



Service de Toxicologie

PROGRAMME DE BIOMONITORING HUMAIN WALLON – BMH-WAL

VALEURS DE RÉFÉRENCE

PHASE 3 : adultes 40-59 ans (2023)

Résultats des dosages des marqueurs urinaires de bisphénols, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), de pesticides pyréthriinoïdes et organophosphorés, du glyphosate, du mercure ; des substances perfluorées (PFAS) et des polychlorobiphényles (PCBs) et pesticides organochlorés sanguins.

Juillet 2024 (version 1)

Professeure Corinne Charlier

Cheffe de Service

Toxicologie clinique, médico-légale, de
l'environnement et en entreprise, CHU Liège

Catherine Pirard

Responsable scientifique

Toxicologie clinique, médico-légale, de
l'environnement et en entreprise, CHU Liège

TABLE DES MATIERES

TABLE DES ACRONYMES.....	4
1. INTRODUCTION	6
2. PRÉSENTATIONS DES BIOMARQUEURS	7
2.1. Le mercure urinaire	7
2.2. Les bisphénols	8
2.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	8
2.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA).....	9
2.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non spécifiques)	10
2.6. Les métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (spécifiques et non spécifiques)	11
2.7. Les pesticides organochlorés et PCBs	12
2.8. Les substances perfluorées (PFAS).....	13
3. ANALYSES STATISTIQUES.....	14
4. STATISTIQUES DESCRIPTIVES ET VALEURS DE RÉFÉRENCE pour les adultes (40-59 ans)	15
4.1. Biomarqueurs urinaires.....	15
4.1.1. Le mercure urinaire	25
4.1.2. Les bisphénols	25
4.1.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	26
4.1.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA).....	26
4.1.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non	26
spécifiques).....	26
4.1.6. Les métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (spécifiques et non spécifiques)	26
4.2. Biomarqueurs sanguins.....	27
4.2.1. Les pesticides organochlorés et PCBs	32
4.2.2. Les substances perfluorées	32
5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ÉTUDES NATIONALES ET INTERNATIONALES	33
5.1. Biomarqueurs urinaires.....	33
5.1.1. Le mercure.....	33
5.1.2. Les bisphénols	34

5.1.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	39
5.1.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA).....	49
5.1.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non spécifiques)	51
5.1.6. Les métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (spécifiques et non spécifiques)....	56
5.2. Biomarqueurs sanguins	60
5.2.1. Les pesticides organochlorés et PCBs	60
5.2.2. Les substances perfluorées	65
6. COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS POUR LES DIFFÉRENTES CLASSES D'ÂGE RECRUTÉES SUR L'ENSEMBLE DES 3 PHASES (BMH-WAL1, 2 ET 3)	72
6.1. Biomarqueurs urinaires.....	73
6.1.1. Le mercure.....	73
7.1.2. Les bisphénols	73
7.1.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	76
7.1.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA).....	79
7.1.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non spécifiques) et métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (spécifiques et non spécifiques)	81
6.2. Biomarqueurs sanguins	84
6.2.1. Les pesticides organochlorés et PCBs	84
6.2.2. Les substances perfluorées	85
7. CONCLUSIONS	88
RÉFÉRENCES	93
ANNEXES.....	102
Annexe 1 : Histogrammes des distributions de valeurs dans la population adultes (40-59 ans) pour chacun des biomarqueurs étudiés.....	103
Annexe 2 : Statistiques descriptives pour les biomarqueurs urinaires par rapport à la créatinine ¹	122

TABLE DES ACRONYMES

BMH Wal: Biomonitoring Humain Wallon
HAPs : hydrocarbures aromatiques polycycliques
PCBs : polychlorobiphényles
PFAS : substances perfluorées (Perfluoro Alkyl Substances)
Hg : mercure
BPA : bisphénol-A
BPS : bisphénol-S
BPZ : bisphénol-Z
BPF : bisphénol-F
BPP : bisphénol-P
AMPA : acide aminométhylphosphonique
DEP : diéthylphosphate
DETP : diéthylthiophosphate
DEDTP : diéthylthiophosphate
DMTP : diméthylthiophosphate
DMDTP : diméthylthiophosphate
TCPY : 3,5,6-trichloro-2-pyridinol
c- DCCA : acide cis-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane-1-carboxylique
t-DCCA : acide trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane-1-carboxylique
3-PBA : acide 3- phénoxybenzoïque
DBCA : cis-3(2,2-dibromovinyle)-2,2-diméthylecyclopropanoïque
4-F-3-PBA : acide 4-fluoro-3- phénoxybenzoïque
a-HCH : alpha -hexachlorohexane
b-HCH : beta-hexachlorohexane
g-HCH : gamma- hexachlorohexane
HCB : hexachlorobenzène
4,4'-DDE : 4,4'- dichlorodiphényldichloroéthylène
DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane
PFHxA : acide perfluorohexanoïque
PFHpA : acide perfluoroheptanoïque
PFOA : acide perfluorooctanoïque
PFNA : acide perfluorononanoïque
PFDA : acide perfluorodécanoïque
PFHxS : sulfonate de perfluorohexane
PFOS : sulfonate de perfluorooctane
ECHA : Agence européenne des produits chimiques
SVHC : substance extrêmement préoccupante

OPs : pesticides organophosphorés

DAPs : dialkylphosphates

POPs : polluant organique persistant

RV₉₅ : valeur de référence

LOQ : limite de quantification

P5, P25, P50, P75, P90, P95 : percentile 5, 10, 25, 75, 90 et 95 respectivement

N : nombre de participants

MG : moyenne géométrique

1. INTRODUCTION

Le premier programme de Biomonitoring Humain Wallon (BMH-WAL), financé par le Gouvernement Wallon, a démarré en 2019 afin d'obtenir des données de référence sur l'exposition des Wallons à diverses substances polluantes rencontrées dans l'environnement, l'alimentation, l'eau de boisson ou les produits de la vie quotidienne. Les objectifs principaux étaient de déterminer les concentrations de référence spécifiques de la population wallonne, d'identifier des sous-groupes plus particulièrement exposés (en fonction de l'âge, du sexe, du statut tabagique, etc.), et de comparer les niveaux d'exposition de la population wallonne aux autres pays de niveau socio-économique similaire. La mise en évidence de sources d'exposition pourrait également être envisagée par la suite en cherchant des liens statistiques entre niveaux d'imprégnation et statut socio-économique des participants, lieu de résidence, ou certaines habitudes de vie.

Les substances sélectionnées dans un premier temps étaient des métaux et éléments traces, des plastifiants (bisphénols), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), plusieurs familles de pesticides et des polychlorobiphényles (PCBs). Ce sont ajoutés par la suite des substances perfluorées (PFAS) et des retardateurs de flamme bromés.

La phase 1 de ce programme s'était focalisée sur une population de nouveau-nés, d'adolescents (12-19 ans) et de jeunes adultes (20-39 ans). Les prélèvements biologiques ont été collectés entre décembre 2019 et juillet 2020.

La phase 2 s'était concentrée sur une population d'enfants de 3 à 5 ans et de 6 à 11 ans. Le recrutement et la collecte des échantillons se sont déroulés entre décembre 2020 et juin 2021. Seuls des prélèvements urinaires ont été récoltés chez les enfants (pas de prise de sang).

Cette troisième phase concerne le dosage des mêmes substances pour la catégorie d'âge adulte de 40-59 ans, permettant ainsi à la Wallonie de disposer de valeurs de référence pour l'ensemble de la population de 3 à 59 ans, ainsi que les nouveau-nés. Le recrutement et la collecte des échantillons se sont déroulés entre avril et juin 2023.

Le présent rapport détaille les résultats obtenus pour les biomarqueurs analysés par le Service de Toxicologie du CHU de Liège.

Dans l'urine :

- Le mercure (Hg) ;
- Des bisphénols dont le bisphénol-A (BPA) et quelques substituts (BPS, BPZ, BPF et BPP) ;
- Des métabolites de HAPs à savoir les 1- et 2-naphtols (métabolites du naphthalène), les 2-, 3- et 9-hydroxyfluorènes (métabolites du fluorène), les 1-, 2-, 3-, et 4-hydroxyphénanthrènes (métabolites du phénanthrène) et le 1-hydroxypyrene (métabolite du pyrène et souvent utilisé comme marqueur représentatif d'une exposition globale aux HAPs) ;

- Le glyphosate et son métabolite l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) ;
- Les métabolites dialkylphosphates non spécifiques de pesticides organophosphorés (OP) à savoir le diéthylphosphate (DEP), le diéthylthiophosphate (DETP), le diéthylthiophosphate (DEDTP), le diméthylthiophosphate (DMTP), et le diméthylthiophosphate (DMDTP) ;
- Le 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCPY), métabolite spécifique du chlorpyrifos (également un pesticide organophosphoré);
- Des métabolites de pesticides pyréthrinoïdes :
 - non spécifiques, comme les acides cis- et trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2- diméthyl cyclopropane-1-carboxylique (c- et t-DCCA), et l'acide 3-phénoxybenzoïque (3-PBA) ;
 - spécifiques, comme le cis-3(2,2-dibromovinyle)-2,2-diméthylecyclopropanoïque (DBCA) et l'acide 4-fluoro-3-phénoxybenzoïque (4-F-3-PBA), métabolites de la deltaméthrine et de la cyfluthrine respectivement.

Dans le sang:

- 4 PCBs : les PCB-118, -138, -153 et -180 ;
- 14 pesticides organochlorés (ou métabolites): α -, β -, γ - hexachlorohexane (α -, β -, γ - HCH), hexachlorobenzène (HCB), aldrine et dieldrine, endrine, c- et t-chlordane, oxychlordane, c- et t-nonachlor, heptachlor époxyde, β -endosulfan, et 4,4'-dichlorodiphényldichloroéthylène (4,4'-DDE) métabolite du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT).
- 7 PFAS : acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluorodécanoïque (PFDA), sulfonate de perfluorohexane (PFHxS) et sulfonate de perfluorooctane (PFOS).

2. PRÉSENTATIONS DES BIOMARQUEURS

2.1. Le mercure urinaire

Le mercure est un métal liquide dans des conditions normales de pression et de température, présent naturellement dans la croûte terrestre. Il existe 3 formes de mercure qui ont chacune des propriétés, des utilisations et une toxicité différentes : le mercure élémentaire (ou métallique), les composés inorganiques du mercure et les composés organiques du mercure. Le mercure est relâché dans l'environnement suite à divers processus naturels, comme les incendies de forêts, les inondations ou les phénomènes météorologiques. On le trouve ainsi dans l'air, l'eau et le sol. La libération de mercure dans l'atmosphère peut également se produire de manière anthropogénique : combustion de déchets, combustion de carburants fossiles et processus industriels, élimination inappropriée de produits contenant du mercure (ATSDR, 1999).

Le mercure retrouvé dans les urines est principalement du mercure élémentaire et inorganique. L'exposition peut provenir de l'inhalation de vapeurs de mercure lors de processus industriels dans le cadre d'une activité professionnelle, ou lors de bris de thermomètres à mercure, baromètres ou de lampes à basse énergie. Les amalgames dentaires appelés également « plombages » sont composés principalement de mercure et d'argent, et libèrent continuellement du mercure dans la bouche des patients au contact de la salive et lors de la mastication. Ils sont donc également une source importante d'exposition (Berglund et al., 1988 ; Barregaard et al., 1993).

2.2. Les bisphénols

Les bisphénols sont des composés chimiques utilisés dans la fabrication de matières plastiques et dans certaines résines époxy qui recouvrent l'intérieur des boîtes de conserve. Ils se retrouvent dans un grand nombre de biens de consommation, par exemple des équipements de sport, les boîtes des CD et DVD, des équipements de sécurité résistant aux chocs et des pièces automobiles. Du plastique à base de BPA est également utilisé dans des contenants alimentaires, tels que des bouteilles et de la vaisselle en plastique réutilisables (Vandenberg et al., 2007). Le BPA est le plus utilisé mais depuis les différentes restrictions dans certaines de ses applications (biberon, ticket de caisse, etc), l'emploi d'autres bisphénols comme le BPS ou le BPF augmente (Chen et al., 2016). La population peut être exposée aux bisphénols en mangeant ou buvant de la nourriture ou des boissons qui ont été en contact avec des produits plastiques contenant des bisphénols. Le BPA est notamment libéré du revêtement des boîtes de conserves ou des canettes au contact de liquides ou de graisses et arrive ainsi dans l'alimentation. L'exposition aux bisphénols par voie cutanée est également possible au travers de certains produits contenant du BPS, comme le papier thermique (ticket de caisse). Les bisphénols peuvent être absorbés par voies digestive et cutanée. Une fois dans l'organisme, ils sont métabolisés par des enzymes glucuronyltransférases et sulfotransférases. Ces métabolites conjugués sont rapidement éliminés dans les urines (Chen et al., 2016 ; Vandenberg et al., 2007). Le BPA a été identifié comme ayant des propriétés de perturbation endocrinienne pour la santé humaine par le comité des États membres de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). En raison de ses propriétés toxiques pour la reproduction, le BPA figurait déjà en tant que substance extrêmement préoccupante (SVHC) sur la liste des substances candidates en vertu du règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil sur l'enregistrement, l'évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques (REACH).

2.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) constituent un groupe de plusieurs centaines de composés, presque toujours présents sous forme de mélanges complexes. Ce sont des polluants environnementaux omniprésents générés principalement lors de la combustion incomplète de matières organiques (par exemple le charbon, le pétrole et le bois). Si les émissions dues aux activités anthropiques prédominent largement, certains HAPs

présents dans l'environnement proviennent de sources naturelles (par exemple brûlage à ciel ouvert, pertes naturelles ou infiltration de gisements de pétrole ou de charbon et activités volcaniques). L'exposition aux HAPs est donc influencée par la proximité de sources de combustion intenses, telles que les routes à fort trafic, les incinérateurs de déchets municipaux et les sites industriels. Une autre source de HAPs est la combustion de combustibles solides pour le chauffage domestique (ASTDR, 1995 ; Becher et Bjorseth, 1983, HBM4EU priority substances). L'alimentation est également une source de contamination importante pour la population générale. En effet, 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 tels que les fumées (cuisson au barbecue, fumage de poissons ou de salaisons, etc.) (SPF, 2016).

De nombreux HAPs sont connus ou suspectés être des composés cancérigènes et mutagènes (par exemple, le benzo (a) pyrène, le dibenzo (a, h) anthracène, etc.). Ils sont inclus dans la liste candidate en vertu de l'article 59 de REACH qui contient un certain nombre de substances complexes dérivées du pétrole et du charbon (Annexe VI EC 1272/2008).

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 de métabolites hydroxylés conjugués (glucuronides et sulfates) (Becher et Bjorseth, 1983).

2.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Le glyphosate est un herbicide total foliaire systémique, c'est-à-dire un herbicide non sélectif absorbé par les feuilles et ayant une action généralisée. C'est actuellement l'herbicide le plus employé dans le monde, dans de nombreuses applications parmi lesquelles notamment l'application sur les terres agricoles avant les semis ou le repiquage d'une plante, et sur les voies ferrées. Le glyphosate se retrouve dans le sol, l'eau, l'air et contamine également notre alimentation. Les effets sur la santé humaine et sur l'environnement sont actuellement controversés, et le renouvellement de son autorisation au niveau Européen en 2017 a fait polémique, divisant agriculteurs, industriels, politiques, scientifiques et grand public. Aujourd'hui, le glyphosate est en sursis en Europe. Fin 2022, les Etats membres ont décidé de sa prolongation. Des états comme la France ou la Belgique ont déjà pris certaines dispositions, par exemple, son interdiction pour une utilisation par les particuliers dans les jardins.

Dans les plantes et dans l'environnement, le glyphosate est principalement dégradé en acide aminométhylphosphonique (AMPA). Chez l'Homme, le glyphosate est rapidement mais incomplètement absorbé après administration orale et est donc principalement éliminé inchangé par les fèces. Le glyphosate absorbé est peu métabolisé et est rapidement excrété sous forme inchangée dans l'urine. Si les résidus de glyphosate et AMPA dans les aliments constituent la principale source d'exposition, la population générale peut aussi être affectée

via la contamination de l'approvisionnement en eau (principalement AMPA), l'utilisation pour le jardinage domestique et la dérive des zones agricoles pour les résidents proches des champs traités (Connolly et al., 2020 ; HBM4EU priority substances ; IPCS, 1994).

2.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non spécifiques)

Les pesticides organophosphorés (OPs) sont des composés organiques contenant du phosphore. Leur développement en tant que pesticides date du début des années 1950. Ils se sont imposés rapidement par leur grande efficacité, notamment contre les insectes et leur rapide dégradation dans l'environnement, malgré leurs effets toxiques sur le système nerveux des vertébrés. En effet, ces composés neurotoxiques inhibent de manière irréversible l'acétylcholinestérase provoquant en cas d'intoxication aiguë un « syndrome cholinergique » sévère, dans lequel l'accumulation d'acétylcholine entraîne des signes périphériques tels qu'une augmentation de la transpiration et de la salivation, une bronchoconstriction, un myosis, une augmentation de la motilité gastro-intestinale et des tremblements; des effets sur le système nerveux central tels que des étourdissements, de la confusion mentale et, éventuellement, des convulsions et la mort peuvent aussi survenir en cas d'intoxication aiguë (HBM4EU priority substances, Krieger 2001).

Ils sont commercialisés sous forme de milliers de produits différents avec de multiples usages, principalement comme insecticides sur les plantes, les animaux et l'être humain (contre les poux, les mites, ...). Ils sont utilisés dans de nombreux pays en agriculture, horticulture, dans le domaine forestier, pour l'extermination de « nuisibles », l'entretien paysager, dans la pratique vétérinaire, dans le milieu industriel et domestique. La population est principalement exposée via l'alimentation (les OPs comme le chlorpyrifos ou le diméthoate sont couramment détectés dans les matières premières produites en Europe ou importées de pays tiers), mais aussi durant l'utilisation domestique ou le jardinage.

La plupart des organophosphorés sont rapidement métabolisés dans le foie en dérivés oxydés (responsables de l'inhibition des cholinestérases qui leur confère l'effet insecticide) et hydrolysés en alkyl et dialkylphosphates (DAPs) qui sont éliminés dans les urines. Ces métabolites urinaires DAPs, communs à plusieurs organophosphorés sont les indicateurs biologiques les plus utilisés pour mesurer une exposition récente. D'autres métabolites formés comme le 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCPY) sont spécifiques à un OP (le chlorpyrifos dans ce cas-ci). Le tableau 1a reprend les différents métabolites correspondant aux principaux OPs parents (Fréry et al., 2012 ; EXPOPESTEN 2018).

Tableau 1a : Correspondance entre les métabolites communs ou spécifiques et les pesticides parents (liste non exhaustive) pour les OPs.

PESTICIDES PARENTS	METABOLITES						
	<i>Insecticides organophosphorés</i>	DMTP	DMDTP	DEP	DETP	DEDTP	TCPY
Azinphos methyl	x	x					
Chlorethoxyphos			x	x			
Chlorpyrifos			x	x			x
Chlorpyrifos methyl	x						x
Coumaphos			x	x			
Diazinon			x	x			
Disulfoton			x	x	x		
Diméthoate	x	x					
Ethion			x	x	x		
Ethoprofos				x	x		
Fenitrothion	x						
Fenthion	x						
Malathion	x	x					
Methidathion	x	x					
Méthyl parathion	x						
Oxydemethon methyl	x						
Parathion			x	x			
Pirimiphos méthyl	x						
Phorate			x	x	x		
Phosmet	x	x					
Sulfotepp			x	x			
Temephos	x						
Terbufos			x	x	x		

2.6. Les métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (spécifiques et non spécifiques)

Les pesticides pyréthrinoïdes sont les analogues synthétiques des pyréthrines, substances naturelles présentes dans les fleurs de chrysanthème. Ils sont aujourd'hui parmi les insecticides les plus utilisés contre une grande variété d'insectes : insectes volants (moustiques, guêpes, frelons, mites), rampants (cafards, fourmis), puces, tiques, poux, gale, pucerons, cochenilles, mouches des fruits et légumes, vers et insectes xylophages. Ils sont utilisés en agriculture (grandes cultures, vignes, fruits et légumes), horticulture, dans le domaine forestier, en santé publique (dans les hôpitaux) ou dans les résidences. Dans les maisons, certains insecticides pyréthrinoïdes (comme la perméthrine, l'alléthrine, la transfluthrien ou la pralléthrine) sont utilisés dans la lutte contre les moustiques, les poux, les mites et autres arthropodes (ex : tiques, araignées). Ils sont aussi utilisés pour la protection des textiles tels que les tapis. L'exposition de la population générale aux insecticides pyréthrinoïdes provient principalement de l'alimentation ou de leurs utilisations domestiques. La perméthrine est aussi utilisée dans des lotions cutanées et les shampooings pour traiter les poux et la gale.

Une fois absorbés par voie digestive ou pulmonaire, les pyréthrinoïdes sont rapidement hydrolysés dans le tube digestif et le foie, ensuite oxydés et/ou conjugués, et éliminés dans l'urine. Le dosage des métabolites urinaires qui peuvent être communs à plusieurs insecticides (exemple : 3-PBA) ou spécifiques (exemple : DBCA) reflètent une exposition récente. Le tableau 1b reprend des pyréthrinoïdes parents correspondant aux différents métabolites (Fréry et al., 2012 ; EXPOPESTEN 2018).

Tableau 1b : Correspondance entre les métabolites communs ou spécifiques et les pesticides parents (liste non exhaustive) pour les pesticides pyréthrinoïdes.

<i>Insecticides pyréthrinoïdes</i>	3-PBA	4-F-3-PBA	DCCA	DBCA
Cyfluthrine	x	x	x	
Cyhalothrine	x			
Cyperméthrin	x		x	
Deltaméthrine	x			x
Esfenvalérate	x			
Perméthrine	x		x	
Pyréthrine	x			
Tau-fluvalinate	x			
Téfluthrine	x			

2.7. Les pesticides organochlorés et PCBs

Les pesticides organochlorés sont des produits phytosanitaires qui étaient utilisés pour lutter contre de nombreux insectes, comme par exemple le DDT qui était et est toujours utilisé dans certains pays pour combattre les insectes vecteurs de maladie (ex : paludisme). D'autres dont l'hexachlorobenzène ont été utilisés principalement comme agent antimicrobien et contre les moisissures. L'utilisation de ces produits chimiques introduits dans les années 1940 a été limitée en raison de leur persistance dans l'environnement. La plupart de ces pesticides ne sont d'ailleurs plus utilisés en Europe ni aux Etats-Unis, mais restent autorisés dans d'autres régions du monde (Fréry et al., 2012 ; UNEP, 2007, WHO, 2003).

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 des caoutchoucs, comme solvants d'encre de papiers autocopiants, comme additifs de colles, de cires, d'encre, 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 se sont retrouvés dans l'environnement de façon involontaire, par les fuites de transformateurs ou

sur les sites de production ou d'élimination, ou rejetés volontairement dans l'environnement pour ne pas assumer le coût de leur destruction (Fréry et al., 2012 ; UNEP, 2007, WHO, 2003).

Les pesticides organochlorés comme les PCBs sont stables chimiquement, et peu biodégradables. Ils sont rémanents dans l'environnement et s'accumulent dans les chaînes alimentaires, principalement dans les tissus gras des animaux (poissons gras en contact avec les sédiments contaminés, lait et produits laitiers, œufs, viande). L'alimentation et plus particulièrement l'ingestion de produits alimentaires gras d'origine animale (comme le lait, les produits laitiers, le poisson, la viande) constitue donc la source principale d'exposition aux pesticides organochlorés et aux PCBs pour la population générale. Stockés préférentiellement dans les graisses, ils s'accumulent dans l'organisme au cours du temps et peuvent persister dans l'organisme pendant des années après l'exposition. Leur mesure reflète donc généralement la dose interne cumulée, même si elle peut être influencée par l'exposition récente. Les PCBs, les pesticides organochlorés ou leurs produits de dégradation (qui sont également persistants) sont dosés dans le sérum (Fréry et al., 2012 ; UNEP, 2007, WHO, 2003).

2.8. Les substances perfluorées (PFAS)

Les substances perfluorées ou PFAS représentent une famille de molécules possédant une chaîne carbonée dont tous les atomes de carbone sont substitués par des atomes de fluor. 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 antitaches 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). En plus de leur grande hydrophobicité et lipophobicité, leur liaison chimique 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. Les deux principaux PFAS que l'on retrouve aux plus hautes concentrations dans l'environnement sont le PFOA et le PFOS. Depuis 2009, leurs usages ont été fortement réduits suite à leur classification en tant que Polluant Organique Persistant (POPs) selon la Convention de Stockholm. Néanmoins, les anciennes productions et utilisations massives de ces produits ont contaminé l'environnement, et de nombreuses études ont démontré leur présence dans les différents maillons de la chaîne alimentaire que ce soit au niveau des règnes animal ou végétal (Curtui et al., 2012; Ericson et al., 2008 ; Kim et al., 2019 ; Klenow et al., 2013 ; Sungur 2018), dans les eaux de surface et eaux potables (Lestremau, 2012 ; Miralles-Marco A. et al., 2015), mais aussi dans l'air intérieur et les poussières de maison (Björklund et al., 2009). 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 vont s'accumuler dans l'organisme. Leur dosage dans le sang reflète donc une exposition à long terme.

L'exposition aux PFAS a été reliée à une série d'effets néfastes pour la santé, comme des maladies de la thyroïde, une augmentation du taux de cholestérol, des effets sur la reproduction et la fertilité, des dommages au foie, des cancers du rein et des testicules. Les PFAS affectent aussi le fonctionnement de notre système immunitaire, même à de très faibles concentrations, et peuvent réduire la réponse immunitaire à la vaccination chez les enfants. D'autres effets suspectés tels que l'asthme et les allergies, le diabète et l'obésité, une fonction rénale réduite ou l'ostéoporose n'ont jusqu'ici pu être démontrés de manière univoque (ATSDR, 2018 ; EFSA, 2020). Certains PFAS dont le PFOA, PFNA, PFDA, ou PFHxS, sont inclus dans la liste des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) dans le cadre du règlement REACH en raison de leurs propriétés très persistantes, bioaccumulables, toxiques, cancérigènes, mutagènes, et reprotoxiques.

3. ANALYSES STATISTIQUES

Les valeurs de référence (RV95) ont été établies et les statistiques descriptives ont été déterminées selon la « méthodologie d'élaboration des valeurs de référence dans le cadre du projet BMH-Wal 1 » (version 4) rédigée par l'ISSeP et approuvée par les trois laboratoires du consortium. Les valeurs inférieures à la limite de quantification (LOQ) ont été remplacées par LOQ/2. Pour chacun des biomarqueurs, un histogramme a été construit afin d'inspecter visuellement si la distribution des valeurs ne présentait pas différents sous-groupes d'exposition (jointes en annexe 1). Comme attendu, aucun des marqueurs ne présentait une distribution normale ce qui justifie l'utilisation de tests statistiques non-paramétriques et aucun sous-groupe d'exposition n'a été mis en évidence par ces histogrammes. Pour chaque « outlier » identifié par la méthode de Tukey modifiée, le résultat de l'analyse a été revérifié (inspection du chromatogramme, vérification de la validité de la série), et les réponses au questionnaire (questions pertinentes selon le marqueur) ont été examinées afin d'y déceler une éventuelle exposition professionnelle ou extra-professionnelle particulière. Pour l'ensemble des marqueurs du présent rapport, aucun outlier n'a été exclu. Des tests de Mann-Whitney (si 2 catégories) ou Kruskal Wallis (si plus de 2 catégories) ont été réalisés afin d'identifier les sous-groupes qui présentent des concentrations de marqueurs significativement différentes. Ces tests ont été réalisés en utilisant les concentrations massiques volumiques. Les covariables utilisées dans ces tests sont reprises dans le tableau 2. La différence a été jugée significative pour $p < 0.05$. De plus, la pertinence d'établir des RV95 différentes pour ces sous-groupes a été évaluée au moyen d'un z test pour une proportion. Le seuil de significativité a été fixé à 0.001. Aucun z-test n'a mis en évidence de RV95 significativement différentes lorsque les Mann-Whitney ne l'étaient pas.

Tableau 2: Covariables utilisées dans les tests statistiques pour chaque marqueur

	Hg	Bisphénols	Métab. HAPs	Glyphosate & métab.	Métab. OP	Métab. pyréthrinoïdes	PFAS	Pesticides OC & PCBs
Genre	X	X	X	X	X	X	X	X
Femme								
Homme								
Amalgames	X							
Sans amalgame (#0)								
Avec amalgames (#1)								
Consommation de poisson fruits & de mer								
Consommation dans les 4 derniers jours	X							
Oui (#1)								
Non (#0)								
Statut tabagique			X					
Fumeur (#3)								
Non fumeur (#1, 2 et 4)								

4. STATISTIQUES DESCRIPTIVES ET VALEURS DE RÉFÉRENCE POUR LES ADULTES (40-59 ANS)

4.1. Biomarqueurs urinaires

Pour chacun des biomarqueurs urinaires, le nombre de participants présentant des valeurs supérieures à la limite de quantification (LOQ), le pourcentage de participants présentant des valeurs supérieures et inférieures à la LOQ, la moyenne géométrique et son intervalle de confiance à 95%, les percentiles P5, P25, P50, P75, P90, P95 et l'intervalle de confiance à 95% de ce dernier, et la valeur de référence (RV_{95}) ont été déterminés et sont présentés dans les tableaux 3 (3a à 3f) pour l'ensemble de la population et pour les différents sous-groupes lorsque c'était pertinent (voir description des analyses statistiques chp 3. ANALYSES STATISTIQUES). Les p-values obtenues lors des tests de Mann-Whitney et z-test pour une proportion sont également rapportées. Les valeurs sont exprimées en $\mu\text{g/l}$. Les résultats ajustés par rapport à la créatinine (exprimés en $\mu\text{g/g}$ créatinine) sont présentés à l'annexe 2.

Tableau 3a : Statistiques descriptives pour le Hg urinaire (en µg/l)

Hg																
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	Mann Whitney	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]	RV₉₅	z-test	
		µg/l	%	%	p-value	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	p-value	
Tous																
	302	0.25	18.2	81.8		<0.25-2.07	<0.25 -	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	0.40	0.67 [0.46-1.01]	0.66	
Sexe					<0.0001*										p<0.0001*	
Femmes	157	0.25	9.6	90.4		<0.25-1.30	<0.25 -	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	0.35 [0.25-0.58]	0.34		
Hommes	145	0.25	27.6	72.4		<0.25-2.07	<0.25 -	<0.25	<0.25	<0.25	0.28	0.61	0.97 [0.70-1.62]	0.97		
Amalgames					0.0084*										p<0.0001*	
Sans amalgame	92	0.25	8.7	91.3		<0.25-1.62	<0.25 -	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	0.37 [<0.25-0.74]	0.36		
Avec amalgames	182	0.25	22.5	77.5		<0.25-2.07	<0.25 -	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	0.48	0.79 [0.58-1.42]	0.79		

La différence entre les catégories (M-W) est considérée comme significative pour p<0.05

La différence entre les RV95 (z-test) est considérée comme significative pour p<0.001

Tableau 3b : Statistiques descriptives pour les bisphénols urinaires (en µg/l)

BPP															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	299	0.09	0.0	100.0											
BPF															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	299	0.07	43.8	56.2		<0.07-7.80	0.09 [0.08-0.11]	<0.07	<0.07	<0.07	0.20	0.74	1.24 [0.93-2.11]	1.20	
BPA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	299	0.29	55.9	44.1		<0.29-6.17	0.37 [0.33-0.41]	<0.29	<0.29	0.34	0.77	1.50	2.31 [1.61-2.78]	2.30	
BPS															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	299	0.09	66.2	33.8		<0.09-9.10	0.21 [0.18-0.25]	<0.09	<0.09	0.22	0.58	1.20	2.29 [1.44-3.32]	2.20	
BPZ															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	299	0.06	10.7	89.3		<0.06-1.17	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.09 [0.06-0.24]	0.09	

Tableau 3c : Statistiques descriptives pour les HAPs urinaires (en µg/l)

1-NAPHTOL															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	302	0.40	52.3	47.7		<0.40-3427	0.63 [0.53-0.75]	<0.40	<0.40	0.43	1.10	6.65	18.7 [12.9-27.2]	18.0	
Statut tabagique					<0.0001*										
Non fumeurs	266	0.40	47.0	53.0		<0.40-3427	0.44 [0.38-0.51]	<0.40	<0.40	<0.40	0.71	1.49	2.39 [2.04-5.78]	2.30	
Fumeurs	36	0.40	91.7	8.3		<0.40-88.4	8.68 [5.36-14.1]	<0.40	4.91	14.6	20.3	30.1	45.0 [28.5-88.4]	-	
2-NAPHTOL															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	302	0.40	90.4	9.6		<0.40-130.5	2.63 [2.23-3.10]	<0.40	0.97	2.33	7.45	17.1	30.8 [23.9-38.0]	30.0	
Statut tabagique					<0.0001*										
Non fumeurs	266	0.40	89.1	10.9		<0.40-130.5	2.09 [1.78-2.46]	<0.40	0.85	1.92	5.52	12.5	16.8 [14.5-31.3]	16.0	
Fumeurs	36	0.40	100.0	0.0		0.80-85.1	14.0 [9.79-20.0]	2.19	7.41	16.9	28.5	45.9	61.8 [44.1-85.1]	-	
2-HYDROXYFLUORÈNE															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	302	0.10	29.1	70.9		<0.10-11.5	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.14	0.58	2.07 [0.94-3.11]	2.00	
Sexe					0.0292*										
Femmes	157	0.10	22.3	70.7		<0.10-5.69	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.67	2.49 [0.88-3.86]	-	
Hommes	145	0.10	36.6	63.4		<0.10-11.5	0.10 [<0.10-0.12]	<0.10	<0.10	<0.10	0.16	0.50	1.62 [0.58-2.93]	-	
Statut tabagique					<0.0001*										
Non fumeurs	266	0.10	21.4	78.6		<0.10-1.39	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.20	0.29 [0.25-0.50]	0.29	
Fumeurs	36	0.10	86.1	13.9		<0.10-11.5	1.05 [0.64-1.71]	<0.10	0.59	1.74	2.98	4.37	5.36 [3.86-11.5]	-	

Tableau 3c (suite)

3-HYDROXYFLUORÈNE															
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	Mann Whitney	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]	RV ₉₅	z-test
		µg/l	%	%	p-value	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	p-value
Tous															
	302	0.10	17.9	82.1		<0.10-5.70	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.28	1.33 [0.54-1.92]	1.30	
Statut tabagique					<0.0001*										<0.0001*
Non fumeurs	266	0.10	8.6	91.4		<0.10-0.72	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.15 [0.12-0.23]	0.15	
Fumeurs	36	0.10	86.1	13.9		<0.10-5.70	0.68 [0.43-1.07]	<0.10	0.33	1.18	1.86	2.73	3.19 [2.62-5.70]	-	
9-HYDROXYFLUORÈNE															
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	Mann Whitney	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]	RV ₉₅	z-test
		µg/l	%	%	p-value	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	p-value
Tous															
	302	0.10	52.0	48.0		<0.10-31.6	0.15 [0.13-0.18]	<0.10	<0.10	0.12	0.34	1.02	2.07 [1.34-2.76]	2.00	
Statut tabagique					<0.0001*										<0.0001*
Non fumeurs	266	0.10	47.7	52.3		<0.10-4.02	0.12 [0.11-0.14]	<0.10	<0.10	<0.10	0.26	0.56	1.01 [0.81-2.29]	1.00	
Fumeurs	36	0.10	83.3	16.7		<0.10-31.6	0.75 [0.44-1.27]	<0.10	0.37	0.81	1.95	3.38	7.81 [3.26-31.6]	-	
1-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE															
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	Mann Whitney	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]	RV ₉₅	z-test
		µg/l	%	%	p-value	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	p-value
Tous															
	302	0.10	43.7	56.3		<0.10-4.14	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.17	0.33	0.46 [0.40-0.54]	0.46	
Statut tabagique					<0.0001*										<0.0001*
Non fumeurs	266	0.10	39.1	60.9		<0.10-4.14	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.14	0.27	0.33 [0.30-0.53]	0.33	
Fumeurs	36	0.10	77.8	22.2		<0.10-1.72	0.23 [0.16-0.31]	<0.10	0.13	0.32	0.41	0.50	1.08 [0.49-1.72]	-	

Tableau 3c (suite)

2-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE															
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	Mann Whitney p-value	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]	RV ₉₅	z-test p-value
		µg/l	%	%		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
Tous															
	302	0.10	9.3	90.7		<0.10-1.18	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.18 [0.14-0.24]	0.17	
Statut tabagique					<0.0001*										<0.0001*
Non fumeurs	266	0.10	5.3	94.7		<0.10-1.18	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.11 [<0.1-0.18]	-	
Fumeurs	36	0.10	38.9	61.1		<0.10-1.00	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	0.18	0.32	0.50 [0.27-1.00]		
3-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE															
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	Mann Whitney p-value	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]	RV ₉₅	z-test p-value
		µg/l	%	%		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
Tous															
	302	0.10	25.5	74.5		<0.10-1.82	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	0.10	0.27	0.40 [0.30-0.52]	0.40	
Statut tabagique					<0.0001*										<0.0001*
Non fumeurs	266	0.10	18.8	81.2		<0.10-1.38	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.15	0.21 [0.17-0.32]	0.20	
Fumeurs	36	0.10	75.0	25.0		<0.10-1.82	0.22 [0.16-0.31]	<0.10	0.10	0.28	0.45	0.62	0.90 [0.60-1.82]	-	
4-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE															
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	Mann Whitney p-value	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]	RV ₉₅	z-test p-value
		µg/l	%	%		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
Tous															
	302	0.10	13.6	86.4		<0.10-0.62	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.12	0.20 [0.15-0.31]	0.20	
Statut tabagique					<0.0001*										<0.0001*
Non fumeurs	266	0.10	9.0	91.0		<0.10-0.62	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.14 [0.10-0.22]	0.13	
Fumeurs	36	0.10	47.2	52.8		<0.10-0.59	<0.10 -	<0.10	<0.10	<0.10	0.16	0.29	0.33 [0.27-0.59]	-	

Tableau 3c (suite)

1-HYDROXYPYRÈNE															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	302	0.15	16.2	83.8		<0.15-3.86	<0.15 -	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	0.24	0.45 [0.29-0.65]	0.45	
Statut tabagique					<0.0001*										<0.0001*
Non fumeurs	266	0.15	8.6	91.4		<0.15-1.35	<0.15 -	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	0.22 [0.16-0.29]	0.21	
Fumeurs	36	0.15	72.2	27.8		<0.10-3.86	0.27 [0.19-0.38]	<0.15	<0.15	0.27	0.57	0.76	1.39 [0.75-3.86]	-	

La différence entre les catégories (M-W) est considérée comme significative pour p<0.05

La différence entre les RV95 (z-test) est considérée comme significative pour p<0.001

Tableau 3d : Statistiques descriptives pour le glyphosate et AMPA urinaires (en µg/l)

GLYPHOSATE															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	302	0.08	18.5	81.5		<0.08-0.46	<0.08 -	<0.08	<0.08	<0.08	<0.10	0.10	0.13 [0.11-0.16]	0.13	
ACIDE AMINOMÉTHYLPHOSPHONIQUE (AMPA)															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	302	0.15	8.9	91.1		<0.15-0.84	<0.15 -	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	0.17 [<0.15-0.25]	0.17	

Tableau 3e : Statistiques descriptives pour les pesticides organophosphorés urinaires (en µg/l)

DIÉTHYLPHOSPHATE (DEP)															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	295	0.50	82.7	17.3		<0.50-66.6	1.41 [1.25-1.60]	<0.50	0.74	1.44	2.90	5.31	8.16 [6.70-11.4]	8.10	
DIÉTHYLTHIOPHOSPHATE (DETP)															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	301	0.50	6.6	93.4		<0.50-4.67	<0.50 -	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	0.59 [<0.50-0.71]	-	
DIÉTHYLDITHIOPHOSPHATE (DEDTP)															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	301	0.50	0.0	100.0											

Tableau 3e (suite)

DIMÉTHYLDHIOPHOSPHATE (DMTP)															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	301	0.50	40.9	59.1		<0.50-11.2	<0.50 -	<0.50	<0.50	<0.50	0.80	1.73	2.92 [2.02-4.04]	2.90	
DIMÉTHYLDITHIOPHOSPHATE (DMDTP)															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	301	0.50	8.6	91.4		<0.50-5.54	<0.50 -	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	0.56 [0.50-0.68]	0.55	
TRICHLOROPYRIDINOL (TCPY)															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
<i>Tous</i>															
	300	0.08	90.3	9.7		<0.08-4.27	0.23 [0.20-0.25]	<0.08	0.12	0.23	0.42	0.74	1.06 [0.80-1.22]	1.00	

Tableau 3f : Statistiques descriptives pour les pesticides pyréthrinoïdes urinaires (en µg/l)

c-DCCA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	300	0.20	23.7	76.3		<0.20-7.66	<0.20 -	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	0.43 [0.57-1.16]	0.73	0.72
t-DCCA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	300	0.15	58.7	41.3		<0.15-11.5	0.22 [0.19-0.25]	<0.15	<0.15	0.19	0.45	1.04	1.70 [1.15-2.46]	1.70	
DBCA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
Tous	300	0.3	42.0	58.0		<0.30-8.02	<0.30 -	<0.30	<0.30	<0.30	0.53	1.23	1.74 [1.50-2.82]	1.70	
3-PBA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	300	0.09	88.7	11.3		<0.09-14.6	0.38 [0.33-0.43]	<0.09	0.17	0.40	0.87	1.55	2.56 [1.89-3.30]	2.50	
4-F-3-PBA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	300	0.11	2.0	98.0		<0.11-2.24									

4.1.1. Le mercure urinaire

Le mercure a été mesuré en concentration supérieure à la LOQ (0.25 µg/l) dans 18% des échantillons d'urine analysés, et la P95 a été évaluée à 0.67 µg/l. Les participants portant des amalgames dentaires, qui représentent plus de 60% de la population recrutée, ont dans leur urine des concentrations en mercure significativement supérieures ($p = 0.0084$), avec une RV95 évaluée à 0.79 µg/l significativement plus élevée ($p < 0.0001$) par rapport aux individus n'ayant pas d'amalgame (0.40 µg/l). Cette influence de la présence d'amalgames avait déjà été observée pour les adolescents et jeunes adultes wallons (phase 1), et a été rapportée à plusieurs reprises lors de différentes études (Al-Saleh and Shinwari, 1997 ; Barregard et al., 2005 ; Levy et al., 2004 ; Pirard et al., 2018).

Des niveaux de mercure significativement plus élevés ont été observés dans l'urine des hommes ($p < 0.0001$), avec une P95 de 0.97 µg/l contre 0.35 µg/l pour les femmes. La proportion d'hommes et de femmes portant des amalgames dentaires étant similaire (71% d'hommes pour 68% de femmes), cette différence de concentrations urinaires en mercure entre les 2 sexes n'est probablement pas liée à la présence d'amalgames, mais pourrait provenir d'une dilution plus importante des urines des femmes (créatinine urinaire moyenne = 0.64 g/l vs 0.91 g/l pour les hommes). Les concentrations en mercure ajustées à la créatinine (annexe 2) ne sont d'ailleurs pas statistiquement différentes (p -value pour Mann Whitney=0.31 ; P95 femmes = 1.33 µg/g créat., P95 hommes = 1.51 µg/g créat.). Des statistiques plus poussées utilisant les données collectées dans les questionnaires remplis par les participants pourraient mettre en évidence d'autres covariables différentes entre les hommes et les femmes et impactant les concentrations urinaires en mercure.

La consommation récente de poisson et fruits de mer n'influencerait pas les concentrations en mercure dans l'urine des adultes âgés entre 40 et 59 ans ($p = 0.7451$), contrairement à ce qui avait été observé dans l'urine des enfants (phase 2), des adolescents et des jeunes adultes (phase 1).

4.1.2. Les bisphénols

Le BPP n'a été retrouvé dans aucun des échantillons analysés, tandis que le BPF, BPA et BPS ont été mesurés à des concentrations supérieures à la LOQ dans respectivement 43.8%, 55.9% et 66.2% des échantillons, avec des concentrations médianes et valeurs de P95 assez proches pour le BPA et BPS (P50 = 0.34 µg/l et 0.22 µg/l ; P95 = 2.30 µg/l et 2.20 µg/l respectivement). Les concentrations mesurées en BPZ sont faibles, avec seulement 10.7% des échantillons présentant des niveaux quantifiables et une P95 à peine plus élevée que la LOQ (0.09 µg/l). Aucune différence significative n'a été observée entre les femmes et les hommes (p -values de Mann Whitney variant de 0.1835 à 0.4457), alors que les adolescents et les jeunes adultes hommes (âgés entre 19 et 30 ans) avaient dans leurs urines des concentrations en BPA plus élevées que les adolescentes et jeunes femmes (BMH-WAL2).

4.1.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les métabolites du naphthalène sont les marqueurs de HAPs qui ont été retrouvés en plus grandes concentrations dans les urines des adultes (P50 = 2.33 et 0.43 µg/l; P95 = 30.7 et 18.7 µg/l pour le 2- et 1-naphthol respectivement), à des fréquences de quantification de respectivement 90% et 52% pour le 2- et 1-naphthol. Les autres métabolites ont été quantifiés à des pourcentages variant de 9% à 52%, avec des P95 allant de 0.18 à 2.07 µg/l suivant le métabolite.

La population recrutée compte 12% de fumeurs. Ceux-ci ont dans leurs urines des concentrations significativement plus élevées pour chacun des métabolites mesurés. Les P95 sont également significativement différentes. Une RV95 a donc été déterminée pour les non-fumeurs, le nombre de fumeurs est trop faible pour estimer les RV95 pour cette catégorie.

Une différence de concentration en fonction du sexe a été mise en évidence uniquement pour le 2-hydroxyfluorène, alors que pour les jeunes adultes et les adolescents cette différence était significative pour la plupart des métabolites sans explication apparente.

4.1.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Le glyphosate et l'AMPA ont été mesurés à des concentrations supérieures à la LOQ dans respectivement 18.5% et 9% des échantillons analysés, avec une P95 de 0.13 et 0.17 µg/l. Aucune différence n'a été observée en fonction du sexe des participants.

4.1.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non spécifiques)

Les métabolites non spécifiques de pesticides organophosphorés mesurés en plus grandes concentrations sont le DEP et le DMTP, avec une fréquence de quantification de 83% et 41% et des P95 évaluées à 8.2 et 2.9 µg/l, respectivement (P50 du DEP = 1.4 µg/l). Le métabolite spécifique du chlorpyrifos (TCPY) a été quantifié dans 90% des échantillons à une concentration médiane (P50) de 0.23 µg/l et une P95 de 1.1 µg/l. Les autres métabolites ont été retrouvés dans moins de 10% des échantillons analysés (le DEDTP n'a été détecté dans aucun des échantillons) avec une valeur de P95 de 0.6 µg/l pour le DMDTP et DETP. Aucune différence n'a été observée en fonction du sexe des participants.

4.1.6. Les métabolites de pesticides pyréthriinoïdes (spécifiques et non spécifiques)

Comme attendu, le 3-PBA qui est un métabolite commun à un grand nombre de pesticides pyréthriinoïdes a été mesuré en plus grandes concentrations dans les urines des adultes (DF = 89%, P50 = 0.40 µg/l, P95 = 2.6 µg/l), largement devant le t-DCCA (DF = 59%, P50 = 0.19 µg/l, P95 = 1.70 µg/l) et le DBCA, métabolite spécifique de la deltaméthrine (DF = 42%, P95 = 1.74 µg/l). Le c-DCCA n'a été mesuré à des concentrations supérieures à la LOQ que dans 24% des échantillons (P95 = 0.73 µg/l) alors que le 4-F-3-PBA, métabolite spécifique de la cyfluthrine, n'a été retrouvé que dans 2% des échantillons analysés.

Aucune différence n'a été observée en fonction du sexe des participants alors que les hommes (et garçons) dans les populations wallonnes d'enfants (6-11 ans), d'adolescents et de jeunes adultes étaient significativement plus exposés que les femmes (filles).

4.2. Biomarqueurs sanguins

Les tableaux 4a et 4b rassemblent les statistiques descriptives obtenues lors du dosage dans le sérum des pesticides organochlorés et PCBs exprimées en ng/g lipides et en µg/l, et des PFAS en exprimées en µg/l. Lors des analyses univariées, les concentrations sanguines ont été utilisés comme variables continues pour les PCBs et les PFAS (test de Mann Whitney). Les concentrations de l'hexachlorobenzène (HCB), du béta-hexachlorohexane (b-HCH) et du 4,4'-DDE ont été dichotomisées (détecté vs non-détecté) en raison de leur faible fréquence de positivité. La comparaison des différents groupes pour l'exposition à ces polluants dichotomisés a été réalisée avec un Chi carré.

Tableau 4a : Statistiques descriptives pour les PCBs et pesticides organochlorés exprimées ng/g lipides et entre parenthèses en µg/l

PCB-118																					
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann-Whitney p-value	min-max ng/g lip (µg/l)	Moyenne géométrique ng/g lip (µg/l)			P5 ng/g lip (µg/l)	P25 ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P75 ng/g lip (µg/l)	P90 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip. (µg/l)		RV ₉₅ ng/g lip (µg/l)	z-test p-value		
							Moyenne	95%CI inf	95%CI sup							95%CI inf	95%CI sup				
Tous																					
	301	0.17	0.0	100.0																	
PCB-138																					
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann-Whitney p-value	min-max ng/g lip (µg/l)	Moyenne géométrique ng/g lip (µg/l)			P5 ng/g lip (µg/l)	P25 ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P75 ng/g lip (µg/l)	P90 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip. (µg/l)		RV ₉₅ ng/g lip (µg/l)	z-test p-value		
							Moyenne	95%CI inf	95%CI sup							95%CI inf	95%CI sup				
Tous																					
	301	0.15	59.8	40.2		<LOQ-95.8 (<0.15-1.00)	21.6 (0.15)	20.1 (0.14)	23.1 (0.16)	<LOQ (<0.15)	<LOQ (<0.15)	24.2 (0.17)	33.6 (0.23)	45.9 (0.34)	56.1 (0.39)	49.9 (0.36)	67.1 (0.43)	56 (0.39)			
PCB-153																					
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann-Whitney p-value	min-max ng/g lip (µg/l)	Moyenne géométrique ng/g lip (µg/l)			P5 ng/g lip (µg/l)	P25 ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P75 ng/g lip (µg/l)	P90 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip. (µg/l)		RV ₉₅ ng/g lip (µg/l)	z-test p-value		
							Moyenne	95%CI inf	95%CI sup							95%CI inf	95%CI sup				
Tous																					
	301	0.07	99.0	1.0		<LOQ-156.4 (<0.07-1.50)	35.7 (0.25)	33.5 (0.23)	38.0 (0.26)	14.3 (0.10)	26.2 (0.17)	35.8 (0.24)	49.6 (0.35)	72.3 (0.53)	96.4 (0.63)	80.5 (0.57)	113.2 (0.78)	96 (0.63)			
PCB-180																					
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann-Whitney p-value	min-max ng/g lip (µg/l)	Moyenne géométrique ng/g lip (µg/l)			P5 ng/g lip (µg/l)	P25 ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P75 ng/g lip (µg/l)	P90 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip. (µg/l)		RV ₉₅ ng/g lip (µg/l)	z-test p-value		
							Moyenne	95%CI inf	95%CI sup							95%CI inf	95%CI sup				
Tous																					
	301	0.05	99.0	1.0		<LOQ-141.5 (<0.05-1.04)	29.6 (0.20)	27.7 (0.19)	31.6 (0.22)	12.4 (0.08)	20.0 (0.14)	29.6 (0.21)	43.2 (0.31)	60.6 (0.43)	70.4 (0.53)	66.0 (0.46)	99.4 (0.62)	70 (0.53)			
Sexe																		0.0006*		<0.0001*	
Femmes	156	0.05	98.7	1.3		<LOQ-128.6 (<0.05-0.93)	27.1 (0.18)	24.8 (0.17)	29.5 (0.20)	12.2 (0.07)	18.0 (0.13)	28.7 (0.19)	40.2 (0.27)	53.4 (0.39)	62.7 (0.45)	55.6 (0.41)	70.4 (0.57)	62 (0.45)			
Hommes	145	0.05	99.3	0.7		<LOQ-141.5 (<0.05-1.04)	32.7 (0.23)	29.6 (0.21)	36.1 (0.25)	12.8 (0.08)	22.6 (0.16)	34.8 (0.24)	46.3 (0.32)	68.2 (0.51)	95.0 (0.60)	71.3 (0.53)	123.3 (0.93)	95 (0.60)			

Tableau 4a (suite)

HCB																			
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann-Whitney p-value	min-max ng/g lip (µg/l)	Moyenne géométrique ng/g lip (µg/l)			P5 ng/g lip (µg/l)	P25 ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P75 ng/g lip (µg/l)	P90 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip. (µg/l)		RV ₉₅ ng/g lip (µg/l)	z-test p-value
							Moyenne	95%CI inf	95%CI sup							95%CI inf	95%CI sup		
Tous																			
	301	0.08	21.6	78.4		<LOQ-97.7 (<0.08-0.67)	<LOQ (<0.08)	-	-	<LOQ (<0.08)	<LOQ (<0.08)	<LOQ (<0.08)	<LOQ (<0.08)	13.9 (0.10)	16.5 (0.12)	15.3 (0.11)	17.5 (0.13)	16 (0.12)	
b-HCH																			
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann-Whitney p-value	min-max ng/g lip (µg/l)	Moyenne géométrique ng/g lip (µg/l)			P5 ng/g lip (µg/l)	P25 ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P75 ng/g lip (µg/l)	P90 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip. (µg/l)		RV ₉₅ ng/g lip (µg/l)	z-test p-value
							Moyenne	95%CI inf	95%CI sup							95%CI inf	95%CI sup		
Tous																			
	301	0.05	14.0	86.0		<LOQ-95.8 (<0.05-0.27)	<LOQ (<0.05)	-	-	<LOQ (<0.05)	<LOQ (<0.05)	<LOQ (<0.05)	<LOQ (<0.05)	9.0 (0.06)	10.3 (0.08)	9.9 (0.07)	13.0 (0.09)	10 (0.08)	
4,4'-DDE																			
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann-Whitney p-value	min-max ng/g lip (µg/l)	Moyenne géométrique ng/g lip (µg/l)			P5 ng/g lip (µg/l)	P25 ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P75 ng/g lip (µg/l)	P90 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip. (µg/l)		RV ₉₅ ng/g lip (µg/l)	z-test p-value
							Moyenne	95%CI inf	95%CI sup							95%CI inf	95%CI sup		
Tous																			
	301	0.4	34.9	65.1		<LOQ-461.9 (<0.4-3.11)	<LOQ (<0.4)	-	-	<LOQ (<0.4)	<LOQ (<0.4)	<LOQ (<0.4)	76.2 (0.53)	130.4 (1.00)	192.4 (1.41)	156.3 (1.09)	280.7 (2.02)	190 (1.40)	

Tableau 4b : Statistiques descriptives pour les PFAS en µg/l

PFHxA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l	RV ₉₅ µg/l	z-test p-value
Tous															
	302	0.10	0.0	100.0											
PFHpA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l		z-test p-value
Tous															
	302	0.10	0.0	100.0											
PFOA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l		z-test p-value
Tous															
	302	0.50	88.4	11.6		<0.50-5.90	1.00 [0.92-1.07]	<0.50	0.74	1.06	1.51	2.10	2.54 [2.29-3.55]	2.50	
Sexe					0.0036*										0.2947
Femmes	157	0.50	88.5	11.5		<0.50-5.01	0.92 [0.83-1.02]	<0.50	0.69	0.96	1.30	1.94	2.42 [2.10-3.55]		
Hommes	145	0.50	88.3	11.7		<0.50-5.90	1.08 [0.97-1.21]	<0.50	0.81	1.19	1.68	2.15	2.85 [2.29-3.66]		
PFNA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l		z-test p-value
Tous															
	302	0.10	97.4	2.6		<0.10-2.12	0.37 [0.35-0.40]	0.14	0.26	0.39	0.53	0.75	0.98 [0.87-1.15]	0.98	

Tableau 4b (suite)

PFDA															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l		z-test p-value
Tous															
	302	0.10	78.1	21.9		<0.10-8.45	0.16 [0.15-0.17]	<0.10	0.11	0.17	0.25	0.39	0.49 [0.42-0.60]	0.49	
PFHxS															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l		z-test p-value
Tous															
	302	0.15	96.4	3.6		<0.15-4.98	0.71 [0.66-0.78]	0.21	0.47	0.79	1.18	1.57	2.01 [1.74-2.31]	2.00	
Sexe					<0.0001*										0.0031
Femmes	157	0.15	94.9	5.1		<0.15-4.14	0.57 [0.51-0.65]	0.17	0.38	0.62	0.94	1.31	1.75 [1.32-2.15]		
Hommes	145	0.15	97.9	2.1		<0.15-4.98	0.90 [0.81-1.01]	0.30	0.66	1.02	1.34	1.75	2.24 [1.80-3.35]		
PFOS															
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	Mann Whitney p-value	min-max µg/l	MG [95%CI] µg/l	P5 µg/l	P25 µg/l	P50 µg/l	P75 µg/l	P90 µg/l	P95 [95%CI] µg/l		z-test p-value
Tous															
	302	0.50	96.7	3.3		<0.50-26.2	2.37 [2.17-2.59]	0.70	1.53	2.51	3.96	5.82	8.61 [6.84-10.2]	8.60	
Sexe					0.0005*										0.0009*
Femmes	157	0.50	94.9	5.1		<0.50-26.2	2.04 [1.79-2.31]	0.51	1.38	2.11	3.48	5.20	6.57 [5.36-8.67]	6.50	
Hommes	145	0.50	98.6	1.4		<0.50-12.6	2.80 [2.49-3.15]	0.83	1.75	2.84	4.26	7.27	9.53 [7.49-11.4]	9.50	

La différence entre les catégories (M-W) est considérée comme significative pour p<0.05

La différence entre les RV95 (z-test) est considérée comme significative pour p<0.001

4.2.1. Les pesticides organochlorés et PCBs

Le PCB-118 n'a été détecté dans aucun des prélèvements. Les autres PCBs ont été quantifiés dans 60% pour le PCB-138 et 99% pour les PCB-153 et -180, à des concentrations médianes de 24.2 ng/g lip. (0.17 µg/l), 35.8 ng/g lip. (0.24 µg/l) et 29.6 ng/g lip. (0.21 µg/l) respectivement. Pour le PCB-180, des concentrations significativement plus faibles ont été mesurées chez les femmes (P50 = 28.7 ng/g lip. vs 34.8 ng/g lip. ; $p = 0.0006$). Les P95 sont également statistiquement différentes ($p < 0.0001$), conduisant à une RV95 différente pour les femmes et pour les hommes (62 ng/g lip. et 95 ng/g lip., respectivement). Cette différence entre les femmes et les hommes a déjà été rapportée à plusieurs reprises (Bachelet et al., 2011; Hardell et al., 2010; Pirard et al., 2018), partiellement expliquée par une excrétion de ces substances dans le lait maternel (et donc leur élimination lors de l'allaitement).

Sur les 14 pesticides ou métabolites de pesticides organochlorés dosés, seuls 3 ont été mesurés à des concentrations supérieures à la LOQ dans une partie des échantillons : l'HCB dans 22% des échantillons, le b-HCH dans 14% des échantillons et 4,4'-DDE dans 35% des échantillons. Selon le pesticide considéré, les P95 varient de 10.3 ng/g lip. (0.08 µg/l) à 192 ng/g lip. (1.41 µg/l) pour le 4,4'-DDE qui est le pesticide organochloré le plus abondant dans les prélèvements analysés. Aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les femmes et les hommes. Cette absence de différence entre homme et femme pour les pesticides organochlorés ainsi que pour les PCBs 138 et -153 est plutôt surprenante au regard de la littérature.

4.2.2. Les substances perfluorées

Le PFHxA et PFHpA ont été mesurés à des concentrations supérieures à la LOQ dans moins de 1% des échantillons et n'ont donc pas été inclus dans les statistiques univariées. Les 3 PFAS principaux mesurés en plus grandes concentrations sont le PFOS (isomère linéaire) avec une concentration médiane de 2.51 µg/l et une valeur de P95 de 8.6 µg/l, suivi par le PFOA (P50 = 1.1 µg/l ; P95 = 2.5 µg/l) et le PFHxS (P50 = 0.8 µg/l ; P95 = 2 µg/l). Le PFNA et PFDA se retrouvent en moins grandes concentrations, à des valeurs médianes de 0.4 et 0.2 µg/l respectivement (P95 = 1 µg/l et 0.5 µg/l respectivement). Les échantillons de sang des hommes sont plus contaminés en PFOA (P50 = 1.19 µg/l vs 0.96 µg/l, $p = 0.0036$), PFHxS (P50 = 1.02 µg/l vs 0.62 µg/l, $p < 0.0001$) et PFOS (P50 = 2.84 µg/l vs 2.11 µg/l, $p = 0.0005$) que ceux des femmes. Ces résultats confirment la tendance déjà observée pour les adolescents et les plus jeunes adultes wallons lors de la phase 1 de BMH-WAL et rapportée dans différentes études (Bartolomé et al., 2017 ; Bjermo et al., 2013a; Ingelido et al., 2010; Pirard et al., 2020 ; Schoeters et al., 2022). Les voies d'élimination additionnelles de ces substances par l'allaitement maternel et les menstruations, ainsi que des habitudes alimentaires, ou le métabolisme différent entre les hommes et les femmes pourraient expliquer cette différence entre les sexes.

5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ÉTUDES NATIONALES ET INTERNATIONALES

Les valeurs obtenues lors du biomonitoring dans la population adulte wallonne ont été comparées aux résultats mesurés dans d'autres populations de pays ou régions, si possible proches géographiquement, rapportés par des études comprenant un nombre de participants importants. Ces résultats (moyenne géométrique=MG, P50 et P95) ainsi que le nombre de participants et la période durant laquelle le recrutement de l'étude a été réalisé (années) sont présentés dans un tableau pour chaque marqueur.

5.1. Biomarqueurs urinaires

5.1.1. Le mercure

Tableau 5 : Concentrations en mercure urinaire mesurées dans différentes études

Hg						
	N TOT	Années	MG	P50	P95	RV ₉₅
			µg/l	µg/l	µg/l	
HBM-WAL						
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.25	<0.25	0.67	0.66
Sans amalgame	92	2023	<0.25	<0.25	0.41	0.40
Avec amalgame	182	2023	<0.25	<0.25	0.79	0.79
Wallonie (Liège), Pirard et al., 2018						
Adultes (>18 ans)	252	2015	0.81	0.81	4.99	
Belgique, Hoet et al., 2013						
Adultes (>18 ans)	1001	2010-2011		0.382		
Belgique, FLEHS 3, HBM4EU Dashboard						
Adultes (>40 ans)	209	2014		0.22	0.91	
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2021						
Adultes (18-74 ans)	2419	2014-2016	0.75	0.91	3.32	
Adultes (45-59 ans)	893	2014-2016	0.76	0.94	3.07	
Sans amalgame	848	2014-2016	0.53	0.69	2.43	
Avec amalgame	1419	2014-2016	0.96	1.09	4.15	
Allemagne (GerES), Schulz et al., 2009 et 2011						
Tous	1734	2003-2006		<0.1	0.5	
Sans amalgame	1612	2003-2006		<0.1	0.5	0.4
Adultes sans amalgame	-	1997-1999				1.0
Adultes (>18 ans)	1001	2010-2011		0.382		
Allemagne (Environmental specimen bank), HBM4EU Dashboard						
Adultes (20-39 ans)	509	2018		0.06	0.23	
Italie, Apostoli et al., 2002						
Tous	383	1999		0.8 µg/g cr	3.7 µg/g cr	
République Tchèque, HBM4EU Dashboard						
Adultes (>40 ans)	302	2015		0.71	5.39	
USA (NHANES), CDC 2009						
Tous	3080	2015-2016	-	<0.13	1.18	
Adultes (>20 ans)	1802	2015-2016	-	0.14	1.22	
Canada, CHMS cycle 4						
Tous	5595	2014-2015	-	<LOD	2.20	
Adultes (40-59 ans)	1037	2014-2015	-	0.26	3.50	

Conclusion :

Les résultats obtenus en mercure urinaire chez les adultes wallons sont largement inférieurs aux concentrations mesurées dans une population liégeoise recrutée en 2015, et semblent inférieurs aux résultats rapportés en France, en République Tchèque, aux Etats-Unis ou au Canada, même si on compare des populations ne portant pas d'amalgame dentaire au mercure qui est une des sources d'exposition les plus importantes pour la population générale. Ces études restent assez anciennes et il est probable que l'exposition au mercure diminue dans le temps suite aux différentes restrictions ou conseils d'utilisation (Bartel-Steinbach et al., 2022). D'autre part, les concentrations en mercure dans l'urine des adultes wallons sont proches des concentrations mesurées lors de l'étude FLEHS (3^{ème} cycle) dans l'urine d'adultes flamands recrutés en 2014, et semblent un peu plus élevées que les résultats rapportés en population allemande lors de l'étude la plus récente (2018).

5.1.2. Les bisphénols

Le bisphénol-P

Une concentration en BPP supérieure à la LOQ (0.09 µg/l) n'a été retrouvée dans aucun des échantillons d'urine analysés. Aucune référence bibliographique n'a été trouvée pour comparer ces résultats.

Le bisphénol-F

Tableau 6 : Concentrations en BPF urinaire mesurées dans des différentes études

BPF					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	299	2023	0.09	<0.07	1.24
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2020		0.12	6.81
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		<0.1	6.29
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	296	2019-2020		0.13	0.65
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	290	2019		0.17	28.7
Pologne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	222	2017		0.23	13.0
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	209	2016-2018		1.23	11.2
France, ESTEBAN, Balicco et al., 2019					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	0.23	0.21	1.01
Adultes (45-59 ans)	345	2014-2016	0.21	0.20	0.78
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2383	2018-2019	0.12	0.10	4.00
Adultes (40-59 ans)	396	2018-2019	0.13	0.10	6.40
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2651	2015-2016	-	<0.20	8.20
Adultes (>20 ans)	1690	2015-2016	-	<0.20	7.80

Conclusion :

Les concentrations rapportées en bisphénol-F urinaire sont très variables d'une étude à l'autre bien que toutes soient assez récentes, avec des valeurs médianes pouvant différer d'un facteur 10 (Luxembourg vs Croatie ou Canada) et des valeurs de P95 également très différentes (de 0.65 µg/l à 28.7 µg/l pour une population portugaise et tchèque respectivement). Les concentrations mesurées notre population adulte wallonne semblent être parmi les plus basses.

Le bisphénol-A

Tableau 7 : Concentrations en BPA urinaire mesurées dans différentes études

BPA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	299	2023	0.37	0.34	2.31
Belgique (Liège), Pirard et al., 2012					
Tous (1-75 ans)	131	2011	2.55	2.46	
Belgique (Democophes), Koppen et al., 2019					
Femmes (27-45 ans)	129	2011-2012	2.60		
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	194	2014		1.12	5.14
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2020		0.50	2.52
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		2.11	8.39
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	296	2019-2020		1.82	11.7
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	290	2019		1.68	8.74
Pologne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	228	2017		1.99	9.9
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	209	2016-2018		3.98	13.0
France, ESTEBAN, Balicco et al., 2019					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	1.97	1.90	8.10
Adultes (45-59 ans)	345	2014-2016	1.91	1.81	7.61
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2651	2015-2016	1.10	1.10	6.80
Adultes (>20 ans)	1690	2015-2016	1.08	1.10	6.80
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2533	2018-2019	0.68	0.68	3.60
Adultes (40-59 ans)	343	2018-2019	0.60	0.59	3.10

Conclusion :

Les concentrations en BPA observée lors de la présente étude en Wallonie sont largement inférieures à celles mesurées dans une population liégeoise recrutée en 2011, dans une population de mamans belges recrutée lors du projet Democophes entre 2011 et 2012, ou encore dans la population flamande en 2014. Lorsqu'on compare les résultats à des études plus récentes, les concentrations urinaires mesurées actuellement en Wallonie sont comparables aux concentrations observées en Suisse en 2020, mais inférieures aux résultats

rapportés par les autres pays européens et nord-américains. La temporalité du recrutement et de la collecte des échantillons semble avoir un impact important sur les concentrations mesurées, résultat des différentes restrictions imposées en Europe et aux Etats-Unis sur l'utilisation du bisphénol-A, ces comparaisons doivent donc être interprétées avec prudence car 3 ans séparent notre étude de la plus récente reprise dans le tableau 7.

Le bisphénol-S

Tableau 8 : Concentrations en BPS urinaire mesurées dans différentes études

BPS					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	299	2023	0.21	0.22	2.29
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2020		<0.09	2.14
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		<0.03	2.81
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	296	2019-2020		0.30	6.61
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	290	2019		0.21	1.63
Pologne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	228	2017		0.07	0.49
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	209	2016-2018		0.32	2.40
France, ESTEBAN, Balicco et al., 2019					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	0.38	0.31	6.33
Adultes (45-59 ans)	345	2014-2016	0.34	0.29	3.33
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2650	2015-2016	0.47	0.46	5.71
Adultes (>20 ans)	1690	2015-2016	0.51	0.47	3.89
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2387	2018-2019	0.37	0.37	3.30
Adultes (40-59 ans)	397	2018-2019	0.32	0.35	2.90

Conclusion :

Les concentrations urinaires BPS en population wallonne semblent relativement proches de celles observées dans la plupart études réalisées récemment.

Le bisphénol-Z

A notre connaissance, une seule étude rapporte des concentrations urinaires en BPZ, pour une population canadienne recrutée en 2018-2019, concentrations qui sont très semblables à celles mesurées dans la présente étude.

Tableau 9 : Concentrations en BPZ urinaire mesurées dans différentes études

BPZ					
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	299	2023	<0.06	<0.06	0.09
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2367	2018-2019	-	<0.02	0.09
Adultes (40-59 ans)	396	2018-2019	-	<0.02	0.11

5.1.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les 1- et 2-naphtols

Tableau 10 : Concentrations urinaires en 1-et 2-naphtol mesurées dans différentes études

1-naphtol					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	0.63	0.43	18.7
Non-fumeurs	266	2023	0.44	<0.40	2.39
Fumeurs	36	2023	8.68	14.6	45.0
Italie, Raponi et al., 2017					
Tous	200	<2016		0.33	
Non-fumeurs	97	<2016		0.25	
Fumeurs	39	<2016		3.41	
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2020		0.12	2.04
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		2.38	24.8
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		1.14	12.7
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		1.28	12.8
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	240	2017-2019		1.62	12.1
Pologne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	225	2017		<3.0	20.3
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.95	7.95
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	1.01	0.66	16.6
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	1.73	1.26	23.1
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.88	0.69	12.4
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	6.99	10.0	33.8
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2455	2015-2016	1.50	1.20	22.6
Adultes (>20 ans)	1690	2015-2016	1.76	1.37	27.2
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2500	2014-2015	0.97	0.81	13.0
Adultes (40-59 ans)	311	2014-2015	1.10	0.89	20.0

Tableau 10 (suite)

2-naphtol					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	2.63	2.33	30.8
Non-fumeurs	266	2023	2.09	1.92	16.8
Fumeurs	36	2023	14.0	16.9	61.8
Italie, Raponi et al., 2017					
Tous	200	<2016		2.24	
Fumeurs	39	<2016		7.02	
Non-fumeurs	97	<2016		1.64	
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2020		2.76	13.2
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		7.23	39.9
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		8.43	51.7
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		4.05	20.4
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	240	2017-2019		6.19	28.3
Pologne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	225	2017		8.80	35.5
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		8.74	46.7
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	4.38	4.24	26.5
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	4.43	4.58	22.1
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	3.10	3.11	19.3
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	11.2	13.1	41.8
UK, Aquilina et al., 2010					
Tous	86	?	2.92		
Non-exposés au tabac	55	?	3.13		
Exposés passivement au tabac	37	?	2.64		
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2511	2015-2016	4.81	5.03	30.6
Adultes (>20 ans)	1742	2015-2016	4.96	5.26	31.2
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2481	2014-2015	4.60	4.60	27.0
Adultes (40-59 ans)	311	2014-2015	4.90	4.60	29.0

Conclusion :

Les concentrations urinaires en métabolites du naphthalène varient en Europe et dans le monde suivant le pays considéré. En Wallonie, les concentrations moyennes et médianes mesurées semblent similaires aux résultats rapportés en Italie, en France pour le 1-naphthol, et en Suisse et Royaume-Uni pour le 2-naphthol, mais inférieures aux concentrations urinaires mesurées dans la plupart des autres pays européens ou nord-américains. Si le statut tabagique des différentes populations doit jouer un rôle important dans ces variations, d'autres sources d'exposition comme l'alimentation ou un trafic automobile dense peuvent également influencer l'exposition aux HAPs. En effet, lorsqu'on compare les résultats observés en population française et en population wallonne à statut tabagique identique, des différences persistent, plus prononcées pour le 1-naphthol. Même si ce dernier est également un métabolite du carbaryl, cette substance active de pesticide a été retirée du marché européen depuis 2008 et il est donc peu probable que le 1-naphthol mesuré dans les urines des populations européennes proviennent d'une exposition au carbaryl.

Les 2-, 3- et 9-hydroxyfluorènes

Tableau 11 : Concentrations urinaires en hydroxyfluorènes mesurées dans différentes études

9-hydroxyfluorène					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	0.15	0.12	2.07
Non-fumeurs	266	2023	0.12	<0.10	1.01
Fumeurs	36	2023	0.75	0.81	7.81
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.28	1.60
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.35	0.34	1.46
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.33	0.32	1.33
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.28	0.28	1.11
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.55	0.54	1.64
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2491	2011-2012	0.25	0.24	1.55
Adultes (>20 ans)	1706	2011-2012	0.27	0.26	1.70
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2501	2014-2015	0.15	0.14	0.72
Adultes (40-59 ans)	312	2014-2015	0.16	0.14	0.80

Tableau 11 (suite)

2-hydroxyfluorène					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	2.07
Non-fumeurs	266	2023	<0.10	<0.10	0.29
Fumeurs	36	2023	1.05	1.74	5.36
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		0.30	2.36
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		0.29	2.69
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		0.27	1.53
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	240	2017-2019		0.20	1.60
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.19	1.73
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.27	0.23	2.08
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.28	0.22	2.06
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.17	0.17	0.70
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.99	1.15	3.37
UK, Aquilina et al., 2010					
Tous	86	?	0.28		
Non-exposés au tabac	55	?	0.30		
Exposés passivement au tabac	37	?	0.25		
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2562	2015-2016	0.19	0.17	1.62
Adultes (>20 ans)	1789	2015-2016	0.21	0.18	1.78
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2510	2014-2015	0.28	0.24	2.30
Adultes (40-59 ans)	312	2014-2015	0.31	0.26	-

Tableau 11 (suite)

3-hydroxyfluorène					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	1.33
Non-fumeurs	266	2023	<0.10	<0.10	0.15
Fumeurs	36	2023	<0.10	<0.10	3.19
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		0.05	0.74
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		<0.05	0.53
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		0.05	0.49
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.07	1.10
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.10	0.07	1.31
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.11	0.07	1.28
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.05	0.05	0.23
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.57	0.78	2.63
UK, Aquilina et al., 2010					
Tous	38	?	0.180		
Non-exposés au tabac	24	?	0.160		
Exposés passivement au tabac	14	?	0.210		
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2558	2015-2016	0.08	0.07	1.09
Adultes (>20 ans)	1785	2015-2016	0.09	0.07	1.16
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2508	2014-2015	0.10	0.08	1.30
Adultes (40-59 ans)	311	2014-2015	0.12	0.09	-

Conclusion :

Les concentrations en métabolites de fluorène mesurées dans l'urine de la population wallonne semblent être proches de celles rapportées dans les différentes études réalisées en Europe, aux Etats-Unis ou au Canada.

Les 1-, 2-, 3- et 4-hydroxyphénanthrènes

Tableau 12 : Concentrations en hydroxyphénanthrènes mesurées dans différentes études

1-hydroxyphénanthrène					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	0.46
Non-fumeurs	266	2023	<0.10	<0.10	0.33
Fumeurs	36	2023	0.23	0.32	1.08
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		0.16	0.70
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		0.15	0.91
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		0.04	0.28
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.17	0.68
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.15	0.14	0.60
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.15	0.14	0.50
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.12	0.12	0.48
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.24	0.25	0.70
UK, Aquilina et al., 2010					
Tous	85	?	0.220		
Non-exposés au tabac	54	?	0.220		
Exposés passivement au tabac	37	?	0.220		
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2563	2015-2016	0.10	0.10	0.48
Adultes (>20 ans)	1790	2015-2016	0.11	0.11	0.51
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2506	2014-2015	0.16	0.15	0.70
Adultes (40-59 ans)	312	2014-2015	0.16	0.14	0.68

Tableau 12 (suite)

2-hydroxyphénanthrène					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	0.18
Non-fumeurs	266	2023	<0.10	<0.10	0.11
Fumeurs	36	2023	<0.10	<0.10	0.50
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		0.05	0.23
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		0.11	0.71
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		0.11	0.48
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.07	0.06	0.26
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.07	0.06	0.22
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.06	0.06	0.21
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.10	0.11	0.28
UK, Aquilina et al., 2010					
Tous	85	?	0.140		
Non-exposés au tabac	54	?	0.140		
Exposés passivement au tabac	37	?	0.140		
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2489	2011-2012	0.06	0.06	0.29
Adultes (>20 ans)	1703	2011-2012	0.06	0.06	0.31
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2506	2014-2015	0.06	0.06	0.26
Adultes (40-59 ans)	312	2014-2015	0.06	0.07	0.30

Tableau 12 (suite)

3-hydroxyphénanthrène					
	N TOT	Années	MG µg/l	P50 µg/l	P95 µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	0.40
Non-fumeurs	266	2023	<0.10	<0.10	0.21
Fumeurs	36	2023	0.22	0.28	0.90
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		0.03	0.16
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		0.09	0.70
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		0.08	0.32
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.16	0.50
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.10	0.09	0.46
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.10	0.10	0.37
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.08	0.07	0.27
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.20	0.20	0.60
UK, Aquilina et al., 2010 (3 & 4-hydroxyphénanthrène)					
Tous	85	?	0.220		
Non-exposés au tabac	54	?	0.220		
Exposés passivement au tabac	37	?	0.210		
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2491	2011-2012	0.06	0.06	0.38
Adultes (>20 ans)	1705	2011-2012	0.06	0.06	0.41
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2506	2014-2015	0.09	0.09	0.43
Adultes (40-59 ans)	312	2014-2015	0.09	0.09	-

Tableau 12 (suite)

4-hydroxyphénanthrène					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	0.20
Non-fumeurs	266	2023	<0.10	<0.10	0.14
Fumeurs	36	2023	<0.10	<0.10	0.33
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		0.05	0.16
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		0.03	0.27
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		0.08	0.64
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	240	2017-2019		<0.06	0.16
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.10	0.52
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.02	0.02	0.10
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.02	0.02	0.08
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.02	0.02	0.08
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.04	0.04	0.11
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2487	2011-2012	0.02	0.02	0.10
Adultes (>20 ans)	1701	2011-2012	0.02	0.02	0.10
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2504	2014-2015	0.02	0.02	0.12
Adultes (40-59 ans)	311	2014-2015	0.02	0.02	-

Conclusion :

Comme pour les hydroxyfluorènes, les concentrations en métabolites de phénanthrène mesurées dans l'urine de la population wallonne semblent comparables aux résultats observés dans les autres études européennes et nord-américaines.

Le 1-hydroxypyrene

Il existe beaucoup de données sur les concentrations urinaires du métabolite principal du pyrène car celui-ci est souvent considéré comme le biomarqueur représentatif d'une exposition aux HAPs.

Tableau 13 : Concentrations urinaires en 1-hydroxypyrrène mesurées dans différentes études

1-hydroxypyrrène					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.15	<0.15	0.45
Non-fumeurs	266	2023	<0.15	<0.15	0.22
Fumeurs	36	2023	0.27	0.27	1.39
Belgique (Flandre), Schoeters et al., 2012					
Adultes (20-40 ans)	191	2007-2011	0.10		
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2020		0.07	0.27
Croatie, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	300	2019-2020		0.07	0.36
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (28-39 ans)	203	2019-2021		0.11	0.79
République Tchèque, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-37 ans)	300	2019		0.09	0.31
Pologne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	225	2017		0.30	1.36
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Adultes (25-39 ans)	210	2016-2018		0.42	1.23
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2023					
Adultes (18-74 ans)	1099	2014-2016	0.09	0.09	0.48
Adultes (45-59 ans)	398	2014-2016	0.09	0.08	0.40
Non-fumeurs (18-74 ans)	507	2014-2016	0.07	0.06	0.26
Fumeurs (18-74 ans)	225	2014-2016	0.20	0.20	0.76
Allemagne (GerES), Wilhelm et al., 2008					
Adultes (18-69 ans)	573	1997-1999		0.14	0.73
Non-fumeurs	389	1997-1999		0.10	0.53
Fumeurs	184	1997-1999		0.25	1.03
Espagne (BIOAMBIENT.ES) Bartolome et al., 2015					
Tous (>16 ans)	957	2009-2010	0.16	0.18	0.98
Non-fumeurs	256	2009-2010	0.12	0.12	0.59
Fumeurs	237	2009-2010	0.26	0.31	1.12
Italie, Raponi et al., 2017					
Tous	200	?		0.06	
Fumeurs	39	?		0.12	
Non-fumeurs	97	?		0.06	
UK, Aquilina et al., 2010					
Tous	85	?	0.14		
Non-exposés au tabac	54	?	0.14		
Exposés passivement au tabac	37	?	0.13		
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	1561	2015-2016	0.12	0.11	0.67
Adultes (>20 ans)	1788	2015-2016	0.12	0.11	0.68
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2409	2014-2015	0.10	0.09	0.51
Adultes (40-59 ans)	293	2014-2015	0.10	0.09	0.87

Conclusion :

Les concentrations urinaires en 1-hydroxypyrrène mesurées en population wallonne sont globalement comparables à celles rapportées pour la plupart des autres populations, à l'exception des populations polonaise et luxembourgeoise pour lesquelles des concentrations médianes et valeurs de P95 plus élevées ont été mesurées, concentrations proches de celles observées pour des populations de fumeurs.

5.1.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Tableau 14 : Concentrations urinaires en glyphosate et AMPA mesurées dans différentes études

Glyphosate					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.08	<0.08	0.13
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	206	2014		<0.10	0.33
France (ESTEBAN), Pécheux et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	891	2014-2016	<0.05	<0.05	0.36
Adultes (45-59 ans)	297	2014-2016	<0.05	<0.05	0.46
Portugal, Nova et al., 2020					
Tous (>20 ans)	46	2018 (juillet)	0.07		0.32
Allemagne, Buekers et al., 2022					
Adultes (20-29 ans)	250	2015-2020		<0.10	0.29
Allemagne, Connolly et al., 2020					
Tous (23-61 ans)	41	2016-2017		0.09	
Allemagne, Soukup et al., 2020					
Tous (18-80 ans)	301	2012-2013		<0.20	<0.20
Suisse, Buekers et al., 2022					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		<0.10	0.24
USA, Chang et al., 2024					
Adultes (<50 ans)	100	2010-2018	0.39	0.38	1.56
Agriculteurs exposés récemment	98	2010-2018	0.89	0.77	15.2
USA (NHANES), CDC					
Tous	2329	2017-2018	0.26	0.26	1.35
Adultes (>20 ans)	1462	2017-2018	0.25	0.24	1.30
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2335	2018-2019	0.25	0.25	1.90
Adultes (40-59 ans)	388	2018-2019	0.21	0.21	1.60

Tableau 14 (suite)

Acide aminométhylphosphonique (AMPA)					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Tous	302	2023	<0.15	<0.15	0.17
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	206	2014		0.10	0.42
France (ESTEBAN), Pécheux et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	891	2014-2016	0.08	0.09	0.34
Adultes (45-59 ans)	297	2014-2016	0.07	0.07	0.36
Portugal, Nova et al., 2020					
Tous (>20 ans)	33	2018 (octobre)	0.10		0.15
Allemagne, Buekers et al., 2022					
Adultes (20-29 ans)	250	2015-2020		<0.1	0.34
Allemagne, Connolly et al., 2020					
Tous (23-61 ans)	41	2016-2017		0.200	
Allemagne, Soukup et al., 2020					
Tous (18-80 ans)	301	2012-2013		<0.2	<0.2
Suisse, Buekers et al., 2022					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		<0.1	<0.1
USA, Fagan et al., 2020					
Tous, alimentation conventionnelle	16	2017		0.430	
Tous, alimentation bio	16	2017		0.120	
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2337	2018-2019	0.20	0.20	1.20
Adultes (40-59 ans)	389	2018-2019	0.16	0.16	0.88

Conclusion :

Plusieurs études récentes rapportent les concentrations urinaires en glyphosate et en AMPA pour des populations générales adultes en Europe, au Canada et aux Etats-Unis. En Flandre, les concentrations mesurées en glyphosate et AMPA dans l'urine des adultes recrutés lors du 3^{ème} cycle de l'étude FLEHS semblent supérieures à celles mesurées en population wallonne, mais il est difficile d'attribuer cette différence à une variation spatiale ou une variation temporelle. En effet, des concentrations en pesticides organophosphorés plus élevées ont déjà été observées en Flandre vs en Wallonie pour des populations d'enfants (Pirard et al., 2020). D'autre part, les réglementations en matière d'usages du glyphosate ont évoluées ces dernières années avec une interdiction d'utilisation pour les particuliers d'abord au niveau régional (Wallonie et en Flandre) dès 2017, et ensuite au niveau fédéral en 2018. Une diminution de l'exposition de la population belge durant ces dernières années est donc attendue. Cette même conclusion pourrait être tirée lors de la comparaison des concentrations en glyphosate et AMPA dans l'urine des différentes populations adultes européennes pour lesquelles des données existent (France, Allemagne, Portugal). Si les

concentrations rapportées semblent supérieures aux concentrations en Wallonie, ces études ont principalement été réalisées avant ou pendant les discussions sur le renouvellement controversé des autorisations du glyphosate en Europe, discussions initiées entre 2016 et 2017, et conduisant sous la pression médiatique et populaire à certaines restrictions dans différents pays, par exemple en France et en Belgique pour son utilisation domestique ou son interdiction en Espagne, en Italie et en Allemagne dans les parcs publics, les jardins, les espaces verts et les écoles. Une diminution d'exposition est donc également attendue au niveau européen. Au Canada, une tendance à la baisse statistiquement significative des concentrations urinaires de glyphosate et d'AMPA a été observée entre 2014 – 2015 et 2018 – 2019 (diminution de 48% pour le glyphosate et de 51% pour l'AMPA) (Gouvernement du Canada, 2023). Malgré cette diminution, les concentrations sont toujours largement supérieures dans les pays nord-américains (Canada et Etats-Unis) probablement en lien avec des pratiques agricoles qui sont différentes entre les 2 continents. Cette différence d'exposition des populations générales entre continents a déjà été mise en évidence par Xin Wei dans sa revue de la littérature (Wei et al., 2024).

5.1.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non spécifiques)

Les diéthyl-, diéthylthio- et diéthylidithiophosphates (DEP, DETP, DEDTP)

Tableau 15 : Concentrations urinaires en DEP, DETP et DEDTP mesurées dans différentes études

Diéthylphosphate (DEP)					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	295	2023	1.41	1.44	8.16
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	205	2014		2.00	10.6
France (ESTEBAN), Tagne-Fotso et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	899	2014-2016	<0.60	<0.60	14.1
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	<0.60	<0.60	10.0
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-59 ans)	117	2015		1.86	6.64
Espagne, Melgarejo et al., 2015					
Hommes (25-38 ans)	119	2012-2013		3.00	15.6
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1149	1998		2.60	15.8
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2804	2017-2018	2.28	2.20	17.9
Adultes (>20 ans)	1702	2017-2018	2.14	2.01	17.9
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2538	2018-2019	2.20	2.10	15.0
Adultes (40-59 ans)	343	2018-2019	1.80	1.60	13.0

Tableau 15 (suite)

Diéthylthiophosphate (DETP)					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	<0.50	<0.50	0.59
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	205	2014		<1.0	5.20
France (ESTEBAN), Tagne-Fotso et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	899	2014-2016	<0.60	<0.60	4.44
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	<0.60	<0.60	6.23
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-59 ans)	117	2015		0.50	5.14
Espagne, Melgarejo et al., 2015					
Hommes (25-38 ans)	119	2012-2013		0.80	12.1
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1149	1998		<1	7.10
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2796	2017-2018	-	0.12	1.55
Adultes (>20 ans)	1702	2017-2018	-	0.12	1.45
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2502	2018-2019	0.28	0.27	2.50
Adultes (40-59 ans)	334	2018-2019	0.24	0.24	1.70
Diéthylthiophosphate (DEDTP)					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	<0.5	<0.5	<0.5
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	205	2014		<1.0	<1.0
France (ESTEBAN), Tagne-Fotso et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	899	2014-2016	<0.60	<0.60	<0.60
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	<0.60	<0.60	<0.60
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-59 ans)	117	2015		<0.50	<0.50
Espagne, Melgarejo et al., 2015					
Hommes (25-38 ans)	119	2012-2013		0.070	0.070
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1149	1998		<1	<1
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2804	2017-2018	-	<0.10	<0.10
Adultes (>20 ans)	1703	2017-2018	-	<0.10	<0.10
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2536	2018-2019	<0.07	<0.07	0.11
Adultes (40-59 ans)	343	2018-2019	<0.07	<0.07	0.12

Conclusion :

Les concentrations médianes en DEP et DETP mesurées dans l'urine de la population adulte wallonne sont très similaires à celles rapportées dans les études les plus récentes (après 2014-2015) pour des populations européennes (y compris en population flamande lors du 3^{ème} cycle FLEHS), ou nord-américaines, exception faite des résultats observés en France (étude ESTEBAN) pour le DEP qui paraissent plus bas. Les P95 évaluées en Wallonie sont quant à elles similaires ou plus basses que dans la plupart des études. Pour le DEDTP, des concentrations très basses, souvent inférieures à la LOQ, sont le plus souvent observées quelle que soit la population concernée.

Les diméthylthio- et diméthylthiophosphates (DMTP, DMDTP)

Tableau 16 : Concentrations urinaires en DMTP et DMDTP mesurées dans différentes études

Diméthylthiophosphate (DMTP)					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	<0.50	<0.50	2.92
Belgique (Flandre), Schoeters et al., 2012					
Adultes (20-40 ans)	181	2007-2011	5.00		
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	205	2014		1.60	15.9
France (ESTEBAN), Tagne-Fotso et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	899	2014-2016	2.00	2.16	14.8
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	2.16	2.23	14.4
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-59 ans)	117	2015		<0.50	4.38
Espagne, Melgarejo et al., 2015					
Hommes (25-38 ans)	119	2012-2013		1.40	18.9
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1149	1998		15.2	161.8
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2800	2017-2018	0.72	0.64	10.7
Adultes (>20 ans)	1700	2017-2018	0.67	0.61	8.66
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2536	2018-2019	1.20	1.00	18.0
Adultes (40-59 ans)	342	2018-2019	1.30	1.10	18.0

Tableau 16 (suite)

Diméthylidithiophosphate (DMDTP)					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	<0.50	<0.50	0.56
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	205	2014		<1.0	<1.0
France (ESTEBAN), Tagne-Fotso et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	899	2014-2016	<0.60	<0.60	<0.60
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	<0.60	<0.60	<0.60
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-59 ans)	117	2015		<0.50	1.82
Espagne, Melgarejo et al., 2015					
Hommes (25-38 ans)	119	2012-2013		0.070	0.300
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1149	1998		<1	11.9
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2804	2017-2018	-	0.11	1.9
Adultes (>20 ans)	1703	2017-2018	-	<0.10	1.65
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2525	2018-2019	0.16	0.10	2.60
Adultes (40-59 ans)	340	2018-2019	<0.09	0.11	4.40

Conclusion :

Les concentrations urinaires en DMTP mesurées en population wallonne semblent inférieures aux valeurs rapportées dans les autres études aussi bien pour les populations nord-américaines que pour les populations de différents pays européens. Il est difficile d'établir si cette contamination plus faible est spécifique à la Région Wallonne ou si elle est le reflet de l'implémentation de nouvelles restrictions en Europe ces dernières années, comme l'interdiction du chlorpyrifos-méthyl ou du diméthoate en 2019 et 2020 respectivement, deux pesticides se métabolisant en DMTP (et DMDTP).

Pour le DMDTP, les tendances sont moins tranchées, avec des concentrations similaires aux résultats observés en France lors de l'étude ESTEBAN ou en Espagne (population masculine), mais des valeurs de P95 inférieures comparées aux P95 rapportées lors des derniers cycles de l'étude NHANES aux Etats-Unis et CSMS au Canada.

Le trichloropyridinol (TCPY)

Tableau 17: Concentrations urinaires en TCPY mesurées dans différentes études

Trichloropyridinol (TCPY)					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	300	2023	0.23	0.23	1.06
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	186	2014		2.20	11.8
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		0.97	3.64
Portugal, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	296	2019-2020		1.86	7.35
Allemagne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-29 ans)	180	2015-2020		0.82	2.87
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-59 ans)	117	2015		1.96	7.87
Espagne, Gari et al., 2018					
Adultes	125	?	3.70	3.20	
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	3033	2015-2016	1.22	1.20	5.20
Adultes (>20 ans)	1309	2009-2010	1.18	1.20	5.20
Canada, CHMS cycle 4					
Tous (3-79 ans)	2422	2014-2015	1.40	1.30	9.30
Adultes (40-59 ans)	299	2014-2015	1.30	1.30	-

Conclusion :

Comme attendu après l'interdiction du chlorpyrifos et chlorpyrifos-méthyl en Europe fin 2019, les concentrations de leur métabolite urinaire spécifique, le TCPY, sont largement inférieures à celles mesurées dans les études antérieures à 2020, quel que soit le pays ou le continent. Le TCPY est également un métabolite biologique et environnemental du triclopyr, qui est un herbicide utilisé pour le désherbage des prairies et forêts, qui peut donc aussi être une des sources du TCPY dans l'urine de la population.

Dans l'ensemble, on observe une diminution de l'exposition aux pesticides organophosphorés qui sont mis en évidence par les marqueurs mesurés dans cette étude (dialkylphosphates et TCPY), démontrant l'efficacité des mesures politiques prises aux niveaux européen et belge pour diminuer l'utilisation de pesticides organophosphorés. Le seul marqueur qui ne semble pas suivre cette tendance est le DEP, qui est aussi un métabolite commun à de nombreux dérivés organiques phosphatés utilisés par exemple comme retardateurs de flamme et plastifiants dans divers produits de consommation (Tagne-Fotso et al., 2021).

5.1.6. Les métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (spécifiques et non spécifiques)

Les tableaux ci-dessous comparent les concentrations urinaires en métabolites de pesticides pyréthrinoïdes mesurées en population wallonne avec les résultats d'études européennes et nord-américaines pour des populations adultes.

Tableau 18 : Concentrations urinaires en c-DCCA, t-DCCA, DBCA, 3-PBA et 4F-3-PBA mesurées dans différentes études

c-DCCA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	300	2023	<0.20	<0.20	0.73
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	186	2014		<1.5	6.26
France (NNS), Frery et al., 2012					
Tous (18-74 ans)	396	2006-2007	0.17	0.13	1.42
France (ESTEBAN), Chaperon et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	0.24	0.25	1.53
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	0.25	0.24	1.96
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		0.10	0.54
Allemagne, Egerer et al., 2004					
Adultes	211	2003-2004		<0.03	0.160
Allemagne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-29 ans)	180	2015-2020		<0.10	0.26
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Femmes (18-39 ans)	840	2010-2013		<0.50	<0.50
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2530	2018-2019	0.19	0.16	2.30
Adultes (40-59 ans)	342	2018-2019	0.20	0.19	2.00

Tableau 18 (suite)

t-DCCA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	300	2023	0.22	0.19	1.70
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	186	2014		<0.60	1.32
France (NNS), Frery et al., 2012					
Tous (18-74 ans)	396	2006-2007	0.39	0.31	3.85
France (ESTEBAN), Chaperon et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	0.18	0.17	1.46
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	0.19	0.17	1.83
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		0.23	1.29
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1177	1998		0.24	1.43
Allemagne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-29 ans)	180	2015-2020		0.14	0.61
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Femmes (18-39 ans)	840	2010-2013		<0.40	1.37
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	3022	2015-2016	<0.60	<0.60	7.10
Adultes (>20 ans)	1309	2009-2010	<0.60	<0.60	9.00
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2536	2018-2019	0.29	0.23	4.80
Adultes (40-59 ans)	343	2018-2019	0.30	0.23	4.30
DBCA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	300	2023	<0.30	<0.30	1.74
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	186	2014		<0.80	1.41
France (NNS), Frery et al., 2012					
Tous (18-74 ans)	396	2006-2007	0.37	0.36	2.33
France (ESTEBAN), Chaperon et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	0.64	0.69	4.43
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	0.69	0.74	4.41
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		0.13	0.89
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-45 ans)	117	2015		<0.50	4.1
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1177	1998		<0.1	0.30
Allemagne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-29 ans)	180	2015-2020		<0.10	0.54
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Femmes (18-39 ans)	840	2010-2013		<0.50	<0.50
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	2746	2009-2010	-	<0.5	<0.5
Adultes (>20 ans)	1308	2009-2010	-	<0.5	<0.5
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2491	2018-2019	0.02	0.02	0.19
Adultes (40-59 ans)	338	2018-2019	0.01	0.02	0.09

Tableau 18 (suite)

3-PBA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	300	2023	0.38	0.40	2.56
Belgique (FLEHS3), HBM4EU Dashboard					
Adultes (>40 ans)	186	2014		0.48	2.72
France (NNS), Frery et al., 2012					
Tous (18-74 ans)	396	2006-2007	0.74	0.65	4.36
France (ESTEBAN), Chaperon et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	0.72	0.72	3.23
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	0.75	0.76	3.96
Luxembourg, HBM4EU Dashboard					
Femmes (<20 ans)	57	2011-2012		0.57	2.30
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		0.38	1.93
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-45 ans)	117	2015		1.67	18.0
Espagne, Gari et al., 2018					
Adultes	125	?	2.50	1.50	
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Adultes	211	2003-2004		0.04	0.51
Allemagne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-29 ans)	180	2015-2020		0.21	0.77
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Femmes (18-39 ans)	840	2010-2013		0.19	2.16
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	3022	2015-2016	0.75	0.68	8.50
Adultes (>20 ans)	1703	2015-2016	0.74	0.68	8.80
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2509	2018-2019	0.51	0.47	5.20
Adultes (40-59 ans)	339	2018-2019	0.50	0.50	3.60

Tableau 18 (suite)

4F-3-PBA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	300	2023		<0.11	<0.11
France (NNS), Frery et al., 2012					
Tous (18-74 ans)	396	2006-2007	<0.1	<0.1	0.82
France (ESTEBAN), Chaperon et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	900	2014-2016	<0.02	<0.02	0.07
Adultes (45-59 ans)	333	2014-2016	<0.02	<0.02	0.09
Suisse, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-39 ans)	299	2020		<0.10	<0.10
Espagne, HBM4EU Dashboard					
Femmes (20-45 ans)	117	2015		<0.25	<0.25
Espagne, Gari et al., 2018					
Adultes	125	?	0.09	0.08	
Allemagne, Heudorf et al., 2006					
Tous (adultes et enfants)	1177	1998		<0.2	0.27
Allemagne, HBM4EU Dashboard					
Adultes (20-29 ans)	180	2015-2020		<0.10	<0.10
Danemark, HBM4EU Dashboard					
Femmes (18-39 ans)	840	2010-2013		<0.20	<0.20
USA (NHANES), CDC 2009					
Tous	3036	2015-2016	-	<0.10	0.18
Adultes (>20 ans)	1709	2015-2016	-	<0.10	0.19
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2521	2018-2019	-	<0.01	0.10
Adultes (40-59 ans)	341	2018-2019	-	<0.01	0.07

Conclusion :

Les concentrations urinaires en c- et t-DCCA mesurées en population adulte wallonne sont très comparables aux concentrations observées partout en Europe ces 10 dernières années, et aux résultats médians rapportés pour les populations nord-américaines (les valeurs de P95 étant plus faibles en Wallonie).

Pour le DBCA (métabolite spécifique de la deltaméthrine) et le 3-PBA (métabolite commun à plusieurs pyréthriinoïdes dont la deltaméthrine), les résultats obtenus sont très proches des valeurs rapportées en Flandre (2014), en Suisse (2020), au Luxembourg (2011-2012) ou au Canada (2018-2019), semblent plus bas qu'en France (2014-2016) ou en Espagne (2015), mais légèrement plus hauts qu'en Allemagne ou au Danemark, même si les valeurs restent du même ordre de grandeur. Le 4-F-3-PBA est peu détecté quelle que soit l'étude.

Dans l'ensemble, il semble y avoir peu de variations géographiques et temporelles pour les marqueurs d'exposition aux pesticides pyréthriinoïdes.

5.2. Biomarqueurs sanguins

5.2.1. Les pesticides organochlorés et PCBs

Le tableau 19 reprend les résultats obtenus pour le dosage de PCBs et pesticides organochlorés dans le sang de populations générales lors d'études récentes.

Tableau 19 : Concentrations sériques en PCBs mesurées dans différentes études

PCB-118					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	- (<0.17)	- (<0.17)	- (<0.17)
Suède, Bjeremo et al., 2013b					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	(0.04)	(0.04)	(0.19)
PCB-138					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	21.6 (0.15)	24.2 (0.17)	56.1 (0.39)
Belgique (Liège), Pirard et al., 2018					
Adultes (>18 ans)	251	2015		<LOQ (<0.15)	
France (ESTEBAN), Balestier et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	604	2014-2016	26.8 (0.16)	27.6 (0.17)	94.4 (0.62)
Adultes (45-59 ans)	225	2014-2016	36.3 (0.24)	36.9 (0.23)	87.2 (0.61)
Suède, Bjeremo et al., 2013b					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	(0.19)	(0.19)	(0.71)
USA (NHANES), CDC 2009. Somme du PCB-138 et -158					
Hommes (40-59 ans)	-	2015-2016	8.80 (0.06)		
Femmes (40-59 ans)	-	2015-2016	9.23 (0.06)		

Tableau 19 (suite)

PCB-153					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	35.7 (0.25)	35.8 (0.24)	96.4 (0.63)
Belgique (Liège), Pirard et al., 2018					
Adultes (>18 ans)	251	2015		53.78 (0.36)	
France (ESTEBAN), Balestier et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	604	2014-2016	66.1 (0.40)	72.6 (0.45)	221.9 (1.44)
Adultes (45-59 ans)	225	2014-2016	96.9 (0.63)	95.7 (0.61)	207.5 (1.41)
Suède, Bjeremo et al., 2013b					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	(0.43)	(0.47)	(1.58)
USA (NHANES), CDC 2009					
Hommes (40-59 ans)	-	2015-2016	15.4 (0.11)		
Femmes (40-59 ans)	-	2015-2016	17.2 (0.11)		
PCB-180					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)	ng/g lip. (µg/l)
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	29.6 (0.20)	29.6 (0.21)	70.4 (0.53)
Belgique (Liège), Pirard et al., 2018					
Adultes (>18 ans)	251	2015		41.07 (0.28)	
France (ESTEBAN), Balestier et al., 2021					
Adultes (18-74 ans)	604	2014-2016	57.9 (0.35)	72.2 (0.45)	212.9 (1.42)
Adultes (45-59 ans)	225	2014-2016	96.8 (0.63)	96.7 (0.64)	223.4 (1.48)
Suède, Bjeremo et al., 2013b					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	(0.28)	(0.37)	(1.00)
USA (NHANES), CDC 2009					
Hommes (40-59 ans)	-	2015-2016	14.1 (0.10)		
Femmes (40-59 ans)	-	2015-2016	14.2 (0.09)		

Tableau 19 (suite)

Somme PCBs					
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2019-2020	86.9 (0.60)	89.6 (0.62)	222.9 (1.55)
Belgique (Flandre), FLESH 3, Schoeters et al., 2017					
Adultes (50-65 ans)	201	2014	224		
Espagne (BIOAMBIANT.ES), Huetos et al., 2014					
Adultes (>18 ans)	1880	2009-2010	135.4		482.2
Suède, Bjerme et al., 2013					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	- (0.95)		

Hexachlorobenzène					
	N TOT	Années	MG ng/g lip (µg/l)	P50 ng/g lip (µg/l)	P95 ng/g lip (µg/l)
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	<LOQ (<0.08)	<LOQ (<0.08)	16.5 (0.12)
Belgique (Liège), Pirard et al., 2018					
Adultes (>18 ans)	249	2015		<LOQ (<0.08)	
Belgique (Flandre), FLEHS 3, Schoeters et al., 2017					
Adultes (50-65 ans)	201	2014	13.7		
Suède, Bjerme et al., 2013b					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	(0.08)	(0.08)	(0.18)
USA (NHANES), CDC 2009					
Hommes (40-59 ans)	-	2015-2016	8.6 (0.06)		
Femmes (40-59 ans)	-	2015-2016	8.0 (0.05)		

Tableau 19 (suite)

b-HCH					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			ng/g lip (µg/l)	ng/g lip (µg/l)	ng/g lip (µg/l)
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	<LOQ (<0.05)	<LOQ (<0.05)	10.3 (0.08)
Belgique (Liège), Pirard et al., 2018					
Adultes (>18 ans)	249	2015		<LOQ (<0.05)	
Suède, Bjermo et al., 2013b					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	(0.03)	(0.03)	(0.11)
USA (NHANES), CDC 2009					
Hommes (40-59 ans)	-	2015-2016	1.8 (0.01)		
Femmes (40-59 ans)	-	2015-2016	2.3 (0.02)		
4,4'-DDE					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			ng/g lip (µg/l)	ng/g lip (µg/l)	ng/g lip (µg/l)
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	301	2023	<LOQ (<0.40)	<LOQ (<0.40)	192.4 (1.41)
Belgique (Liège), Pirard et al., 2018					
Adultes (>18 ans)	249	2015		<LOQ (<0.40)	
Belgique (Flandre), FLEHS 3, Schoeters et al., 2017					
Adultes (50-65 ans)	201	2014	224		
Suède, Bjermo et al., 2013b					
Adultes (>18 ans)	246	2010-2011	(0.53)	(0.45)	(3.65)
USA (NHANES), CDC 2009					
Hommes (40-59 ans)	-	2015-2016	106 (0.72)		
Femmes (40-59 ans)	-	2015-2016	112 (0.72)		

Conclusion :

Peu d'études récentes ont mesuré les pesticides organochlorés et les PCBs dans le sang, rendant difficiles les comparaisons. En effet, pour ces POPs interdits ou strictement réglementés dans les pays qui ont signé la Convention de Stockholm, il a été démontré que l'exposition des populations générales et donc leurs concentrations sériques diminuaient avec

le temps (Hardell et al., 2010; Noest et al., 2013; Petrik et al., 2006 ; Pirard et al., 2018). Les résultats obtenus en population wallonne sont en accord avec cette tendance à la baisse, les concentrations en PCB-138, -153 et -180 étant légèrement plus basses que les concentrations mesurées en population liégeoise en 2015, et également plus basses que les valeurs rapportées en France lors de l'étude ESTEBAN (2014-2016). D'autre part, comme déjà observé pour les adolescents et jeunes adultes wallons, les concentrations mesurées sont de manière inattendue, supérieures aux concentrations moyennes obtenues sur des pools d'échantillons de sang de la population américaine blanche non-hispanique recrutée en 2015-2016 (NHANES).

Les fréquences de détection et concentrations sériques pour les pesticides organochlorés sont très faibles, difficilement comparables aux autres études.

5.2.2. Les substances perfluorées

Seules les études les plus récentes sont reprises dans le tableau ci-dessous (Tableau 20).

Tableau 20 : Concentrations sériques PFAS mesurées dans différentes études

PFHxA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	<0.10
Belgique (Liège), Pirard et al., 2020					
Adultes (18-76 ans)	242	2015		<0.10	<0.10
Norvège, Papadopoulou et al., 2022					
Adultes (24-72 ans)	127	2016-2017		<0.15	<0.15
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2019					
Adultes (18–74 ans)	744	2014-2016	<0.2	<0.20	<0.20
Adultes (45-59 ans)	283	2014-2016	<0.2	<0.20	<0.20
République Tchèque, HBM4EU dashboard					
Adultes et enfants (12->60 ans)	395	2018-2019		<0.01	0.04
USA (NHANES), CDC 2019					
Tous	1672	2017-2018	<0.10	<0.10	<0.10
Adultes (>20 ans)	1404	2017-2018	<0.10	<0.10	<0.10
Canada, CHMS cycle 6					
Tous (3-79 ans)	2512	2018-2019	<0.08	<0.08	<0.08
Adultes (24-59 ans)	344	2018-2019	<0.08	<0.08	<0.08
PFHpA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	<0.10	<0.10	<0.10
Belgique (Liège), Pirard et al., 2020					
Adultes (18-76 ans)	242	2015		<0.10	0.11
Norvège, Papadopoulou et al., 2022					
Adultes (24-72 ans)	127	2016-2017		0.18	0.41
Italie, Ingelido et al., 2018					
Adultes (20-51 ans)	250	2014-2016?		<0.05	0.13
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2019					
Adultes (18–74 ans)	744	2014-2016	<0.20	<0.20	<0.20
Adultes (45-59 ans)	283	2014-2016	<0.20	<0.20	<0.20
République Tchèque, HBM4EU dashboard					
Adultes et enfants (12->60 ans)	395	2018-2019		<0.01	0.06
USA (NHANES), CDC 2019					
Tous	1672	2013-2014	<0.10	<0.10	0.20
Adultes (>20 ans)	1404	2013-2014	<0.10	<0.10	0.10

Tableau 20 (suite)

PFOA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	1.00	1.06	2.54
Belgique (Liège), Pirard et al., 2020					
Adultes (18-76 ans)	242	2015		1.91	4.72
Norvège, Papadopoulou et al., 2022					
Adultes (24-72 ans)	127	2016-2017		1.58	3.49
Italie, Ingelido et al., 2018					
Adultes (20-51 ans)	250	2014		1.64	3.95
Allemagne, Goeckener et al., 2020					
Adultes (2-39 ans)	20	2019		1.86	3.06
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2019					
Adultes (18-74 ans)	744	2014-2016	2.08	2.12	5.26
Adultes (45-59 ans)	283	2014-2016	2.14	2.21	5.09
Espagne (BIOAMBIENT.ES), Bartolome et al., 2017					
Adultes (18-65 ans)	755	2009-2010	1.99	2.03	5.48
République Tchèque, HBM4EU dashboard					
Adultes et enfants (12->60 ans)	395	2018-2019		1.48	3.19
Canada, CHMS cycle 6					
Adultes et enfants (3-79 ans)	2513	2018-2019	1.20	1.10	2.90
Adultes (40-59 ans)	345	2018-2019	1.20	1.10	2.80
USA (NHANES), CDC 2019					
Tous	1929	2017-2018	1.42	1.47	3.77
Adultes (>20 ans)	1616	2017-2018	1.45	1.47	3.87

Tableau 20 (suite)

PFNA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	0.37	0.39	0.98
Belgique (Liège), Pirard et al., 2020					
Adultes (18-76 ans)	242	2015		0.54	1.41
Norvège, Papadopoulou et al., 2022					
Adultes (24-72 ans)	127	2016-2017		0.78	1.86
Italie, Gallo et al., 2022					
Hommes (20–39 ans)	14888	2017	0.54	0.50	
Femmes (20–39 ans)	14888	2017	0.44	0.35	
Italie, Ingelido et al., 2018					
Adultes (20-51 ans)	250	2014-2016?		0.58	1.34
Allemagne, Goeckener et al., 2020					
Adultes (2-39 ans)	20	2019		0.38	0.50
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2019					
Adultes (18–74 ans)	744	2014-2016	0.80	0.80	1.91
Adultes (45-59 ans)	283	2014-2016	0.86	0.86	2.01
Espagne (BIOAMBIENT.ES), Bartolome et al., 2017					
Adultes (18-65 ans)	755	2009-2010	0.96	0.92	2.44
République Tchèque, HBM4EU dashboard					
Adultes et enfants (12->60 ans)	395	2018-2019		0.28	0.69
Canada, CHMS cycle 6					
Adultes et enfants (3-79 ans)	2396	2018-2019	0.44	0.41	1.20
Adultes (40-59 ans)	331	2018-2019	0.44	0.42	1.20
USA (NHANES), CDC 2019					
Tous	1929	2017-2018	0.41	0.40	1.40
Adultes (>20 ans)	1616	2017-2018	0.42	0.40	1.40

Tableau 20 (suite)

PFDA					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	0.16	0.17	0.49
Belgique (Liège), Pirard et al., 2020					
Adultes (18-76 ans)	242	2015		0.29	0.82
Norvège, Papadopoulou et al., 2022					
Adultes (24-72 ans)	127	2016-2017		0.41	0.76
Italie, Ingelido et al., 2018					
Adultes (20-51 ans)	250	2014-2016?		0.32	0.97
Allemagne, Goeckener et al., 2020					
Adultes (2-39 ans)	20	2019		<0.25	0.38
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2019					
Adultes (18-74 ans)	744	2014-2016	0.34	0.32	0.78
Adultes (45-59 ans)	283	2014-2016	0.36	0.34	0.88
Espagne (BIOAMBIENT.ES), Bartolome et al., 2017					
Adultes (18-65 ans)	755	2009-2010	0.42	0.36	0.99
République Tchèque, HBM4EU dashboard					
Adultes et enfants (12->60 ans)	395	2018-2019		0.14	0.43
Canada, CHMS cycle 6					
Adultes et enfants (3-79 ans)	2354	2018-2019	0.12	0.12	0.51
Adultes (40-59 ans)	326	2018-2019	0.13	0.12	0.54
USA (NHANES), CDC 2019					
Tous	1929	2017-2018	0.19	0.20	0.60
Adultes (>20 ans)	1616	2017-2018	0.20	0.20	0.60

Tableau 20 (suite)

PFHxS					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	0.71	0.79	2.01
Belgique (Liège), Pirard et al., 2020					
Adultes (18-76 ans)	242	2015		1.07	2.73
Norvège, Papadopoulou et al., 2022					
Adultes (24-72 ans)	127	2016-2017		0.77	2.33
Italie, Gallo et al., 2022 (contamination de l'eau potable en Vénétie)					
Hommes (20–39 ans)	14888	2017	5.85	6.50	
Femmes (20–39 ans)	14888	2017	2.15	2.20	
Italie, Ingelido et al., 2018					
Adultes (20-51 ans)	250	2014-2016?		2.49	6.04
Allemagne, Goeckener et al., 2020					
Adultes (2-39 ans)	20	2019		0.53	1.14
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2019					
Adultes (18–74 ans)	744	2014-2016	1.37	1.48	3.42
Adultes (45-59 ans)	283	2014-2016	1.36	1.45	3.18
Espagne (BIOAMBIENT.ES), Bartolome et al., 2017					
Adultes (18-65 ans)	755	2009-2010	0.91	0.82	2.84
République Tchèque, HBM4EU dashboard					
Adultes et enfants (12->60 ans)	395	2018-2019		0.31	1.00
Canada, CHMS cycle 6					
Adultes et enfants (3-79 ans)	2514	2018-2019	0.76	0.72	4.00
Adultes (40-59 ans)	346	2018-2019	0.81	0.80	2.70
USA (NHANES), CDC 2019					
Tous	1929	2017-2018	1.08	1.10	3.70
Adultes (>20 ans)	1616	2017-2018	1.11	1.20	3.80

Tableau 20 (suite)

PFOS					
	N TOT	Années	MG	P50	P95
			µg/l	µg/l	µg/l
HBM-WAL					
Adultes (40-59 ans)	302	2023	2.37	2.51	8.61
Belgique (Liège), Pirard et al., 2020					
Adultes (18-76 ans)	242	2015		4.30	11.8
Norvège, Papadopoulou et al., 2022					
Adultes (24-72 ans)	127	2016-2017		5.07	15.5
Italie, Gallo et al., 2022 (contamination de l'eau potable en Vénétie)					
Hommes (20-39 ans)	6536	2017	4.75	4.80	
Femmes (20-39 ans)	6536	2017	2.95	3.00	
Italie, Ingelido et al., 2018					
Adultes (20-51 ans)	250	2014-2016?		5.84	20.6
Allemagne, Goeckener et al., 2020					
Adultes (20-39 ans)	20	2019		1.82	3.60
France (ESTEBAN), Oleko et al., 2019					
Adultes (18-74 ans)	744	2014-2016	4.03	4.23	13.5
Adultes (40-59 ans)	283	2014-2016	4.72	4.75	14.8
Espagne (BIOAMBIENT.ES), Bartolome et al., 2017					
Adultes (18-65 ans)	755	2009-2010	7.67	7.55	19.3
République Tchèque, HBM4EU dashboard					
Adultes et enfants (12->60 ans)	395	2018-2019		2.74	12.9
Canada, CHMS cycle 6					
Adultes et enfants (3-79 ans)	2514	2018-2019	2.50	2.50	8.30
Adultes (40-59 ans)	346	2018-2019	2.90	2.90	7.90
USA (NHANES), CDC 2019					
Tous	1929	2017-2018	2.94	3.00	10.4
Adultes (>20 ans)	1616	2017-2018	4.50	4.70	15.1

Conclusion :

Le PFHxA et PFHpA ont peu souvent été détectés dans le sang de la population adulte wallonne, similairement aux autres populations quelle que soit l'étude considérée.

Pour le PFOS et le PFOA, les concentrations mesurées en population wallonne sont plus basses que dans toutes les études réalisées avant 2018 reprises dans le Tableau 20, et comparables aux résultats rapportés dans les études les plus récentes (allemande en 2019, tchèque en 2018-2019, canadienne en 2018-2019). Ces résultats sont en accord avec la tendance à la baisse des concentrations sériques depuis le début des années 2000, liée aux différentes restrictions de production et d'utilisation des PFAS en Europe (Berg et al., 2014 ; Glynn et al., 2012 ; Schoeters et al., 2017 ; Schröter-Kermani et al., 2013 ; Yeung et al., 2013).

La situation est différente pour les autres PFAS (PFHxS, PFNA et PFDA), pour lesquels les concentrations mesurées en 2023 en Wallonie sont très proches ou légèrement inférieures à celles rapportées dans la plupart des études, indépendamment de l'année de collecte des

échantillons. Les restrictions sur leurs utilisations en Europe ne devaient entrer en vigueur qu'en 2023 (EU 2023/1068 pour le PFOS et EU 2021/1297 pour le PFNA et PFDA), il faudra probablement plusieurs années avant de voir les effets de ces mesures sur le taux d'imprégnation des populations européennes. Néanmoins, le PFOS et le PFOA restent les PFAS mesurés en plus grandes concentrations dans le sérum humain.

6. COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS POUR LES DIFFÉRENTES CLASSES D'ÂGE RECRUTÉES SUR L'ENSEMBLE DES 3 PHASES (BMH-WAL1, 2 ET 3)

Un des objectifs majeurs de ce programme de biomonitoring, parallèlement à la détermination des concentrations de référence pour l'ensemble de la population wallonne, était d'évaluer si certaines classes d'âge étaient particulièrement exposées. Afin de bien interpréter les comparaisons qui seront faites ci-dessous, il est important de rappeler que le recrutement des différentes classes d'âge n'a pas été réalisé au même moment, avec un décalage pouvant aller jusque 3 ans entre 2 classes d'âge (Figure 1).

2019	2020											2021											2022											2023															
	Nov	Dec	Jan	Feb	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aou	Sept	Oct	Nov	Dec	Jan	Feb	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aou	Sept	Oct	Nov	Dec	Jan	Feb	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aou	Sept	Oct	Nov	Dec	Jan	Feb	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aou	Sept	Oct	Nov
	Adolescents 12-19 ans Adultes 20-39 ans											Enfants 3-5 ans Enfants 6-11 ans																						Adultes 40-59 ans															

Figure 1 : Calendrier du recrutement des 3 phases de BMH-WAL. En bleu : adolescents et adultes 20-39 ans ; en jaune : enfants 3-5 ans et 6-11 ans ; en mauve : adultes 40-59 ans.

Si pour certains polluants il est peu probable que la temporalité de l'échantillonnage ait une influence sur les niveaux mesurés dans les prélèvements biologiques de la population wallonne, pour d'autres qui ont vu la réglementation sur leurs utilisations fortement évoluer au cours de ces dernières années, une variation de l'exposition de la population (et donc une variation des taux d'imprégnation et/ou d'excrétion) est attendue. Il ne sera pas toujours possible de déterminer a priori si une différence (ou une absence de différence) entre deux groupes provient d'une exposition différente liée à l'âge ou d'une exposition différente liée au timing du recrutement. Les comparaisons entre les classes d'âge qui n'ont pas été recrutées en même temps sont donc à interpréter avec beaucoup de prudence.

Les comparaisons entre les différents groupes d'âge ont été réalisées à l'aide d'un test de Wilcoxon 2 à 2, avec un seuil de significativité fixé à 0.05.

6.1. Biomarqueurs urinaires

6.1.1. Le mercure

Tableau 21 : Comparaison des données obtenues pour le mercure entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l), pourcentage de la population avec au moins un amalgame dentaire et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

Hg					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	9%	8%	9%	14%	18%
P50 (µg/L)	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
P95 (µg/L)	0.40	0.35	0.37	0.53	0.67
Amalgames	1%	3%	4%	40%	62%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.76726	-			
12-19 ans	0.57053	0.77284	-		
20-39 ans	0.00767	0.01760	0.03651	-	
40-59 ans	0.00016	0.00047	0.00134	0.29712	-

D'après cette comparaison, des concentrations en mercure significativement supérieures ont été mesurées dans les urines des adultes (20 à 39 ans et 40 à 59 ans) par rapport aux concentrations observées dans les urines des enfants et des adolescents (quelle que soit la tranche d'âge), vraisemblablement liées à une plus grande proportion d'adultes portant des amalgames dentaires (40 et 62% pour les adultes vs 1 à 4% pour les enfants et adolescents). Néanmoins, le faible pourcentage de quantification implique d'interpréter ces résultats avec prudence.

7.1.2. Les bisphénols

Des différences sont observées entre les concentrations urinaires en bisphénols en fonction des catégories d'âge (Tableau 22). Il est cependant difficile de les interpréter car les recrutements et collectes d'échantillons ont été réalisés à des moments espacés dans temps selon la tranche d'âge : 3-11 ans principalement en 2021, adolescents et jeunes adultes en 2020, et adultes âgés entre 40 et 59 ans en 2023. La réglementation et l'utilisation des bisphénols ayant évolué ces 10 dernières années, un impact de l'année de collecte est attendu sur les concentrations urinaires, impact qui a déjà été rapporté à plusieurs reprises dans la littérature (Martin et al., 2023 ; Pirard et al., 2022), même sur de très courtes périodes comme l'illustre la Figure 2 qui représente l'évolution des concentrations en BPA en population canadienne entre 2007 et 2018. Pour ce même BPA, la concentration urinaire médiane en Europe diminue avec le temps après 2015 (Martin et al., 2023), avec une tendance plus marquée après 2018 et l'implémentation de la diminution des limites migration dans les matériaux en contact avec les aliments (EU/213/2018).

Tableau 22 : Comparaison des données obtenues pour les bisphénols entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l) et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

BPF					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	30%	33%	37%	43%	44%
P50 (µg/L)	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
P95 (µg/L)	0.39	1.04	0.63	1.02	1.24
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.2692	-			
12-19 ans	0.0551	0.4428	-		
20-39 ans	0.0003	0.0187	0.0778	-	
40-59 ans	0.0001	0.0089	0.0473	0.8562	-
BPA					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	91%	86%	71%	66%	56%
P50 (µg/L)	0.84	0.72	0.52	0.49	0.34
P95 (µg/L)	3.78	2.84	4.72	2.93	2.31
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0141	-			
12-19 ans	<0.0001	0.0320	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	0.0585	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0040	-
BPS					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	63%	50%	59%	46%	66%
P50 (µg/L)	0.27	0.10	0.17	<0.09	0.22
P95 (µg/L)	3.43	1.59	2.66	1.89	2.29
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0022	-			
12-19 ans	0.1335	0.0999	-		
20-39 ans	<0.0001	0.1777	0.0026	-	
40-59 ans	0.6870	0.0039	0.2226	<0.0001	-
BPZ					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	2%	5%	10%	5%	11%
P50 (µg/L)	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
P95 (µg/L)	<0.06	0.08	0.11	<0.06	0.09
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0607	-			
12-19 ans	0.0002	0.0544	-		
20-39 ans	0.1557	0.6386	0.0218	-	
40-59 ans	0.0002	0.0534	0.9642	0.0206	-

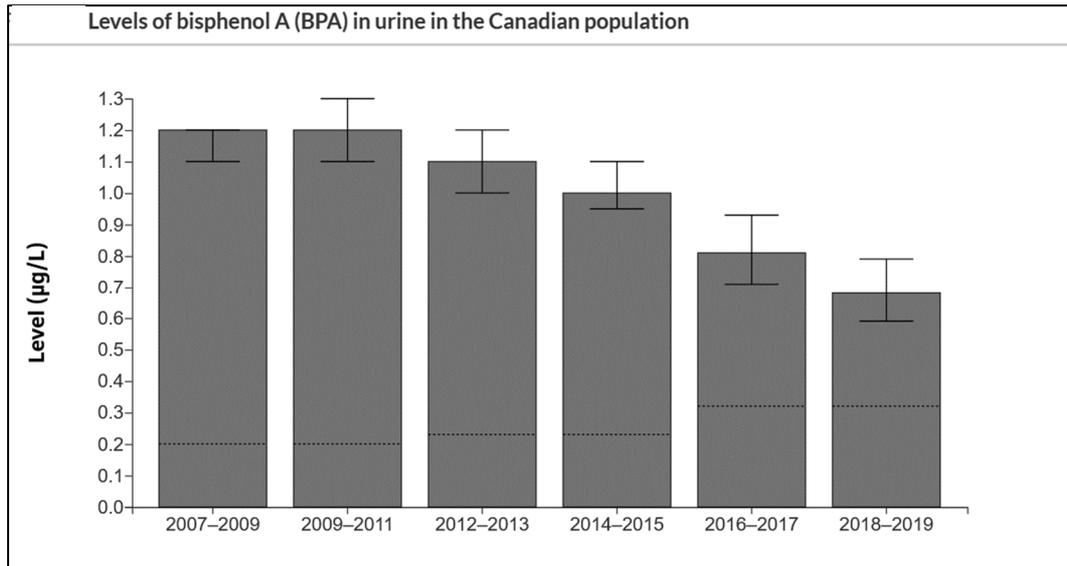


Figure 2 : Concentrations urinaires moyennes (moyennes géométriques) en BPA dans la population canadienne lors de l'étude CHMS en fonction du temps. Figure reprise du site <https://health-infobase.canada.ca/biomonitoring/>, consulté la dernière fois le 30/06/2024:

Lorsqu'on compare au sein d'un même cycle de BMH-WAL, et donc au sein d'une même période de collecte (Figure 3), les concentrations mesurées dans l'urine des classes d'âge les plus basses (12-29 ans pour 2020 et 3-5 ans pour 2021) sont significativement (ou à la limite de la significativité) plus élevées que les classes d'âge plus élevées (20-39 ans pour 2020 et 6-11 ans pour 2021). Il est peu probable que les concentrations plus élevées observées dans l'urine des enfants comparés aux adolescents et adultes soient liées à une augmentation de l'exposition entre 2020 et 2021. Il apparaîtrait donc que l'exposition au BPA soit plus importante pour les enfants que pour les adultes et que cette exposition soit d'autant plus grande que l'individu est jeune, mais cette conclusion doit être considérée avec beaucoup de prudence et être confirmée par d'autres études, d'autant que des tendances contradictoires en fonction de l'âge sont rapportées pour le BPA dans la littérature (Calafat et al., 2008 ; Kim et al., 2011 ; Pirard et al., 2012 ; Zhang et al., 2011).

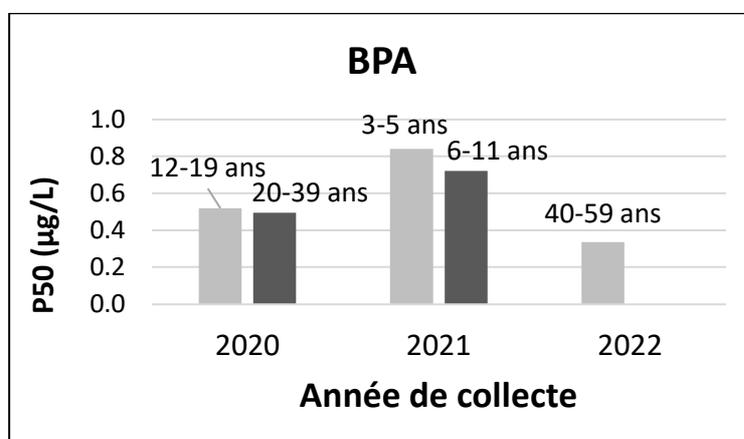


Figure 3 : Comparaison des concentrations médianes en BPA en fonction de l'année de collecte et de la tranche d'âge dans la population wallonne.

Concernant les substituts du BPA, une tendance similaire semble se dégager pour le BPS bien que moins contrastée (3-5 ans plus exposés que 6-11 ans et 12-19 ans plus exposés que 20-39 ans), tandis que pour le BPF, il n'est pas évident de conclure que les différences observées entre les phases proviennent d'une différence liée à l'âge (augmentation des concentrations avec l'âge) ou d'une différence liée à l'année de collecte (augmentation de l'exposition dans le temps). Les très faibles taux de quantification ne permettent pas d'interprétation pour le BPZ.

7.1.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les concentrations urinaires en métabolites de HAPs varient d'un groupe à l'autre et différemment selon le métabolite considéré. Ces différences sont reprises dans le Tableau 23.

Les fréquences de quantification des 2- et 3-hydroxyfluorènes, et 2- et 4-hydroxyphénanthrènes sont trop faibles pour pouvoir tirer des tendances

Tableau 23 : Comparaison des données obtenues pour les métabolites de HAPs entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l) et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

1-naphthol					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	61%	65%	56%	58%	52%
P50 (µg/L)	0.52	0.52	0.47	0.49	0.43
P95 (µg/L)	2.86	2.77	3.38	17.2	18.7
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.534	-	-	-	
12-19 ans	0.372	0.128	-	-	
20-39 ans	0.307	0.704	0.079	-	
40-59 ans	0.662	0.283	0.698	0.244	-
2-naphthol					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	95%	97%	98%	95%	90%
P50 (µg/L)	6.78	6.05	5.37	3.13	2.33
P95 (µg/L)	61.9	44.0	33.7	31.1	30.8
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.4744	-			
12-19 ans	0.0028	0.0204	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	0.0007	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0236	-

Tableau 23 (suite)

2-hydroxyfluorène					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	2%	7%	11%	18%	29%
P50 (µg/L)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
P95 (µg/L)	<0.10	0.27	0.25	2.02	2.07
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0072	-	-	-	
12-19 ans	<0.0001	0.0909	-	-	
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	0.0109	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0071	-
3-hydroxyfluorène					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	12%	17%	11%	17%	18%
P50 (µg/L)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
P95 (µg/L)	0.25	0.38	0.22	1.27	1.33
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0700	-			
12-19 ans	0.9550	0.0620	-		
20-39 ans	0.0260	0.5660	0.0240	-	
40-59 ans	0.0160	0.5090	0.0140	0.9160	
9-hydroxyfluorène					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	85%	90%	46%	53%	52%
P50 (µg/L)	0.36	0.40	<0.10	0.13	0.12
P95 (µg/L)	1.99	1.85	1.26	1.50	2.07
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.4500	-	-	-	
12-19 ans	<0.0001	<0.0001	-	-	
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	0.1000	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	0.2100	0.6300	
1-hydroxyphénanthrène					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	64%	67%	57%	59%	44%
P50 (µg/L)	0.19	0.18	0.13	0.13	<0.10
P95 (µg/L)	0.83	0.92	0.62	0.60	0.46
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.3959	-			
12-19 ans	0.0282	0.0030	-		
20-39 ans	0.0178	0.0016	0.9047	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-

Tableau 23 (suite)

2-hydroxyphénanthrène					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	8%	5%	14%	28%	9%
P50 (µg/L)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
P95 (µg/L)	0.12	<0.10	0.20	0.26	0.18
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.2256	-			
12-19 ans	0.0114	0.0003	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	
40-59 ans	0.4132	0.0478	0.0889	<0.0001	-
3-hydroxyphénanthrène					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	47%	46%	39%	46%	26%
P50 (µg/L)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
P95 (µg/L)	0.45	0.54	0.44	0.65	0.40
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.9211	-			
12-19 ans	0.1201	0.1024	-		
20-39 ans	0.7985	0.8549	0.0789	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	0.0006	<0.0001	-
4-hydroxyphénanthrène					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	24%	15%	19%	14%	14%
P50 (µg/L)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
P95 (µg/L)	0.49	0.37	0.37	0.20	0.20
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0120	-			
12-19 ans	0.1525	0.2597	-		
20-39 ans	0.0010	0.4680	0.0649	-	
40-59 ans	0.0004	0.3885	0.0410	0.9071	-
1-hydroxypyrene					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	40%	37%	15%	20%	16%
P50 (µg/L)	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
P95 (µg/L)	0.43	0.57	0.25	0.38	0.45
Fumeurs	0%	0%	3%	16%	12%
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.7130	-			
12-19 ans	<0.0001	<0.0001	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	0.0850	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	0.5410	0.2870	-

La principale voie d'exposition aux HAPs en population générale est la fumée de tabac, l'élimination des HAPs dans l'urine est donc fortement influencée par le tabagisme (Bartolomé et al., 2015 ; Oleko et al. 2023 ; Wilhelm et al., 2008). Il n'était dès lors pas attendu d'observer pour plusieurs métabolites comme le 2-naphtol, le 9-hydroxyfluorène, le 1-hydroxyphénanthrène et le 1-hydroxypyrene, des concentrations urinaires semblant plus élevées chez les enfants (3-11 ans), même si les populations adultes et adolescente recrutées comptent peu de fumeurs (3% pour les adolescents, 12 à 16% chez les adultes selon la classe d'âge). Chez les non-fumeurs, l'exposition aux HAPs proviendrait de l'alimentation (barbecues, produits céréaliers, matières grasses comme l'huile ou la margarine, crustacés et mollusques), de la pollution urbaine (trafic, chauffage urbain, émissions industrielles) et de l'environnement intérieur (tabagisme passif, bougies parfumées et encens, chauffage au bois) (ASTDR, 1995 ; Oleko et al., 2023). Une des raisons d'une plus grande exposition des enfants pourrait être recherchée parmi ces sources. De plus, lors de l'étude ESTEBAN en France (Oleko et al., 2023), il a été observé que la fréquence d'aération du logement en été impactait les niveaux d'imprégnation des enfants (concentrations urinaires en hydroxypyrene plus basses pour des fréquences d'aération plus élevées) mais pas des adultes, démontrant une exposition particulière pour les enfants liée à l'environnement intérieur.

D'autre part, l'équipe d'Oleko et al. (2023) a également mis en évidence chez les adultes, une exposition qui variait en fonction de la saison du recueil des urines. La différence de temporalité dans le recrutement entre les phases pourrait aussi intervenir dans ces différences apparentes. Les adultes âgés de 40 à 59 ans ont été recrutés d'avril à juin 2023, alors que les enfants ont été recrutés entre novembre 2020 et juin 2021, et les adolescents et jeunes adultes (20-39 ans) entre décembre 2019 et juin 2020 (Figure 1). Le recrutement réalisé principalement au printemps pour les adultes les plus âgés (vs à cheval sur hiver et printemps) pourrait expliquer en partie les concentrations plus faibles mesurées dans leurs urines pour le 2-naphtol, 1- et 3-hydroxyphénanthrènes.

Néanmoins, il est difficile de déterminer si les variations de concentrations observées entre les cycles de BMH-WAL proviennent d'une exposition différente liée à l'âge ou au timing du recrutement. Il faut donc rester très prudent à la lecture de ces résultats.

7.1.4. Le glyphosate et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Le Tableau 24 compare les résultats obtenus en glyphosate et AMPA urinaire en fonction des différentes classes d'âge.

Tableau 24 : Comparaison des données obtenues pour le glyphosate et l'AMPA entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l) et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

Glyphosate					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	32%	36%	27%	18%	19%
P50 (µg/L)	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
P95 (µg/L)	0.25	0.32	0.23	0.23	0.13
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.1954	-	-	-	
12-19 ans	0.1207	0.0056	-	-	
20-39 ans	0.0001	<0.0001	0.0143	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	0.0091	0.9778	
AMPA					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	16%	26%	11%	11%	9%
P50 (µg/L)	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
P95 (µg/L)	0.28	0.36	0.25	0.20	0.17
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0038	-	-	-	
12-19 ans	0.0860	<0.0001	-	-	
20-39 ans	0.0582	<0.0001	0.8456	-	
40-59 ans	0.0048	<0.0001	0.2952	0.3951	

Les taux de quantification sont assez faibles pour le glyphosate et l'AMPA, questionnant le poids statistique des résultats obtenus pour les comparaisons. Néanmoins, il semblerait que les urines des enfants soient plus contaminées que celles des adolescents et adultes, conformément aux observations rapportées en populations nord-américaines (Gouvernement du Canada, 2023; Ospina et al., 2022), européennes (Buekers et al., 2022 ; Tagne-Fotso et al., 2021) ou sur l'ensemble des continents (Xin et al., 2024). Il est peu probable que le timing du recrutement des différents cycles ait un impact sur la tendance observée entre les classes d'âge, même si cela ne peut pas être totalement écarté. En effet, si depuis 2017, l'utilisation du glyphosate par les particuliers a été interdite en Wallonie, l'ensemble des recrutements a été réalisé après 2019, et les tendances observées sont cohérentes avec les résultats rapportés dans la littérature.

Cette plus grande exposition au glyphosate pour les enfants pourrait provenir d'une alimentation différente entre enfants d'une part, et adolescents et adultes d'autre part, avec une plus grande consommation par les enfants de fruits et jus de fruits, légumes et céréales, qui sont des sources potentielles de glyphosate (Ospina et al., 2022). D'autres caractéristiques comme la plus grande consommation d'eau et de nourriture par rapport à leur poids, des comportements main-bouche plus fréquents ou un plus grand temps passé à jouer au sol sont

autant de risques pour les enfants d'une augmentation de l'exposition au glyphosate et aux pesticides en général (Weiss et al., 2004).

7.1.5. Les métabolites de pesticides organophosphorés (spécifiques et non spécifiques) et métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (spécifiques et non spécifiques)

Le Tableau 25 compare les résultats obtenus en dialkylphosphates et TCPY en fonction des différentes classes d'âge et le Tableau 26 ceux obtenus en cis- et trans-DCCA, DBCA et 3-PBA.

Tableau 25 : Comparaison des données obtenues pour le DEP, DETP, DMTP, DMOTP et TCPY entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l) et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

Diéthylphosphate (DEP)					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	100%	99%	90%	68%	83%
P50 (µg/L)	4.60	3.62	2.16	1.20	1.44
P95 (µg/L)	19.8	14.7	13.4	7.13	8.16
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0066	-			
12-19 ans	<0.0001	<0.0001	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	0.0008	0.0666	-
Diéthylthiophosphate (DETP)					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	16%	9%	20%	18%	7%
P50 (µg/L)	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
P95 (µg/L)	1.21	0.89	2.01	1.07	0.59
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0106	-			
12-19 ans	0.0158	<0.0001	-		
20-39 ans	0.1445	0.0001	0.3862	-	
40-59 ans	0.0003	0.2874	<0.0001	<0.0001	-
Diméthylthiophosphate (DMTP)					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	85%	89%	82%	63%	41%
P50 (µg/L)	1.65	1.60	1.56	0.82	<0.50
P95 (µg/L)	13.7	11.0	8.46	6.68	2.92
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.7490	-			
12-19 ans	0.1090	0.0430	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-

Tableau 25 (suite)

Diméthylthiophosphate (DMDTP)					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	26%	22%	9%	9%	9%
P50 (µg/L)	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
P95 (µg/L)	1.36	1.67	0.99	0.57	0.56
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.2697	-			
12-19 ans	0.0168	0.2229	-		
20-39 ans	<0.0001	0.0003	0.0082	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	0.0006	0.4275	-
Trichloropyridinol (TCPY)					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	99%	100%	95%	92%	90%
P50 (µg/L)	0.60	0.55	0.56	0.44	0.23
P95 (µg/L)	2.31	1.54	1.94	1.88	1.06
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.1560	-			
12-19 ans	0.0320	0.3910	-		
20-39 ans	<0.0001	0.0001	0.0050	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-

Tableau 26 : Comparaison des données obtenues pour le cis- et trans-DCCA, DBCA et 3-PBA entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l) et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

c-DCCA					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	64%	60%	42%	33%	24%
P50 (µg/L)	0.38	0.34	<0.20	<0.20	<0.20
P95 (µg/L)	1.97	2.21	1.08	0.86	0.73
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.6350	-			
12-19 ans	<0.0001	<0.0001	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	0.0130	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0110	-
t-DCCA					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	90%	92%	77%	67%	59%
P50 (µg/L)	1.10	0.96	0.43	0.26	0.19
P95 (µg/L)	5.34	5.42	2.82	2.14	1.70
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.4750	-			
12-19 ans	<0.0001	<0.0001	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0057	-

Tableau 26 (suite)

DBCA					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	59%	63%	48%	30%	42%
P50 (µg/L)	0.36	0.40	<0.30	<0.30	<0.30
P95 (µg/L)	1.58	1.86	2.02	0.93	1.74
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.0679	-			
12-19 ans	0.1157	0.0018	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	
40-59 ans	0.0005	<0.0001	0.0787	0.0010	-
3-PBA					
	3-5 ans	6-11 ans	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	98%	100%	98%	89%	89%
P50 (µg/L)	1.30	1.25	0.70	0.37	0.40
P95 (µg/L)	6.69	5.67	3.22	2.19	2.56
3-5 ans	-				
6-11 ans	0.2600	-			
12-19 ans	<0.0001	<0.0001	-		
20-39 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.6400	-

Les concentrations en métabolites de pesticides organophosphorés et pyréthrinoïdes sont significativement plus élevées dans l'urine des enfants comparés aux adolescents et adultes. On n'observe pas de différences significatives entre les 3-5 ans et les 6-11 ans pour la plupart des métabolites mesurés à l'exception du DEP pour lequel les concentrations urinaires sont supérieures chez les plus petits (3-5 ans) comme illustré par la Figure 4.

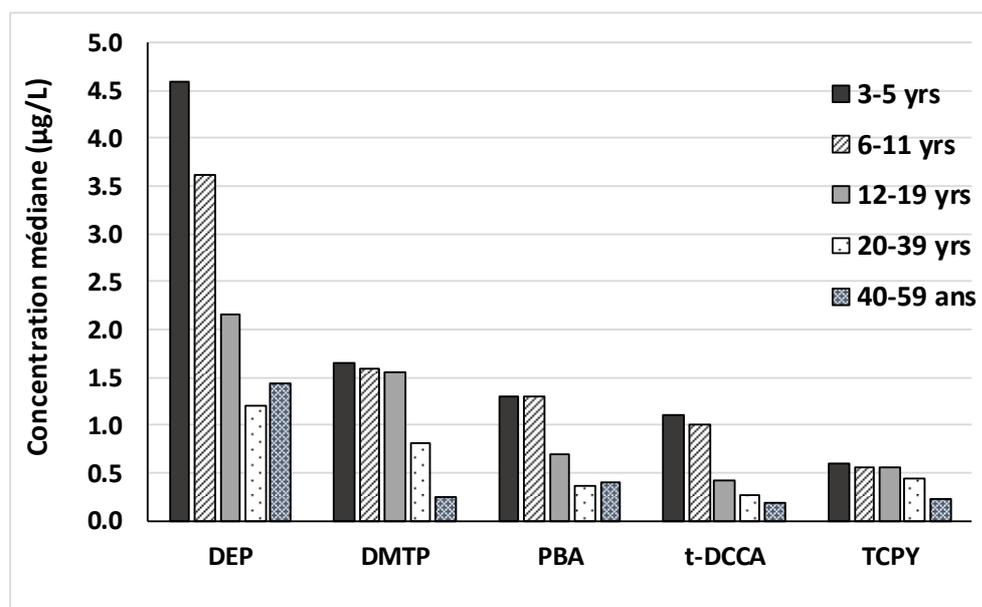


Figure 4 : Valeurs de P50 obtenues selon la catégorie d'âge des participants.

Pour les adolescents et les adultes, les concentrations en métabolites de pesticides semblent diminuer avec l'âge (12-19 ans > 20-39 ans > 40-59 ans) pour l'ensemble des métabolites mesurés à l'exception du 3-PBA (12-19 ans > 20-39 ans ≈ 40-59 ans) et du DBCA (12-19 ans > > 40-59 ans > 20-39 ans). Les faibles fréquences de quantification du DETP et DMDTP ne permettent pas une interprétation fiable des résultats des comparaisons. Dans le même ordre d'idées, les résultats du TCPY doivent être comparés avec prudence car l'interdiction de l'utilisation du chlorpyrifos fin 2019 doit avoir une influence différente selon l'année de collecte des échantillons (et donc de la catégorie d'âge).

6.2. Biomarqueurs sanguins

6.2.1. Les pesticides organochlorés et PCBs

Le Tableau 27 compare les résultats obtenus pour les pesticides organochlorés et PCBs détectés en fonction des différentes classes d'âge.

Tableau 27 : Comparaison des données obtenues pour les PCBs-138, -153, -180, et les pesticides HCB, b-HCH et 4,4'-DDE entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l) et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

PCB138			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	1%	6%	60%
P50 (µg/L)	<0.15	<0.15	0.17
P95 (µg/L)	<0.15	0.16	0.39
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.0005	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	-
PCB153			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	61%	77%	99%
P50 (µg/L)	0.09	0.11	0.24
P95 (µg/L)	0.21	0.30	0.63
12-19 ans	-		
20-39 ans	<0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	-
PCB180			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	53%	85%	99%
P50 (µg/L)	0.05	0.09	0.21
P95 (µg/L)	0.15	0.29	0.53
12-19 ans	-		
20-39 ans	<0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	-

Tableau 27 (suite)

HCB			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	13%	26%	22%
P50 (µg/L)	<0.08	<0.08	<0.08
P95 (µg/L)	0.10	0.13	0.12
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.0002	-	
40-59 ans	0.0055	0.2601	-
bHCH			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	2%	4%	14%
P50 (µg/L)	<0.05	<0.05	<0.05
P95 (µg/L)	<0.05	<0.05	0.08
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.4000	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	-
4,4'-DDE			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	5%	6%	35%
P50 (µg/L)	<0.40	<0.40	<0.40
P95 (µg/L)	0.44	0.45	1.41
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.6300	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	-

Comme attendu pour des substances persistantes qui s'accumulent dans l'organisme et dont l'exposition passée est plus importante que l'exposition récente, les concentrations sériques en PCBs sont d'autant plus élevées que l'âge augmente (Glynn et al., 2007; Jakszyn et al., 2009; Pirard et al., 2018 ; Zubero et al., 2015). La même tendance est observée pour les pesticides organochlorés mais de manière moins marquée, probablement car les fréquences de quantification sont assez faibles réduisant le pouvoir statistique des tests réalisés.

6.2.2. Les substances perfluorées

Le Tableau 28 compare les résultats obtenus pour les PFAS en fonction des différentes classes d'âge. On observe des tendances différentes selon le PFAS considéré. Pour le PFNA, PFHxS et PFOS, plus la catégorie d'âge est élevée, plus les concentrations sériques sont importantes et ces différences sont significatives pour les 3 classes d'âge. D'autre part, les concentrations en PFOA et PFDA sont similaires quelle que soit la catégorie d'âge.

Tableau 28 : Comparaison des données obtenues pour les PFAS entre les différentes classes d'âge du projet BMH-WAL (les 3 phases confondues) : pourcentage de valeurs supérieures à la LOQ, P50 et P95 (en µg/l) et p-values obtenues lors d'un test de Wilcoxon 2 à 2 (le seuil de significativité est fixé à 0.05).

PFOA			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	100%	91%	88%
P50 (µg/L)	1.11	1.14	1.05
P95 (µg/L)	2.07	2.03	2.54
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.9300	-	
40-59 ans	0.1500	0.3800	-
PFNA			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	98%	96%	97%
P50 (µg/L)	0.28	0.35	0.39
P95 (µg/L)	0.67	0.74	0.98
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	0.0038	-
PFDA			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	80%	77%	78%
P50 (µg/L)	0.16	0.18	0.17
P95 (µg/L)	0.44	0.43	0.49
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.2300	-	
40-59 ans	0.3000	0.8200	-
PFHxS			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	100%	98%	96%
P50 (µg/L)	0.45	0.60	0.79
P95 (µg/L)	1.92	1.62	2.01
12-19 ans	-		
20-39 ans	<0.0001	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	-
PFOS			
	12-19 ans	20-39 ans	40-59 ans
N>LOQ	98%	97%	97%
P50 (µg/L)	1.66	1.96	2.51
P95 (µg/L)	6.80	5.91	8.61
12-19 ans	-		
20-39 ans	0.0370	-	
40-59 ans	<0.0001	<0.0001	-

La relation entre l'âge et les niveaux d'imprégnation en PFAS varient d'une étude à l'autre et d'un PFAS à l'autre. Lors de l'étude française ESTBAN, il ne semblait pas y avoir de différence entre les 3 classes d'âge des enfants (6-10 ans vs 11-14 ans vs 15-17 ans), mais les concentrations sériques mesurées étaient inférieures à celles des adultes. Et chez les adultes, les concentrations en PFAS augmentaient avec l'âge, de manière significative seulement pour le PFOA et le PFHxS (Oleko et al., 2019). Au Canada, certains PFAS semblent augmenter avec l'âge comme le PFOS, d'autres comme le PFOA ne montrent pas de tendance particulière (Figure 5).

Figure 2: Levels of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in plasma in the Canadian population, by age group

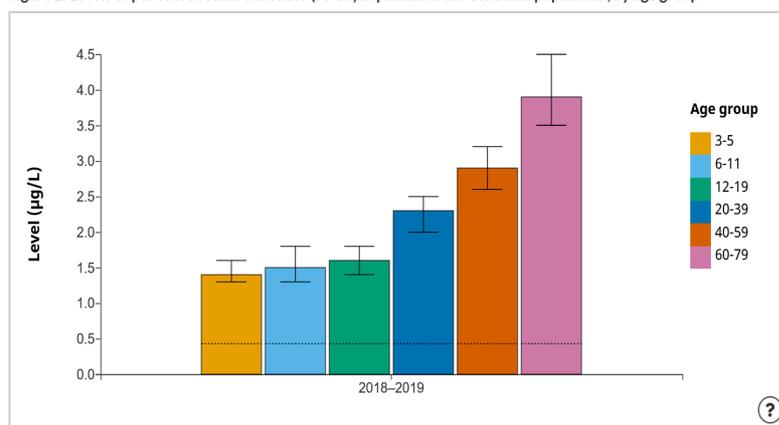


Figure 2: Levels of perfluorooctanoic acid (PFOA) in plasma in the Canadian population, by age group

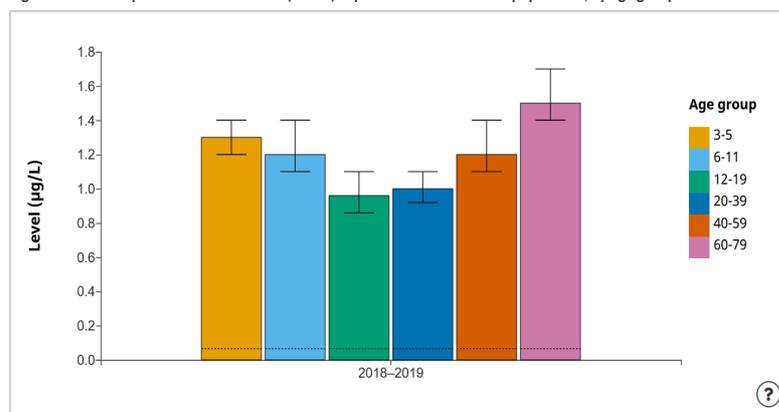


Figure 5 : Concentrations sériques moyennes (moyennes géométriques) en PFOS et PFOA dans la population canadienne lors de l'étude CHMS (cycle 2018-2019) en fonction de la classe d'âge. Figure reprise du site <https://health-infobase.canada.ca/biomonitoring/>, consulté la dernière fois le 30/06/2024:

Il faut rester toutefois prudent lors de l'interprétation des résultats wallons, un effet du décalage dans les périodes de recrutement ne pouvant être écarté. En effet, on observe pour ces substances une tendance de l'imprégnation de la population générale à la baisse dans le temps et la tranche d'âge la plus élevée pour laquelle on pourrait s'attendre à une imprégnation plus élevée est la catégorie qui a été recrutée le plus récemment (2022).

7. CONCLUSIONS

Ce rapport présente les données de référence obtenues lors de la troisième phase du programme de Biomonitoring Humain Wallon réalisée en 2023 pour le mercure urinaire, plusieurs bisphénols (BPA, BPS, BPF, BPZ, BPP), des métabolites d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), le glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA, des métabolites spécifiques et non spécifiques de pesticides organophosphorés (DEP, DETP, DEDTP, DMTP, DMDTP, TCPY), des métabolites de pesticides pyréthrinoïdes (c- et t-DCCA, 3-PBA, DBCA et 4-F-3-PBA), des pesticides organochlorés dont le 4,4'-DDE et l'hexachlorobenzène, 4 PCBs et 7 PFAS pour des adultes âgés entre 40 ans et 59 ans. Ce troisième cycle vient donc compléter les valeurs de référence établies lors des 2 premiers cycles pour les enfants (3-11 ans), adolescents (12-19 ans) et jeunes adultes (20-39 ans). Ces valeurs de référence sont reprises dans le Tableau 29 pour les marqueurs urinaires et Tableau 30 pour les marqueurs sériques.

Tableau 29 : RV₉₅ pour les marqueurs urinaires mesurés pour la population wallonne (µg/l)

Marqueur	Population	Age	Cycles	Années	RV ₉₅
Hg	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.5 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.4 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.6 µg/l
Bisphénols					
BPF	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.9 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.8 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.1 µg/l
BPA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	3.2 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	3.5 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	2.6 µg/l
BPS	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	2.3 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	2.4 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	2.1 µg/l
BPZ	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.1 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.1 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.1 µg/l
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)					
1-naphthol	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	6.9 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	2.9 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	18 µg/l
2-naphthol	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	40 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	46 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	31 µg/l
2-hydroxyfluorène	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.8 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.2 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	2.0 µg/l
3-hydroxyfluorène	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.5 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.3 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.3 µg/l
9-hydroxyfluorène	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.7 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	1.7 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.8 µg/l

Tableau 29 (suite)

Marqueur	Population	Age	Cycles	Années	RV ₉₅
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)					
1-hydroxyphénanthrène	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.7 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.8 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.5 µg/l
2-hydroxyphénanthrène	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.2 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.2 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.2 µg/l
3-hydroxyphénanthrène	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.5 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.5 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.5 µg/l
4-hydroxyphénanthrène	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.3 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.4 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.2 µg/l
1-hydroxypyrene	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.4 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.5 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.4 µg/l
Pesticides organophosphorés					
Glyphosate	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.2 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.3 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.2 µg/l
AMPA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.3 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.3 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.2 µg/l
Diéthylphosphate (DEP)	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	14 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	16 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	8.0 µg/l
Diéthylthiophosphate (DETP)	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.1 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	1.2 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.9 µg/l
Diméthylthiophosphate (DMTP)	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	8.6 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	10 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	4.8 µg/l
Diméthylthiophosphate (DMDTP)	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.0 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	1.2 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.6 µg/l
TCPY	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.8 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	1.9 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.5 µg/l
Pesticides pyréthrinoïdes					
c-DCCA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.5 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	1.8 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.9 µg/l
t-DCCA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	3.7 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	4.5 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	2.0 µg/l
DBCA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.7 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	1.8 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.5 µg/l
3-PBA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	4.5 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	5.2 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	2.4 µg/l

Tableau 30 : RV₉₅ pour les marqueurs sériques mesurés pour la population wallonne (µg/l)

Marqueur	Population	Age		Années	RV ₉₅
PCBs					
PCB-138	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.2 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.2 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.4 µg/l
PCB-153	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.8 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.2 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.2 µg/l
PCB-180	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.2 µg/l
	Enfants	3-19 ans	1+2	2019-2021	0.3 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.4 µg/l
Pesticides organochlorés					
HCB	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.1 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	0.1 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.1 µg/l
b-HCH	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.1 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	-
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.1 µg/l
4,4'-DDE	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.0 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	0.4 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.0 µg/l
PFAS					
PFOA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	2.3 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	2.0 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	2.3 µg/l
PFNA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.8 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	0.7 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.9 µg/l
PFDA	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	0.4 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	0.4 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	0.4 µg/l
PFHxS	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	1.8 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	1.9 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	1.8 µg/l
PFOS	Population générale	3-59 ans	1-3	2019-2023	7.3 µg/l
	Enfants	12-19 ans	1	2019-2021	6.8 µg/l
	Adultes	19-59 ans	1+3	2019-2023	7.4 µg/l

Lors de cette 3^{ème} phase ciblant les adultes âgés entre 40 et 59 ans, des taux quantifiables de Hg ont été mesurés dans 18% des échantillons, avec des concentrations plus élevées dans l'urine des participants qui portent au moins un amalgame dentaire, et indépendantes de la consommation de poisson dans les 4 derniers jours.

Le BPA et le BPS sont les bisphénols détectés le plus souvent (dans plus d'un échantillon sur deux) et mesurés en plus grandes concentrations, de manière comparable aux concentrations rapportées dans les autres populations européennes ou nord-américaines.

L'ensemble des métabolites de HAPs ont été mesurés à des concentrations significativement supérieures dans l'urine des fumeurs par rapport aux non-fumeurs, concentrations proches

de celles rapportées dans la littérature à l'exception des métabolites du naphthalène qui semblent être présents en concentration légèrement plus basses en Wallonie.

Le glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA ont été retrouvés dans respectivement 18% et 9% des échantillons d'urine, à des concentrations très basses, difficilement comparables aux résultats des autres études. Concernant les autres marqueurs de pesticides mesurés, au minimum un métabolite a été positivement détecté (concentration supérieure à la LOQ) dans 89% des échantillons pour les pesticides pyréthrinoïdes, et dans 95% pour les pesticides organophosphorés, ne laissant que 3% de la population étudiée pour lesquels aucun des métabolites mesurés n'a été mis en évidence. Si pour les marqueurs de pesticides pyréthrinoïdes les concentrations mesurées dans l'urine de notre population sont comparables aux résultats obtenus dans d'autres études européennes réalisées ces 10 dernières années, une tendance à la baisse pour les métabolites de pesticides organophosphorés semble se dégager démontrant l'efficacité des mesures politiques prises aux niveaux européen et belge pour diminuer l'utilisation de pesticides organophosphorés (ex. : chlorpyrifos).

Parmi les 4 PCBs et les 14 pesticides ou métabolites de pesticides organochlorés recherchés, les PCBs-138, -153 et -180, le 4,4'-DDE, le b-HCH et l'hexachlorobenzène sont les seuls à avoir été détectés dans 60 à 99% des échantillons de sérum pour les PCBs et 14 à 35% des échantillons pour les pesticides organochlorés. Les concentrations en PCBs étaient significativement plus faibles dans les prélèvements des femmes, probablement dû en partie à leur élimination lors de l'allaitement et des accouchements.

Sept substances perfluorées ont été mesurées dans le sérum de la population wallonne, à des concentrations médianes allant de <0.10 µg/l (pour le PFHxA et PFHpA) à 2.5 µg/l pour le PFOS. Pour les 2 principaux PFAS mesurés (PFOS et PFOA), ces résultats sont comparables aux valeurs rapportées dans les études les plus récentes (après 2018) et en accord avec la tendance à la baisse des concentrations sériques depuis le début des années 2000, liée aux différentes restrictions de production et d'utilisation des PFAS en Europe. Pour les autres PFAS pour lesquels les restrictions ne sont pas encore entrées en vigueur, les concentrations mesurées en 2023 en Wallonie sont très proches ou légèrement inférieures à celles rapportées dans la plupart des études, indépendamment de l'année de collecte des échantillons. Pour les 3 PFAS les plus abondants (PFOS, PFOA et PFHxS), les femmes sont significativement moins contaminées que les hommes. Cette différence entre les sexes peut être partiellement expliquée par l'excrétion des PFAS dans le lait maternel, lors de l'accouchement par transfert de PFAS de la mère vers le nouveau-né et les pertes de sang liées aux menstruations, mais aussi une exposition différente liées aux habitudes alimentaires et quantité d'aliments ingérés ou encore un métabolisme différent.

Les résultats obtenus pour chacune des tranches d'âge pour tous les paramètres étudiés ont également été comparés afin de mettre en évidence des sous-groupes (d'âge) de la population

wallonne particulièrement exposés. Ces comparaisons sont à interpréter avec beaucoup de prudence car les recrutements des différentes tranches d'âge ont été réalisés avec un décalage de 1 à 3 ans (2019-2020 pour les adolescents et jeunes adultes, 2020-2021 pour les enfants âgés entre 3 et 11 ans et 2023 pour les adultes âgés entre 40 et 59 ans). Si pour certains polluants, il est peu probable que la temporalité de l'échantillonnage ait une influence sur les niveaux mesurés dans les prélèvements biologiques, pour d'autres qui ont vu la réglementation sur leurs utilisations fortement évoluer au cours de ces dernières années, une variation des niveaux d'imprégnation dans le temps est attendue et donc un impact possible de l'année de recrutement.

Les enfants semblent plus particulièrement exposés comparés aux adultes, aux bisphénols (BPA et BPS) et aux pesticides (pyréthrinoides et organophosphorés y compris le glyphosate). Cette différence pourrait être liée à des comportements main-bouche plus fréquents, un plus grand temps passé à jouer au sol à l'intérieur comme à l'extérieur, une alimentation différente (plus grande consommation de fruits et jus de fruits, de légumes et de céréales) ou encore une plus grande consommation d'eau et de nourriture par rapport à leur poids.

Les enfants semblent également avoir dans leurs urines des concentrations en métabolites de HAPs plus élevées, mais il est difficile de déterminer si cette différence provient d'une exposition plus importante liée à l'âge ou à une différence des périodes de recrutement.

Les niveaux d'imprégnation des adultes en polluants organiques persistants (PCBs, pesticides organochlorés et certains PFAS) augmentent avec l'âge, comme attendu pour des substances qui s'accumulent dans l'organisme et dont l'exposition passée est plus importante que l'exposition récente.

RÉFÉRENCES

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 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> (consulté dernièrement le 08/07/2024)
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1999. Toxicological profile for mercury. Available online: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf> (consulté dernièrement le 08/07/2024)
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2018. Toxicological profile for perfluoroalkyls. Draft for Public Comment Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Available on <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf> (consulté dernièrement le 08/07/2024)
- Al-Saleh, I. and Shinwari, N. Urinary mercury levels in females: Influence of skin-lightening creams and dental amalgam fillings. *BioMetals* 1997, 10: 315–323
- Apostoli, P. ; Cortesi, I. ; Mangili, A. ; Elia, G. ; Drago, I. ; Gagliardi, T. ; et al. Assessment of reference values for mercury in urine: the results of an Italian polycentric study. *Sci. Tot. Environ.* 2002, 289: 13-24. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01013-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01013-0)
- Aquilina, N.J.; Delgado-Saborit, J.M.; Meddings, C.; Baker, S.; Harrison, R.M.; Jacob III, P.; Wilson, M.; Yu, L.; Duan, M.; Benowitz, N.L. Environmental and biological monitoring of exposures to PAHs and ETS in the general population. *Environ. Int.* 2010, 36: 763-771. doi:10.1016/j.envint.2010.05.015.
- Bachelet, D.; Truong, T.; Verner, M.-A.; Arveux, P.; Kerbrat, P.; Charlier, C.; et al., Determinants of serum concentrations of 1, 1-dichloro-2, 2-bis(p-chlorophenyl)ethylene and polychlorinated biphenyls among French women in the CECILE study. *Environ. Res.* 2011, 111 : 861–870. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2011.06.001>.
- Balestier, A.; Fillol, C.; Gane, J.; Oleko, A.; Saoudi, A.; Zeghnoun, A. ; Chaperon, L. ; Spinosi, J. Imprégnation de la population française par les organochlorés spécifiques et les chlorophénols, Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2021, 104 p.
- Balocco, A.; Bidondo, M.-L.; Fillol, C.; Gane, J.; Oleko, A.; Saoudi, A.; Zeghnoun, A. Imprégnation de la population française par les bisphénols A, S ET F, Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2019, 60 p.
- Barregaard, L. Biological monitoring of exposure to mercury vapor. *Scand. J. Work Environ. Health* 1993, 19: 45-49.
- Barregaard, L.; Sallsten, G.; Jarvholm, B. People with high mercury uptake from their own dental amalgam fillings. *Occup. Environ. Med.* 1995, 52: 124-128
- Bartel-Steinbach, M.; Lermen, D.; Gwinner, F.; Schaefer, M.; Goen, T.; Conrad, A.; Weber, T.; von Briesen, H.; Kolossa-Gehring, M. Long-term monitoring of mercury in young German adults: Time trend analyses from the German Environmental Specimen Bank, 1995-2018. *Environ. Res.* 2022, 207: 112592.

Bartolomé, M.; Ramos, J. J.; Cutanda, F.; Huetos, O.; Esteban, M.; Ruiz-Moraga, M.; Calvo, E.; Pérez-Gómez, B.; González, O.; Castaño, A. Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites Levels in a Representative Sample of the Spanish Adult Population: The BIOAMBIENT.ES Project. *Chemosphere* 2015, 135: 436–446. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.008>.

Bartolomé, M., Gallego-Picó, A., Cutanda, F., Huetos, O., Esteban, M., Pérez-Gómez, B., Castaño, A. Perfluorinated alkyl substances in spanish adults: geographical distribution and determinants of exposure. *Sci. Total Environ.* 2017, 603–604 : 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.031>.

Becher, G. and A. Bjorseth, Determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by analysis of human urine. *Cancer Lett.* 1983,17: p. 301-11.

Berg, V.; Nøst, T.H.; Huber, S.; Rylander, C.; Hansen, S.; Veyhe, A.S.; Fuskevåg, O.M.; Odland, J.Ø.; Sandanger, T.M. Maternal serum concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances and their predictors in years with reduced production and use. *Environ. Int.* 2014, 69: 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.010>.

Berglund, A.; Pohl, L.; Olsson, S.; Bergman, M. Determination of the Rate of Release of Intra-Oral Mercury Vapor Amalgam. *J. Dent. Res.* 1988, 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. Serum concentrations of perfluorinated alkyl acids and their associations with diet and personal characteristics among Swedish adults. *Mol. Nutr. Food Res.* 2013a, 57: 2206–2215. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201200845>.

Bjermo, H.; Darnerud, P.O.; Lignell, S.; Pearson, M.; Rantakokko, P.; Naelsen, C., et al. Fish intake and breastfeeding time are associated with serum concentrations of organochlorines in a Swedish population. *Environ. Int.* 2013b, 51 : 88–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2012.10.010>

Björklund J.A.; Thuresson K.; De Wit C.A., 2009. Perfluoroalkyl Compounds (PFCs) in Indoor Dust: Concentrations, Human Exposure Estimates, and Sources, *Environ. Sci. Technol.* 43: 2276 2281.

Buekers, J.; Remy, S.; Bessems, J.; Govarts, E.; Rambaud, L.; Riou, M.; Halldorsson, T.I.; Ólafsdóttir, K.; Probst-Hensch, N.; Ammann, P.; Weber, T.; Kolossa-Gehring, M.; Esteban-López, M.; Castaño, A.; Andersen, H.R.; Schoeters, G. Glyphosate and AMPA in Human Urine of HBM4EU-Aligned Studies: Part B Adults. *Toxics* 2022, 10, 552. <https://doi.org/10.3390/toxics10100552>

Calafat, A.M.; Ye, X.; Wong, L-Y.; Reidy, J.A.; Needham, L.L. Urinary concentrations of triclosan in the U.S. population: 2003–2004. *Environ. Health Perspect.* 2008, 116:303–7.

Canadian Health Measures Survey (CHMS), Fourth Report on Human Biomonitoring of Environmental Chemicals in Canada. <https://health-infobase.canada.ca/biomonitoring/> (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Center for Disease Control and Prevention (CDC), 2009. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. https://www.cdc.gov/exposurereport/data_tables.html (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Chang, V. C.; Ospina, M.; Xie, S.; Andreotti, G.; Parks, C.G.; Liu, D.; Madrigal, J.M. et al. Urinary biomonitoring of glyphosate exposure among male farmers and nonfarmers in the Biomarkers of Exposure and Effect in Agriculture (BEEA) study. *Environ. Int.* 2024, 187: 108644. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108644>.

Chaperon, L. ; Fillol, C. ; Gane, J. ; Amivi, O. ; Rambaud, L. ; Saoudi, A. ; Zeghnoun, A. Imprégnation de la population française par les pyréthriinoïdes. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2021. 62 p.

Chen, Da, Kurunthachalam Kannan, Hongli Tan, Zhen-Gui Zheng, Yong-Lai Feng, Yan Wu, and Margaret Widelka. "Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity - A Review." *Environ Sci Technol* 2016, 50: 5438-5453. doi:10.1021/acs.est.5b05387

Connolly, A.; Koslitz, S.; Bury, D.; Brüning, T.; Conrad, A.; Kolossa-Gehring, M.; Coggins M.A.; Koch, H.M. Sensitive and selective quantification of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urine of the general population by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* 2020, 1158: 122348. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122348>

Connolly, A.; Coggins, M.A.; Koch, H.M. Human biomonitoring of glyphosate exposures: state-of-the-art and future research challenges. *Toxics* 2020, 8: 60

Curtui V.; Brambilla G.; di Domenico A.; van Leeuwen S. European Food Safety Authority. Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure. *EFSA Journal* 2012, 10:2743-2798.

Egerer, E.; Roßbach, B.; Muttray, A.; Schneider, M.; Letzel, S. Biomonitoring of pyrethroid metabolites in environmental medicine. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 2004, 9: 235

Ericson I.; Marti-Cid R.; Nadal M.; Van Bavel B.; Lindström G.; Domingo J.L. Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) market. *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56: 1787–1794.

European Food Safety Authority (EFSA). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food, *EFSA Journal* 2020, 18(9):6223.

Available at: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6223> (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Fagan, J.; Bohlen, L.; Patton, S.; Klein, K. Organic diet intervention significantly reduces urinary glyphosate levels in U.S. children and adults. *Environ. Res.* 2020, 189: 109898. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109898>.

Frery N.; Guldner L., N.; Saoudi, A.; Garnier, R.; Zeghnoun, A.; Bidondo, M.-L. Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement. Tome 2 - Polychlorobiphényles (PCB-NDL) et pesticides. Pesticides. 2012. Saint-Maurice: Institut de veille sanitaire: p58. Available online: <http://www.invs.sante.fr> (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Gallo, E. ; Barbiellini Amidei, C. ; Barbieri, G. ; Fabricio, A.S.C. ; Gion, M. ; Pitter, G. ; Dapra, F. ; Russo, F. ; Gregori, D. ; Fletcher, T., et al. Perfluoroalkyl substances and thyroid stimulating

hormone levels in a highly exposed population in the Veneto Region. *Environ. Res.* 2022, 203 : 111794

Garí, M. ; González-Quinteiro, Y., Bravo, N. ; Grimalt, J.O. Analysis of metabolites of organophosphate and pyrethroid pesticides in human urine from urban and agricultural populations (Catalonia and Galicia). *Sci. Total Environ.* 2018, 622-623: 526-533. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.355

Giusti, A. ; Champon, L. ; Remy, S. EXPOSPESTEN –VOLET 2 : Biomonitoring des pesticides dans des populations d'enfants vivant dans des zones d'expositions aux pesticides contrastées. 2018. Rapport n°01323/2018

Glynn, A.; Aune, M., Darnerud, P.O.; Cnattingius, S.; Bjerselius, R.; Becker, W., et al. Determinants of serum concentrations of organochlorine compounds in Swedish pregnant women: a cross-sectional study. *Environ. Health* 2007, 6: 2. <http://dx.doi.org/10.1186/1476-069X-6-2>.

Glynn, A.; Berger, U.; Bignert, A.; Ullah, S.; Aune, M.; Lignell, S.; Darnerud, P.O. Perfluorinated alkyl acids in blood serum from Primiparous Women in Sweden: serial sampling during pregnancy and nursing, and temporal trends 1996–2010. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46: 9071–9079. <https://doi.org/10.1021/es301168c>.

Goeckener, B.; Weber, T.; Ruedel, H.; Buecking, M.; Kolossa-Gehring, M. Human biomonitoring of per- and polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019. *Environ. Int.* 2020, 145: 106123

Gouvernement du Canada, 2023. Le glyphosate chez les personnes vivant au Canada - Informations sur la biosurveillance humaine du glyphosate au Canada avec les résultats de l'Enquête canadienne sur les mesures de la santé. <https://www.canada.ca/fr/sante-canada>

Hardell, E.; Carlberg, M.; Nordstrom, M.; van Bavel, B. Time trends of persistent organic pollutants in Sweden during 1993–2007 and relation to age, gender, body mass index, breast-feeding and parity. *Sci. Total Environ.* 2010, 408 : 4412–4419

HBM4EU dashboard. <https://hbm.vito.be/eu-hbm-dashboard> (consulté dernièrement le 08/07/2024)

HBM4EU priority substances. <https://www.hbm4eu> (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Heudorf, U.; Butte, W.; Schulz, C.; Angerer, J. Reference values for metabolites of pyrethroid and organophosphorous insecticides in urine for human biomonitoring in environmental medicine. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2006, 209: 293-9. doi: 10.1016/j.ijheh.2006.01.001

Hoet, P.; Jacquerye, C.; Deumer, G.; Lison, D.; Hautfaufroid, V. Reference values and upper reference limits for 26 trace elements in the urine of adults living in Belgium. *Clin. Chem. Lab. Med.* 2013, 51: 839-849. <https://doi.org/10.1515/cclm-2012-0688>

Huetos, O., Bartolomé, M., Aragonés, N., Cervantes-Amat, M., Esteban, M., Ruiz-Moraga, M., Pérez-Gómez, B., Calvo, E., Vila, M., Castaño, A. 2014. Serum PCB levels in a representative sample of the SPANISH adult population: The BIOAMBIENT.ES project. *Sci. Tot. Environ.*, 493 : 834-844, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.077>.

Ingelido, A.M.; Marra, V.; Abballe, A.; Valentini, S.; Iacovella, N.; Barbieri, P.; Porpora, M.G.; Domenico, Adi; Felip, E.D. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid exposures of

the italian general population. *Chemosphere* 2010, 80: 1125–1130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.025>.

Ingelido, A.M.; Abballe, A.; Gemma, S.; Dellatte, E.; Iacovella, N.; De Angelis, G.; Zampaglioni, F.; Marra, V.; Miniero, R.; Valentini, S.; Russo, F.; Vazzoler, M.; Testai, E.; De Felip, E. Biomonitoring of perfluorinated compounds in adults exposed to contaminated drinking water in the Veneto Region, Italy. *Environ. Int.* 2018, 110: 149-159.

IPCS - Glyphosate. Environmental Health Criteria 159. World Health Organization : Genève ; 1994 : 177 p.

Jakszyn, P.; Goni, F.; Etxeandia, A.; Vives, A.; Millan, E.; Lopez, R.; et al. Serum levels of organochlorine pesticides in healthy adults from five regions of Spain. *Chemosphere* 2009, 76: 1518–1524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.048>.

Kim, K.; Park, H.; Yang, W.; Lee, J.H. Urinary concentrations of bisphenol A and triclosan and associations with demographic factors in the Korean population. *Environ. Res.* 2011, 111:1280–5.

Kim, D.-H.; Lee, J.-H.; Oh, J.-E. Assessment of individual-based perfluoroalkyl substances exposure by multiple human exposure sources. *J. Hazard. Mat.* 2019, 365: 26-33.

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

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

Koppen, G.; Govarts, E.; Vanermen, G.; Voorspoels, S.; Govindan, M.; Dewolf, M.-C.; Den Hond, E.; Biot, P.; Casteleyn, L.; Kolossa-Gehring, M.; Schwedler, G.; Angerer, J.; Koch, H. M.; Schindler, B. K.; Castaño, A.; López, M. E.; Sepai, O.; Exley, K.; Bloemen, L.; Knudsen, L. E.; Joas, R.; Joas, A.; Schoeters, G.; Covaci, A. Mothers and Children Are Related, Even in Exposure to Chemicals Present in Common Consumer Products. *Environ. Res.* 2019, 175, 297–307. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.023>.

Krieger, R. (Ed.) 2001. Handbook of pesticides toxicology. Principles and agents, 2nd ed., Acadameci Press, London.

Levy, M.; Schwartz, S.; Dijak, M.; Weber, J.-P.; Tardif, R.; Rouahe, F. Childhood urine mercury excretion: dental amalgam and fish consumption as exposure factors. *Environ. Res.* 2004, 94: 283–290

Lestremau F., 2012. Analyse de composés perfluorés dans l'eau naturelle par extraction sur phase solide en ligne couplée à de la chromatographie liquide/ spectrométrie de masse en tandem, Rapport AQUAREF, 55 p.

Lindstrom, A.B.; Strynar, M.J.; Libelo, E.L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45: 7954–7961. <https://doi.org/10.1021/es2011622>

Ospina, M.; Schütze, A.; Morales-Agudelo, P.; Vidal, M.; Wong, L.-Y.; Calafat, A.M. Exposure to glyphosate in the United States: Data from the 2013–2014 National Health and Nutrition Examination Survey. *Environ. Int.* 2022,170: 107620

- Martin, R.L.; Gilles, L.; Helte, E.; Åkesson, A.; Tägt, J.; Covaci, A.; Sakhi, A.K.; Van Nieuwenhuyse, A.; Katsonouri, A.; Andersson, A.M.; Gutleb, A.C.; Janasik, B.; Appenzeller, B.; Gabriel, C.; Thomsen, C.; et al. Time Patterns in Internal Human Exposure Data to Bisphenols, Phthalates, DINCH, Organophosphate Flame Retardants, Cadmium and Polyaromatic Hydrocarbons in Europe. *Toxics* 2023, 11: 819. doi: 10.3390/toxics11100819
- Melgarejo, M.; Mendiola, J.; Koch, H.M.; Moñino-García, M.; Noguera-Velasco, J.A.; Torres-Cantero, A.M. Associations between urinary organophosphate pesticide metabolite levels and reproductive parameters in men from an infertility clinic. *Environ Res.* 2015, 137: 292-8. doi: 10.1016/j.envres.2015.01.004
- Miralles-Marco, A. ; Harrad, S. Perfluorooctane sulfonate : A review of human exposure, biomonitoring and the environmental forensics utility of its chirality and isomer distribution, *Environ. Int.* 2015, 77: 148-159.
- Noest, T.H.; Breivik, K.; Fuskevaag, O.M.; Nieboer, E.; Odland, J.O.; Sandanger, T.M. Persistent organic pollutants in Norwegian men from 1979 to 2007: intraindividual changes, age-period-cohort effects, and model predictions. *Environ. Health Perspect.* 2013, 1292–1298.
- Nova, P.; Calheiros, C.S.C.; Silva, M. Glyphosate in Portuguese Adults – A Pilot Study. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2020, 80 : 103462. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103462>.
- Oleko, A.; Balicco, A.; Bidondo, M.L.; Fillol, C.; Gane, J.; Saoudi, A.; Zeghnoun, A. Imprégnation de la population française par les composés perfluorés : Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2019. 58 p.
- Oleko, A.; Fillol, C.; Zeghnoun, A. ; Saoudi, A.; Gane, J. Imprégnation de la population française par le mercure. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2021. 53 p
- Oleko, A.; Fillol, C.; Saoudi, A.; Zeghnoun, A.; Gane, J.; Balestier, A. ; Tagne-Fotso, R. Imprégnation de la population française par les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2023. 88 p
- Papadopoulou, E.; Nicolescu, A.; Haug, L.S.; Husoey, T.; Deleanu, C.; Dirven, H.; Lindeman, B. Lipoprotein profiles associated with exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in the EuroMix human biomonitoring study. *Environ. Pollut.* 2022, 308: 119664
- Pécheux, M.; Fillol, C.; Gane, J.; Oleko, A.; Saoudi, A.; Zeghnoun, A. Imprégnation de la population française par les herbicides, Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2021, 57 p. <https://www.santepubliquefrance.fr>
- Petrik, J.; Drobna, B.; Pavuk, M.; Jursa, S.; Wimmerova, S.; Chovancova, J. Serum PCBs and organochlorine pesticides in Slovakia: age, gender, and residence as determinants of organochlorine concentrations. *Chemosphere* 2006, 65: 410–418
- Pirard, C.; Sagot, C.; Deville, M.; Dubois, N.; Charlier, C. Urinary levels of bisphenol A, triclosan and 4-nonylphenol in a general Belgian population. *Environ. Int.* 2012, 48: 78-83.
- 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. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2018, 221: 211-222. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.10.010>

Pirard, C.; Dufour, P.; Charlier, C. Background contamination of perfluoralkyl substances in a Belgian general population. *Toxicol. Lett.* 2020, 333 : 13-21. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2020.07.015>

Pirard, C. and Charlier, C. Urinary levels of parabens, phthalate metabolites, bisphenol A and plasticizer alternatives in a Belgian population: Time trend or impact of an awareness campaign? *Environ. Res.* 2022, 214: 113852. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113852>

Raponi, F.; Bauleo, L.; Ancona, C.; Forastiere, F.; Paci, E.; Pignini, D.; Tranfo, G. Quantification of 1-Hydroxypyrene, 1- and 2-Hydroxynaphthalene, 3-Hydroxybenzo[a]Pyrene and 6-Hydroxynitropyrene by HPLC-MS/MS in Human Urine as Exposure Biomarkers for Environmental and Occupational Surveys. *Biomarkers* 2017, 22: 575–583. <https://doi.org/10.1080/1354750X.2016.1252959>.

Schoeters, G.; Colles, A.; Den Hond, E.; Croes, K.; Vrijens, J.; Baeyens, W.; et al. The Flemish environment and health study (FLEHS)-second survey (2007-2011): establishing reference values for biomarkers of exposure in the Flemish population. *Issues Toxicol.* 2012, 9: 135-165. <https://doi.org/10.1039/9781849733373-00135>

Schoeters, G.; Govarts, E.; Bruckers, L.; Den Hond, E.; Nelen, V.; De Henauw, S.; Sioen, I.; Nawrot, T. S.; Plusquin, M.; Vriens, A.; Covaci, A.; Loots, I.; Morrens, B.; Coertjens, D.; Van Larebeke, N.; De Craemer, S.; Croes, K.; Lambrechts, N.; Colles, A.; Baeyens, W. Three Cycles of Human Biomonitoring in Flanders – Time Trends Observed in the Flemish Environment and Health Study. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2017, 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. Rodriguez; Govarts, E.; Nelen, V.; Den Hond, E.; De Decker, A.; Franken, C.; et al. 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* 2022, 242: 113972. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.113972>

Schröter-Kermani, C.; Müller, J.; Jürling, H.; Conrad, A.; Schulte, C. Retrospective monitoring of Perfluorocarboxylates and perfluorosulfonates in human plasma archived by the German environmental specimen bank. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2013, 216: 633–640. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2012.08.004>

Schulz, C.; Angerer, J.; Ewers, U.; Heudorf, U.; Wilhelm, M. Revised and new reference values for environmental pollutants in urine or blood of children in Germany derived from the German Environmental Survey on Children 2003-2006 (GerES IV). *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2009, 212, 637-647. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2009.05.003>

Schulz, C.; Wilhelm, M.; Heudorf, U.; Kolossa-Gehring, M. Update of the reference and HBM values derived by the German Human Biomonitoring Commission. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2011, 215, 26-35

Service Public Fédéral (SPF). Santé Publique, sécurité de la chaîne alimentaire et Environnement. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). 2016. <https://www.health.belgium.be/fr/alimentation/securite-alimentaire/contaminants->

chimiques/contaminants-de-processus/hydrocarbures (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Soukup, S.T.; Merz, B.; Bub, A.; Hoffmann, I.; Watzl, B.; Steinberg, P.; Kulling, S.E. Glyphosate and AMPA Levels in Human Urine Samples and Their Correlation with Food Consumption: Results of the Cross-Sectional KarMeN Study in Germany. *Arch. Toxicol.* 2020, 94: 1575–1584

Sungur S. Dietary exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS): a review of recent literature. *Toxin Reviews* 2018, 37: 106-116

Tagne-Fotso, R. ; Fillol, C. ; Gane, J. ; Oleko, A. ; Saoudi, A. ; Zeghnoun, A. Imprégnation de la population française par les organophosphorés spécifiques et non spécifiques. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016. Saint-Maurice : Santé publique France, 2021, 60 p.

UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2007. Available online: <http://www.pops.int> (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Vandenberg, LN; Hauser, R; Marcus, M; Olea N; Welshons, WV. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod. Toxicol.* 2007; 24:139–77.

Wei, Xin; Pan, Yanan; Zhang, Ziqi; Cui, Jingyi; Yin, Renli; Li, Huashou; Qin, Junhao; Li, Adela Jing; Qiu, Rongliang. Biomonitoring of glyphosate and aminomethylphosphonic acid: Current insights and future perspectives. *J. Hazard. Mat.* 2024, 463: 132814

Weiss, B.; Amler, S.; Amler, R. Pesticides. *Pediatrics* 2004, 113: 1030–1036

Wilhelm, M.; Hardt, J.; Schulz, C., Angerer, J. New reference value and the background exposure for the PAH metabolites 1-hydroxypyrene and 1- and 2-naphthol in urine of the general population in Germany: Basis for validation of human biomonitoring data in environmental medicine. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2008, 211: 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.09.002>.

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. <https://www.who.int/europe/publications/i/item/EUR-03-5042687> (consulté dernièrement le 08/07/2024)

Xin, W.; Yanan, P.; Ziqi, Z.; Jingyi, C.; Renli, Y.; Huashou, L.; Junhao, Q.; Adela Jing, L.; Rongliang, Q. Biomonitoring of glyphosate and aminomethylphosphonic acid: Current insights and future perspectives. *J. Hazard. Mat.* 2024, 463: 132814

Yeung, L.W.Y., Robinson, S.J., Koschorreck, J., Mabury, S.A., Part, I.I. A temporal study of PFOS and its precursors in human plasma from two german cities in 1982–2009. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47 : 3875–3882. <https://doi.org/10.1021/es4004153>.

Zhang, Z.-F.; Alomirah, H. ; Cho, H-S.; Li, Y-F.; Liao, C-Y. ; Minh, T-B. et al. Urinary bisphenol A concentrations and their implications for human exposure in several Asian countries. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45: 7044–50.

Zubero, M.B.; Aurrekoetxea, J.J.; Murcia, M.; Ibarluzea, J.M.; Goni, F.; Jimenez, C.; et al. Trends in serum organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the general population

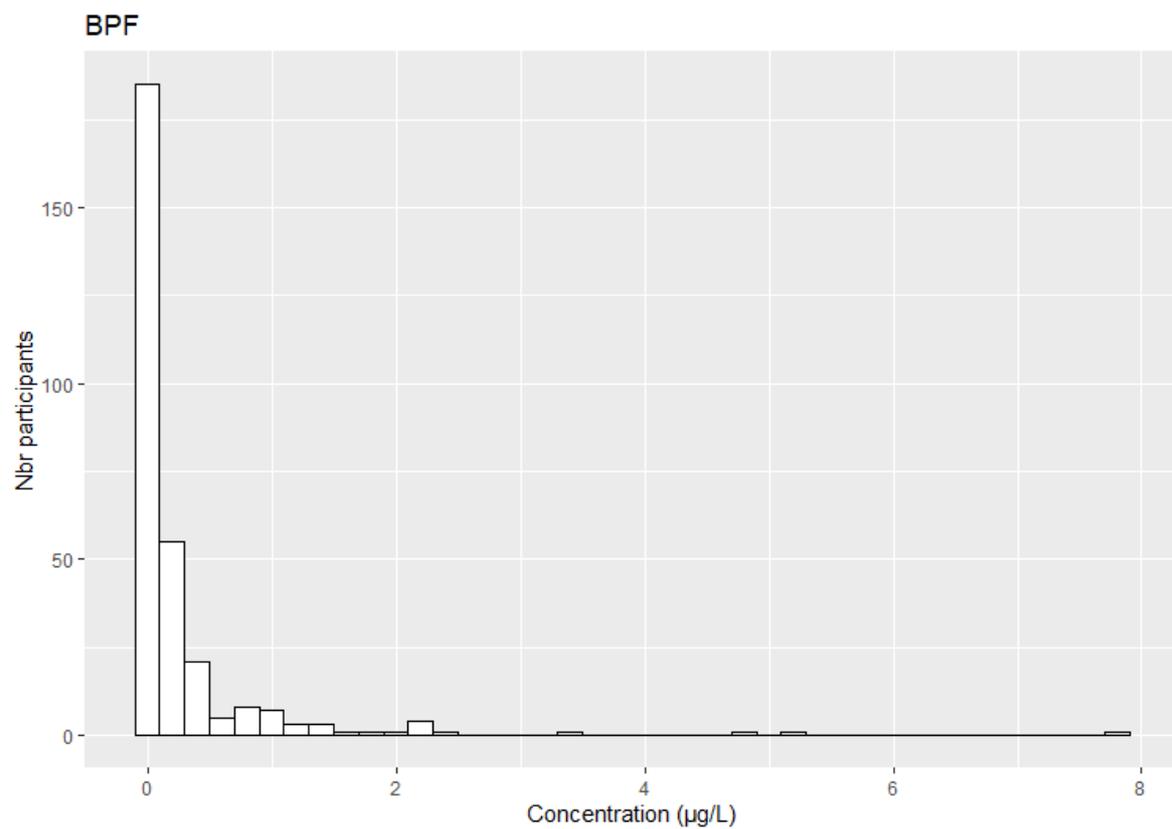
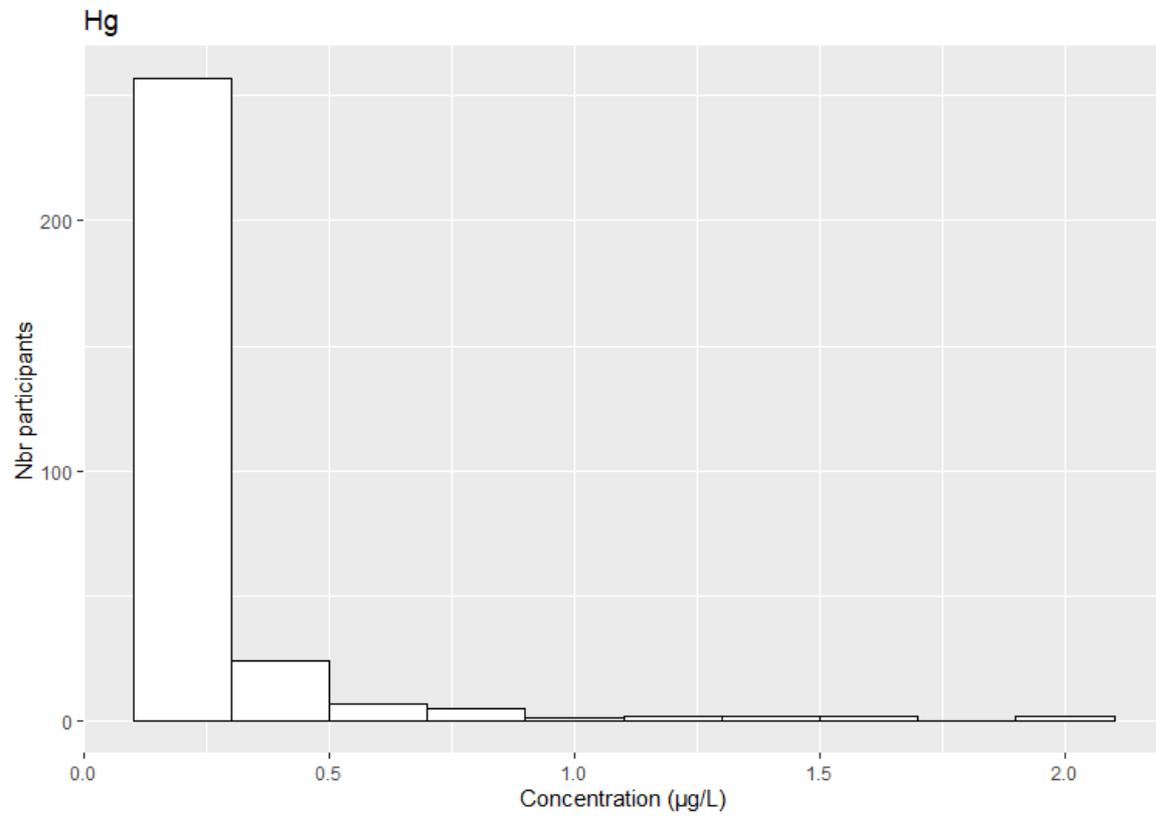
of biscay. Spain. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2015, 68: 476–488.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00244-014-0107-6>

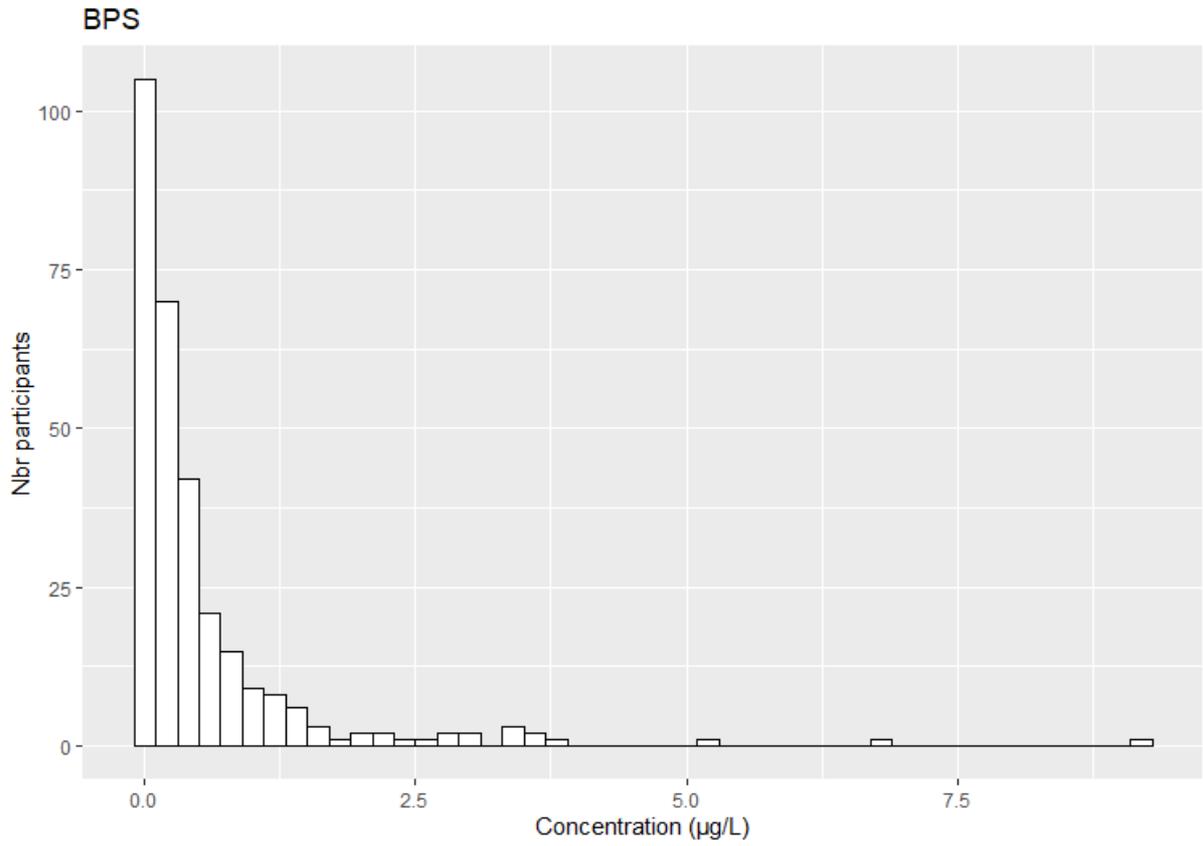
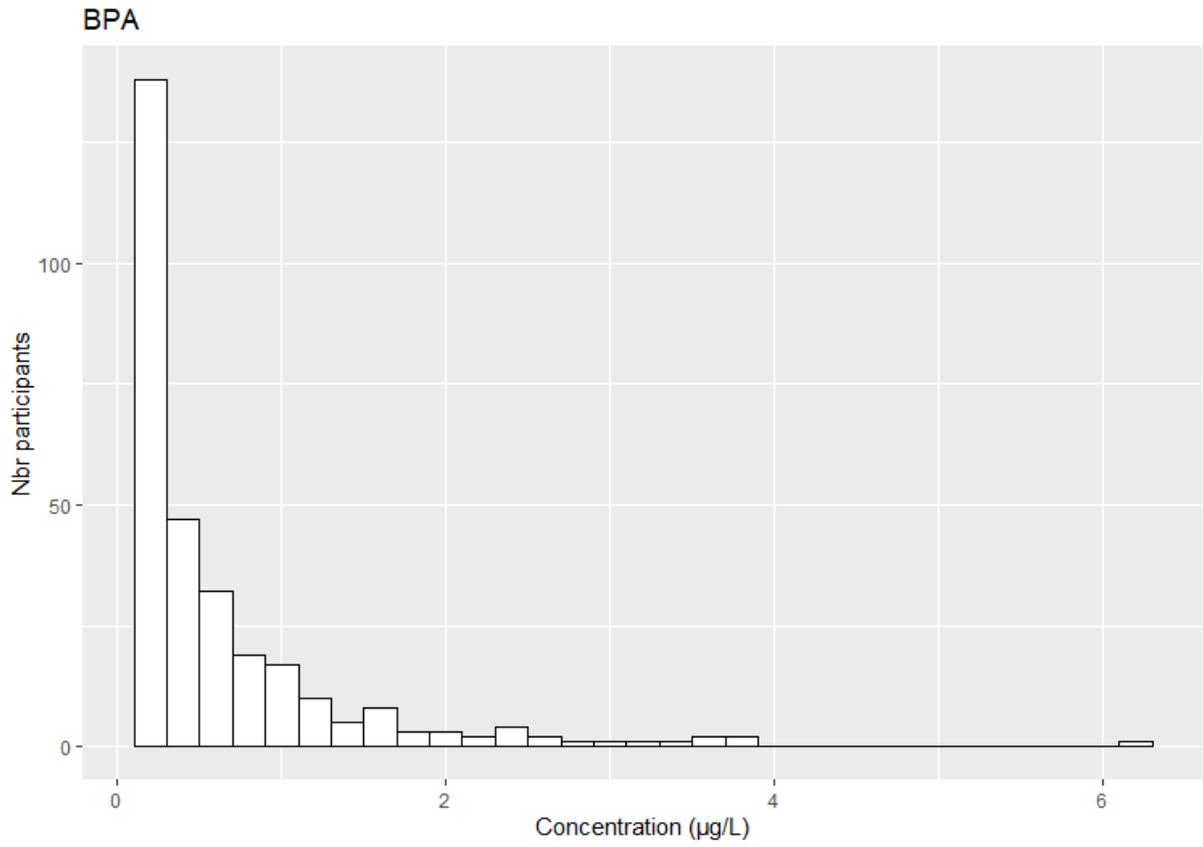
ANNEXES

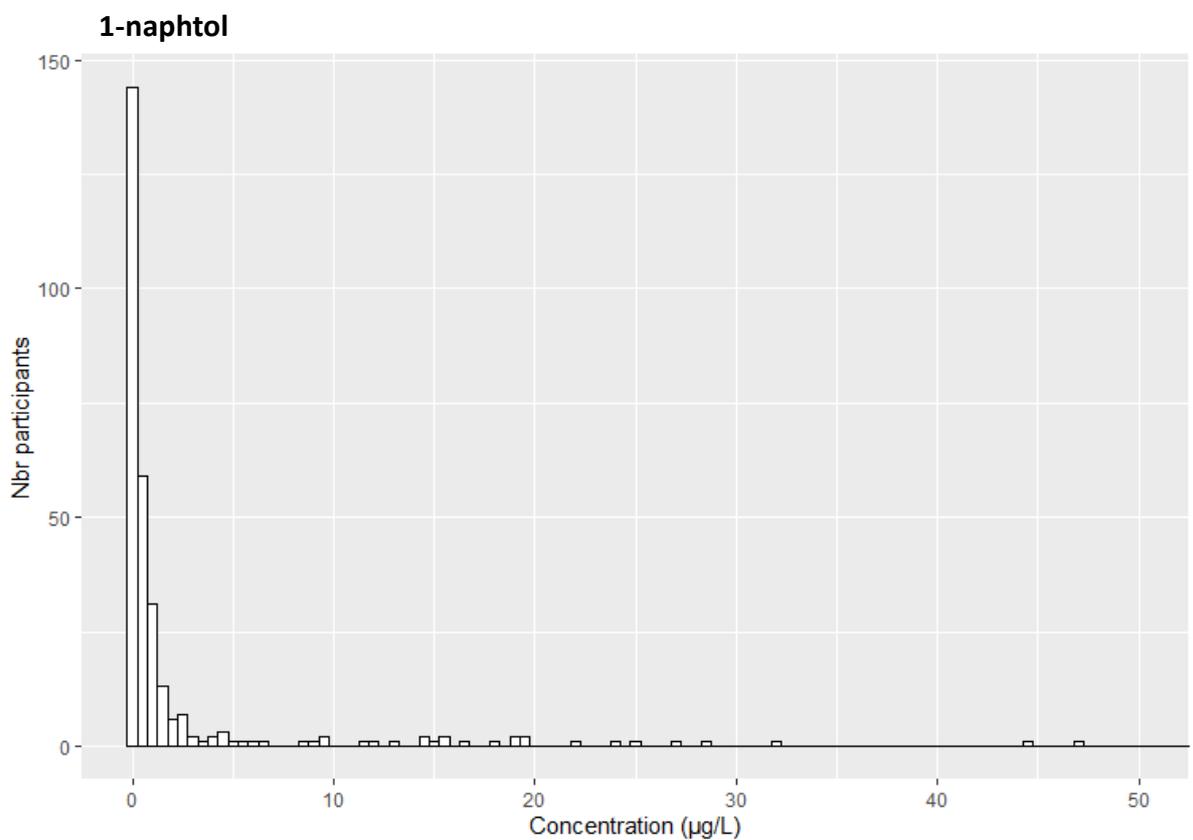
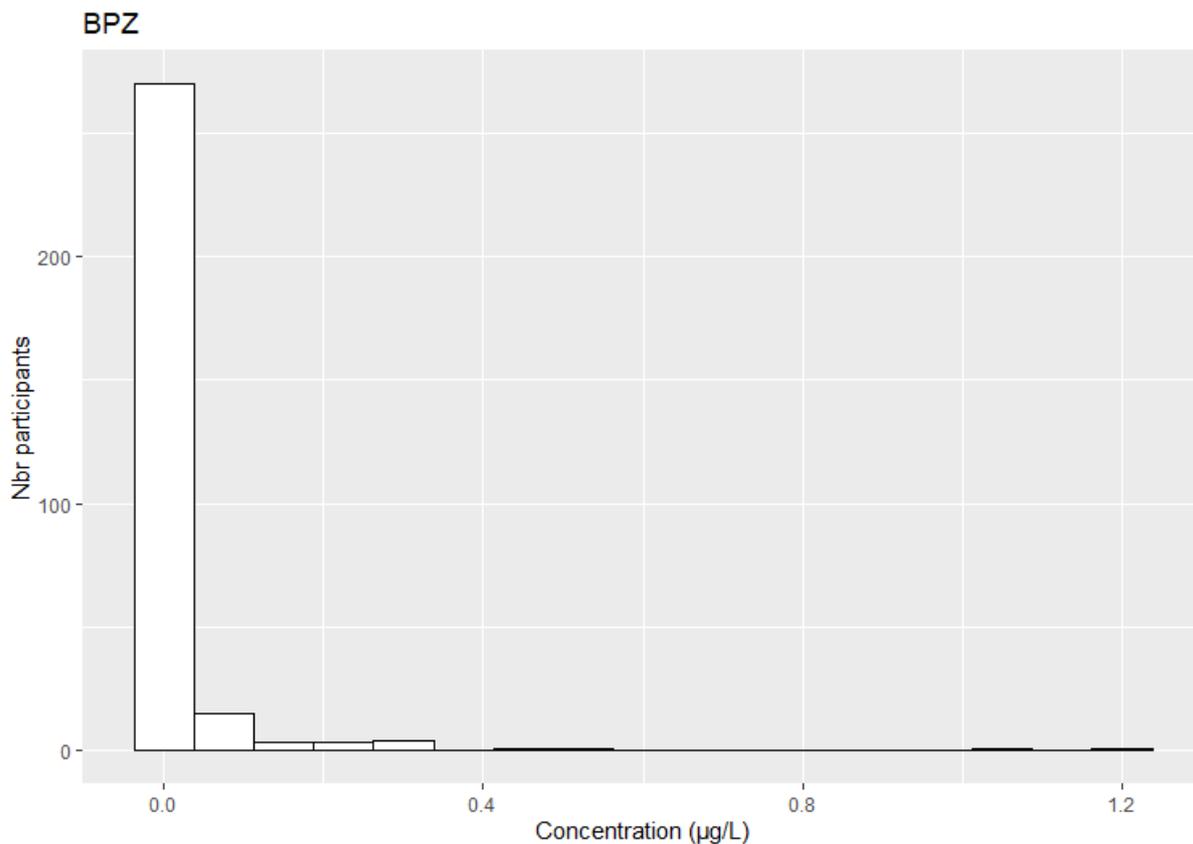
ANNEXE 1 - Histogrammes des distributions de valeurs dans la population adultes (40-59 ans) pour chacun des biomarqueurs étudiés.

ANNEXE 2 - Statistiques descriptives pour les biomarqueurs urinaires ajustés par rapport à la créatinine (en $\mu\text{g/g}$ créatinine)

Annexe 1 : Histogrammes des distributions de valeurs dans la population adultes (40-59 ans) pour chacun des biomarqueurs étudiés.

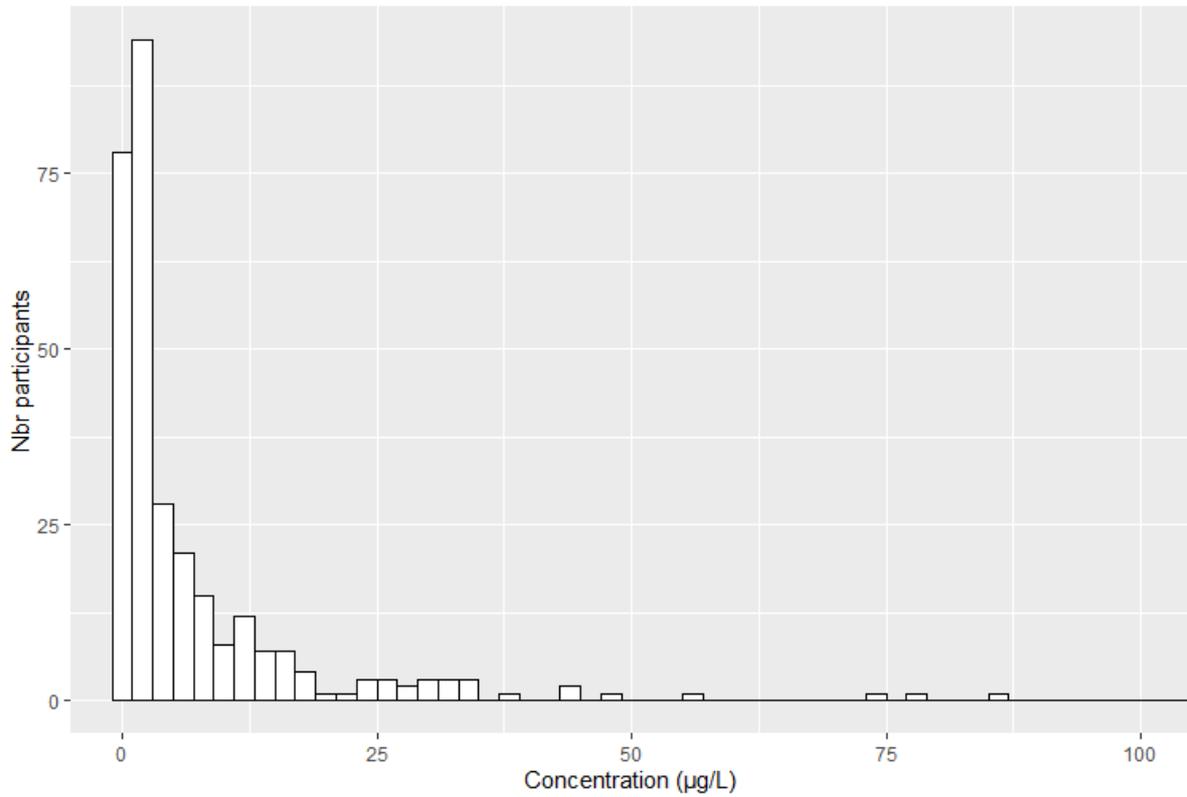






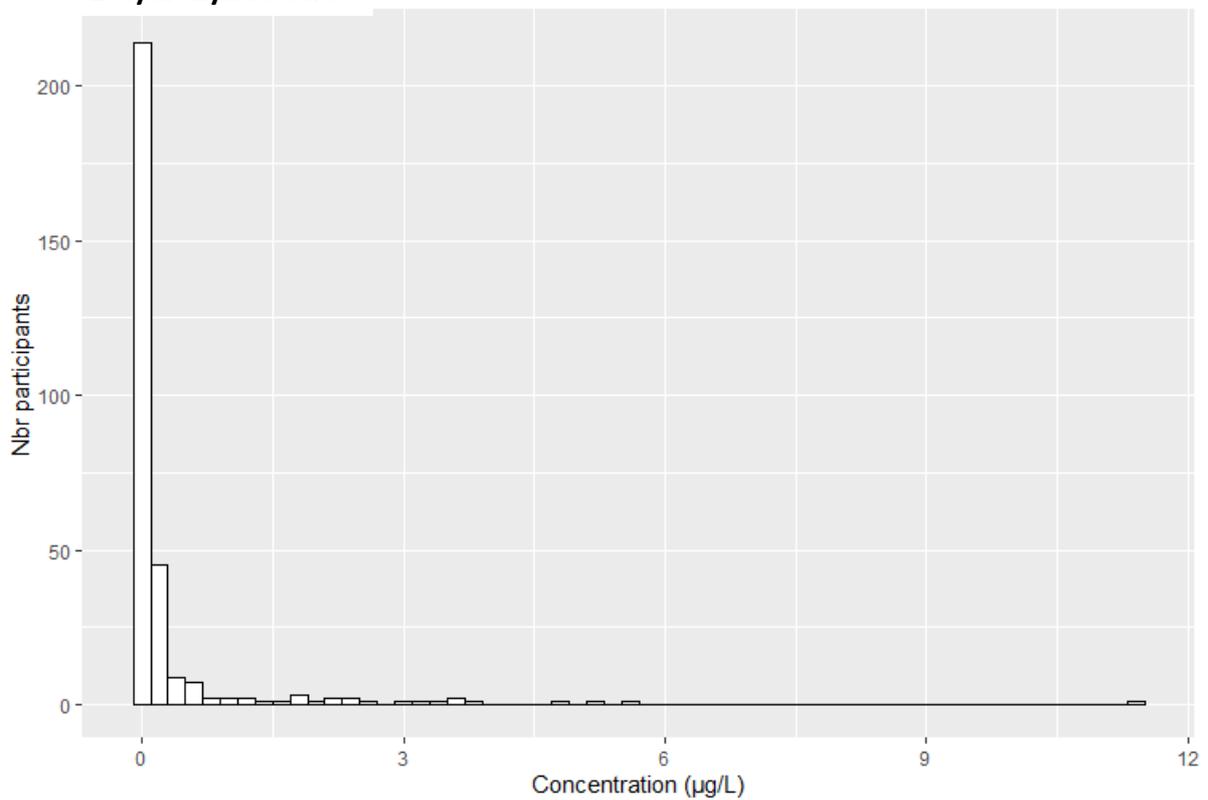
Des valeurs extrêmes ont été retirées pour plus de lisibilité

2-naphtol

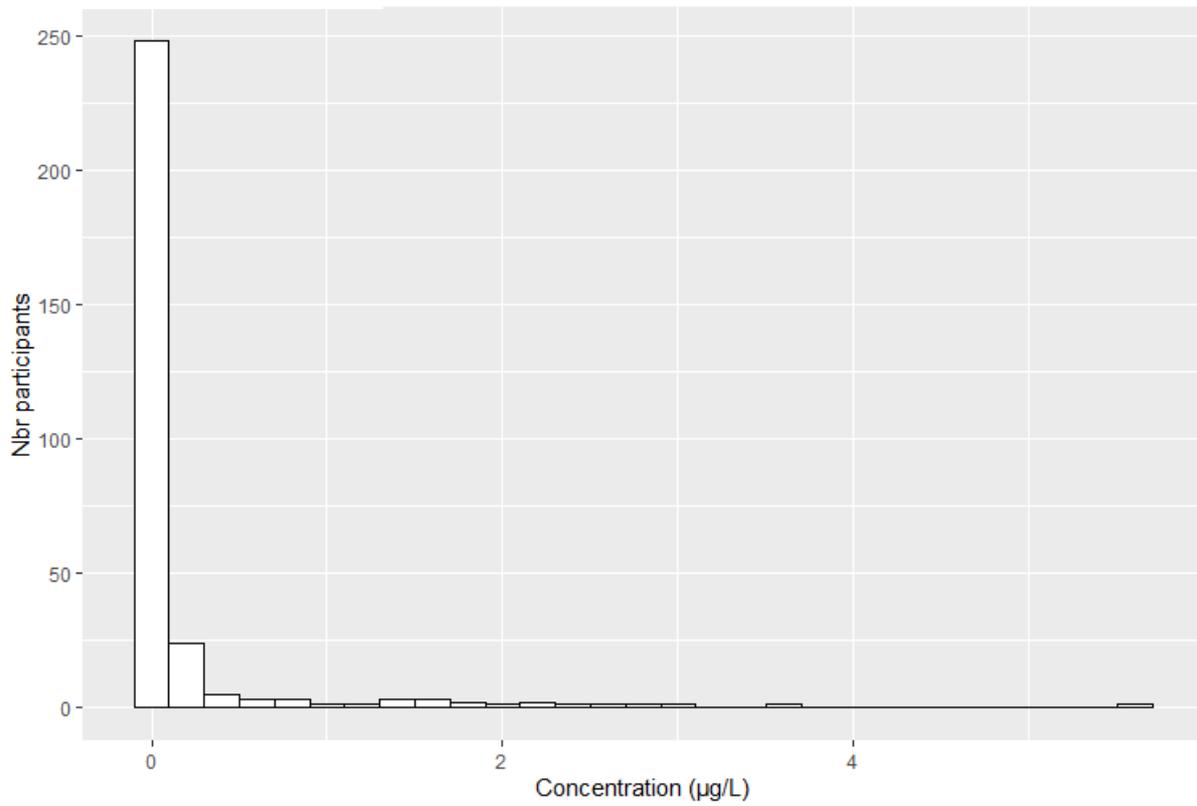


Des valeurs extrêmes ont été retirées pour plus de lisibilité

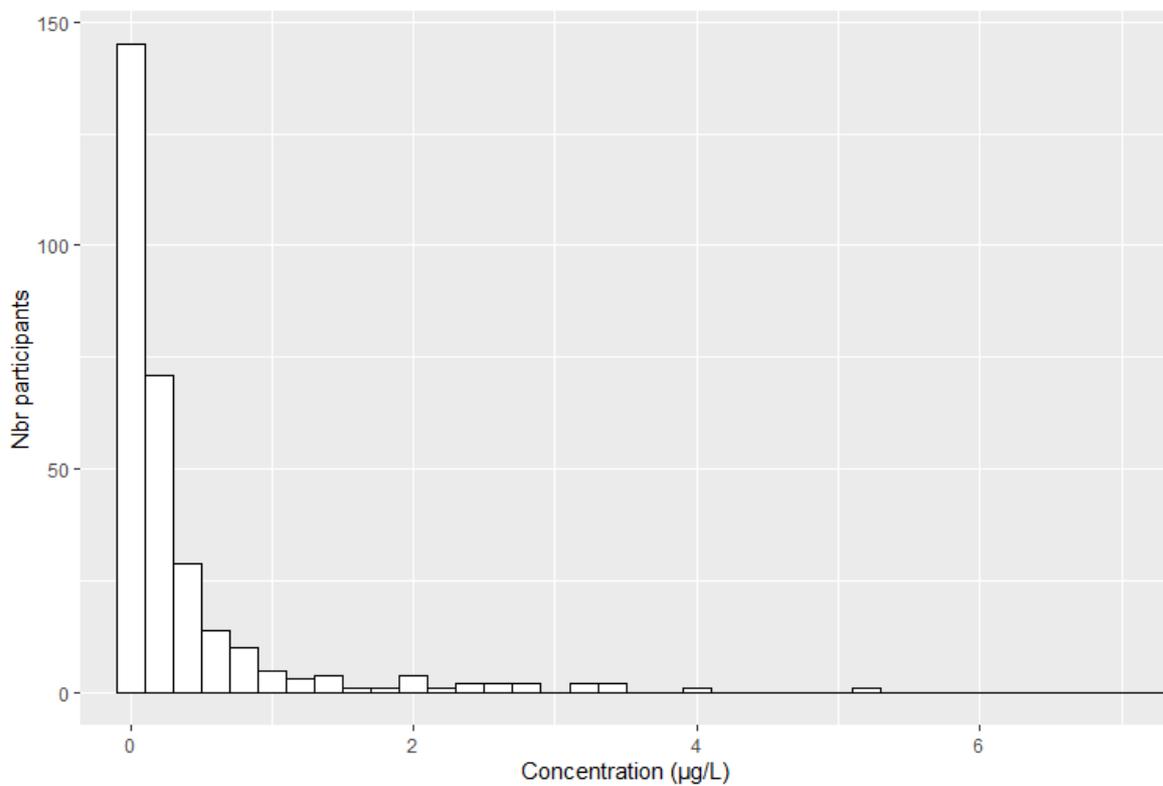
2-hydroxyfluorène



3-hydroxyfluorène

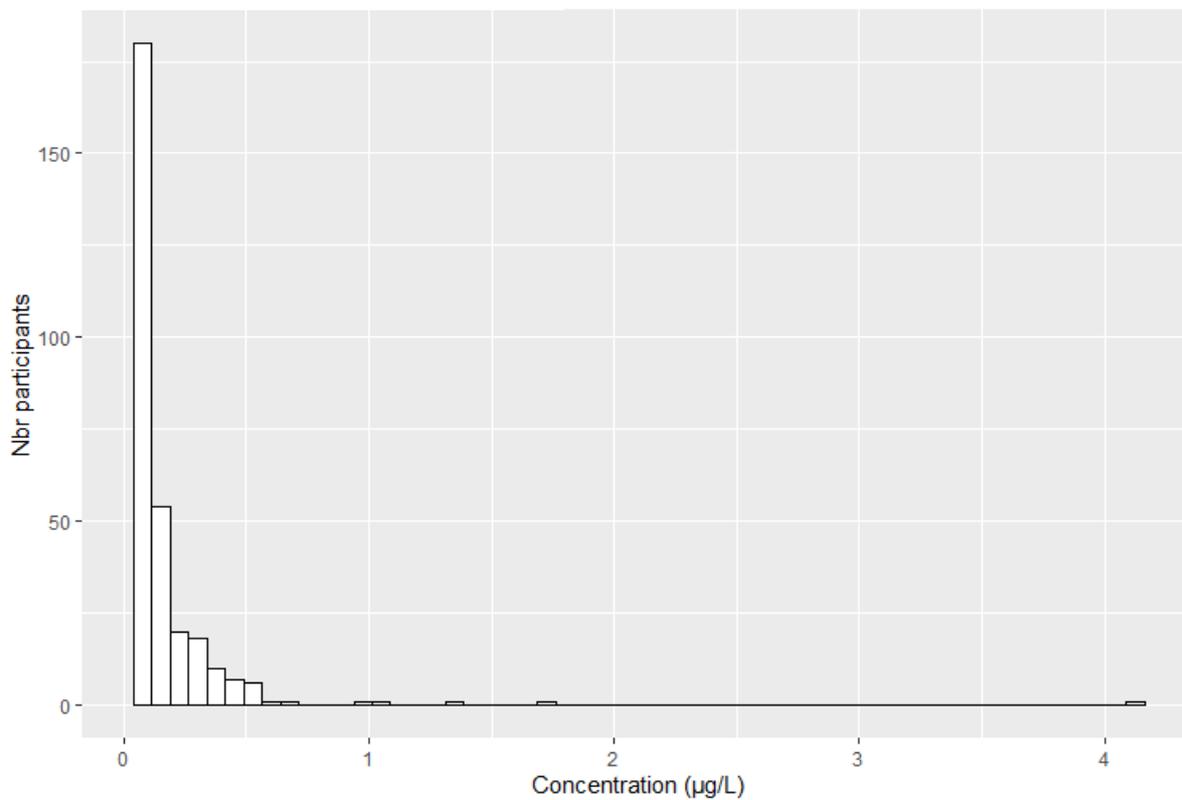


9-hydroxyfluorène

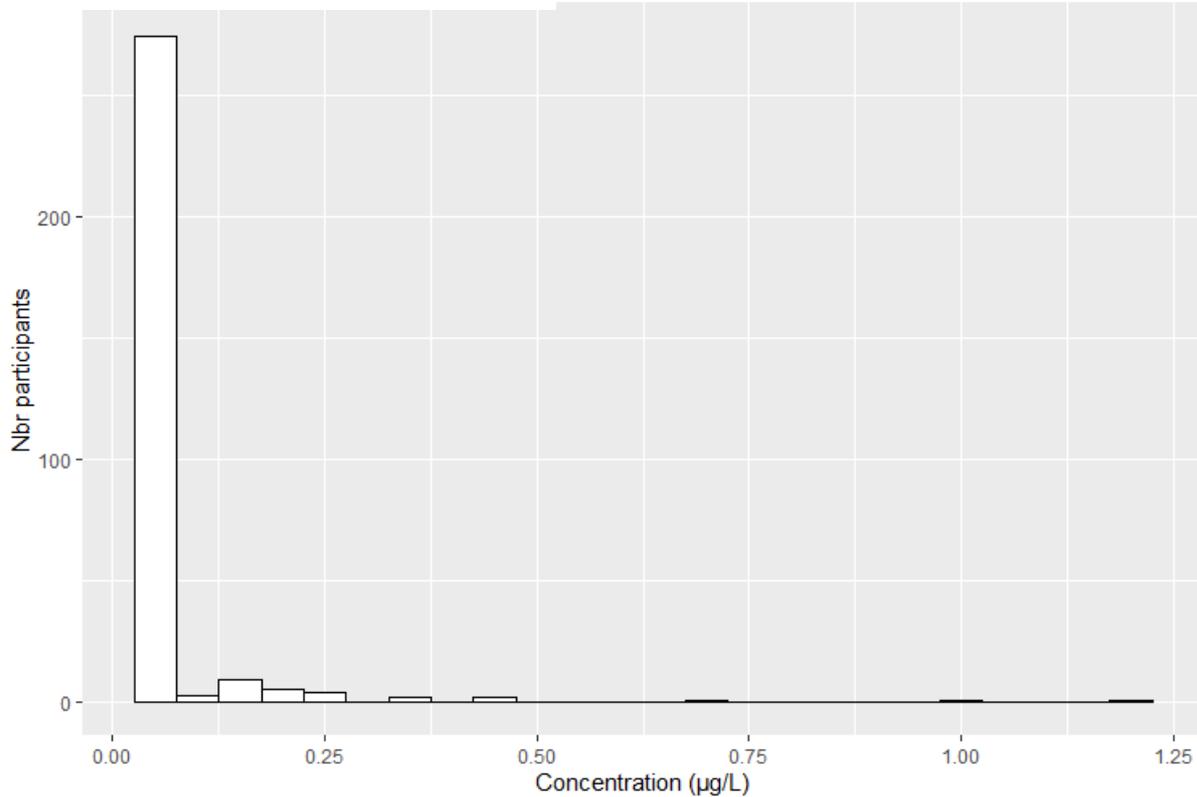


Des valeurs extrêmes ont été retirées pour plus de lisibilité

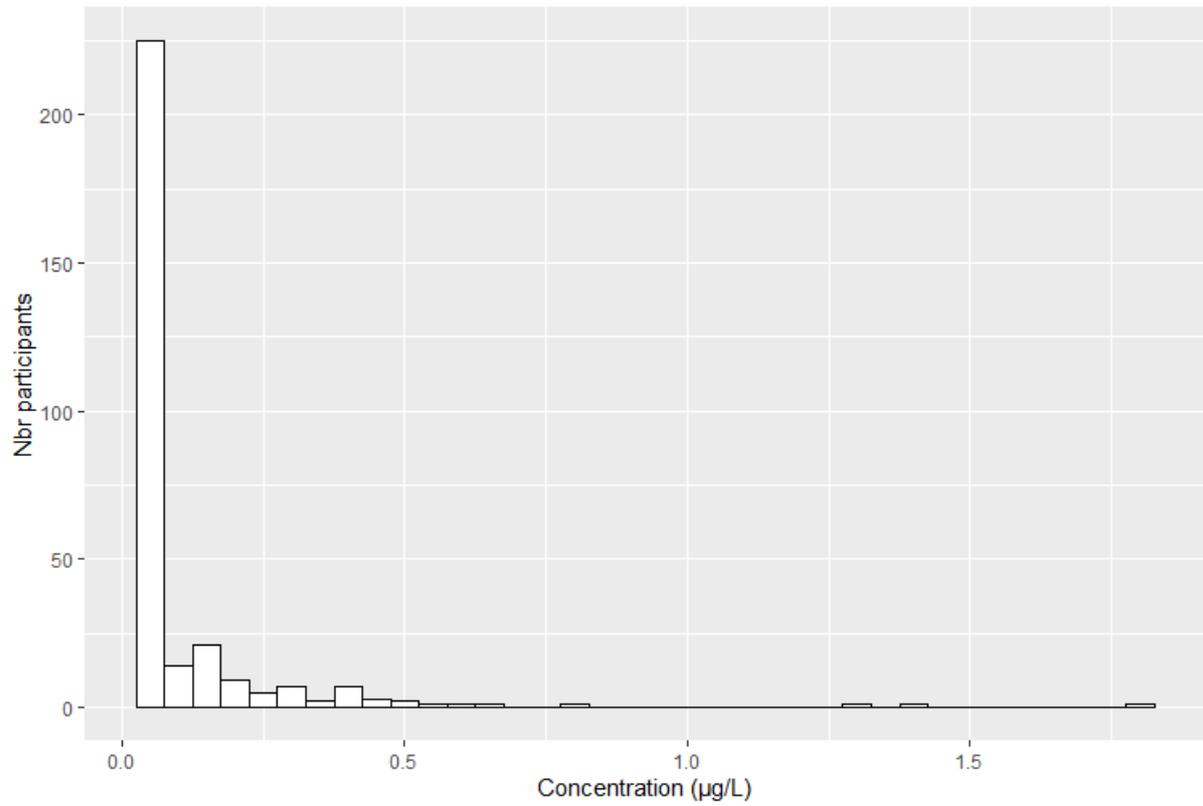
1-hydroxyphénanthrène



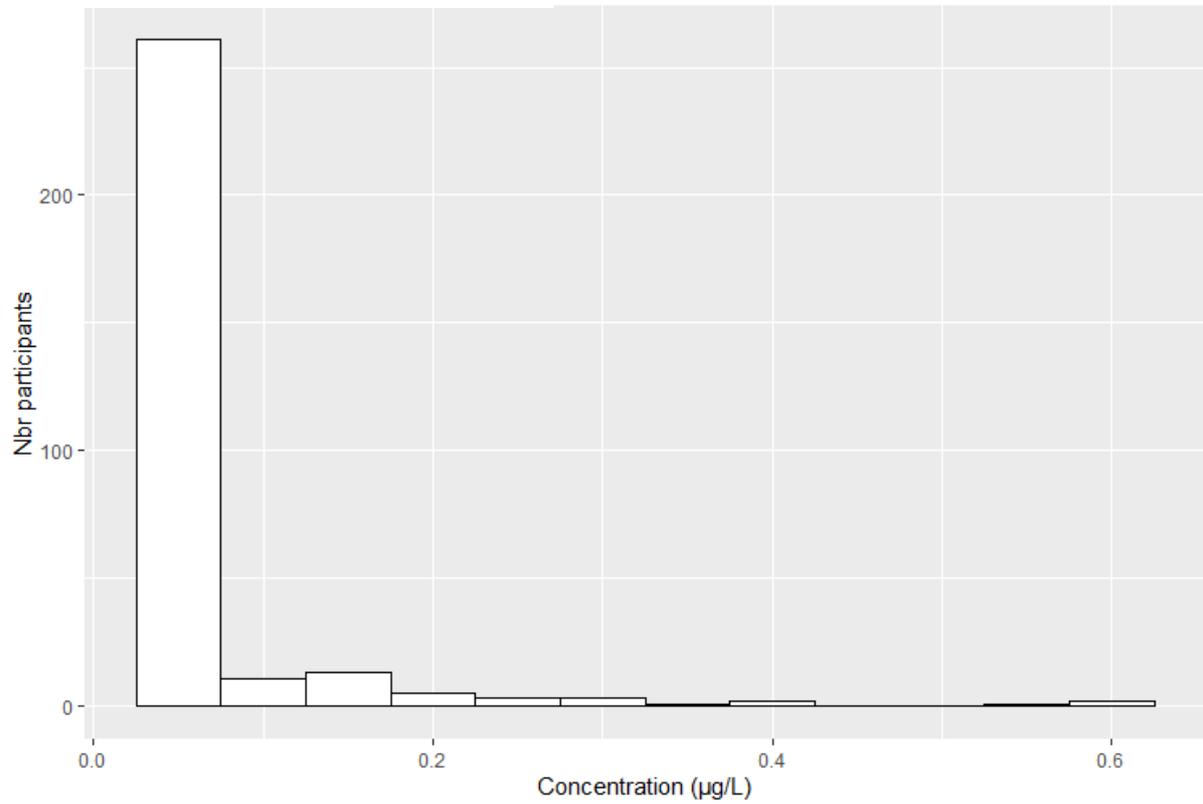
2-hydroxyphénanthrène



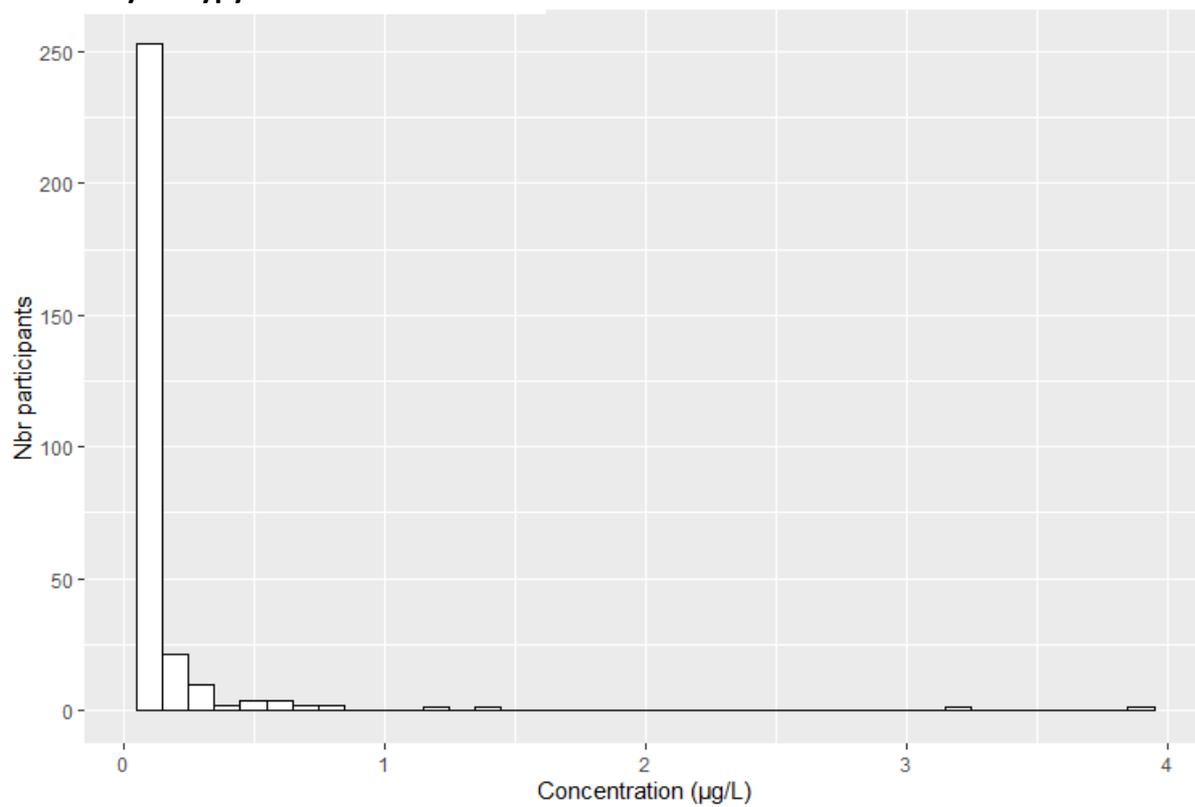
3-hydroxyphénanthrène



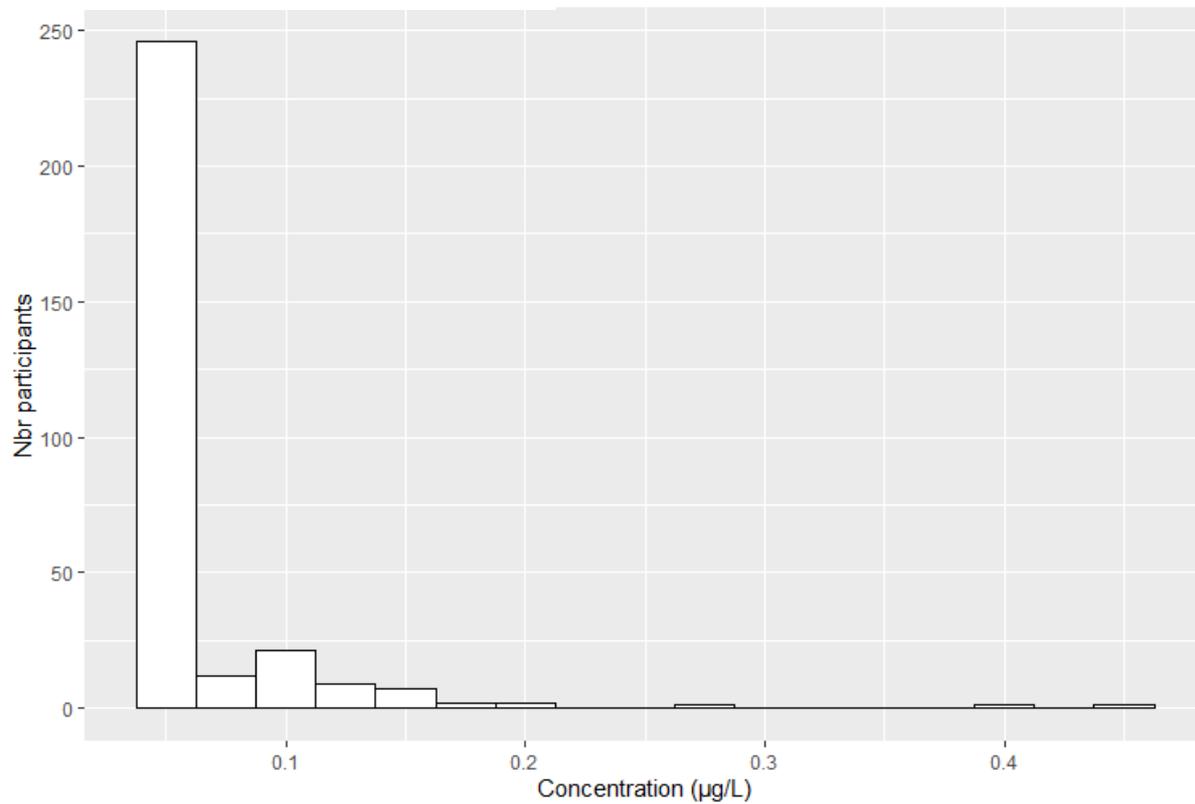
4-hydroxyphénanthrène



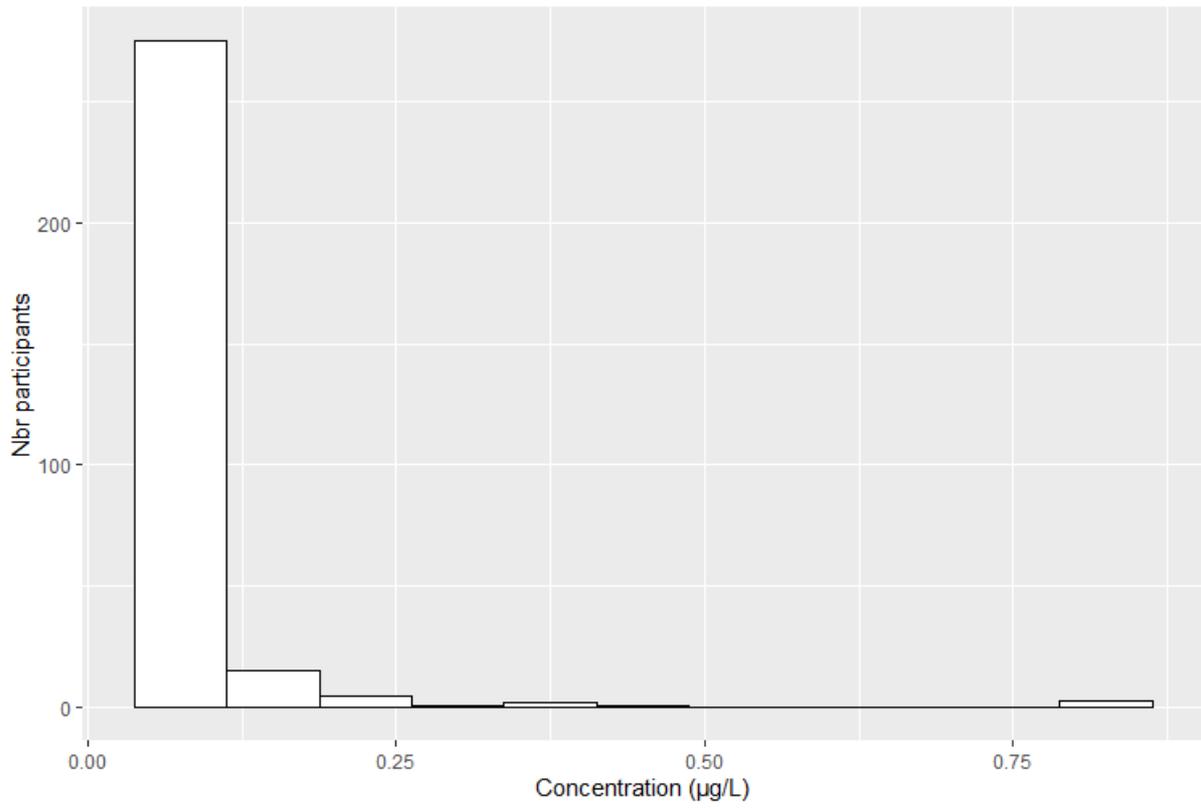
1-hydroxypyrrène



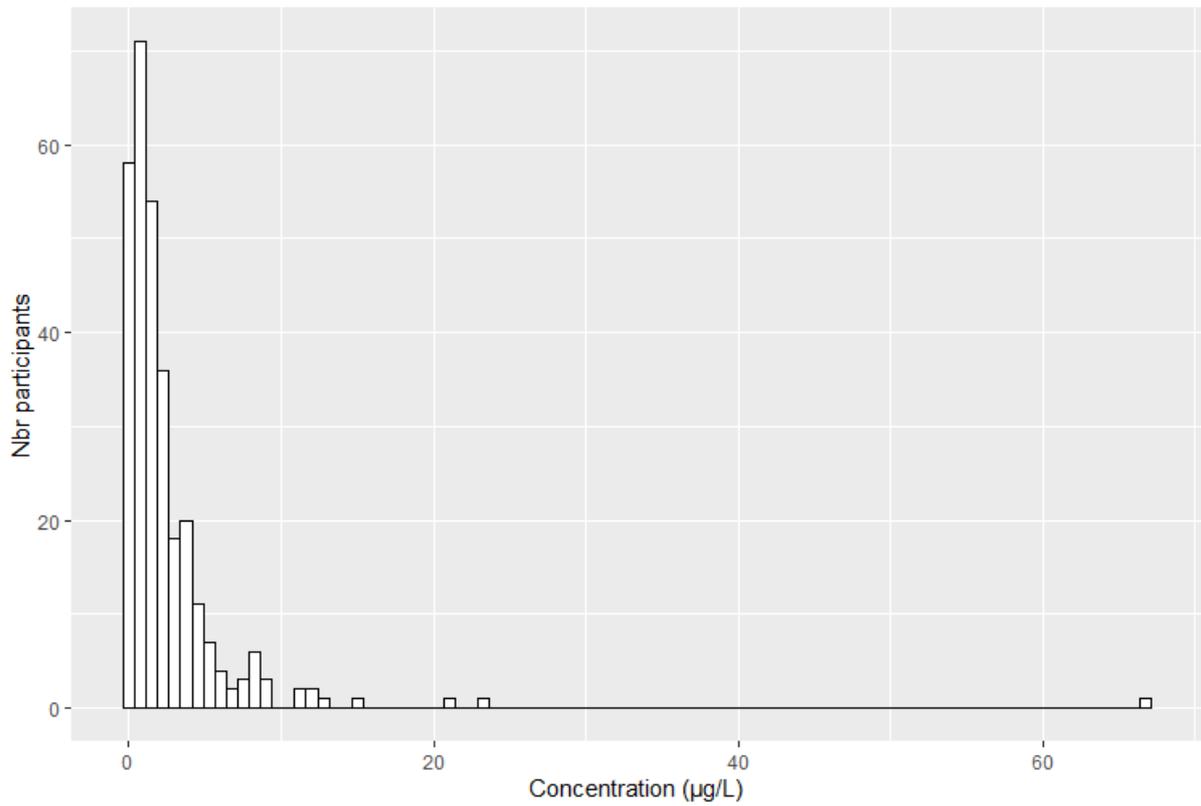
Glyphosate



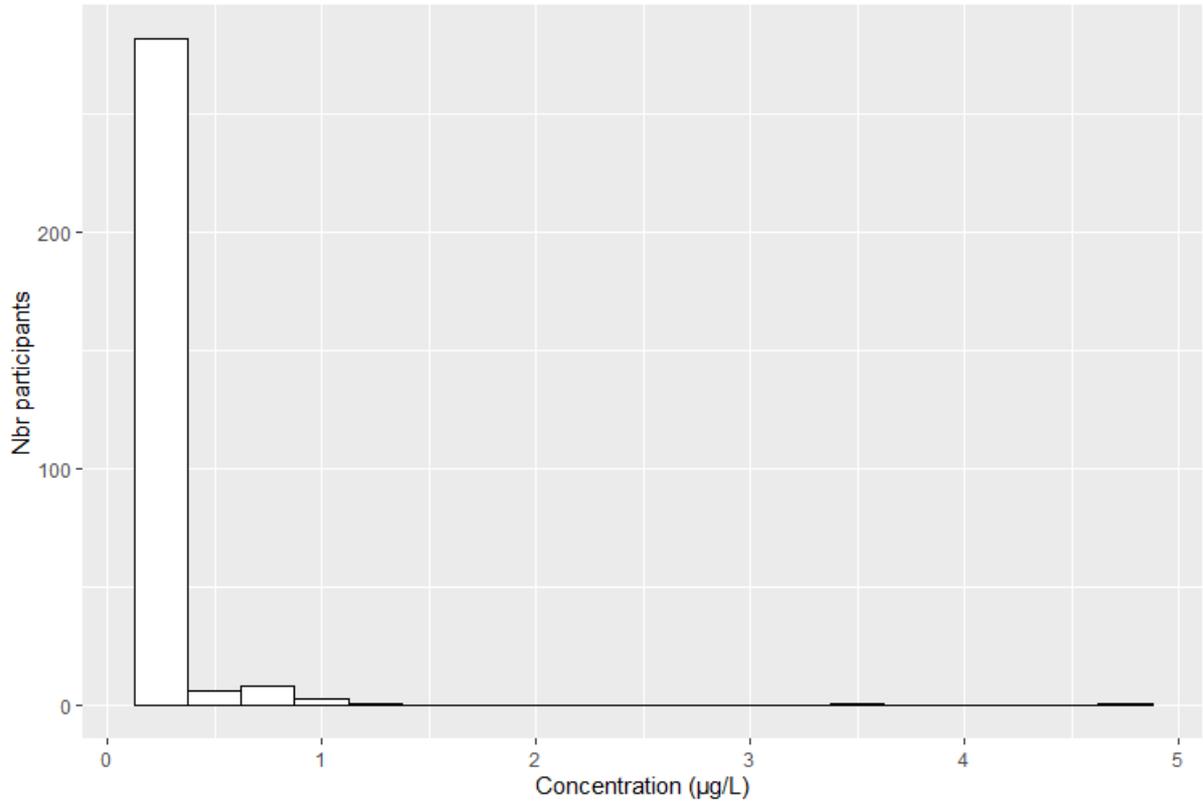
AMPA



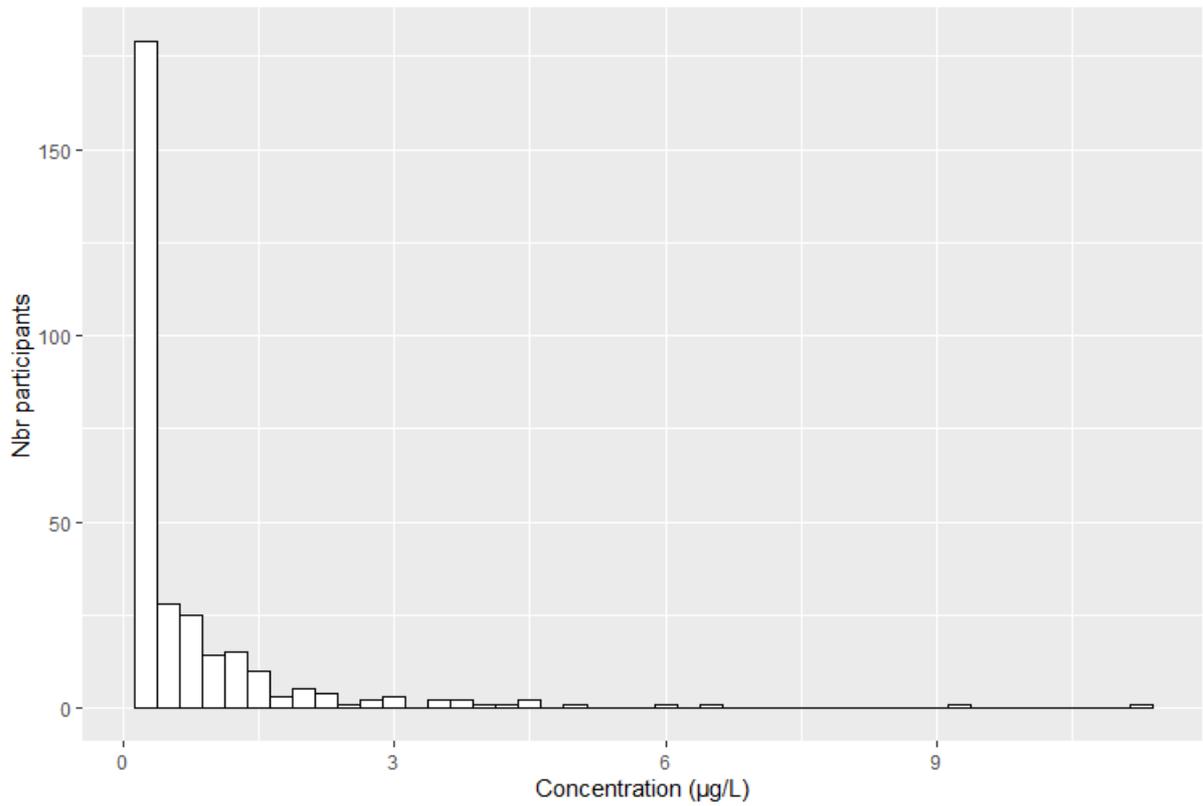
DEP

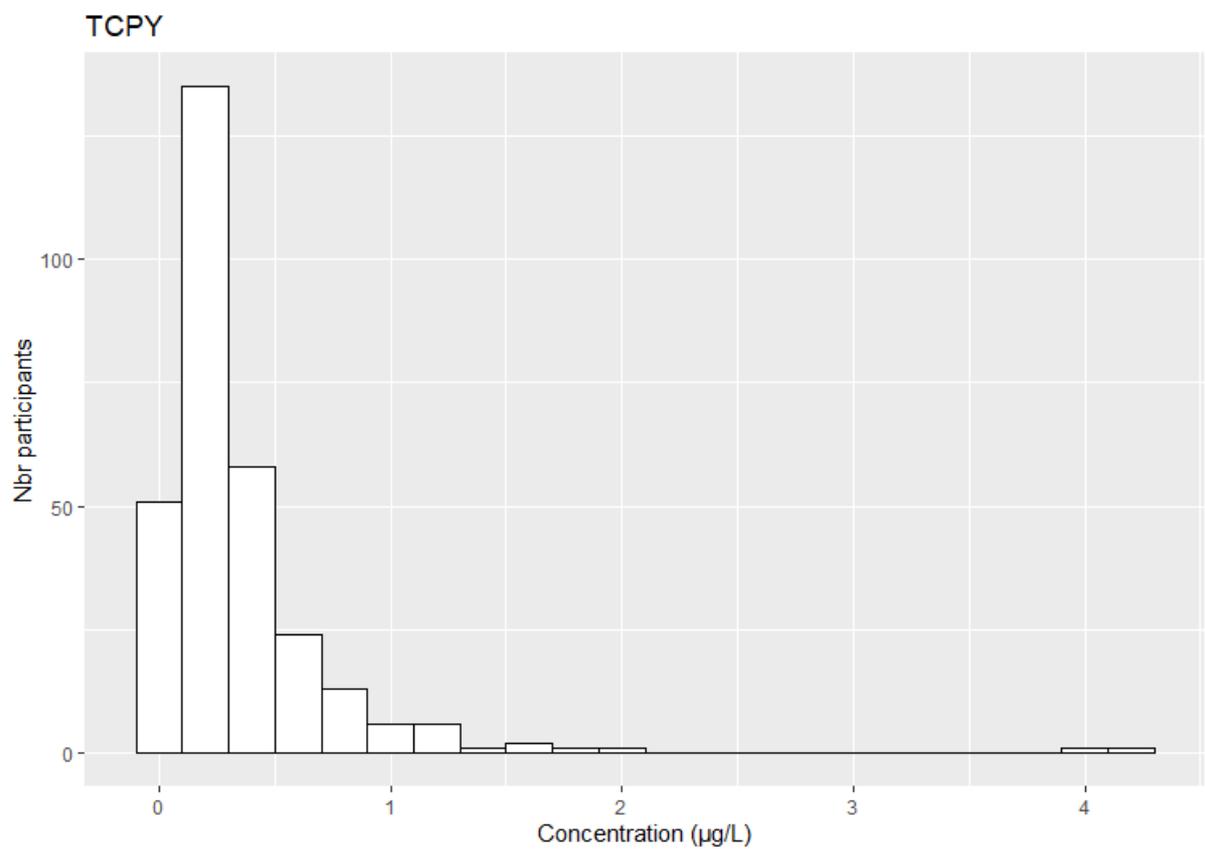
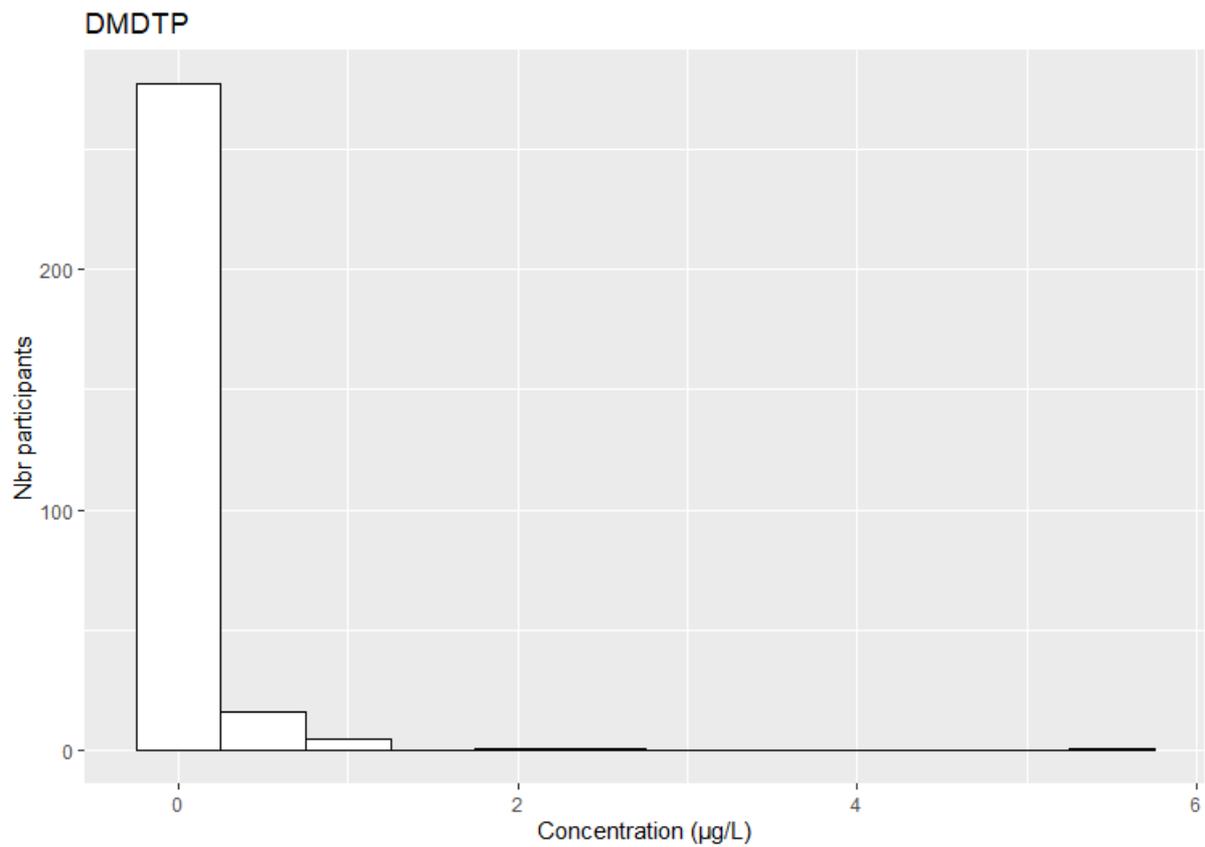


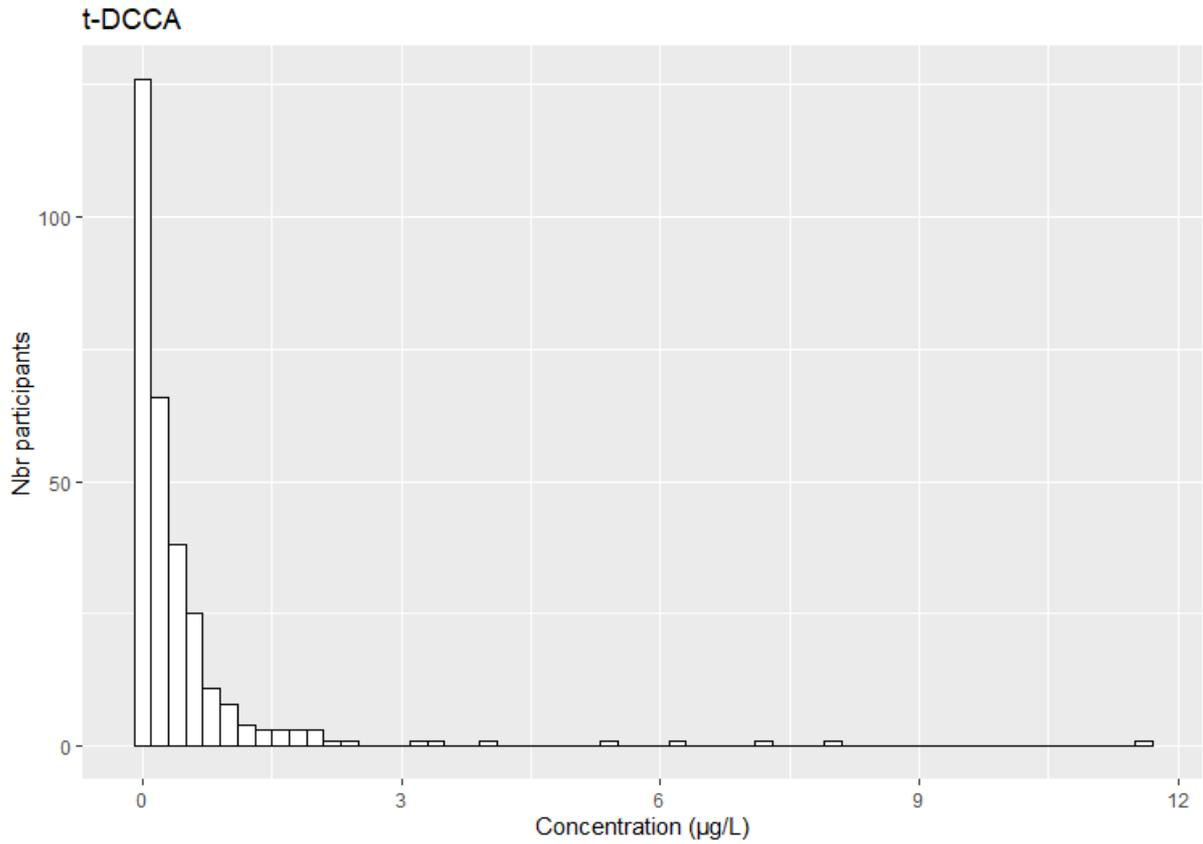
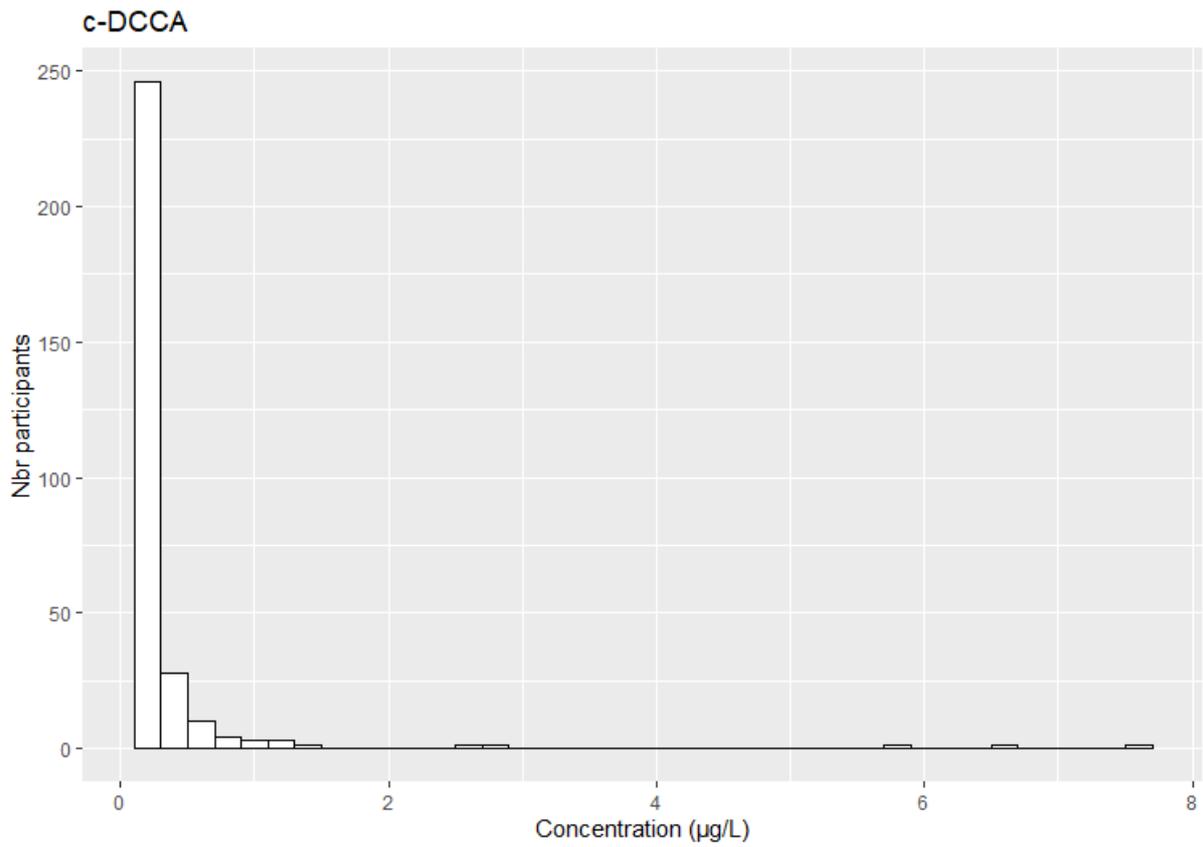
DETP

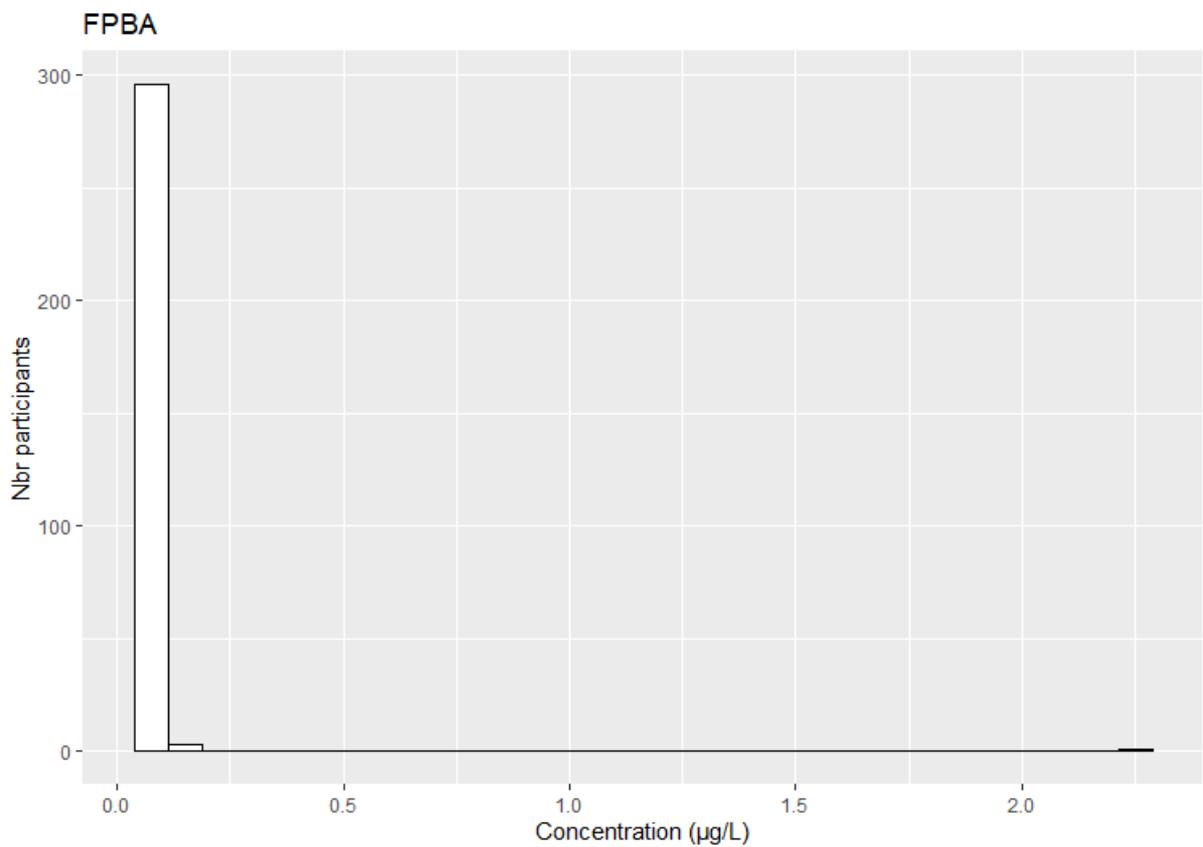
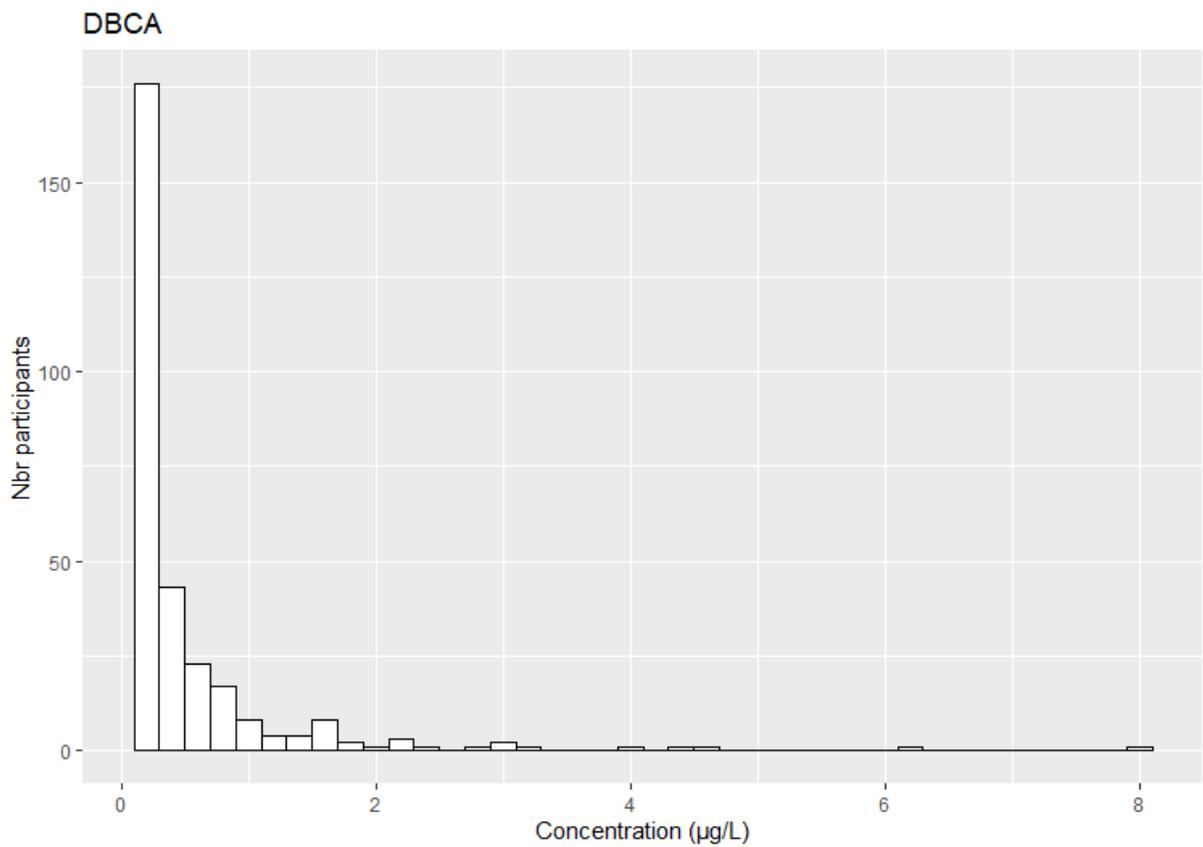


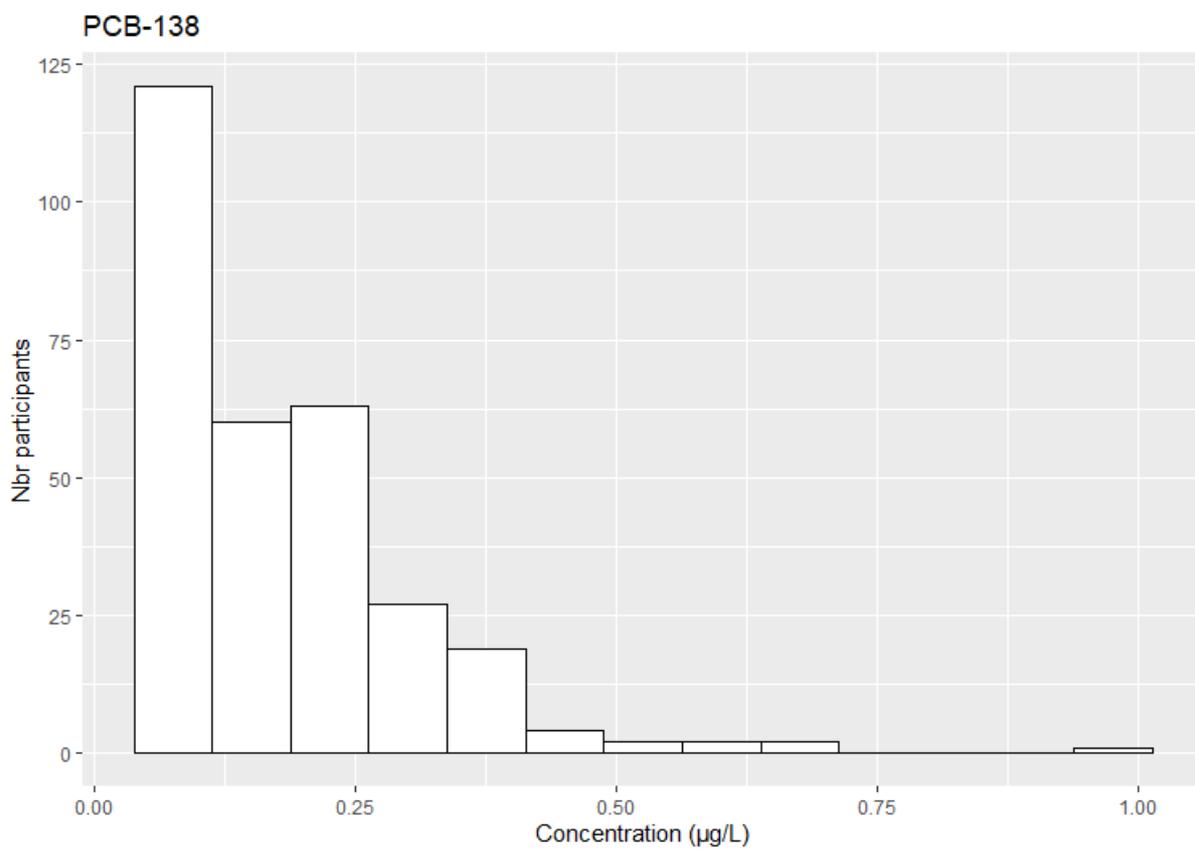
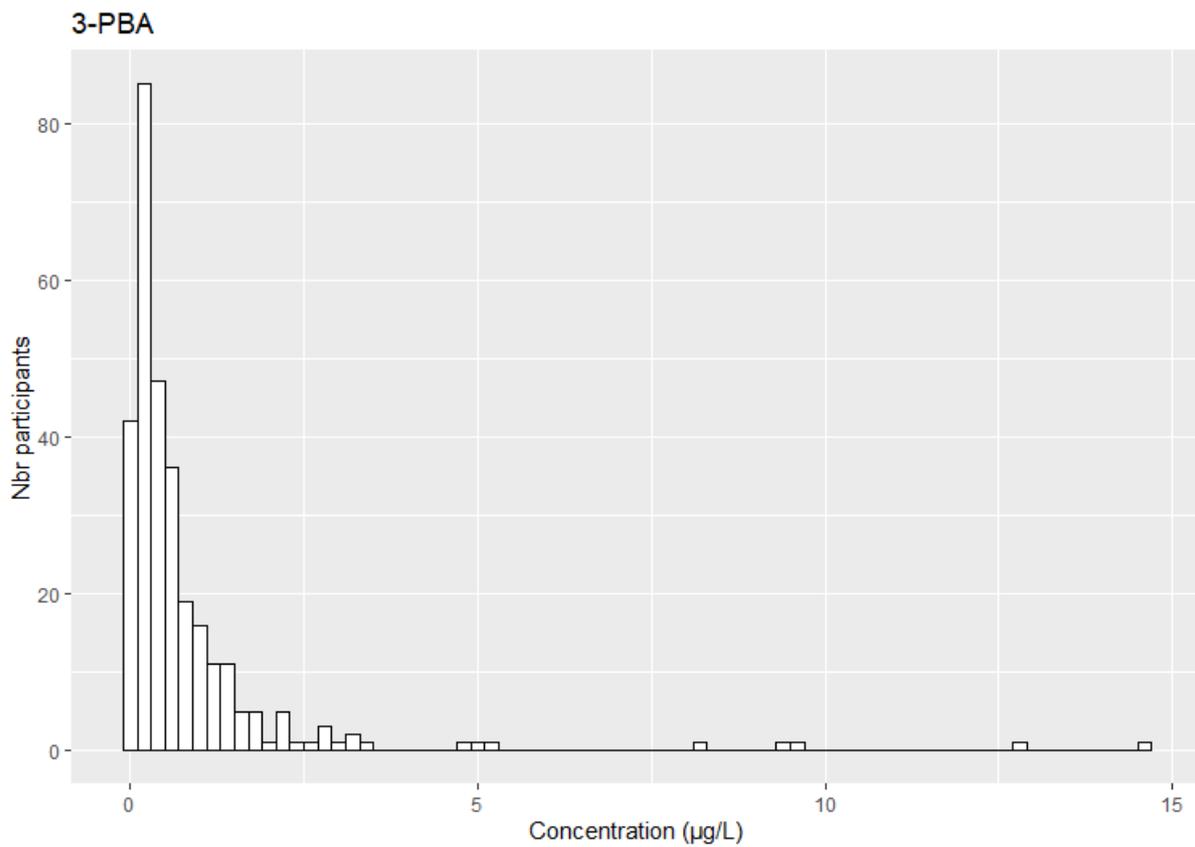
DMTP



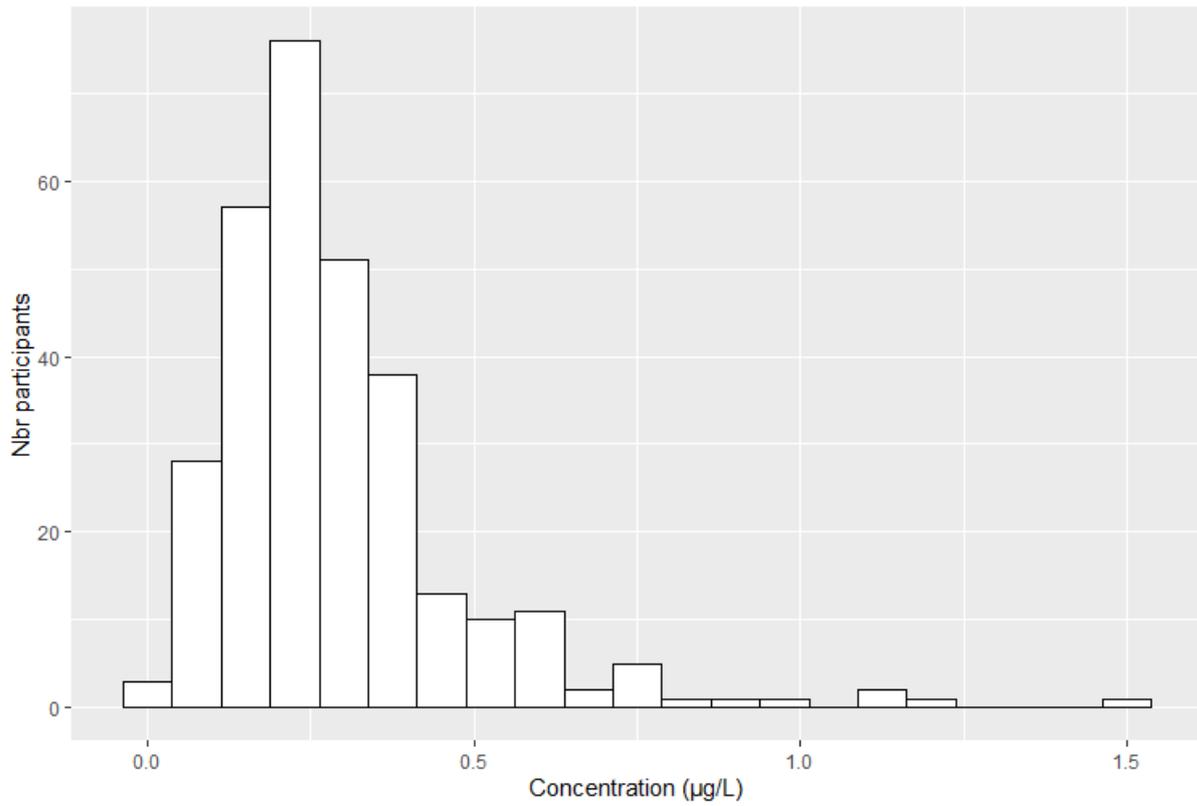




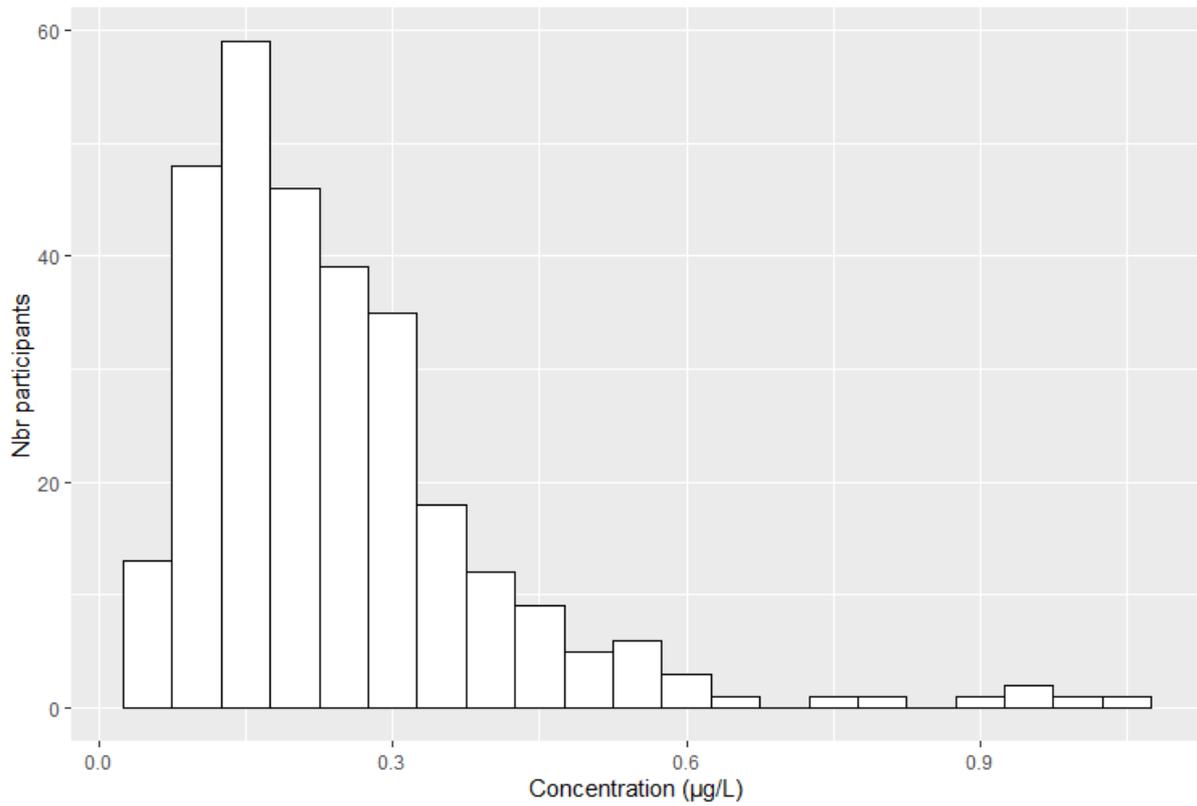


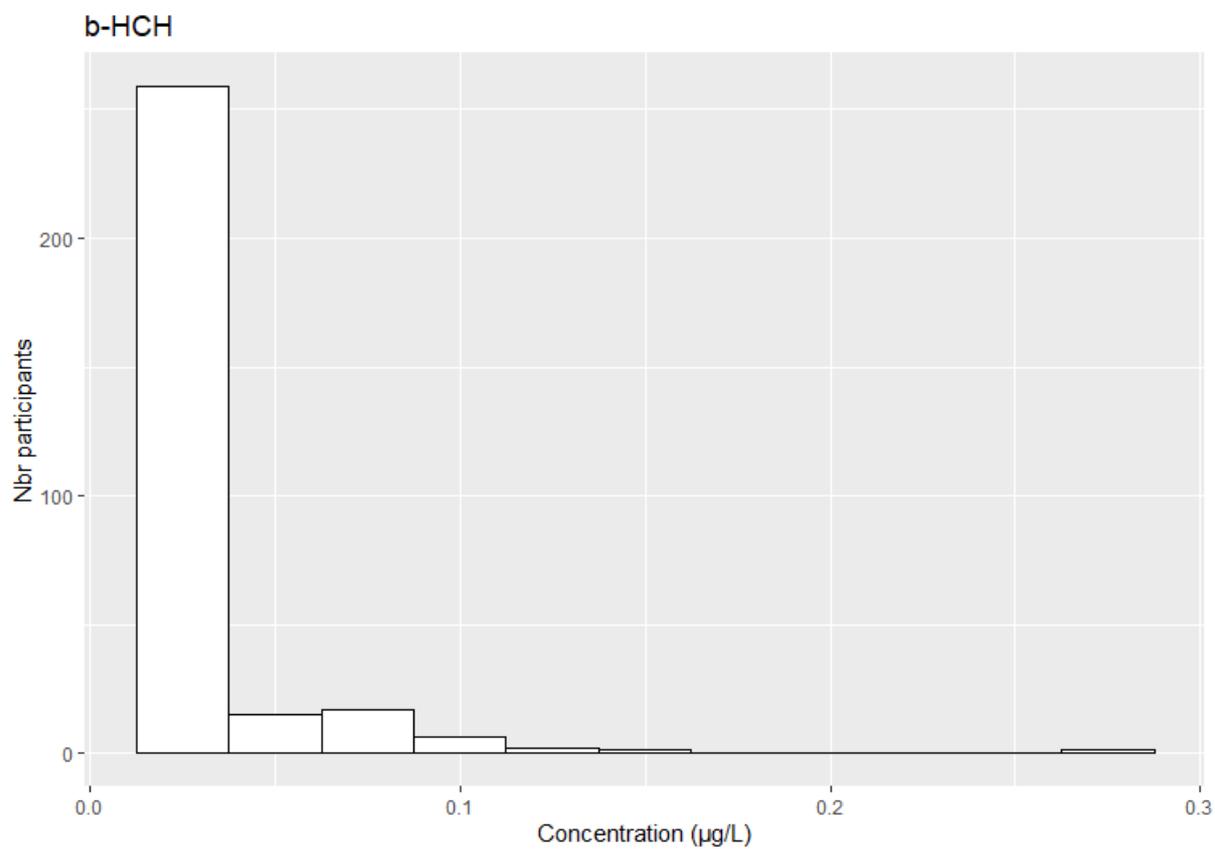
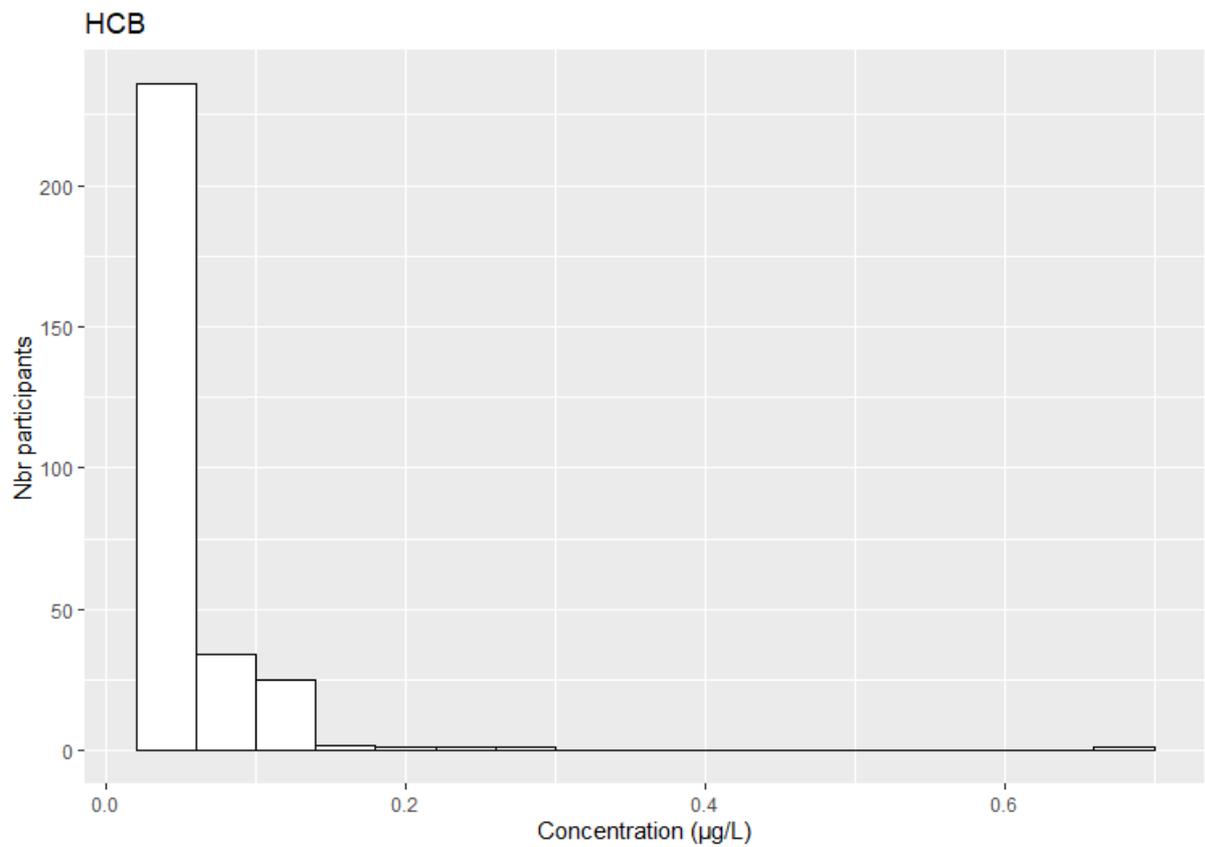


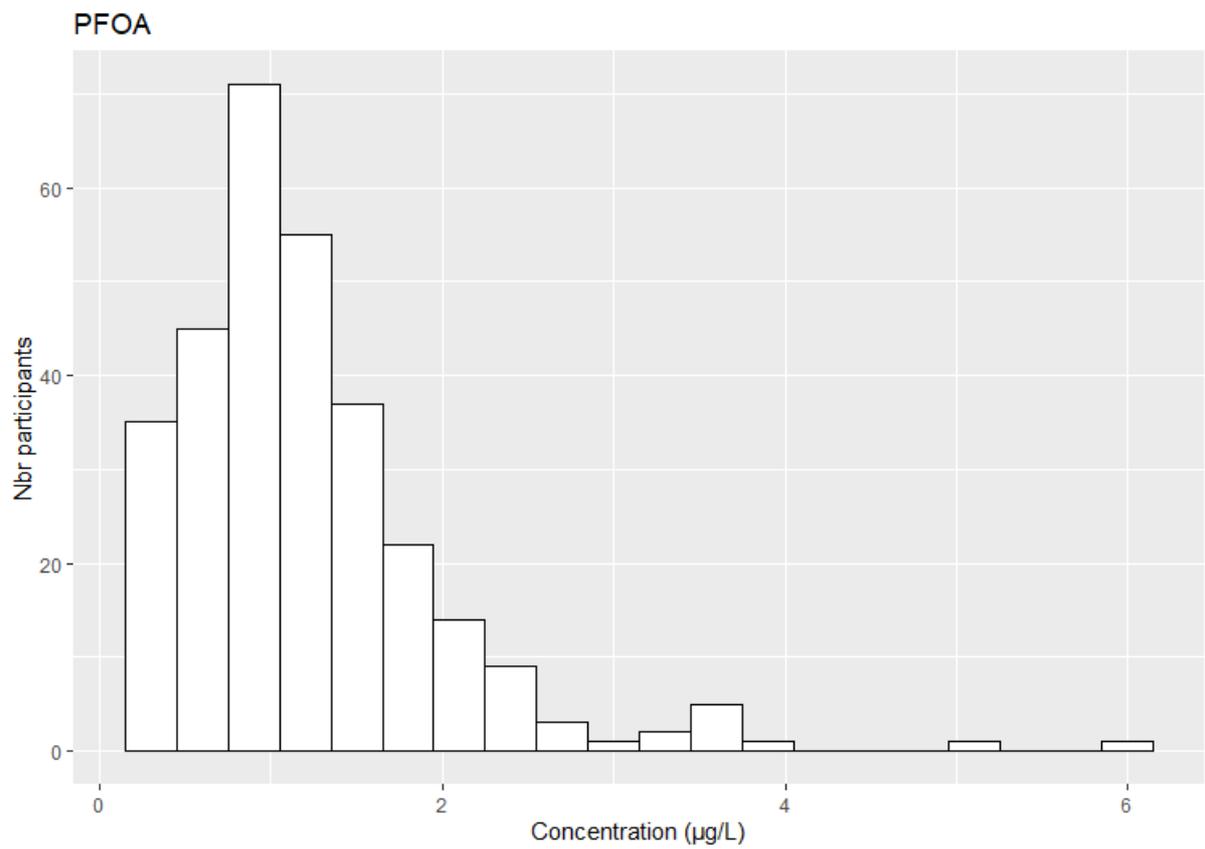
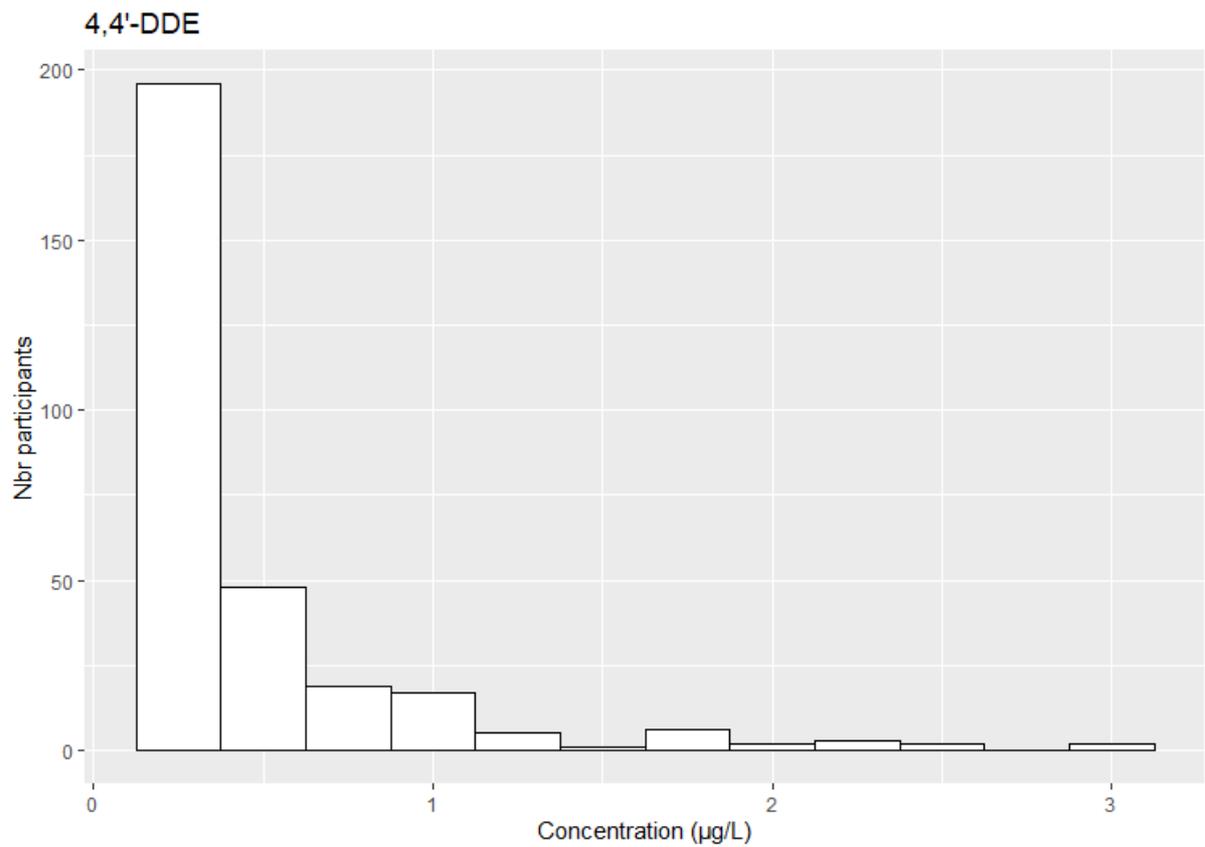
PCB-153

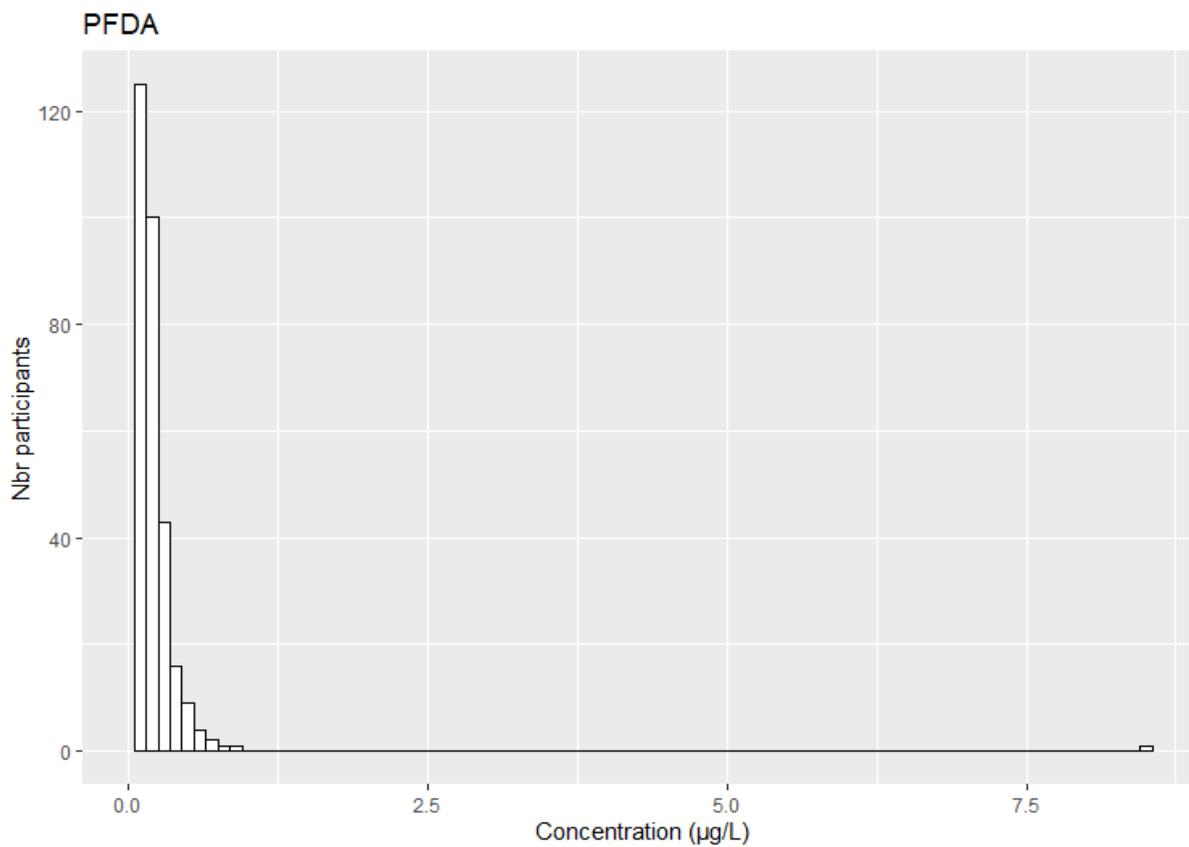
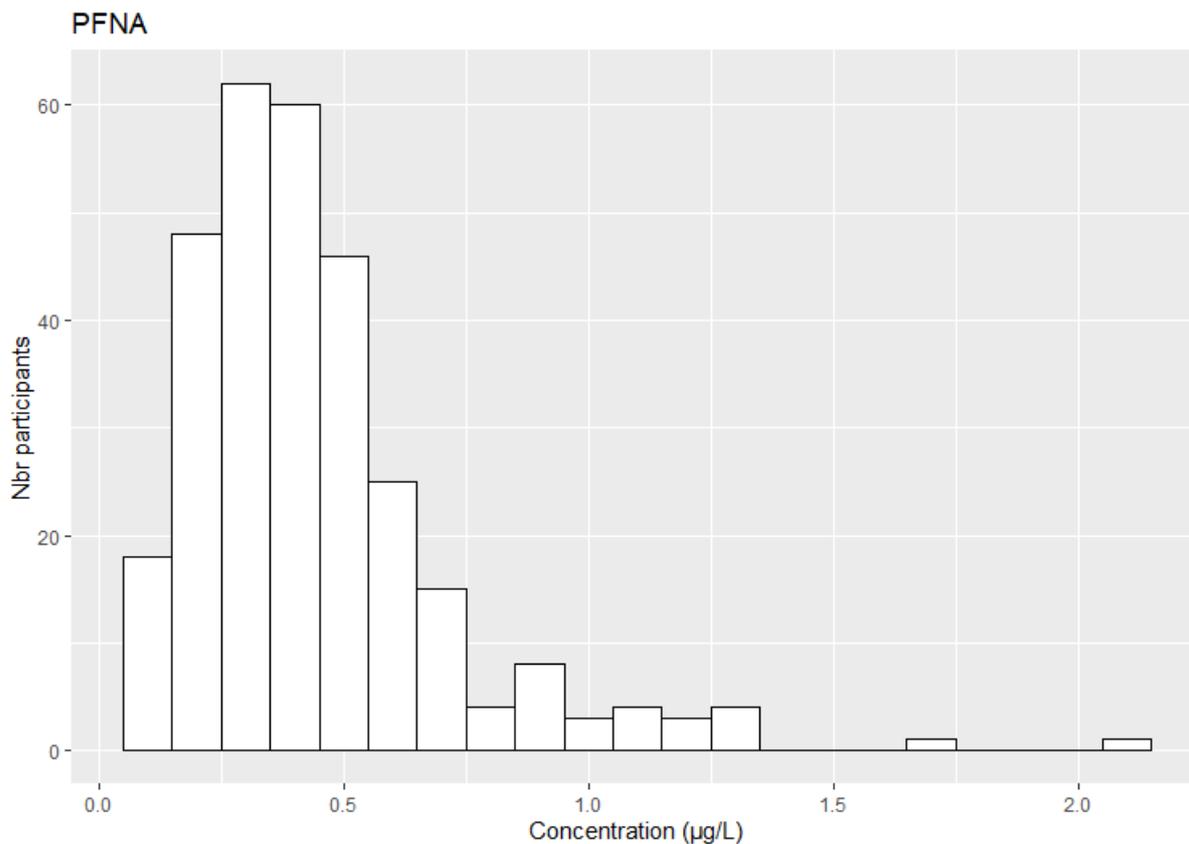


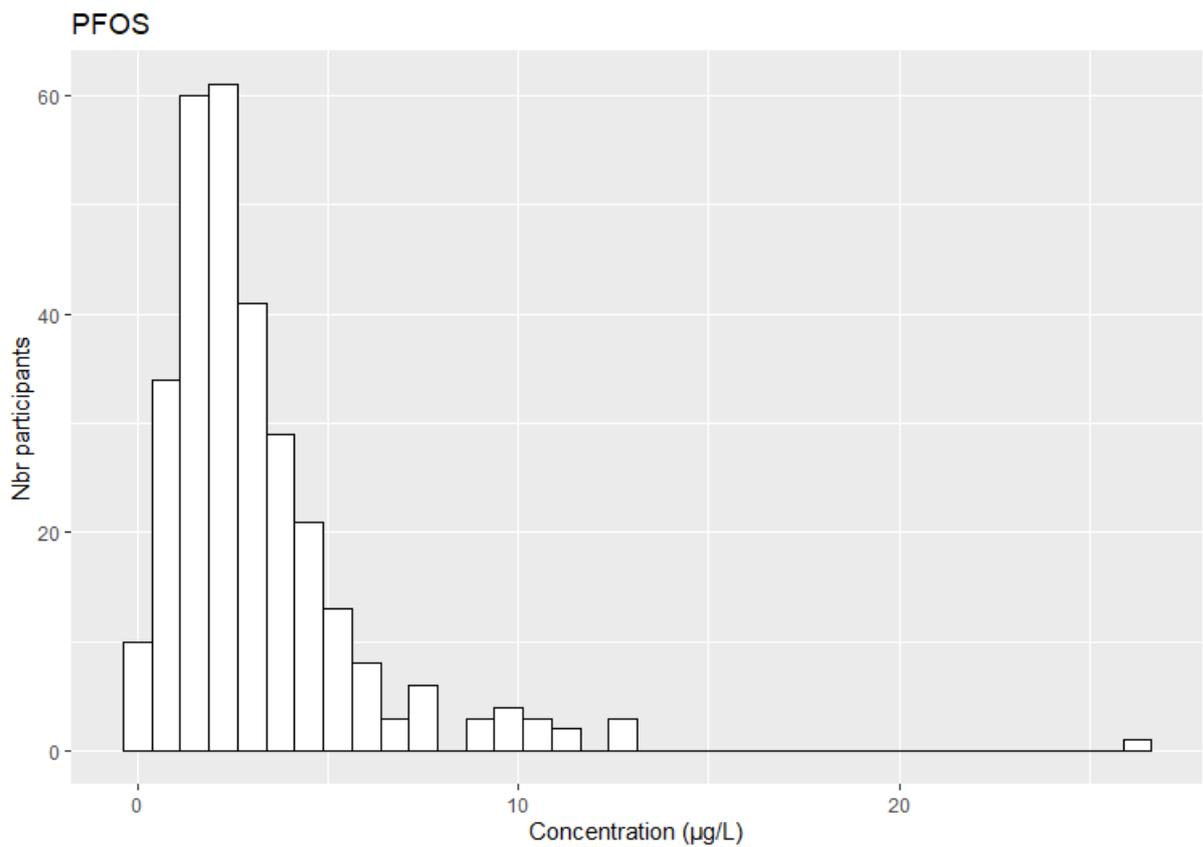
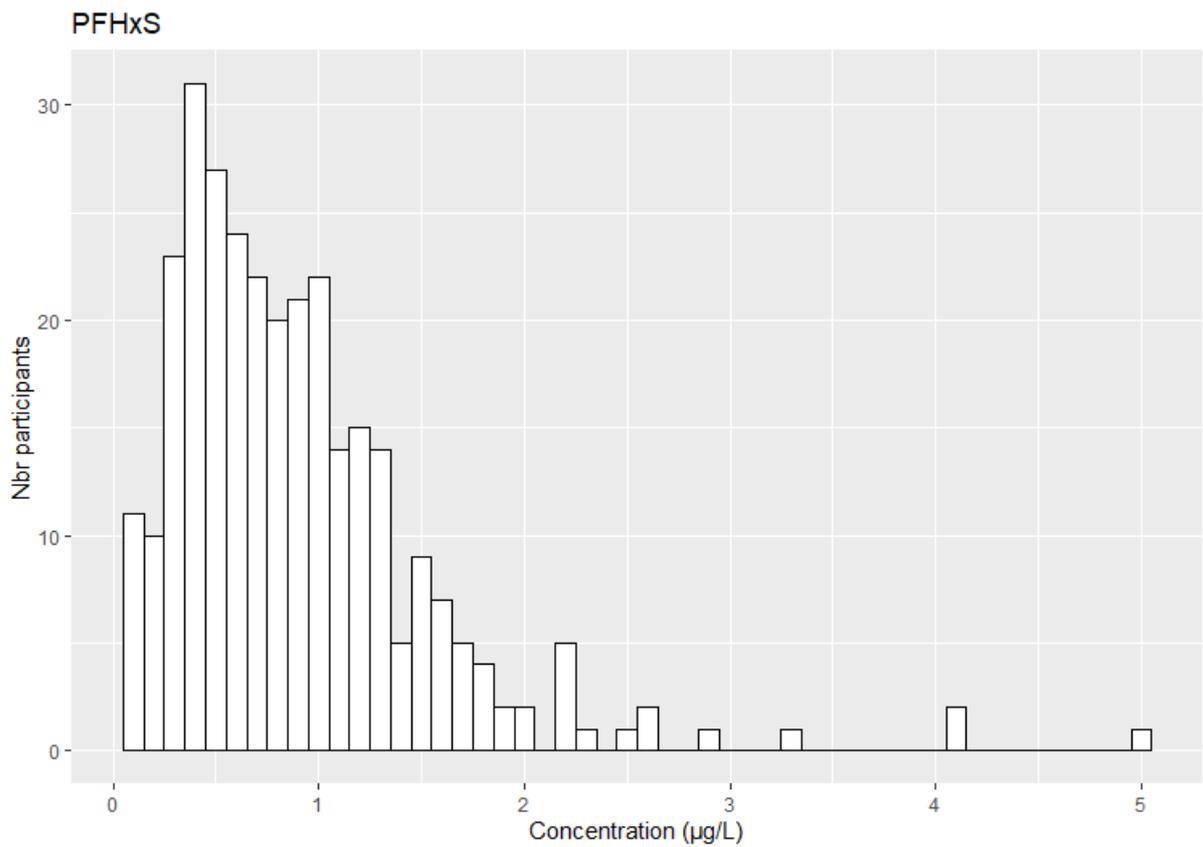
PCB-180











Annexe 2 : Statistiques descriptives pour les biomarqueurs urinaires par rapport à la créatinine¹

Hg												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	287	0.25	18.2	81.8	<LOQ-5.12	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.78	1.05 [0.87-1.63]
Sexe												
Femmes	147	0.25	9.6	90.4	<LOQ-4.88	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.67	0.93 [0.76-1.41]
Hommes	140	0.25	27.6	72.4	<LOQ-5.12	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.43	0.83	1.34 [0.87-2.59]
Amalgames												
Sans amalgame	87	0.25	8.2	91.8	<LOQ-2.96	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.90 [0.85-2.96]
Avec amalgames	172	0.25	32.4	67.6	<LOQ-5.12	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.45	0.75	1.14 [0.93-2.26]
BPP												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	284	0.09	0.0	100.0								
BPF												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	284	0.07	43.8	56.2	<LOQ-15.1	0.17 [0.14-0.19]	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.30	0.86	1.64 [1.03-2.64]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	min-max µg/g creat.	MG [95%CI] µg/g creat.	P5 µg/g creat.	P25 µg/g creat.	P50 µg/g creat.	P75 µg/g creat.	P90 µg/g creat.	P95 [95%CI] µg/g creat.
Tous												
	284	0.29	55.9	44.1	<LOQ-27.4	0.57 [0.51-0.63]	<LOQ	<LOQ	0.52	0.97	1.92	2.84 [2.33-3.60]
BPS												
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	min-max µg/g creat.	MG [95%CI] µg/g creat.	P5 µg/g creat.	P25 µg/g creat.	P50 µg/g creat.	P75 µg/g creat.	P90 µg/g creat.	P95 [95%CI] µg/g creat.
Tous												
	284	0.09	66.2	33.8	<LOQ-8.52	0.33 [0.28-0.39]	<LOQ	<LOQ	0.34	0.90	2.21	3.54 [2.20-5.68]
1-NAPHTOL												
	N TOT	LOQ µg/l	N>LOQ %	N<LOQ %	min-max µg/g creat.	MG [95%CI] µg/g creat.	P5 µg/g creat.	P25 µg/g creat.	P50 µg/g creat.	P75 µg/g creat.	P90 µg/g creat.	P95 [95%CI] µg/g creat.
Tous												
	287	0.40	52.3	47.7	<LOQ-3220	0.96 [0.81-1.13]	<LOQ	<LOQ	0.66	1.43	9.15	17.2 [11.9-25.0]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.40	47.0	53.0	<LOQ-3220	0.69 [0.60-0.80]	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.04	1.78	3.36 [2.60-6.71]
Fumeurs	34	0.40	91.7	8.3	<LOQ-49.5	10.5 [6.49-17.0]	<LOQ	9.05	12.2	20.9	25.0	31.2 [24.9-49.5]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

2-NAPHTOL												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	287	0.40	90.4	9.6	<LOQ-160]	3.96 [3.46-4.53]	<LOQ	1.66	3.73	8.7	19.2	27.8 [22.7-43.0]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.40	89.1	10.9	<LOQ-160	3.23 [2.83-3.69]	<LOQ	1.42	3.14	6.39	11.8	16.5 [12.9-36.5]
Fumeurs	34	0.40	100.0	0.0	1.63-61.8	16.9 [11.4-25.1]	5.66	12.6	19.4	26.5	32.2	40.4 [31.7-61.8]
2-HYDROXYFLUORÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	287	0.10	29.1	70.9	<LOQ-5.11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.23	0.62	1.70 [1.28-2.93]
Sexe												
Femmes	266	0.40	29.3	70.7	<LOQ-5.11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.26	1.13	2.86 [1.46-3.78]
Hommes	140	0.10	40.7	59.3	<LOQ-2.92	0.12 [<LOQ-0.14]	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.18	0.36	1.40 [0.83-2.82]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.10	21.4	78.6	<LOQ-0.96	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.27	0.36 [0.33-0.42]
Fumeurs	34	0.10	86.1	13.9	<LOQ-5.11	1.33 [0.91-1.95]	<LOQ	0.97	1.65	2.86	3.71	3.87 [3.56-5.11]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

3-HYDROXYFLUORÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG	P5	P25	P50	P75	P90	P95
		µg/l	%	%	µg/g creat.	[95%CI] µg/g creat.	µg/g creat.	[95%CI] µg/g creat.				
Tous												
	287	0.10	17.9	82.1	<LOQ-2.96	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.43	1.21 [0.83-1.81]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.10	8.6	91.4	<LOQ-0.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.34 [0.28-0.38]
Fumeurs	34	0.10	86.1	13.9	<LOQ-2.96	0.86 [0.60-1.24]	<LOQ	0.57	1.04	1.77	2.14	2.39 [2.07-2.96]
9-HYDROXYFLUORÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG	P5	P25	P50	P75	P90	P95
		µg/l	%	%	µg/g creat.	[95%CI] µg/g creat.	µg/g creat.	[95%CI] µg/g creat.				
Tous												
	287	0.10	52.0	48.0	<LOQ-33.5	0.23 [0.20-0.26]	<LOQ	<LOQ	0.21	0.41	1.01	1.52 [1.24-2.31]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.10	47.7	52.3	<LOQ-3.29	0.19 [0.17-0.21]	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.34	0.54	0.93 [0.71-1.29]
Fumeurs	34	0.10	83.3	16.7	<LOQ-33.5	0.92 [0.64-1.33]	<LOQ	0.64	1.10	1.82	2.37	3.13 [2.22-33.5]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

1-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	287	0.10	43.7	56.3	<LOQ-1.61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.23	0.38	0.42 [0.41-0.56]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.10	39.1	60.9	<LOQ-1.61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.21	0.34	0.41 [0.37-0.47]
Fumeurs	34	0.10	77.8	22.2	<LOQ-1.42	0.27 [0.21-0.34]	<LOQ	0.16	0.25	0.41	0.52	0.59 [0.52-1.42]
2-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	287	0.10	9.3	90.7	<LOQ-0.73	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.34 [0.29-0.40]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.10	5.3	94.7	<LOQ-0.47	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.34 [0.26-0.40]
Fumeurs	34	0.10	38.9	61.1	<LOQ-0.73	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.21	0.28	0.30 [0.25-0.73]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

3-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG	P5	P25	P50	P75	P90	P95
		µg/l	%	%	µg/l	[95%CI] µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	[95%CI] µg/l
Tous												
	287	0.10	25.5	74.5	<LOQ-1.34	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.18	0.34	0.42 [0.37-0.48]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.10	18.8	81.2	<LOQ-0.53	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.24	0.34 [0.26-0.41]
Fumeurs	34	0.10	75.0	25.0	<LOQ-1.34	0.27 [0.21-0.35]	<LOQ	0.17	0.29	0.46	0.50	0.54 [0.50-1.34]
4-HYDROXYPHÉNANTHRÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG	P5	P25	P50	P75	P90	P95
		µg/l	%	%	µg/l	[95%CI] µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	[95%CI] µg/l
Tous												
	287	0.10	13.6	86.4	<LOQ-1.16	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.24	0.35 [0.26-0.41]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.10	9.0	91.0	<LOQ-1.16	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.34 [0.26-0.41]
Fumeurs	34	0.10	47.2	52.8	<LOQ-0.57	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.21	0.25	0.29 [0.24-0.57]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe

1-HYDROXYPYRÈNE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Tous												
	287	0.15	16.2	83.8	<LOQ-3.33	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.42 0.55 [0.49-0.63]
Statut tabagique												
Non fumeurs	253	0.15	8.6	91.4	<LOQ-0.98	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.51 [0.39-0.56]
Fumeurs	34	0.15	72.2	27.8	<LOQ-3.33	0.33 [0.25-0.43]	<LOQ	<LOQ	0.33	0.44	0.63	0.70 [0.60-3.33]
GLYPHOSATE												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	302	0.08	18.5	81.5	<LOQ-0.39	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.19 0.27 [0.21-0.30]
ACIDE AMINOMÉTHYLPHOSPHONIQUE (AMPA)												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	302	0.15	8.9	91.1	<LOQ-0.74	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.50 [<0.39-0.56]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

DIÉTHYLPHOSPHATE (DEP)												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	282	0.50	82.7	17.3	<LOQ-63.5	2.18 [1.94-2.44]	<LOQ	1.10	2.32	4.56	7.23	8.9 [7.83-10.5]
DIÉTHYLTHIOPHOSPHATE (DETP)												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	286	0.50	6.6	93.4	<LOQ-5.53	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.62 [1.26-1.85]
DIÉTHYLDITHIOPHOSPHATE (DEDTP)												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	286	0.50	0.0	100.0								
DIMÉTHYLDHIOPHOSPHATE (DMTP)												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	286	0.50	40.9	59.1	<LOQ-15.8	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.16	2.14	3.20 [2.34-4.35]
DIMÉTHYLDITHIOPHOSPHATE (DMDTP)												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	286	0.50	8.6	91.4	<LOQ-4.31	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.73 [1.29-2.07]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

TRICHLOROPYRIDINOL (TCPY)												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	285	0.08	90.3	9.7	<LOQ-4.45	0.35 [0.32-0.38]	<LOQ	0.22	0.34	0.52	0.88	1.16 [0.99-1.47]
c-DCCA												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	285	0.20	23.7	76.3	<LOQ-12.3	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.67	0.84 [0.74-1.59]
t-DCCA												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	285	0.15	58.7	41.3	<LOQ-15.4	0.33 [0.29-0.37]	<LOQ	<LOQ	0.30	0.56	1.16	1.68 [1.26-2.35]
DBCA												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
Tous	285	0.3	42.0	58.0	<LOQ-5.26	<LOQ -	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.76	1.49	2.18 [1.73-3.04]

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.

Annexe 2 (Suite)

3-PBA												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	285	0.09	88.7	11.3	<LOQ-17.4	0.58 [0.52-0.65]	<LOQ	0.34	0.55	1.06	1.74	2.48 [2.06-4.80]
4-F-3-PBA												
	N TOT	LOQ	N>LOQ	N<LOQ	min-max	MG [95%CI]	P5	P25	P50	P75	P90	P95 [95%CI]
		µg/l	%	%	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.	µg/g creat.
Tous												
	285	0.11	2.0	98.0	<LOQ-1.16							

¹ 15 participants ont été exclus des statistiques descriptives : 5 en raison de leur créatinurie très faible (<0.1 g/L), et 10 pour lesquels le volume d'urine était insuffisant pour faire le dosage de la créatinurie.