériques de polluants émis par les installations industrielles (ISSeP, 2015) a été appliqué.

Suivant le protocole de l'OEHHA, l'exposition par ingestion de poussières peut être évaluée sur base de la relation suivante :

$$\text{Dose}_{\text{poussière}} = C_{\text{poussière}} \times \text{RBA} \times \text{SIR}_{\text{poussière}} \times 10^{-9} \times \text{EF}$$

Où

Dose _{poussière}	Dose relative à l'ingestion de poussières intérieures	mg/kg jour	
C _{poussière}	Concentration en polluants dans les poussières intérieures	µg/kg	
RBA	Biodisponibilité relative des polluants dans les poussières	sans unité	supposée égal à 1 Dioxines et furanes 0,43 (OEHHA, 2015)
SIR _{poussière}	Débit d'ingestion de poussières intérieures	mg/kg jour	Tableau 36
EF	Fréquence d'exposition	j/ an	350 j/an

Il existe, dans la littérature, plusieurs propositions de débit d'ingestion de poussières. Dans le cadre de ce travail, et afin de rester en phase avec ce qui est réalisé en Région wallonne dans le cadre des dispositions du Décret sols, il a été décidé de reprendre les taux d'ingestion proposés dans le logiciel d'évaluation des risques S-Risk version wallonne développé par le VITO et repris par la SPAQuE. Ce logiciel propose des taux d'ingestion de sol et de poussières issus des travaux (Van Holderbeke, et al., 2008) pour différents types d'usages du sol (agricole, résidentiel,...). Les débits d'ingestion proposés pour un usage résidentiel avec jardin potager ont été retenus car ils représentent au mieux l'usage des habitats dans lesquels les poussières ont été prélevées. Ces débits d'ingestion correspondent à une valeur haute de la distribution (p95) des débits d'ingestion. La proportion de poussières dans le taux d'ingestion sol/poussières est établi à 55 %.

Les poids corporels et les tranches d'âge considérées pour établir un taux d'ingestion par tranche d'âge par kg sont également ceux repris dans le logiciel S-Risk.

Les débits d'ingestion de poussières intérieures SIRpoussière et les valeurs recommandées de poids corporel proposées sont présentées dans le « Technical guidance document, version for the Walloon region : S-Risk » (C.Cornelis et al.).

Tableau 36: Estimation des quantités de poussières ingérées (SIRpoussière) en mg/kg de poids corporel et par jour en fonction des tranches d'âge

Groupe d'âge (ans)	Moyenne (mg/kg _{pc} jour)
1 à 3	6,79
3 à 6	3,81
6 à 10	1,91
10 à 15	1,10
15 à 21	0,75
21 à 31	0,62
31 à 41	0,60
41 à 51	0,60
51 à 61	0,57
61 à 71	0,58

L'utilisation de l'équation reprise ci-dessus avec les données relatives aux concentrations en polluants permet de calculer les doses relatives à l'ingestion de poussières.

7.1.1.5.7 Caractérisation des risques

La caractérisation des risques fournit une estimation des incidences en termes d'effets délétères susceptibles de se produire chez les riverains des broyeurs.

La caractérisation des risques est réalisée au départ des doses d'exposition calculée (voir point 7.1.1.7.3) et des VTR à seuil et sans seuil sélectionnées pour chaque polluant (voir Tableau 35).

L'évaluation des risques a été réalisée pour chaque échantillon analysé ainsi que pour chaque polluant présentant une concentration supérieure à la LOQ du laboratoire et pour lequel une VTR est disponible.

Résultats pour les polluants présentant des effets à seuil

Pour les effets à seuil, la caractérisation du risque s'exprime par un indice de risque (IR) qui correspond au rapport entre la dose journalière d'exposition (DJE) et la VTR correspondante.

$$IR = DJE / VTR$$

Lorsque l'IR est inférieur à la valeur repère de 1, la survenue du risque paraît peu probable. Au-delà d'un indice de risque de 1, l'apparition d'un effet toxique ne peut être exclue.

Aucun dépassement d'indice de risque n'a été mis en évidence pour les PCB-NDL²⁰ ainsi que pour les PFAS.

Un léger dépassement a été mis en évidence pour le PBDE-47 (IR=1,1) pour un échantillon (CR8) prélevé dans la grande ellipse de Charleroi. Cet échantillon présente des concentrations en PBDE-47 particulièrement élevée et n'est constitué que d'un seul échantillon ponctuel.

Quatre légers dépassements ont été mis en évidence pour les PCDD/F + PCB – DL pour les échantillons C5, CT2, N10, E7 (IR : 1,03 ; 1,25 ; 1,73 ; 2,62).

Ces dépassements ont donc été constatés dans la petite ellipse (1 dépassement à Chatelet), 2 dépassements dans la grande ellipse (Courcelles et Engis) et un dépassement sur un échantillon témoin.

Pour les métaux, seul le plomb présente des dépassements et ce pour l'intégralité des échantillons prélevés.

Résultats pour les polluants présentant des effets sans seuil

L'expression du risque lié à une exposition à des substances à effet sans seuil est quantitative. Elle est fournie par un excès de risque individuel (ERI) qui correspond à la probabilité qu'a un individu de développer, au cours de sa vie (70 ans), l'effet associé à la substance du fait de l'exposition considérée. L'ERI est calculé pour chaque substance, à partir de la DJE et de l'excès de risque unitaire (ERU) correspondant.

$$ERI = DJE * ERU$$

En général, le risque est considéré comme négligeable s'il est inférieur ou égal à 1×10^{-5} .

Cinq légers dépassements ont été mis en évidence pour les PCDD/F + PCB - DL pour les échantillons C5, CT2, N6, N10, E7) (ERI : 1,41 ; 1,7 ; 1,22 ; 2,37 ; $3,58 \cdot 10^{-5}$).

Un dépassement est constaté dans une petite ellipse (Chatelet), 3 dépassements dans une grande ellipse (Courcelles, Engis et Namur) et un dépassement sur un échantillon témoin.

Pour les métaux, l'arsenic présente 36 dépassements (C3, C6, C11, A2, A3, A5, A6, A7, C11, CT2, CT3, CT5, CT8, CT9-1, CT9-2, N2, N4, N6, N10, CR2, CR3, CR4, CR7, CR8, CR10, E2, E3, E5, E6, E7, E9-1, E9-2, M1, M3, M4, M5) sur 50 échantillons analysés.

²⁰ Les PCB sont présents en mélange et lorsqu'il s'agit de considérer le mélange initial couramment rencontré pas ou peu altéré, il est d'usage d'introduire un facteur multiplicatif de 5 soit 5 X la somme des 6 PCBs NDL afin d'extrapoler la concentration en PCB totaux dans la matrice. Cette approche est recommandée par le Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), un groupe de travail allemand sur la gestion des déchets contenant des PCB. Ce facteur multiplicatif a été considéré dans l'analyse de risque.

Treize dépassements se trouvent dans une petite ellipse, 15 se situent dans une grande ellipse, 8 au niveau des témoins.

7.1.1.5.8 Analyse des incertitudes de l'étude de risque

Afin d'objectiver les résultats de l'évaluation des risques sur les poussières et d'identifier des pistes d'amélioration, une analyse des incertitudes a été réalisée.

Echantillonnage

Aucune norme ou consensus concernant les méthodes de prélèvements des poussières sédimentées dans les environnements intérieurs n'est actuellement en vigueur.

Une étude bibliographique des méthodes d'échantillonnage existantes ainsi qu'une étude expérimentale sur l'impact de différentes méthodes de prélèvements sur les résultats devrait être menée pour objectiver les meilleures techniques d'échantillonnage à adopter en fonction des circonstances.

Un échantillonnage uniforme réalisé dans des conditions standardisées par un seul opérateur formé au prélèvement de matrices environnementales n'a pas pu être réalisé pour des questions de temps, budgétaires et par la volonté d'inviter les riverains des broyeurs à participer à la caractérisation environnementale de leurs poussières intérieures. Le grand nombre d'opérateurs différents pour l'échantillonnage a induit une variabilité supplémentaire dans l'exécution de celui-ci avec de potentielles répercussions sur les résultats.

L'ISSeP estime que l'échantillonnage constitue l'incertitude majeure de cette étude.

Taux d'ingestion

Les taux d'ingestion peuvent être influencés par le taux d'empoussièrement des habitats. D'une manière générale, on estime que plus un environnement est empoussiéré, plus les riverains sont exposés à ces poussières.

On peut émettre l'hypothèse que les riverains des broyeurs présentent de manière générale des habitats plus empoussiérés que la moyenne.

Dans ce contexte, il apparaît prudent de sélectionner des taux d'ingestion représentatifs de valeurs hautes d'ingestion. Ceci a bien été réalisé puisque les taux d'ingestion utilisés et préconisés par le logiciel S-Risk version wallonne représentent une valeur haute de la distribution (p95) des débits d'ingestion. Cette manière de procéder permet de couvrir l'ingestion de la majorité de la population mais peut toutefois surévaluer l'exposition de la population moyenne.

L'impact des campagnes de sensibilisation des riverains visant à limiter l'exposition notamment via l'ingestion de poussières a probablement un impact significatif sur les taux d'ingestion réels des riverains des broyeurs. Cet impact est d'autant plus marqué que les participants à cette étude sont probablement ceux qui ont été les plus sensibilisés à la situation.

Biodisponibilité

La biodisponibilité de chacun des polluants dans les poussières n'a pas été étudiée dans le cadre de cette étude. La biodisponibilité utilisée est de 1 à l'exception des PCDD/F qui est de 0,43 selon les recommandations de l'OEHHA, (2015).

Pour le plomb et l'arsenic, dont l'étude de risque a mis en évidence des dépassements de IR et ERI, si l'on réalise une analogie avec la biodisponibilité dans les sols de ces éléments, une biodisponibilité de 0,6 pourrait être considérée, ce qui réduirait les valeurs des indices de risques et d'excès de risques unitaires.

Une étude de la biodisponibilité des polluants dans les poussières n'a pas pu être réalisée dans le cadre de ce projet.

Contribution des sources d'exposition

Comme cela a été décrit en avant-propos, cette étude de risque ne portait que sur l'ingestion de poussières contaminées, seule matrice environnementale caractérisée dans le cadre de ce projet. D'autres voies d'exposition (ingestion d'aliments, eau, sol, ...) participent à l'exposition globale des riverains et devraient être comptabilisées dans le cadre d'une étude globale de l'exposition des riverains des broyeurs.

Ainsi, si l'on voulait estimer des valeurs limites de concentration en polluants dans les poussières intérieures afin de déterminer des valeurs sous lesquelles leur innocuité peut être validée, un facteur d'allocation des sources devrait être adossé à la VTR utilisée dans le cadre de l'évaluation des risques.

Ceci demanderait d'estimer, pour chaque polluant, la contribution relative des sources dans des environnements comparables aux broyeurs à métaux. Ceci n'a pas été réalisé dans le cadre de ce projet.

7.1.1.5.9 Discussion des résultats de l'étude de risques

L'étude de risques réalisée a conclu en l'absence de risque pour la majorité des polluants étudiés.

Le risque n'a pas pu être d'emblée écarté pour un échantillon pour le PBDE-47, 5 échantillons pour les PCDD/F + PCB-DL, la totalité des échantillons pour le plomb et 36 échantillons pour l'arsenic.

Pour le PBDE-47, l'unique dépassement constaté est issu d'un seul échantillon ponctuel. Pour les autres échantillons prélevés, les concentrations sont moindres et l'indice de risque calculé est largement inférieur à 1. Au vu du seul échantillon ponctuel analysé et des nombreuses sources domestiques de contaminations en PBDE possibles, ce dépassement semble isolé et lié à l'échantillonnage ou une éventuelle spécificité de l'habitat du riverain participant.

Pour les PCDD/F + PCB-DL, 5 légers dépassements d'IR ou ERI ont été mis en évidence. D'une manière générale plusieurs IR ou ERI constatés sont proches d'un dépassement (proche de 1 ou 1.10^{-5}).

Les PCDD/F + PCB-DL présentent des VTR très basses car ils sont toxiques à des concentrations particulièrement faibles. Dès lors des dépassements d'IR ou ERI pour ces substances sont régulièrement constatées lorsqu'une étude de risque en première approche est réalisée. Ces dépassements ont été constatés dans la petite ellipse (1), dans la grande ellipse (3) mais également sur un témoin. Le faible nombre d'échantillons analysés ne permet pas d'établir des conclusions définitives. Les cinq dépassements ne sont pas spécifiquement observés à proximité des broyeurs et une approche plus approfondie, plus globalisante considérant d'autres sources de contaminations des poussières devrait être entreprise pour objectiver ces dépassements.

Le plomb et l'arsenic présentent de nombreux dépassements d'IR ou ERI respectivement, à l'intérieur ou extérieur des zones d'influence des broyeurs. Ces deux polluants mettent en évidence les limites

de l'étude de risque réalisée. Ces deux polluants nécessitent habituellement et pour les matrices telles que le sol des approches plus détaillées que l'étude de risque présentée ici pour objectiver valablement la présence d'un risque.

Le biomonitoring humain permet de connaître de manière expérimentale l'exposition globale des riverains à ces polluants. Les conclusions présentées ci-dessus doivent donc être objectivées à la lumière des conclusions du biomonitoring humain.

7.1.1.6 Conclusion

La poussière intérieure est une matrice environnementale d'intérêt dans l'étude des expositions aux polluants environnementaux. La caractérisation de cette matrice est encore peu développée et aucun protocole, norme ou consensus n'existe actuellement tant sur les méthodes d'échantillonnage que l'établissement de valeurs limites dans les poussières.

Ce projet a permis, par l'intermédiaire de la participation citoyenne et la méthode d'échantillonnage sélectionnée (aspiration) de récolter assez de matière pour réaliser un dosage de nombreux polluants organiques et ETM.

Il a mis en évidence, d'une manière générale et pour de nombreux polluants, une augmentation de la concentration en polluant avec la proximité au broyeur. Cette constatation est statistiquement significative pour plusieurs polluants.

Dès lors que les poussières intérieures sont plus contaminées avec la proximité au broyeur et que l'ingestion de poussières est une voie d'exposition non négligeable pour les polluants peu ou semi-volatils, l'exposition des riverains des broyeurs aux polluants étudiés devrait être théoriquement plus importante.

L'évaluation des risques réalisées a conclu en l'absence de risques pour une majorité d'échantillons et de polluants.

Pour certains échantillons et polluants, cette étude n'a pas permis d'écarter d'emblée le risque.

Dans ces cas, une étude de risque plus approfondie devrait être réalisée.

Dans le cadre de cette étude la caractérisation des poussières a été effectuée concomitamment à la réalisation d'un biomonitoring. Ce dernier, représentant l'exposition globale des riverains des broyeurs doit permettre d'objectiver les résultats de cette évaluation des risques.

Imprégnation des adolescents riverains & Distance au broyeur

L'analyse comparative a mis en évidence quelques biomarqueurs pour lesquels l'imprégnation était plus élevée chez les adolescents vivant à proximité des broyeurs par rapport aux adolescents wallons (voir 6.2.3, p76). A l'image de l'interprétation des données environnementales sur les poussières intérieures, une analyse statistique univariée a été réalisée afin de déterminer si des différences significatives d'imprégnations des adolescents existent à l'intérieur de la zone d'étude, selon la distance entre le domicile et le broyeur à métaux. Le Tableau 37 présente les résultats de cette analyse pour tous les biomarqueurs quantifiés (>LOQ). Aucune différence significative n'a été observée en fonction de la distance au broyeur du domicile de l'adolescent dans l'ellipse (= forme de la zone d'étude délimitée, voir 5.1, p29) à l'exception du PDBE-47 et du PCB-118 (MG : petite ellipse : 3.9ng/L vs grande ellipse : 3.2ng/L, petite ellipse : 8.6ng/L vs grande ellipse : 12.3ng/L, respectivement). Rappelons que

pour ces deux substances, aucune différence significative n'a été observée vis-à-vis de la population générale wallonne. A noter également qu'aucune différence significative selon l'ellipse n'a été mise en évidence pour les polluants pour lesquels une exposition plus marquée de la population vivant à proximité des broyeurs (arsenic, plomb urinaire, PFOS, PCB-138, PCB-105).

Les imprégnations sont similaires quelle que soit la distance entre le domicile et le broyeur. Les données sont trop peu nombreuses (et donc un effectif par catégorie trop faible) pour répéter le même exercice selon la direction c'est-à-dire en fonction de la position en amont ou en aval par rapport au broyeur et la direction des vents dominants.

Tableau 37: Résultats de l'analyse statistique univariée selon la distance au broyeur dans la zone d'étude pour tous les biomarqueurs quantifiés – Grande ellipse vs Petite ellipse

Biomarqueur	Grande vs petite ellipse p-value	Biomarqueur	Grande vs petite ellipse p-value	Biomarqueur	Grande vs petite ellipse p-value
As Total	0,509	PBDE 47	0,033	1-naphtol	0,535
TRA	0,859	PBDE 153	0,133	2-naphtol	0,354
Cd_S	0,881	PCB 28	0,301	2-HO-fluorène	0,232
Pb_S	0,336	PCB 52	0,451	3-HO-fluorène	0,992
Cr	0,992	PCB 101	0,184	9-HO-fluorène	0,615
Ni	0,326	PCB 118	0,013	1-HO-phénanthrène	0,995
Cu	0,747	PCB 138	0,616	2-HO-phénanthrène	0,894
Zn	0,485	PCB 153	0,776	3-HO-phénanthrène	0,372
As	0,553	PCB 180	0,572	4-HO-phénanthrène	0,926
Se	0,987	PCB 105	0,751	1-HO-pyrène	0,349
Cd_U	0,720	PCB 114	0,778	PFOA	0,981
Tl	0,258	PCB 156	0,293	PFNA	0,510
Pb_U	0,486	PCB 157	0,195	PFDA	0,343
Différence considérée significative pour p<0.05		PCB 167	0,675	PFHxS	0,072
		PCB 189	0,916	PFOS	0,813

7.2 Exposition alimentaire

La voie orale, via l'alimentation, est généralement la source principale d'exposition des populations aux polluants et substances chimiques. Pour certaines substances, la consommation de certains aliments est un déterminant connu et bien documenté. Par exemple la consommation de poisson ou de riz influence l'imprégnation en arsenic (Gao et al., 2018 ; Cheyns et al. 2021 ; USFDA, 2022), comme cela a été montré précédemment (6.2.2.1, p69).

Bien que la comparaison des caractéristiques des adolescents vivant autour des broyeurs à métaux avec les adolescents wallons (population de référence) n'ait montré aucune différence dans les habitudes alimentaires (voir 6.2.1.3, p62), quelques potentiels facteurs d'exposition, liés à l'alimentation, sont étudiés ci-après. Le choix de ces variables explicatives est, notamment, basé sur les résultats des rapports de caractérisation environnementale menée autour de broyeurs à métaux en Wallonie (ISSeP, 2020 & 2021 ; Ecoimpact, 2020 ; AFSCA, 2020). Le choix, également limité, de

quelques variables dépendantes (substances) est dicté par les résultats des imprégnations des participants. Ainsi, les biomarqueurs étudiés dans les paragraphes suivants sont des POPs et quelques métaux.

Des analyses statistiques univariées sont réalisées. Elles visent à évaluer l'influence de certains facteurs sur la concentration urinaire ou sanguine des biomarqueurs dosés. Bien que les résultats obtenus en analyses univariées représentent des informations importantes et pertinentes à prendre en compte pour approfondir l'enquête de futures études de biomonitoring et ainsi améliorer la compréhension des sources d'exposition, il convient néanmoins de demeurer prudent dans l'interprétation des résultats obtenus car les analyses univariées ne tiennent pas compte d'éventuelles corrélations entre variables explicatives. De plus, les analyses univariées ont donc tendance à mettre en évidence un plus grand nombre de déterminants d'imprégnation. Les conclusions peuvent être biaisées par l'existence de corrélations entre co-variables. Des analyses plus approfondies, telles que des analyses multivariées faisant intervenir de multiples variables explicatives, permettraient d'obtenir des modèles explicatifs plus précis et pertinents pour la recherche de déterminants d'imprégnation. De telles analyses, plus poussées, telles que des analyses multivariées, ne sont pas envisageables dans cette étude vu les faibles effectifs par catégories.

Les résultats sont présentés pour l'ensemble des 7 broyeurs. Seuls les biomarqueurs dont la fréquence de détection est supérieure à 60% ont été inclus dans l'analyse de recherche de déterminants de l'exposition. Les tableaux suivants reprennent les résultats uniquement pour les tests statistiques significatifs (p -value < 0.05). Rappelons que ces résultats concernant uniquement les populations vivant dans les périmètres étudiés (ellipses). Ils doivent permettre de mieux comprendre leurs imprégnations aux polluants de l'environnement par rapport à certaines habitudes, notamment alimentaires.

7.2.1 Consommation d'aliments produits localement

Les études environnementales ont montré la présence de polluants organiques persistants (POPs) et métalliques dans les matrices environnementales situées au voisinage des installations de broyage de métaux ainsi que dans les légumes, le fourrage et les œufs produits localement. Ainsi, quelques analyses statistiques de base ont été faites afin de tenter de mieux comprendre les imprégnations en métaux et en POPs dont des PCBs, des PFAS et des PBDEs au sein de la population étudiée, les adolescents riverains des broyeurs à métaux wallons.

Les concentrations en POPs et en métaux mesurées dans le sang et/ou l'urine des adolescents vivant à proximité des broyeurs à métaux ont été analysées en fonction de leur consommation d'œufs, de légumes et de fruits produits localement (Tableau 38, Tableau 39, Tableau 40). Au sein des zones étudiées, la consommation de ces aliments produits localement semble influencer l'imprégnation en plusieurs polluants des adolescents, riverains des broyeurs. Les résultats mettent en évidence que l'imprégnation en PFOA, PFNA, PFDA, PFOS et plomb sanguin est significativement supérieure chez les adolescents, vivant à proximité d'un des broyeurs, ayant déclaré manger des œufs produits localement (issus de leur poulailler ou du celui d'un voisin). A propos des légumes produits localement, les résultats montrent que les moyennes géométriques en PFDA, PFNA et PFOS sont significativement supérieures chez les adolescents de l'étude, ayant déclaré en consommer. Cette tendance ne se confirme pas systématiquement avec les P95, sauf pour le PFOS. A l'inverse, l'imprégnation en Cu et Tl semble être

inférieure chez les adolescents ayant déclaré manger des légumes produits dans la zone d'étude. La consommation de fruits produits localement semble influencer l'imprégnation en PFOA, PFNA, PFDA, PFOS ainsi qu'en PCBs dont les PCBs indicateurs. Au sein de la zone d'étude, la consommation d'aliments produits localement semble avoir un impact sur les imprégnations pour quelques substances. Il est important de noter que, sur base des données disponibles, il n'est pas possible de déterminer dans quelles proportions, cette influence intervient dans l'imprégnation totale à ces substances, plusieurs facteurs (sources) étant possiblement associés à l'imprégnation

Tableau 38: Analyses statistiques univariées des imprégnations des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la consommation de œufs produits localement dans la zone d'étude ($p < 0.05$)

Biomarqueur	Œufs	N	MG	[95% CI]	P95	p-value
PFOA (µg/L)	Non	82	1.07	[1-1.2]	1.61	0.0001
	Oui	39	1.29	[1.2-1.5]	1.81	
PFNA (µg/L)	Non	82	0.23	[0.2-0.3]	0.48	<0.0001
	Oui	39	0.38	[0.4-0.5]	0.75	
PFDA (µg/L)	Non	82	0.09	[0.1-0.1]	0.27	0.0002
	Oui	39	0.15	[0.2-0.2]	0.40	
PFOS (µg/L)	Non	82	1.98	[2-2.8]	5.16	<0.0001
	Oui	39	5.15	[4.8-8.7]	14.47	
Pb_S µg/L)	Non	82	8.66	[8.5-11.5]	16.35	0.030
	Oui	39	10.88	[9.7-15.4]	25.26	

Tableau 39: Analyses statistiques univariées des imprégnations des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la consommation de légumes produits localement dans la zone d'étude ($p < 0.05$)

Biomarqueur	Légumes	N	MG	[95% CI]	P95	p-value
PFNA (µg/L)	Non	48	0,237	[0,2-0,3]	0,624	0,034
	Oui	73	0,288	[0,3-0,4]	0,601	
PFDA (µg/L)	Non	48	0,092	[0,1-0,2]	0,331	0,047
	Oui	73	0,121	[0,1-0,2]	0,326	
PFOS (µg/L)	Non	48	2,181	[2-4,1]	7,964	0,005
	Oui	73	3,127	[3,2-5,4]	10,850	
Cu (µg/L)	Non	48	11,612	[11,4-15,5]	28,122	0,038
	Oui	73	9,081	[9,4-12]	18,373	
Tl (µg/L)	Non	48	0,275	[0,3-0,3]	0,505	0,063
	Oui	73	0,214	[0,2-0,3]	0,487	

Tableau 40: Analyses statistiques univariées des imprégnations des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la consommation de fruits produits localement dans la zone d'étude ($p < 0.05$)

Biomarqueur	Fruits	N	MG	[95% CI]	P95	p-value
PFOA (µg/L)	Non	62	1,04	[1-1,2]	1,44	0,001
	Oui	59	1,26	[1,2-1,5]	2,17	
PFNA (µg/L)	Non	62	0,22	[0,2-0,3]	0,57	<0,0001
	Oui	59	0,33	[0,3-0,4]	0,64	
PFDA (µg/L)	Non	62	0,09	[0,1-0,1]	0,30	0,0003
	Oui	59	0,13	[0,1-0,2]	0,34	
PFOS (µg/L)	Non	62	2,00	[1,9-3,5]	6,35	<0,0001
	Oui	59	3,75	[3,7-6,2]	11,62	
Σ138+158+180 / 2 (ng/l)	Non	62	55,95	[53,2-86,2]	130,84	0,040
	Oui	59	68,71	[69-92,7]	149,46	
Σ7 PCB (ng/l)	Non	62	153,53	[143,9-212,4]	296,72	0,047
	Oui	59	179,51	[175,9-228,4]	381,65	
PCB-118 (ng/L)						0,052
PCB 138 (ng/l)	Non	62	35,35	[34,2-49,8]	81,21	0,012
	Oui	59	45,15	[45,1-59,2]	100,56	
PCB 153 (ng/l)	Non	62	50,01	[48,8-73,1]	129,75	0,029
	Oui	59	62,50	[63,1-84,8]	130,84	

7.2.2 Consommation de produits de la mer

Les **PFAS** sont présents dans beaucoup d'aliments et de produits de la vie quotidienne (HBM4EU). Selon une étude de l'Anses (2011), l'eau et les produits de la mer (poissons, mollusques et crustacés) sont les aliments dans lesquels les PFAS sont les plus fréquemment retrouvés aux niveaux de concentration les plus élevés. Les PFAS sont aussi présents dans les poissons d'eau douce (Denys *et al*, 2014).

Aucune différence significative dans les imprégnations en PFAS n'a été observée selon la fréquence de consommation de poissons ou de fruits de mer sauf pour le PFOS (Tableau 41). Les adolescents consommant des produits de la mer au moins fois par semaine présentent des concentrations sériques en PFOS supérieures à ceux qui mangent du poisson moins d'une fois par semaine.

Tableau 41: Analyses statistiques univariées des imprégnations en PFOS des adolescents résidant à proximité des broyeurs à métaux selon la fréquence de consommation des produits de la mer ($p < 0.05$)

Biomarqueur		N	MG	[95% CI]	P95	p-value
PFOS (µg/L)	<1fois/sem	80	2.4	[2.3-4.7]	11.7	0.013
	>1fois/sem	41	3.3	[3.2-5]	10.3	

L'influence de la consommation de produits de la mer sur la concentration urinaire en **arsenic** total est bien documentée et liée aux composés organiques de l'arsenic. Comme détaillé précédemment, les adolescents n'ayant pas consommé des produits de la mer dans les 4 jours précédant le prélèvement d'urine ont une concentration médiane en **arsenic** moins élevée et un percentile 95, 3 fois moins élevé (P50 = 6.9 µg/L et P95 = 34.3 µg/L).

En conclusion

En dépit des biais de déclaration et de participation possibles inhérents à ce type d'étude, les résultats ont permis d'identifier, en plus des déterminants classiques attendus (sexe, âge, tabagisme), quelques facteurs supplémentaires de risque liés ou non liés au site. Ainsi, la consommation de denrées produites localement semblent influencer les imprégnations en plusieurs substances.

Bien que les analyses univariées permettent d'obtenir des informations sur les déterminants d'imprégnations, les résultats ne permettent pas de connaître le poids de l'influence de chacun des déterminants retenus. Il serait donc faux de conclure que seuls ces déterminants d'imprégnation seraient à l'origine des imprégnations observés, en interprétant les résultats des analyses univariées *sensu stricto*.

8. Conclusions générales

Des études de caractérisation environnementale ont été menées en 2019-2020 autour de certaines installations de broyage de métaux wallonnes. Elles ont montré que celles-ci généraient des impacts environnementaux notamment via l'émission dans l'air de particules contenant des polluants (comme les PCBs, les métaux, les PBDEs...) qui se superposaient à une pollution historique. Ces études ont conclu qu'il n'existait pas de danger immédiat pour la santé de la population vivant autour des broyeurs mais la situation nécessite de poursuivre les analyses car l'exposition chronique à certains polluants pourrait s'avérer néfaste pour la santé. Sur base de ce constat, l'ISSEP a été chargé de la réalisation d'un biomonitoring visant à évaluer les niveaux d'imprégnation des riverains des sept sites de broyage de métaux, actifs en Wallonie. Le projet a tenté de répondre aux questions reprises ci-dessous. Pour répondre à ces questions, des échantillons d'urine et de sang ont été collectés, en septembre et octobre 2022, auprès de 121 adolescents, âgés de 12 à 19 ans, riverains d'un des broyeurs à métaux. Parallèlement, 180 sacs d'aspirateur ont été collectés afin de caractériser les poussières intérieures des habitations des riverains des broyeurs.

Avant de répondre à ces questions, il est important de rappeler que la participation des citoyens à l'étude BIOBRO a été plus faible que prévue, malgré les nombreuses relances pour solliciter cette participation. Par conséquent, la méthodologie a dû être adaptée. Les résultats pour l'ensemble des 7 sites doivent être considérés avec prudence car le fonctionnement et l'environnement autour de chaque broyeur est différent. De surcroît, toujours en raison du faible effectif, les résultats des tests statistiques doivent être interprétés avec prudence. L'étude met en évidence des tendances mais avec une robustesse relative vu le faible effectif et les contextes différents.

Cette étude ne permet pas, vu le faible effectif, de dresser un constat site par site, excepté pour le site d'Obourg. Il en va de même pour l'investigation des poussières intérieures qui ne fait l'objet d'aucun protocole ou consensus en Région wallonne sur les techniques d'échantillonnage à adopter. En outre, l'échantillonnage des poussières intérieures a été réalisé dans le cadre de ce projet en sciences participatives, par les riverains des broyeurs, non initié à l'échantillonnage de matrices environnementales.

Les polluants, potentiellement émis par les broyeurs à métaux (PCBs, PFAS, PBDEs, HAPs, métaux) se retrouvent-ils dans le corps des riverains des broyeurs ?

Plusieurs polluants se retrouvent dans le corps des riverains des broyeurs à métaux et ce quel que soit le site de broyage considéré. Les imprégnations des adolescents riverains du site d'Obourg ne diffèrent pas de celles des adolescents des 6 autres sites regroupés, sauf pour 5 substances (PFOS, PFHxS, les PCB-105, -156 et le 1-naphtol).

Plusieurs biomarqueurs n'ont pas été ou très peu quantifiés dans les échantillons de sang et d'urine des adolescents vivant à proximité des broyeurs.

Les riverains des broyeurs sont-ils plus imprégnés que la population générale wallonne à ces substances? En d'autres mots, y-a-t-il surexposition des riverains des broyeurs à métaux?

Vivre autour d'un site comprenant un broyeur à métaux semble impacter l'imprégnation des populations riveraines en certains polluants.

Pour quelques polluants, des différences significatives sont observées. Les concentrations sont significativement supérieures chez les adolescents riverains des broyeurs à métaux vis-à-vis des

adolescents wallons pour l'arsenic total et l'arsenic toxique (TRA), le plomb urinaire (Pb_U), le PCB-138 et le PFOS. A Obourg, les adolescents recrutés montrent également une imprégnation en PFHxS plus élevée que la population générale d'adolescents wallons.

Aucune différence significative n'a été observée dans les imprégnations entre les adolescents vivant autour des broyeurs et les adolescents wallons pour les autres polluants recherchés : Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb_S, Se, Tl, Zn, HAPs, PDBEs, les autres PFAS et PCBs. Les concentrations sont comparables, voire parfois légèrement inférieures (pour les HAPs, par exemple), voire parfois légèrement supérieures (c'est le cas pour quelques métaux dans les urines) chez les adolescents vivant autour d'un des 7 broyeurs à métaux.

Les analyses réalisées dans cette étude ont mis en évidence une exposition plus élevée en certains PFAS des adolescents riverains des broyeurs à métaux vis-à-vis de la population adolescente wallonne. Pour rappel, les PFAS ont été ajoutés à la liste des substances à suivre dans le projet, de manière exploratoire dans le contexte de la problématique 3M en Flandre. Ces imprégnations élevées témoignent de la présence généralisée de cette famille de polluants dans notre environnement. Cette omniprésence des PFAS dans nos environnements complexifie la détermination de l'origine des imprégnations mesurées.

Pour les substances pour lesquelles des valeurs de référence sanitaire sont internationalement reconnues et adoptées, les mesures d'imprégnation obtenues indiquent-elles des risques pour la santé pour la population étudiée?

Une valeur de référence pour la santé est disponible pour, seulement, 8 substances parmi les nombreuses substances étudiées dans le projet BIOBRO.

La valeur de risque sanitaire du toxic relevant arsenic (TRA) basée sur des effets vasculaires et cutanés (6.4 µg/L) est dépassée par 29% des adolescents participant à l'étude (21% chez les adolescents wallons).

La valeur HBM I de 0.5 µg/L en cadmium urinaire définie par la German Human Biomonitoring Commission pour les enfants et les adolescents a été atteinte pour 0.8 % des adolescents vivant à proximité d'un des broyeurs à métaux (2.8% chez les adolescents wallons). Le niveau HBM II établi à 2 µg/L n'a pas été atteint, ni pour les adolescents vivant autour d'un des broyeurs à métaux, ni pour les adolescents wallons.

La valeur HBM I pour le mercure dans les urines est de 7 µg/L. Aucun participant n'atteint cette valeur de référence sanitaire (même observation chez les adolescents wallons).

5% des concentrations mesurées en plomb sanguin chez les adolescents participant à l'étude BIOBRO atteignent la valeur de vigilance de la France pour la gestion de la plombémie (25 µg/L) (2.5% chez les adolescents wallons).

Du point de vue des risques sanitaires, aucun participant de l'étude BIOBRO n'atteint la valeur HBM I de 5 µg/L pour le thallium (même observation chez les adolescents wallons).

Pour les PFAS, 99% des adolescents ayant participé à l'étude dépassent le seuil de 2 µg/L dont 1.7% dépassent le seuil de 20 µg/L de l'indicateur PFAS NAS. Dans la population adolescente wallonne, 95 % dépassent le seuil de 2 µg/L dont 2.2 % sont au-delà de 20 µg/L. Sous 2 µg/L, il n'y a pas d'effet néfaste attendu suite à l'exposition aux PFAS. Il existe un risque d'effets indésirables, entre 2 et 20 µg/L, en particulier chez les populations sensibles, et un risque accru d'effets indésirables au-delà de 20 µg/L.

Pour le PFOA, 4.3% des adolescents, riverains des broyeurs à métaux, dépassent la valeur HBM I de 2 µg/L mais aucun n'atteint la valeur HBM II. Chez les adolescents wallons (BMH-Wal), 5.8 % dépassent la valeur de référence sanitaire HBM I dont 0.4 % dépassent aussi la valeur HBM II.

Pour le PFOS, 24.1% des adolescents BIOBRO dépassent la valeur HBM I de 5 µg/L définie par la German Human Biomonitoring Commission dont 5.1 % dépassent aussi la valeur HBM II (20 µg/L en population générale, 10 µg/L pour le sous-groupe 'femmes en âge de procréer'). Chez les adolescents wallons (BMH-Wal), 8.3 % dépassent la valeur de référence sanitaire HBM I dont 1.4 % dépassent aussi la valeur HBM II.

La valeur de référence sanitaire HBM I de la Commission Nationale de Biomonitoring allemande pour la somme des PCBs (-138,-153,-180) dans le sérum est de 3.5 µg/L. Aucun participant à l'étude BIOBRO n'atteint cette valeur de référence sanitaire (même observation chez les adolescents wallons).

La concentration en polluants des poussières intérieures est-elle influencée par la présence d'un broyeur à métaux ? Les concentrations en polluants dans les poussières intérieures à proximité des broyeurs peuvent-elles être responsables d'impacts sanitaires ?

L'étude démontre que la concentration en polluants des poussières est influencée par la proximité des broyeurs. Les concentrations en polluants dans les poussières augmentent avec la proximité au broyeur. En ce qui concerne les impacts sanitaires, une évaluation succincte des risques liés à l'ingestion de poussières a été réalisée. Pour la plupart des substances, le risque a pu être écarté. Pour d'autres, PCDD/F + PCB-DL, plomb et arsenic, le risque n'a pas pu être d'emblée écarté. Pour ces polluants, une étude de risques plus détaillée serait nécessaire pour objectiver la présence d'un risque sanitaire ou non ainsi que la contribution relative des poussières intérieures à l'exposition.

Peut-on lier l'imprégnation des riverains à la concentration en polluants des poussières intérieures?

Une augmentation des concentrations en polluants avec la proximité au broyeur est constatée. L'ingestion de poussières intérieures participe à l'exposition globale, l'imprégnation des riverains. D'un point de vue théorique, on peut estimer que des poussières plus fortement chargées en polluants contribueront à une imprégnation plus importante. D'un point de vue expérimental, aucun lien direct n'a pu être établi entre la concentration en polluants des poussières intérieures et l'imprégnation des riverains. L'imprégnation des riverains globalise l'ensemble des expositions auxquelles un riverain est soumis. L'alimentation occupe régulièrement, en fonction des individus et polluants considérés, une place prépondérante de l'exposition. Dans ces conditions et au vu de la multiplicité des sources d'exposition, il n'est pas possible d'établir un lien direct entre les poussières intérieures et l'imprégnation des riverains.

Quelles sont les recommandations pour réduire l'exposition des populations riveraines des sites de broyage de métaux ?

Les recommandations précédemment émises doivent être prolongées. Ces recommandations sont destinées aux autorités locales comme régionales mais aussi à la population riveraine de ces sites.

Poursuivre les campagnes de contrôle des émissions des installations et de caractérisation des dépôts atmosphériques ainsi qu'un suivi environnemental des sols et les eaux. Ces mesures environnementales vont aussi permettre, à moyen terme, d'évaluer l'efficacité des mesures supplémentaires prises par les industriels.

Prévenir l'ingestion de polluants via la mise en œuvre des mesures suivantes:

- a. Ne plus consommer d'œufs et de lait autoproduits, ni de poules élevées à l'air libre ;
- b. Rincer soigneusement les fruits et les légumes collectés dans les jardins potagers ;
- c. Nettoyer régulièrement les habitations à l'eau, intérieur et extérieur ;
- d. Limiter les surfaces de terre nue en favorisant l'enherbage par du gazon
- e. Renforcer les règles d'hygiène de base des enfants: lavage des mains. Eviter qu'ils portent directement des mains sales à la bouche.

Suite aux résultats des études environnementales, différentes mesures ont été prises afin de réduire l'exposition globales des riverains des différents broyeurs à ferraille. Parmi celles-ci, les entreprises de broyage de métaux ont dû procéder à l'installation d'un nouveau filtre afin de respecter les normes plus sévères imposées par la Wallonie en diminuant les émissions canalisées et diffuses de polluants. Il serait pertinent de refaire un biomonitoring dans quelques années (5-10 ans) afin d'identifier l'effet des mesures de contrôle des émissions des broyeurs sur l'imprégnation des riverains.

Il est important de continuer à étudier la problématique PFAS en Région wallonne comme à l'échelle globale. A ce titre, l'ISSeP est inscrit dans le programme de recherches européen PARC et travaille, entre autres, sur cette famille de substances (<https://www.eu-parc.eu/>).

9. Bibliographie

- Addinsoft, 2022. XLSTAT statistical and data analysis solution. Paris, France. <https://www.xlstat.com/fr>
- AFSCA, 2020. *Risques chimiques pour la chaîne alimentaire à proximité des sites de traitement de mitraille*. SciCom n° 2020/03. Oct. 2020
- Andrewes, P, De Marini, D, Funasaka, K, Wallace, K, Lai, V, Sun, H, Cullen, W, Kitchin, K., 2004, *Do Arsenosugars Pose a Risk to Human Health? The Comparative Toxicities of a Trivalent and Pentavalent Arsenosugar*. Environmental Science & Technology 38, no. 15 (August 1, 2004): 4140–48.
- Anses, 2011. *Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2) -Tome 1 Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines, phyto-estrogènes*. Avis de l'Anses -Rapport d'expertise. Maisons-Alfort : Anses; 2011. 305 p.<https://www.anses.fr/fr/system/files/PASER2006sa0361Ra1.pdf>
- Anses, 2019. Exposition aux poussières sédimentées dans les environnements intérieurs.
- Apel, P., Angerer, J., Wilhelm, M., Kolossa-Gehring, M., 2017. *New HBM values for emerging substances, inventory of reference and HBM values in force and working principles of the German Human Biomonitoring Commission*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 220, 152-166. doi:10.1016/j.ijheh.2016.09.007
- ATSDR, 1995. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (update)*. 1995, US Department of Health and Human Services: Atlanta. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>
- ATSDR, 1999, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for mercury*. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf>
- ATSDR, 2017. Toxicological profile for Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp207.pdf>
- ATSDR, 2018. Toxicological profile for perfluoroalkyls. Draft for Public Comment Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>.
- AwAC, ISSep, SPW-ARNE, 2019, *Note de synthèse compilée sur les broyeurs à métaux à l'attention de la Ministre wallonne de l'Environnement, de la Nature, de la Forêt, de la Ruralité et du Bien-être animal*, 78p, inédit.
- Barregaard, L. *Biological monitoring of exposure to mercury vapor*. Scand. J. Work Environ. Health 1993, 19, 45-49.
- Bartolomé, M., Gallego-Picó, A., Cutanda, F., Huetos, O., Esteban, M., Pérez-Gómez, B., Castaño, A., 2017. *Perfluorinated alkyl substances in spanish adults: geographical distribution and determinants of exposure*. Sci. Total Environ. 603–604, 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.031>
- Beal, J. A., 2020. *Heavy Metals in Baby Food: What Providers and Parents Need to Know*. MCN. The American Journal of Maternal Child Nursing, 45(2), 125. <https://doi.org/10.1097/NMC.0000000000000601>
- Becher, G. and A. Bjorseth, *Determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by analysis of human urine*. Cancer Lett, 1983. 17(3): p. 301-11.
- Benbrahim-Talla et al. (2014). Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid, tetrafluoroethylene, dichloromethane, 1,2-dichloropropane, and 1,3-propane sultone. The Lancet Oncology, 15, 9, 924-925.
- Berglund, A, Pohl, L., Olsson, S., Bergman, M., 1988. *Determination of the Rate of Release of Intra-Oral Mercury Vapor Amalgam*. J. Dent. Res., 67, 1235-1242

Bjermo, H., Darnerud, P.O., Pearson, M., Barbieri, H.E., Lindroos, A.K., Nälsén, C., Lindh, C.H., Jönsson, B.A.G., Glynn, A., 2013. *Serum concentrations of perfluorinated alkyl acids and their associations with diet and personal characteristics among Swedish adults*. *Mol. Nutr. Food Res.* 57 (12), 2206–2215. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201200845>

Bost et al., 2016. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. Review. *J Trace Elem Med Biol* 2016; 35:107-15

Buekers J., Baken K., Govarts E., Rodriguez Martin L., Vogel N., Kolossa-Gehring M., Šlejkovec Z., Falnoga I., Horvat M., Lignell S., Lindroos AK., Rambaud L., Riou M., Pedraza-Diaz S., Esteban-Lopez M., Castaño A., Den Hond A., Baeyens W., Santonen T., Schoeters G., 2023, Human urinary arsenic species, associated exposure determinants and potential health risks assessed in the HBM4EU Aligned Studies, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Volume 248, 2023, 114115, ISSN 1438-4639, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2023.114115>

Bulson, E.E.; Remucal, C.K.; Hicks, A.L. 2023. *End-of-life circulation of PFAS in metal recycling streams: A sustainability-focused review*, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 194, 2023, 106978.

Cheyns, K, Demaegdt, H, Waegeneers, N, Ruttens, 2021, A. *Intake of Food Supplements Based on Algae or Cyanobacteria May Pose a Health Risk Due to Elevated Concentrations of Arsenic Species*. *Food Additives & Contaminants: Part A* 38, no. 4 (April 3, 2021): 609–21.

CHU Liège, 2019, *Avis toxicologique concernant les mesures pratiquées dans les en périphérie des broyeurs à métaux*. Oct. 2019, inédit

Colles, A., Bruckers, L., Den Hond, E., Govarts, E., Morrens, B., Schettgen, T., et al., 2020. *Perfluorinated substances in the Flemish population (Belgium): Levels and determinants of variability in exposure*. *Chemosphere*. 242:125250. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125250

Cornelis, C., D'Hollander, W., Roosens, L., Covaci, A., Smolders, R., Van Den Heuvel, R., Govarts, E., Van Campenhout, K., Reynders, H., Bervoets, L., 2012. *First assessment of population exposure to perfluorinated compounds in Flanders, Belgium*. *Chemosphere* 86 (3), 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.034>.

Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M.A.-E., Ali, N., Law, R.J., Herzke, D., De Wit, C.A., 2011. *Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour*. *Environ. Int.* 37, 532e556. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412010002370>

Denys S, Fraize-Frontier S, Moussa O, Le Bizec B, Veyrand B, Volatier JL., 2014, *Is the fresh water fish consumption a significant determinant of the internal exposure to perfluoroalkylated substances (PFAS)?* *Toxicol Lett.* 2014;231(2):233-8.

De Wit, C.A., 2002. *An overview of brominated flame retardants in the environment*. *Chemosphere* 46, 583e624.

De Wit, C.A., Herzke, D., Vorkamp, K., 2010. *Brominated flame retardants in the Arctic environment d trends and new candidates*. *Sci. Total Environ.* 408, 2885e2918. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.037>

Doan, T. Q. ; Pham, A. D.; Brouhon, J.-M.; Lundqvist, J. ; Scippo, M.-L. 2022. *Profile occurrences and in vitro effects of toxic organic pollutants in metal shredding facilities in Wallonia (Belgium)*, *Journal of Hazardous Materials*, 2022, Volume 423, Part A, 127009.

Dufour, P.; Pirard, C.; Ortegat, G.; Brouhon, J.-M.; Charlier, C., 2021, *Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-dioxins/furans (PCDD/Fs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of shredding facilities in Wallonia (Belgium)*. *Atmospheric Pollution Research*, 2021,12: 60–66

- Ecoimpact, 2020. *Etude de biosurveillance et participation citoyenne autour d'une entreprise de broyeur à métaux à Obourg*. ECO-IMPACT RIS2005090 biosurveillance Obourg. Déc. 2020.
- EFSA (European Food Safety Authority), 2010, *Scientific Opinion on Lead in Food*. EFSA Journal 2010; 8(4):1570 (2010). Updated 2013
- EFSA (European Food Safety Authority), 2014a. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for selenium. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. EFSA Journal 2014;12:3846
- EFSA (European Food Safety Authority), 2014b. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for zinc. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA Journal 2014;12(10):3844
- EFSA (European Food Safety Authority), 2015, Scientific Opinion on Dietary Reference Values for copper. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA Journal 2015;13:4253
- EFSA (European Food Safety Authority), 2017. Dietary reference values for nutrients: Summary report. EFSA supporting publication 2017:e15121. 92 pp. Available from www.efsa.europa.eu.
- EFSA (European Food Safety Authority), 2020. Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food, EFSA Journal 18(9):6223. [efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6223](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223)
- EFSA (European Food Safety Authority), 2024, Scientific opinion, Update of the risk assessment of inorganic arsenic in food. 2024. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM)
- Feldmann, J, Krupp, E. 2011, *Critical Review or Scientific Opinion Paper: Arsenosugars-a Class of Benign Arsenic Species or Justification for Developing Partly Speciated Arsenic Fractionation in Foodstuffs?* Analytical and Bioanalytical Chemistry 399, no. 5 (2011): 1735–41
- Fierens S, Rebolledo J, Versporten A, Brits E, Haufroid V, De Plaen P, et al., 2016, *Human biomonitoring of heavy metals in the vicinity of non-ferrous metal plants in Ath, Belgium*. Arch Public Heal [Internet]. 2016; 74(1):1–11. <http://dx.doi.org/10.1186/s13690-016-0154-8>
- Fillol, C., Balicco, A., Bidondo, M-L., Daoudi, J., Gane, J., Oleko, A., et al. *Imprégnation de la population française par les Retardateurs de Flamme Bromés. Programme de biosurveillance*. Esteban 2014-2016. Santé Publique France. 2019. 62p.
- Fontcuberta, M., Arqués, J. F., Villalbí, J. R., Martínez, M., Serrahima, E., Centrich, F., ... Casas, C., 2009. *Surveillance of dioxins and polychlorinated biphenyls (pcbs) in food commercialized in Barcelona, Spain*. Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance, 2(1), 66–73. <https://doi.org/10.1080/02652030902926496>
- Francesconi, K.A., Tanggaard, R., McKenzie, C.J., Goessler, W., 2002. *Arsenic Metabolites in Human Urine after Ingestion of an Arsenosugar*. Clin. Chem. 48, 92–101. <https://doi.org/10.1093/CLINCHEM/48.1.92>
- Frery, N., Saoudi, A., Garnier, R., Zeghnoun, A., Falq, G. 2011. *Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement*. Saint-Maurice: Institut de veille sanitaire: p58. <http://www.invs.sante.fr>
- Gao, Y., Baisch, P., Mirlean, N., Rodrigues da Silva Júnior, F.M., Van Larebeke, N., Baeyens, W., Leermakers, M., 2018. *Arsenic speciation in fish and shellfish from the North Sea (Southern bight) and Açú Port area (Brazil) and health risks related to seafood consumption*. Chemosphere 191, 89–96. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.10.031>
- Glüge, J. ; Scheringer, M. ; DeWitt, J.C. ; Goldenman, G. ; Herzke, D. ; Lohmann, R. ; Ng, C. ; Trier, X. ; Wang Z. 2002. *An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*. Environ. Sci.: Process. Impacts, 2020, 22

Groupe de travail interministériel de Santé Canada. 2004, *Le mercure - Votre santé et l'environnement - Outil de ressources*. <https://www.canada.ca/fr/santecanada/services/sante-environnement-milieu-travail/rapports-publications/contaminantsenvironnementaux/mercure-votre-sante-environnement-outil-ressources.html>

Halen.H, Moutier.M, Bernard.A, Delvaux.B, 2018. Etude bibliographique et de synthèse sur la biodisponibilité orale et bioaccessibilité de l'arsenic et du plomb dans le sol

Hankey, S., Marshall, J. D., & Brauer, M., 2012. *Health impacts of the built environment: Within-urban variability in physical inactivity, air pollution, and ischemic heart disease mortality*. Environmental Health Perspectives, 120(2), 247–253. <https://doi.org/10.1289/ehp.1103806>

Hays, S.M., Aylward, L.L., Gagné, M., Nong, A., Krishnan, K., 2010. *Biomonitoring Equivalents for inorganic arsenic*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 58, 1-9. doi: 10.1016/j.yrtph.2010.06.002

Hays, S. M., Macey, K., Nong, A., & Aylward, L. L. *Biomonitoring Equivalents for selenium*. Regulatory Toxicology and Pharmacology 2014, 70(1), 333–339. doi:10.1016/j.yrtph.2014.07.017

Hughes MF. *Arsenic toxicity and potential mechanisms of action*. Toxicol Lett. 2002;133(1):1-16.

IARC. 2012. *Arsenic, Metals, Fibres and Dusts: A Review of Human Carcinogens*. IARC Monographs 100CA (2012): 41–93

INERIS, 2021., Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées - Retombées des émissions atmosphériques, Verneuil-en-Halatte : Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris) - 201065 - 2172207 - v1.0, décembre 2021.

Ingelido, A.M., Marra, V., Abballe, A., Valentini, S., Iacovella, N., Barbieri, P., Porpora, M.G., Domenico, Adi, Felip, E.D., 2010. *Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid exposures of the italian general population*. Chemosphere 80 (10), 1125–1130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.025>

Interim Soil and Water Environmental Action Levels (EALs) for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs), State of Hawaii, December 29, 2022

IPHB, 2007, *Rapport: Vigilance Sanitaire de la Ville d'Ath, Etude environnementale*. Institut Provincial d'Hygiène et de bactériologie du Hainaut, Avril 2007

IRES, 2021, Rapport d'Analyse – 210202-11 - Campagne de mesure des PCB dans les cheveux (RTBF). Rapport d'analyse 210202-11, version 2. 31p

ISSeP, 2020, *Compléments à l'étude des impacts et des risques liés aux activités de broyage de métaux de l'entreprise Keyser à Courcelles*. Rapport 2020/136. 182 p

ISSeP, 2021, *Etablissement du bilan environnemental relatif aux émissions de Polluants Organiques Persistants (POPs) et de métaux lourds dans la région d'Obourg*. Rapport 0118/2021. 451 p. Mai 2021

ISSeP, 2015. Evaluation des risques par ingestion des dépôts atmosphériques de polluants émis par une installation. Module 2. Recommandations méthodologiques pour évaluer les incidences sur la santé dans le cadre des études d'incidences environnementales). Rapport ISSeP 2015/3932

ISP-WIV, 2009, *Evaluation de l'exposition aux métaux lourds et d'effets associés chez les adultes et enfants dans l'entité d'Ath*, 162p, D/2009/2505/68, Novembre 2009

IZiNCG (International Zinc Nutrition Consultative Group), 2004. Technical document #1. *Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control*. Food Nutr Bull 2004;25:S99-203.

Jacques, A., Ruthy, I., Maggi, P., Remy, S., 2023a, *BioMonitoring Humain Wallon BMH-Wal : Détermination des valeurs de référence pour la population wallonne phase 1 : nouveau-nés, adolescents et adultes (20-39 ans)*, RP1-RAP-23-00472, version 2, Février 2023. 66p

Jacques, A., Ruthy, I., Maggi, P., Remy, S., 2023b, *BioMonitoring Humain Wallon BMH-Wal : Détermination des valeurs de référence pour la population wallonne phase 2 : Enfants 3-5 ans et enfants 6-11 ans*, RP1-RAP-22-03535, Mars 2023. 52p.

Jacques, A., Ruthy, I., Maggi, P., Remy, S., 2023c, *BioMonitoring Humain Wallon BMH-Wal : Détermination des valeurs de référence pour la population wallonne phase 1 : nouveau-nés, adolescents et adultes (20-39 ans) – Substances supplémentaires*, RP1-RAP-23-00424, Mars 2023. 54p

Jacques, A., Ruthy, I., Maggi, P., Remy, S., 2023d, *BioMonitoring Humain Wallon BMH-Wal, Méthodes d'élaboration et d'analyse des résultats BMH-Wal*. RP1-RAP-22-03537. Janvier 2023.11p.

Kissa, E., 2001. *Fluorinated Surfactants and Repellents*, 2nd edition. Marcel Dekker Inc., New York.

Klenow S., Heinemeyer G., Brambilla G., Dellatte E., Herzke D., de Voogt P., 2013. *Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions*. Food Additives & Contaminants, Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment 30: 2141- 2151.

Kohlmeyer, U, Jantzen, E, Kuballa, J, Jakubik, S. 2003, *Benefits of High Resolution IC-ICP-MS for the Routine Analysis of Inorganic and Organic Arsenic Species in Food Products of Marine and Terrestrial Origin*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 377, no. 1 (2003): 6–13.

LAGA-Merkblatt: Entsorgung von PCB-haltigen Reststoffen und Abfällen 8375. Berlin: Erich Schmidt Verlag, 1998

Lindstrom, A.B., Strynar, M.J., Libelo, E.L., 2011. *Polyfluorinated compounds: past, present, and future*. Environmental Science and Technology 45 (19), 7954–7961. <https://doi.org/10.1021/es2011622>.

Luvonga, C, Rimmer, C, Yu, L, Lee, S. 2020, *Organoarsenicals in Seafood: Occurrence, Dietary Exposure, Toxicity, and Risk Assessment Considerations – A Review*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 68, no. 4 (January 29, 2020): 943–60. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b07532>

Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E., 2020. *Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review*. Frontiers in Public Health, Vol. 8, p. 14. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>

NASEM, National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. 2022. *Guidance on PFAS Exposure, Testing, and Clinical Follow-Up*. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/26156>

Office of Environmental Health Hazard Assessment. OEHHA, 2015. *The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessments*. Air Toxics Hot Spots Program. Risk Assessment Guidelines

Oleko, A., Fillol, C., Balicco, A., Bidondo, M.L., Gane, J., Saoudi, A., Zeghnoun, A. *Imprégnation de la population française par le plomb*. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2020. 53 p. www.santepubliquefrance.fr

Oleko A, Fillol C, Saoudi A, Zeghnoun A, Bidondo ML, Gane J, Balicco A. 2021a. *Imprégnation de la population française par le cadmium*. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2021. 43 p. Disponible à partir de l'URL : <https://www.santepubliquefrance.fr>

Oleko, A., Fillol, C., Zeghnoun, A., Saoudi, A., Gane, J. 2021b. *Imprégnation de la population française par le mercure*. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2021. 53 p.

Pereira, de Souza M., 2004 *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota*. Quimica Nova 27 (6), 934– 943

- Pirard, C., & Charlier, C., 2018. *Simple and fast method for the measurement of legacy and novel brominated flame retardants in human serum*. *Chemosphere*, 211, 918–925. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.08
- Pirard, C., Compere, S., Firquet, K., Charlier, C. *The current environmental levels of endocrine disruptors (mercury, cadmium, organochlorine pesticides and PCBs) in a Belgian adult population and their predictors of exposure*. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 221 (2018) 211–222.
- Pirard, C., Dufour, P., & Charlier, C., 2020. *Background contamination of perfluoralkyl substances in a Belgian general population*. *Toxicology Letters*, 333:13-21. doi:10.1016/j.toxlet.2020.07.015
- Rai, P. K., Lee, S. S., Zhang, M., Tsang, Y. F., & Kim, K. H. 2019. *Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management*. *Environment International*, Vol. 125, pp. 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067>
- Ruttens, A, Blanpain, AC, De Temmerman, L, Waegeneers, N. 2012, *Arsenic Speciation in Food in Belgium. Part 1: Fish, Molluscs and Crustaceans*. *Journal of Geochemical Exploration* 121 (2012): 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.07.003>.
- Ruttens, A, Cheyns, K, Blanpain, AC, De Temmerman, L, Waegeneers, N. 2018, *Arsenic Speciation in Food in Belgium. Part 2: Cereals and Cereal Products*. *Food and Chemical Toxicology* 118 (August 1, 2018): 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.04.040>.
- Schoeters et al., 2012, Steunpunt milieu en Gezondheid Vlaams Humaan Biomonitoringsprogramma 2007-2011 (FLEHS II), *Resultatenrapport: deel hotspot Menen*. 218p. Janvier 2012. <https://www.milieu-en-gezondheid.be/nl/resultaten-en-publicaties/onderzoeksresultaten/steunpunt-ii-2007-2011>
- Schoeters, G., Govarts, E., Bruckers, L., Den Hond, E., Nelen, V., De Henauw, S., Sioen, I., Nawrot, T.S., Plusquin, M., Vriens, A., et al., 2017. *Three cycles of human biomonitoring in flanders – qme trends observed in the flemish environment and health study*. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 220 (2, Part A), 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.11.006>
- Schoeters, G., Verheyen, V.J., Colles, A., Remy, S., Martin, L.R., Govarts, E., et al., 2022. *Internal exposure of Flemish teenagers to environmental pollutants: Results of the Flemish Environment and Health Study 2016–2020 (FLEHS IV)*. *Int J Hyg Environ Health*, 242(January):113972. doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.113972
- Schröter-Kermani, C., Müller, J., Jüriling, H., Conrad, A., Schulte, C., 2013. *Retrospective monitoring of Perfluorocarboxylates and perfluorosulfonates in human plasma archived by the german environmental specimen bank*. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 216 (6), 633–640. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2012.08.004>
- Schümann, M., Lilienthal, H., Hölzer, J., 2021. *Human biomonitoring (HBM)-II values for perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) - Description, derivation and discussion*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 121, 104868. doi:10.1016/j.yrtph.2021.104868
- Sjödin, A., Jones, R.S., Wong, J.-L., Caudill, S.P., Calafat, A.M., 2019. *Polybrominated Diphenyl Ethers and Biphenyl in serum: Time trend study from the National Health and Nutrition Examination Survey for years 2005/06 through 2013/14*. *Environ. Sci. Technol.* 53(10): 6018– 6024. doi:10.1021/acs.est.9b00471.
- SPF, 2016. Service Public Fédéral. Santé Publique, sécurité de la chaîne alimentaire et Environnement. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)*. 2016. <https://www.health.belgium.be/fr/alimentation/securite-alimentaire/contaminantschimiques/contaminants-de-processus/hydrocarbures>
- S-Risk version for the Walloon region: Technical guidance document C. Cornelis, A. Standaert, H. Willems Adapted for the Walloon Region by S. Crévecoeur (ISSeP)

Takahashi, F., Yamagata, M., Yasuda, K., Kida, A., 2008, Impact of mercury emissions from incineration of automobile shredder residue in Japan. *Applied Geochemistry*, 2008, 23, 584-593. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.12.016>.

Tarvainen, T, Albanese, S, Birke, M, Poňavič, M, Reimann, C, Andersson, M, Arnoldussen, A, Baritz, R., Batista, MJ, Bel-Lan, A, Cicchella, D, Demetriades, A, De Vivo, B, Dinelli, E, De Vos, W, Duris, M, Dusza-Dobek, A, Eggen, OA, Eklund, M, Ernstsens, V, Filzmoser, P, Finne, TE, Flight, D, Forrester, S, Fuchs, M, Fugedi, U, Gilucis, A, Gosar, M, Gregorauskiene, V, Gulan, A, Halamić, J, Haslinger, E, Hayoz, P, Hobiger, G, Hoffmann, R, Hoogewerff, J, Hrvatovic, H, Husnjak, S, Janik, L, Johnson, C, Jordan, G, Kirby, J, Kivisilla, J, Klos, V, Krone, F, Kwecko, P, Kuti, L, Ladenberger, A, Lima, A, Locutura, J, Lucivjansky, P, Mackovych, D, Malyuk, BI, Maquil, R, McLaughlin, MJ, Meuli, RG, Miosic, N, Mol, G, Négrel, P, O'Connor, P, Oorts, K, Ottesen, RT, Pasieczna, A, Petersell, V, Pflaiderer, S, Prazeres, C, Rauch, U, Salpeteur, Schedl, A, Scheib, A, Schoeters, I, Sefcik, P, Sellersjö, E, Skopljak, F, Slaninka, I, Šorša, A, Srvkota, R, Stafilov, T, Trendavilov, V, Valera, P, Verougstraete, V, Vidojević, D, Zissimos, AM, Zomeni, Z, 2013. *Arsenic in agricultural and grazing land soils of Europe*. *Appl. Geochemistry* 28, 2–10

Taylor, V, Li, Z, Sayarath, V, Palys, T, Morse, K, Scholz-Bright, R, and Karagas, 2017. *Distinct Arsenic Metabolites Following Seaweed Consumption in Humans*. *Scientific Reports* 7, no. 1 (June 20, 2017): 3920

UNEP. 2007. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, 2007. <http://www.pops.int>

US EPA, 2017. Technical fact sheet Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)

USFDA, 2022. *Arsenic in Rice and Rice Products Risk Assessment*

Van Holderbeke, M., Cornelis, C., Bierkens, J., & Torfs, R., 2008. Review of the soil ingestion pathway in human exposure assessment - final report

VMM, 2018, *Dioxine- en PCB-depositiemetingen in de periode juni 2017 – april 2018*, Vlaamse Milieumaatschappij, 67p, D/2018/6871/028

Vrijens, J., Leermakers M, Stalpaert M., Schoeters G., Den Hond E., Bruckers L., Colles A., Nelen V., Van Den Mieroop E., Van Larebeke N., Loots I., Baeyens W, 2014, *Trace metal concentrations measured in blood and urine of adolescents in Flanders, Belgium: Reference population and casestudies Genk-Zuid and Menen*, *Int Jour Hyg Env Health*, 217 (2014) 515–527

WHO Expert Committee on Physical Status. 1995. *Utilisation et interprétation de l'anthropométrie : rapport d'un comité OMS d'experts*.

WHO and the Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution. 2003. *Health risks of persistent organic pollutants from long range transboundary air pollution*. World Health Organisation Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark. http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0009/78660/e78963.pdf

WHO, 2005. Van den Berg, M., Birnbaum, M L.S, Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E, The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds, *Toxicol. Sci.* 93 (2006) 223–241

Winkler, J., 2015. *High levels of dioxin-like PCBs found in organic-farmed eggs caused by coating materials of asbestos-cement fiber plates: A case study*. *Environment International*, 80, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.005>

Zahm et al. (2024). Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid. *The Lancet Oncology*, 25, 1, 16-17.

10. Annexes

- 10.1 Rapport "COA-CES" Détermination des zones d'étude (version longue)
- 10.2 Rapport CES 'Détermination le nombre de personne entrant dans la population ciblée par l'étude sur les broyeurs'
- 10.3 CUSL – Rapport de laboratoire : Programme de Biomonitoring humain Wallon (Campagne BIOBRO). Dosage des métaux en matrice urinaire
- 10.4 Sciensano – Rapport de laboratoire: Analysis of total As and As species in urine samples and Cd and Pb in blood samples of adolescents living near metal processing plants (BioBro)
- 10.5 CHU Liège - Rapport de laboratoire – BIOBRO. Méthodes d'analyse des marqueurs urinaires de mercure (Hg) et d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs); et de substances perfluorées (PFAS) et PCBs sanguins
- 10.6 Document d'information pour les adolescents et leurs parents, riverains d'un des 7 broyeurs à métaux wallons
- 10.7 Attestation de consentement - Mineur d'âge (adolescent)
- 10.8 Courrier 'toute-boîte' distribué aux riverains – Exemple du site de Courcelles
- 10.9 UCLouvain. Riverains de sites de broyage des métaux – 12-19 ans- AsT, Cd, Cr, Cu, Ni, Se, Tl et Zn dans les urines
- 10.10 Sciensano. BIOBRO. Arsenic et ses espèces dans l'urine chez les adolescents
- 10.11 Sciensano. BIOBRO. Cadmium et plomb dans le sang chez les adolescents
- 10.12 CHU Liège : Détermination des niveaux d'imprégnation d'adolescents riverains de sites de broyeurs à métaux. Résultats des dosages des marqueurs urinaires mercure (Hg) et d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et de substances perfluorés (PFAS), PCBs et PBDEs sanguins.
- 10.13 IRES – Rapport d'analyse. Mesures des PCB dans les cheveux
- 10.14 Délimitation des zones d'échantillonnages et indication du nombre de sacs récoltés par secteur
- 10.15 Consignes pour le prélèvement des poussières intérieures – document destiné aux riverains
- 10.16 Questionnaire 'Poussières intérieures'
- 10.17 Elaboration des échantillons composites à partir des échantillons individuels

10.18 Résultats des analyses des poussières intérieures

- (a) Métaux
- (b) PBDEs
- (c) PCB NDL
- (d) PCB DL
- (e) PCDD/F
- (f) PFAS

10.19 Certificats d'analyses du laboratoire

- (a) Certificat PFAS
- (b) Certificat POPs et métaux