EXPOPESTEN

VOLET 2 : Biomonitoring des pesticides dans des populations d'enfants vivant dans des zones d'expositions aux pesticides contrastées

Rapport n°01323/2018

Arnaud GIUSTI, Léa CHAMPON & Suzanne REMY
Version consolidée du 18/12/2018

ISSEP – INSTITUT SCIENTIFIQUE DE SERVICE PUBLIC
Direction des risques chroniques
Cellule Environnement & Santé

Contenu

1. Introduction 125
2. Méthodologie 127
   2.1 Sélection des biomarqueurs 127
   2.2 Méthodes d'extraction et d'analyse 129
   2.3 Sélection des localités pour le biomonitoring 131
   2.4 Mesures des concentrations dans l'air concomitantes aux prélèvements d'urine 132
   2.5 Recrutement des participants 134
   2.6 Collecte des échantillons d'urine 136
   2.7 Questionnaires 136
   2.8 Méthodologie de l'analyse statistique 137
3. Résultats des mesures de pesticides dans l'air 139
4. Résultats du Biomonitoring 144
   4.1 Bilan du recrutement 144
   4.2 Fréquences de détection et concentrations en pesticides mesurées dans les urines globalement 145
   4.3 Fréquences de détection et concentrations des pesticides dans l'urine par localité 152
5. Résultats de l'analyse statistique 157
   5.1 Descriptif de l'échantillon 157
   5.2 Paramètres significativement associés aux pourcentages de détection 160
   5.3 Paramètres significativement associés aux concentrations 164
6. Conclusions 168
7. Bibliographie 170
8. Annexes 173

ANNEXE 1 – Analyse bibliographique pour le biomonitoring des pesticides dans les urines. 173

ANNEXE 2 – Documents d'information aux enfants, parents, formulaire de participation, formulaire de consentement. 192

ANNEXE 3 – Questionnaire général et 48h recall 199

ANNEXE 4 – Concentrations en pesticides mesurées dans l'air du 26/05 au 09/06/16 (S.D. : standard deviation). 203

ANNEXE 5 – Données descriptives, sociodémographiques et alimentaires 204

ANNEXE 6 – Résulats des analyses statistiques 217

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Volet 2

1. Introduction

Dans le deuxième volet du projet, l'exposition aux pesticides d'enfants de 9 à 12 ans a été évaluée par le dosage de biomarqueurs d'exposition dans l'urine. Ces biomarqueurs, peuvent être soit la substance elle-même, soit un ou des métabolite(s) – c'est-à-dire des produits issus de dégradation de la substance par les mécanismes de défense de l'organisme. Le biomonitoring permet de mettre en évidence une exposition à des polluants qui, à terme, pourraient avoir une influence néfaste sur la santé. Couplés à des données collectées via des questionnaires individuels, les données de biomonitoring permettent de rechercher des liens entre des sources d'exposition, certains comportements ou modes de vie et une exposition plus importante, ou encore, d'identifier des populations plus à risque. Une des grandes forces du biomonitoring réside dans le fait qu'il prend en compte toutes les sources d'exposition, qu'elles soient alimentaires ou non, qu'elles soient connues ou toujours indéterminées et il permet également de mesurer l'impact de mesures destinées à diminuer cette exposition.

Dans le cadre de ce projet, le biomonitoring permettra de fournir des données sur les niveaux d'exposition d'enfants en Région Wallonne à une sélection de pesticides, données qui à l'heure actuelle sont inexistantes.

Les questions auxquelles ce deuxième volet tentera de répondre sont :

1. Quels sont les niveaux d'exposition internes en pesticides dans des populations localisées dans des environnements contrastés (proximité ou non des épandages agricoles) ?
2. Comment se situent les niveaux d'expositions internes mesurés en Wallonie par rapport aux données européennes et nord-américaines ?
3. Existe-t-il un lien entre concentration dans l'air et concentration interne ?
4. Quels sont les déterminants les plus probables de l'exposition ?

Les biomarqueurs étudiés dans les urines ont été sélectionnés sur base des résultats du Volet 1, d'informations disponibles dans la littérature scientifique et de la capacité analytique du laboratoire. Cette étude met l'accent sur les enfants, car ils peuvent être plus exposés que les adultes en raison de différentes caractéristiques comportementales (par exemple, la main à la bouche), diététiques et physiologiques.

Le développement des méthodes d'extraction et d'analyse des biomarqueurs a été réalisé dans le courant de la seconde année par le service de Toxicologie de l'Université de Liège. L'analyse des résultats du Volet 1 a permis d'identifier des localités présentant des usages et des expositions contrastées aux pesticides. Une campagne d'information sur le projet a permis de recruter des participants via les écoles dans les différentes communes. La récolte d'échantillons d'urine des enfants a été réalisée au mois de juin 2016. Parallèlement à la récolte de ces échantillons, des échantillons d'air ambiant ont été récoltés en 2 ou 3 endroits situés à proximité des écoles fréquentées par les enfants. Des questionnaires alimentaires et généraux ont été complétés par les parents des enfants participants afin d'identifier les facteurs influençant l'exposition des enfants. Les échantillons biologiques ont été analysés pour les concentrations en biomarqueurs urinaires. Ces

résultats ont été comparés aux résultats d'études internationales. De plus, une analyse statistique des informations recueillies sur base de questionnaires a permis d'évaluer l'influence de certains facteurs sur les fréquences de détection et les concentrations en pesticides et en métabolites urinaires chez les enfants.

Dans le cadre de ce 2e volet, trois cellules de l'ISSeP (Cellule Environnement-Santé (CES), Cellule Chimie Analytique de la Direction des Laboratoires d'Analyse (DLA) et Cellule Qualité de l'Air (CQA)) ont travaillés en collaboration avec le Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W), le Comité Régional PHYTO (CRP) et le Service de Toxicologie clinique, médico-légale, de l'environnement et en entreprise de l'Université de Liège. L'analyse statistique a été réalisée par le Service de Biostatistique du Département des Sciences de la Santé publique de l'Université de Liège.

2. Méthodologie

2.1 Sélection des biomarqueurs

Les 46 pesticides retenus dans le volet 1 constituent la liste de base des pesticides d'intérêts dans ce deuxième volet. Les 17 substances actives qui avaient été mesurées du 28 mai au 11 juin et du 11 juin au 25 juin 2015 (volet 1) ont été retenues prioritairement : benfluraline, captane, chlorothalonil, chlorpyriphos-éthyle, cymoxanil, difénoconazole, diméthénamide-P, éthofumesate, oxadiazon, pendiméthaline, propyzamide, prosulfocarbe, S-métolachlore, spiroxamine, tébuconazole, terbuthylazine et triallate.

Étant donné que les mesures dans l'urine fournissent une estimation globale de l'exposition, les substances actives pour lesquelles les concentrations dans l'alimentation sont les plus élevées, en fonction des données disponibles à l'EFSA (EFSA, 2012), ont également été retenues de manière à avoir un aperçu de l'exposition via l'alimentation.

Contrairement aux pesticides historiques comme les composés organochlorés, la plupart des molécules actuelles sont excrétées telles quelles ou sous forme de métabolites dans l'urine, ce qui en fait la matrice la plus appropriée pour l'analyse (Barr, 2008 ; Egeghy et al., 2011).

Une revue de la littérature scientifique sur l'étude des pesticides dans les urines a été réalisée pour identifier les molécules qui avaient déjà été étudiées, les métabolites connus, les méthodes analytiques utilisées ainsi que les LOD, LOQ et les concentrations déjà observées. Les biomarqueurs régulièrement rapportés dans la littérature, comme les métabolites non spécifiques des insecticides organophosphates et des pyrèthrinoïdes, ont également été retenus.

Les résultats de l'analyse bibliographique des études de biomonitoring étudiant les pesticides dans les urines a permis d'identifier les molécules et les métabolites communément étudiés et pour lesquelles des méthodes d'analyses sont disponibles. Les résultats de cette analyse de la bibliographie figurent en annexe 1. Les principaux éléments qui ont conduits au choix des substances sélectionnées pour le développement et la mise au point des méthodes d'analyse dans les urines sont repris dans le tableau 1.

Au total, 31 substances mères dont 4 métabolites spécifiques et 9 métabolites non spécifiques ont été validées et recherchées dans les urines des enfants.

46 SA retenues dans le Volet 1	Mesurés dans l'air wallon en mai-juin 2015	Conc. maximales détectées dans l'alimentation (mg/kg) (EFSA 2012)	Métabolite	Capacité analytique	Retenu biomonitoring
2,4-D		0.075			
2,4-DB		ND		x	x
Aclonifen		ND		x	x
Benfluraline	x	ND		x	x
Boscalid		16		x	x
Captane	x	3.767	THPI	x	x
Chlorothalonil	x	7.83			
Chlorpyrifos éthyl	x	1.47	TCPy	x	x
Clopyralide		ND			
Cyhalothrine		0.22	3-PBA*	x	x
Cymoxanil	x	0.18			
Cyperméthrine		0.94	3-PBA* Cis-DCCA* Trans-DCCA*	x	x
Cypraconazole		0.068		x	x
Cyprodinil		8.2		x	x
Deltaméthrine		0.6	3-PBA*		
Difenconazole	x	0.31		x	x
Diflufenican		-			
Diméthénamide-P	x	ND		x	x
Diméthoate		0.59			
Epoxiconazole		0.043		x	x
Ethofumesate	x	ND			
Ethoprophos		ND		x	x
Fénoxycarbe		0.65		x	x
Fenpropidine		ND		x	x
Fenpropimorphe		0.3			
Iprodione		15.5			
Krésoxim-méthyl		0.68		x	x
Linuron		0.025	3-F-3-PBA	x	x
MCPA		ND			x
Métazachlor		-			
Métribuzine		ND		x	x
Myclobutanil		-			
Oxadiazon	x	ND		x	x
Penconazole		0.4		x	x
Pendiméthaline	x	0.14		x	x
Pirimicarbe		-			
Propiconazole		0.086		x	x
Propyzamide	x	0.42		x	x
Prosulfocarbe	x	ND		x	x
Pyriméthanil		-			
S-Métolachlore	x	ND		x	x
Spiroxamine	x	0.041		x	x
Tébuconazole	x	1.9		x	x
Tétraconazole		0.26		x	x
Terbuthylazine	x	0.013	Terbuthylazine déséthyl	x	x
Triallate	x	ND		x	x

Tableau 1 : synthèse des critères de sélection pour les substances et métabolites à analyser dans les urines. * = métabolites non spécifiques des insecticides pyrétrinoïdes.

		Retenu biomonitoring
Métabolites non spécifiques des pyrétrinoïdes (en gras, les SA retenues dans le volet 1 Expopesten)		
3-PBA	**Cypermethrine, deltamethrine, cyhalothrine**, esfenvalerate, cyfluthrine, pyrethrine, tau-fluvanate, tefluthrine	x
cis-DCCA	Permethrine, **cypermethrine**, cyfluthrine	x
trans-DCCA	Permethrine, **cypermethrine,** cyfluthrine	x
4F3PBA (spécifique cyfluthrine)	Cyfluthrine	x
Métabolites non spécifiques des organophosphorés (en gras les SA retenues dans le volet 1 Expopesten)		
DEP	chlorethoxyphos, **chlorpyrifos**, coumaphos, diazinon, disulfoton, ethion, parathion, phorate, sulfotepp, terbufos	x
DETP	chlorethoxyphos, **chlorpyrifos**, coumaphos, diazinon, disulfoton, ethion, **ethoprophos**, parathion, phorate, sulfotepp, terbufos	x
DEDTP	disulfoton, ethion, **ethoprophos**, phorate, terbufos	x
DMTP	Azinphos methyl, **chlorpyrifos methyl, dimethoate**, fenitrothion, fenthion, isazaphos-methyl, malathion, methidathion, methyl parathion, oxydemethion methyl, phosmet, pirimiphos methyl, temephos, Tolclofos-méthyl	x
TCPy (spécifique)	**chlorphyriphos**	x

Tableau 1 : synthèse des critères de sélection pour les substances et métabolites à analyser dans les urines.

2.2 Méthodes d'extraction et d'analyse

2.2.1 Analyses de biomarqueurs dans les urines

Les méthodes d'extraction et d'analyse pour les biomarqueurs sélectionnés, repris dans le tableau 1, ont été développées par le laboratoire de Toxicologie de l'Université de Liège.

La mise au point de la méthode d'extraction et d'analyse a été réalisée afin de déterminer les paramètres (solvants d'extraction, cartouche d'extraction en phase solide, colonnes de chromatographie, paramètres d'ionisation pour l'analyse par spectrométrie de masse …) les plus adéquats pour obtenir une récupération efficace des biomarqueurs recherchés.

Les méthodes analytiques développées ont été validées en prenant en considération les critères d'accréditation iso 17025, selon l'approche de l'erreur totale, avec détermination des paramètres analytiques suivants : justesse, répétabilité, fidélité intermédiaire, incertitude de mesure, exactitude, linéarité, limites de détection et de quantification.

Trois techniques analytiques ont été choisies pour tenir compte du caractère plus ou moins volatil des pesticides et de la nécessité ou non d'une dérivation. Des standards internes deutérés ou marqués au C13 ont été utilisés pour assurer une quantification précise (tableau 2).

Technique GC-MS/MS sans dérivation	Aclonifen Benfluraline Captane Chlorpyrifos éthyl Cyhalothrine Cyprodinil Diméthénamide	Ethoprophos Krésoxim-méthyl Métolachlore Oxadiazon Pendiméthaline Prosulfocarbe Triallate
Technique GC-MS/MS avec dérivation	2,4-DB MCPA THPI (métabolite du captane) TCPy (métabolite du chlorpyrifos) Métabolites de pyrétrinoïdes : 3-PBA, cis-DCCA, trans-DCCA, 4-F-3-PBA, DBCA	Métabolites organophosphorés non-spécifiques: diméthylthiophosphate, diméthyldithiophosphate, diéthylthiophosphate, diéthyldithiophosphate
Technique UPLC-MS/MS en mode électrospray positif	Boscalid Cypraconazole Difenconazole Diméthoate Epoxiconazole Fénoxycarbe Fenpropidine Linuron Métribuzine	Penconazole Propiconazole Propyzamide Spiroxamine Tébuconazole Tétraconazole Terbuthylazine Terbuthylazine déséthyl (métabolite spécifique terbutylzine)

Tableau 2 : substances actives et métabolites sélectionnés pour les mesures et leurs techniques d'analyses correspondantes.

L'extraction des biomarqueurs est réalisée à partir de 4 ml d'urine à l'aide de cartouche d'extraction en phase solide SPE Oasis HLB (200 mg, 6 ml) (Waters, Milford, MA, USA). Deux solvants différents sont utilisés afin de récupérer les biomarqueur analysés, d'une part, en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/MS) et, d'autre part, en chromatographie liquide à ultra performance (Ultra Performance Liquid Chromatography ou UPLC) couplée à la spectrométrie de masse (UPLC-MS/MS).

Les biomarqueurs analysés par GC-MS/MS ont été élués en utilisant 8 ml d'hexane/dichlorométhane (95/5, V/V), tandis que les biomarqueurs analysés en UPLC-MS/MS ont été élués en utilisant 3 ml de dichlorométhane ou 3 ml de dichlorométhane/méthanol (90/10, V/V) suivant leur polarité.

Les métabolites organophosphorés non-spécifiques (diméthylthio-, diméthyldithio-, diéthyl-, diéthylthio- et diéthyldithiophosphate) ont été extraits au départ de 2 ml d'urine par extraction en phase solide sur des cartouches Oasis WAX (60 mg, 3 ml) et élués par 6 ml d'un mélange de méthanol/ammoniaque (5%). Les extraits évaporés ont ensuite été dérivés au moyen de chloroiodopropane (2h à 65°C) avant d'être injectés en GC-MS/MS.

Les métabolites du captane (THPI), du chlorpyrifos (TCPy), des pyréthrinoïdes et le 2,4-DB ont quant à eux subi une extraction liquide-liquide par 4 ml de diéthylether en milieu tamponné (pH = 7,4), ainsi qu'une dérivation au MTBSFA avant d'être analysés par GC-MS/MS également.

Les méthodes d'analyse ont été validées pour 31 composés d'origine (pesticides eux-mêmes), pour 3 métabolites spécifiques et 4 métabolites non spécifiques d'insecticides organophosphorés. Les limites de quantification (LOQ) des méthodes variaient de 0,02 µg/l à 0,92 µg/l (les LOQ pour chaque pesticide ou métabolite étudié sont reprises dans le tableau 12).
Quatre molécules initialement sélectionnées comme biomarqueurs sous leur forme native (iprodione, clopyralide, MCPA et 2,4-D) ont montré de grandes difficultés d'analyse et ont été

retirées de la liste des biomarqueurs étudiés. Cependant, il est peu probable qu'elles aient pu être détectées dans des échantillons biologiques. D'autre part, les méthodes « multi-analytes » développées pour le plus grand nombre possible de pesticides parents ou métabolites se sont révélées incompatibles avec le dosage du chlorothalonil, du cymoxanil et de l'éthofumésate, qui nécessitent une technique d'analyse spécifique.

Les concentrations en créatinine et la densité des échantillons d'urine ont été évaluées directement lors du retour des échantillons au laboratoire de toxicologie du CHU-ULg. Les échantillons ont ensuite été séparés en plusieurs aliquotes d'environ 10 ml avant d'être congelés à -20°C avant l'analyse des concentrations en biomarqueurs.

2.3 Sélection des localités pour le biomonitoring

La sélection des localités s'est basée sur les résultats des deux premières campagnes de mesures des pesticides dans l'air (campagnes du 28 mai au 25 juin 2015, voir Volet 1). Comme l'objectif était d'évaluer l'exposition d'enfants vivant dans des localités contrastées du point de vue des usages des pesticides et de leur concentration dans l'air, le choix s'est porté sur les localités de Habay, Gembloux, Oupeye et Charleroi. Ensuite étant donné la difficulté de recruter des volontaires dans la localité urbaine de Charleroi, la localité de Liège a été également retenue. Un bref descriptif des localités est présenté ci-après :

- **Habay** : localité de référence, caractérisée par de faibles concentrations en pesticides dans l'air[8]
- **Gembloux** : localité de type agricole « grandes cultures de céréales et betteraves». La station de Gembloux présente les concentrations les plus élevées pour les deux premières campagnes de mesures dans l'air (Volet 1). 15 pesticides différents y ont été détectés et les concentrations de plusieurs substances dépassaient 1 ng/m³ (pendiméthaline, S-métolachlore, prosulfocarbe) et certaines jusqu'à 12,36 ng/m³ pour le chlorothalonil.
- **Oupeye** : localité agricole de type « fruitière », 17 substances actives différentes y ont été mesurées à des concentrations supérieures à leur LOQ. Les concentrations de certaines de ces substances sont supérieures à 1 ng/m³ (chlorothalonil jusqu'à 2,69 ng/m³, benfluraline jusqu'à 2,46 ng/m³ et le captane jusqu'à 2,2 ng/m³).
- **Charleroi** : localité urbaine où 15 molécules différentes ont été détectées lors des deux premières campagnes d'échantillonnages. Les concentrations de certaines de ces molécules dépassaient 1 ng/m³ comme le chlorothalonil avec 3,68 ng/m³.
- **Liège** : localité de type urbaine, 13 substances différentes y ont été détectées lors des deux premières campagnes d'échantillonnages. Les concentrations de certaines de ces substances dépassaient 1 ng/m³ dont le chlorothalonil avec 1,48 ng/m³.

[8] Dans la station de référence habitée, Habay-la-Vieille, le chlorothalonil est également été détecté (jusqu'à 0,93 ng/m³). Dans les deux échantillons issus de chacune des deux périodes d'échantillonnage, des concentrations en terbuthylazine ont été mesurées (0,200 et 0,063 ng/m³, du 28/05 au 11/06 et du 11/06 au 25/06, respectivement). Outre les prairies, plusieurs champs de maïs sont cultivés aux alentours de la station d'Habay-la-Vieille. La terbuthylazine est utilisée exclusivement sur les champs de maïs, ce qui coïncide avec les résultats pour cette molécule dans les prélèvements d'air réalisés dans cette station.

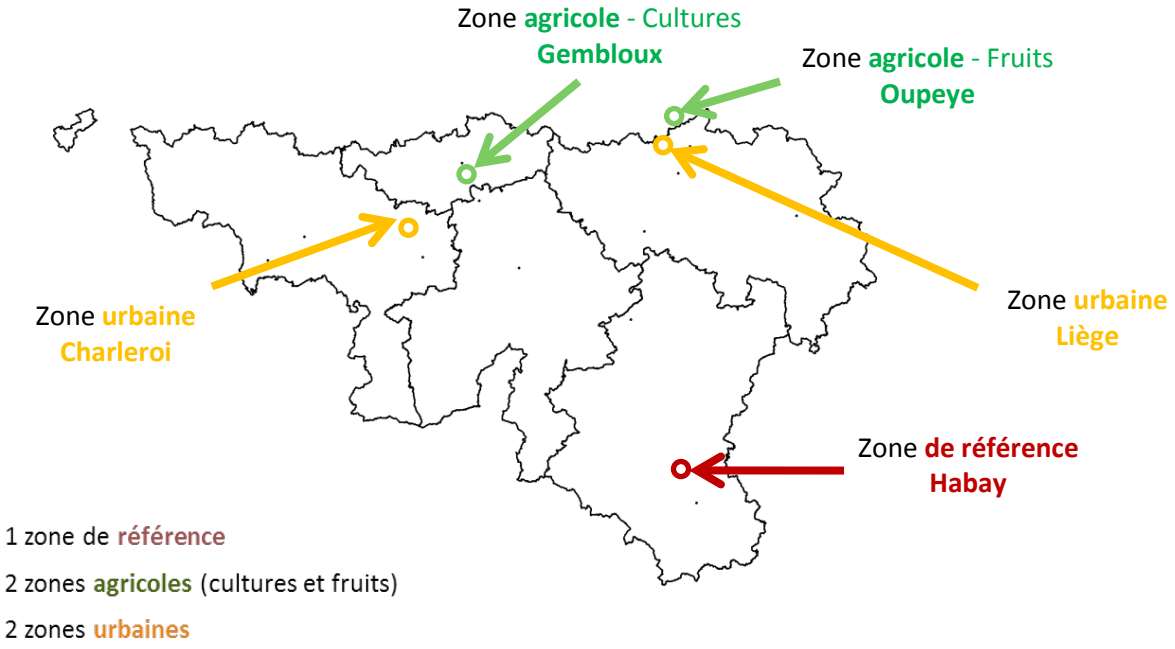

Figure 1 : Carte de répartition des stations pour l'échantillonnage d'air et d'urine.

2.4 Mesures des concentrations dans l'air concomitantes aux prélèvements d'urine

Des mesures analogues à celles réalisées dans le Volet 1 ont été réalisées durant la période d'échantillonnage des urines. Pour obtenir un aperçu plus précis de l'exposition des enfants aux pesticides présents dans l'air ambiant, des échantillonneurs d'air additionnels ont été installés à proximité des écoles participantes. En fonction des autorisations obtenues et du nombre d'échantillonneurs disponibles, l'air ambiant a été échantillonné en 2 ou 3 sites avec les mêmes paramètres que ceux utilisés dans le premier volet du projet (14 jours de prélèvement avec un débit de 4m³/h). Les stations de prélèvement d'air installées dans le cadre de l'étude de biomonitoring sont présentées dans la figure 2 (A-E).

Les concentrations en biomarqueurs urinaires mesurées reflètent une exposition récente aux molécules. Or, la métabolisation des pesticides étudiés dans ce projet est relativement rapide avec un temps de demi-vie d'environ 72 heures. Dès lors, l'analyse des concentrations en pesticides dans l'air ambiant lors des jours précédant la récolte des échantillons urinaires devrait permettre d'identifier les molécules et les concentrations auxquelles les enfants ont été exposés.

L'échantillonnage d'air a débuté 12 jours avant et s'est terminé 2 jours après la récolte des échantillons d'urine soit entre le 26 mai et le 9 juin pour toutes les stations sauf à Oupeye, où l'échantillonnage d'air a eu lieu du 2 au 16 juin.

Les échantillons d'air ambiant issus de ces prélèvements ont été analysés selon la même méthode que celle utilisée pour les échantillons obtenus dans le cadre du premier volet du projet.

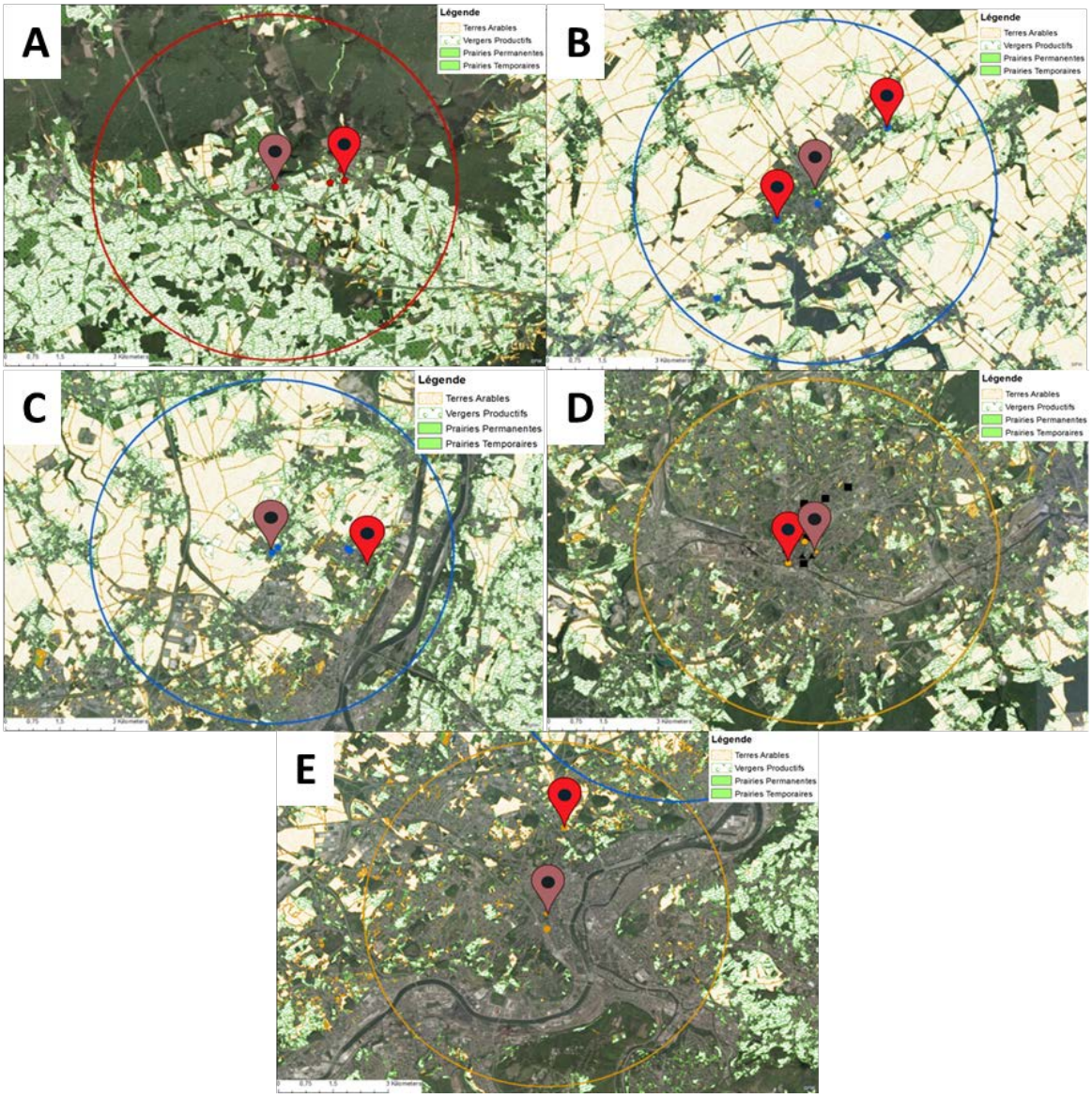

Figure 2: Localisation des échantillonneurs d'air ambiant installés dans le cadre de l'étude de biomonitoring (A : Habay - zone de référence; B: Gembloux - zone agricole ; C : Oupeye - zone fruitière ; D et E : Charleroi et Liège - zones urbaines) - Rouge foncé : stations installées dans le cadre du Volet 1 ; Rouge éclatant : stations installées uniquement pour l'étude de biomonitoring.

Emplacements des échantillonneurs :

- **Zone de référence: Habay-la-Vieille**

L'échantillonneur d'air utilisé dans le cadre du premier volet de l'étude était placé à l'arrière de l'école communale d'Habay-la-Vieille. Le deuxième a été mis en place à Habay-la-Neuve (école fondamentale autonome).

- **Zone agricole fruitière: Oupeye**

L'échantillonneur d'air utilisé dans le cadre du premier volet de l'étude était placé sur le toit de l'école communale d'Hermée, le second sur le plateau rue du Thier d'Oupeye.

- **Zone agricole: Gembloux**

L'échantillonneur du Volet 1 était positionné au sol sur le campus de Gembloux Agro-Bio Tech. Les deux échantillonneurs supplémentaires ont été mis en place dans les écoles communales de Grand-Manil et de Sauvenière.

- **Zone urbaine: Charleroi**

Les prélèvements pour le premier volet ont été réalisés au sol sur le site de l'ancien poste de police et le second échantillonneur a été placé à l'Institut Notre Dame.

- **Zone urbaine : Liège**

Le premier échantillonneur se situait au niveau du sol à côté des serres du jardin Botanique. L'institut Saint-Rémi-Sainte-Walburge a accueilli le deuxième échantillonneur d'air.

2.5 Recrutement des participants

Les enfants de 9 à 12 ont été invités à participer à l'étude. Cette classe d'âge a été choisie pour pouvoir comparer nos résultats avec d'autres études. Dans les études de biomonitoring disponibles dans la littérature, l'âge des enfants se situe principalement entre 6 et 12 ans (Galea et al., 2011 ; Roca et al., 2014 ; Bradman et al., 2006 ; Naeher et al., 2009). Cependant, afin de comparer l'impact de l'environnement sur des populations vivant dans des zones contrastées, il est important de limiter les facteurs confondants dans les populations tels que l'âge, les différences socio-économiques,… Nous avons donc décidé de limiter la tranche d'âge des participants à 9 - 12 ans. En pratique, nous avons invité tous les élèves des classes de 4ème, 5ème et 6ème primaire des écoles acceptant de participer.

Bien que les méthodes statistiques classiques recommandent un nombre minimal d'au moins 120 valeurs par classe ou par sous-classe (Henny, 2011 ; Jung et Adeli, 2009) il n'a pas été possible de collecter 500 échantillons dans le cadre de ce projet. Dans certaines communes comme Habay, le nombre d'enfants scolarisés est faible et il aurait fallu une forte mobilisation pour obtenir 120 échantillons. Dès lors, dans le cadre de cette étude de biomonitoring, l'objectif était de récolter des échantillons d'urine d'environ 50 enfants, idéalement 50% de filles et 50% de garçons, dans chaque zone sélectionnée.

Dans les écoles acceptant de participer au projet (figure 3 A-E) et suite à l'accord des collèges communaux, différents documents (approuvés par le comité d'Ethique Hospitalo-Facultaire Universitaire de Liège sous le numéro de dossier B707201627617) ont été remis aux parents des élèves des classes de 4ème, 5ème et 6ème primaire. Ces documents consistaient en un document d'information aux parents, d'un document d'information aux enfants, d'un formulaire de participation et d'un formulaire de consentement (documents en annexe 2).

De plus, afin d'identifier les facteurs favorisant l'exposition des enfants, un questionnaire alimentaire, portant sur les aliments consommés lors des 48 heures précédant la récolte d'échantillon, et un questionnaire général, destiné à récolter des informations générales sur l'enfant, sur les parents, sur les lieux de vie des enfants, sur leurs activités, sur les habitudes alimentaires et sur les potentiels usages domestiques de pesticides, ont également été remis aux parents.

Des séances d'informations aux parents avaient également été prévues. Cependant, les deux premières séances d'informations réalisées à Habay le 19 avril et à Gembloux le 26 avril n'ont réuni que deux personnes au total (0 à Habay et 2 à Gembloux). Dès lors, aucune autre séance n'a été organisée.

Afin d'évaluer le nombre potentiel d'enfants participant dans chacune des zones, un talon réponse à remettre au plus tard quelques semaines après la réception des documents devait être remis par les parents. Comme déjà mentionné ci-dessus, étant donné la faible participation à Charleroi (localité de

typologie « urbaine ») nous avons décidé d'ajouter la zone urbaine de Liège afin d'obtenir un nombre d'enfant participant suffisant pour cette typologie de station.

De plus, des employés de l'ISSeP et du SPW vivant dans les zones d'intérêt ont été également contactés afin que leurs enfants participent à ce projet. Cette extension du recrutement a été réalisée afin d'augmenter le nombre potentiel d'enfants participants dans toutes les zones pour atteindre le seuil de 50 enfants par zone définie préalablement.

La récolte des échantillons a été réalisée le même jour pour l'ensemble des zones concernées à l'exception d'Oupeye (voir section suivante).

La métabolisation des pesticides étudiés dans ce projet est relativement rapide avec un temps de demi-vie d'environ 72 heures. Cela signifie que les concentrations en biomarqueurs urinaires mesurées reflètent une exposition récente aux molécules. Le facteur temporel étant donc un facteur confondant important dans le cadre de l'étude de ces biomarqueurs et le délai de récolte des échantillons se devait d'être le plus réduit possible.

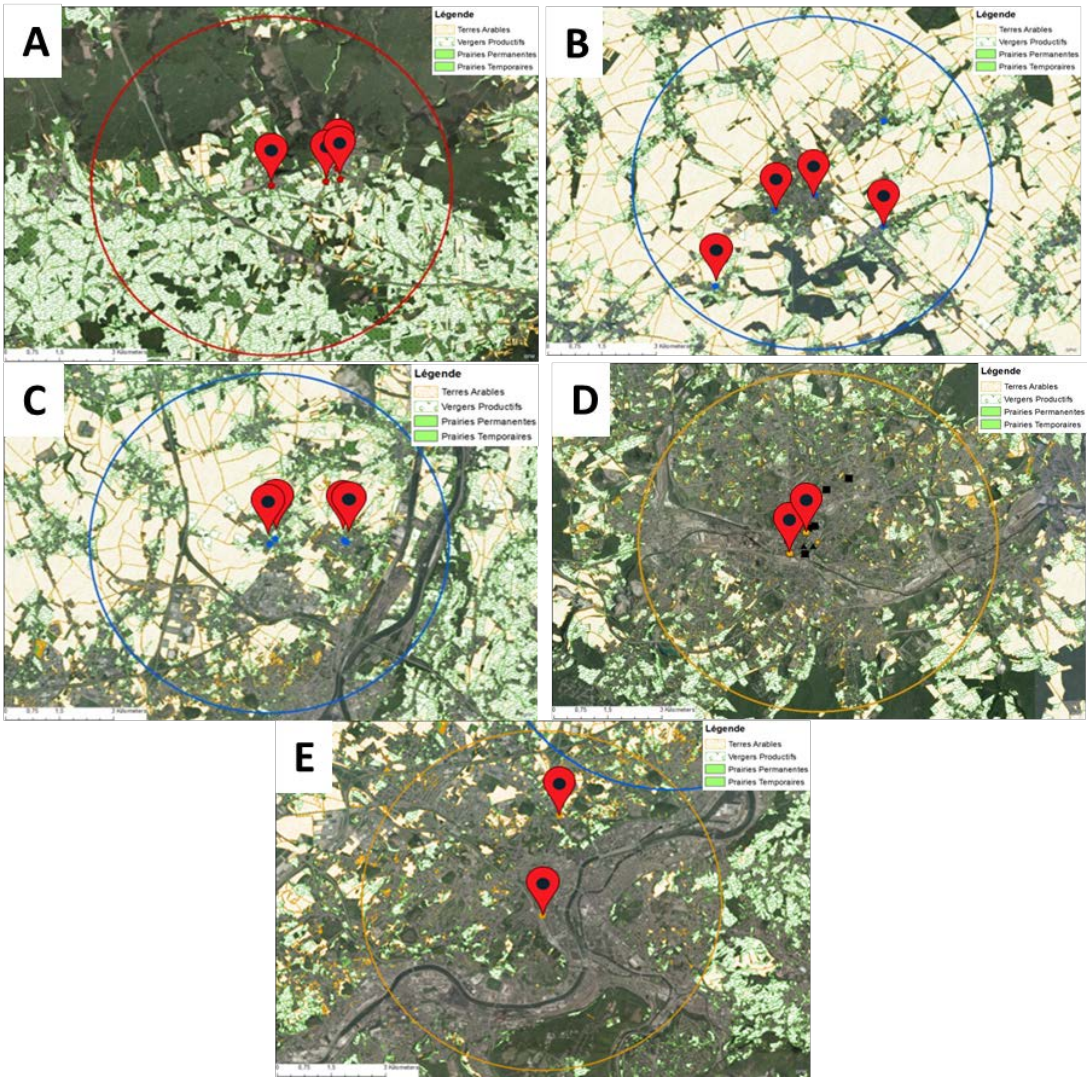

Figure 3: Localisation des écoles fréquentées par les enfants participant à l'étude de biomonitoring (A : Habay - zone de référence; B: Gembloux - zone agricole ; C : Oupeye - zone fruitière ; D et E : Charleroi et Liège - zones urbaines).

2.6 Collecte des échantillons d'urine

Un petit pot muni d'une étiquette et d'un numéro avait été fourni préalablement aux participants avec des indications sur les consignes de prélèvement. Un rappel par sms envoyé la veille a averti les parents d'être bien attentifs le lendemain matin à prélever la première urine de leur enfant.

Le matin du jour fixé, les **premières urines du matin** des enfants ont été récoltées par les parents et les prélèvements ont été remis à l'école le matin de la récolte accompagné du questionnaire alimentaire « 48h recall » censé inventorier tous ce que l'enfant avait mangé durant les 48h précédant l'échantillonnage d'urine. **La récolte d'échantillons** d'urine a été fixée au **mardi 7 juin 2016** pour l'ensemble des zones **sauf à Oupeye** où, suite à des demandes d'informations complémentaires[9] des autorités communales, la récolte a été réalisée **le mardi 14 juin**. Les échantillons ont été récoltés par l'ISSeP dans les différentes écoles le matin même avant 10h puis directement acheminés au laboratoire de toxicologie du CHU de Liège.

2.7 Questionnaires

Les données ont été recueillies en juin 2016 via deux questionnaires, un général et un questionnaire alimentaire de type 48h recall (voir questionnaires en annexe 3). L'existence d'une association entre les concentrations et la fréquence de détection des s.a. ou des métabolites dans l'urine des enfants et les variables suivantes ont été testées :

1. **Le lieu de vie**
   - La commune fréquentée par l'enfant (Charleroi, Gembloux, Habay, Liège, Oupeye)
   - La surface agricole en hectare dans un rayon de 2500m autour de l'école (AAS)
   - La surface agricole en hectare dans un rayon de 100m autour du domicile (AAH100)
   - La surface agricole en hectare dans un rayon de 500m autour du domicile (AAH500)
   - La surface agricole en hectare dans un rayon de 2500m autour du domicile (AAH2500)
2. **Les caractéristiques de l'enfant et des parents**
   - Sexe
   - Âge
   - BMI
   - Domicile :
     - Type de domicile (maison/appartement, avec ou sans jardin ou terrasse)
     - Fréquentation du domicile (autre lieu d'habitation, nombre de jours au domicile renseigné)
   - Données socio-démographiques :
     - Nationalité des parents
     - Niveaux d'éducation des parents
     - Type de travail (sans emploi, col bleu, col blanc)
     - Revenus mensuels nets du ménage
3. **Activités et comportement de l'enfant**
   - Pratique d'une activité extérieure dans les 48h

[9] Le collège communal d'Oupeye a sollicité une présentation du projet lors de la séance du 28 avril 2016. Le collège a donné son aval le 3 mai 2016 mais avec la condition que le projet soit préalablement présenté dans l'Echo d'Oupeye. Cette condition a engendré un décalage d'une semaine dans la récolte d'échantillons par rapport aux autres zones.

- Pratique d'un sport ou activité à l'extérieur
- Se ronge-t-il les ongles ?

4. **Sources d'exposition domestique de pesticides**
   - Usage de pesticides à l'intérieur et à l'extérieur du domicile
   - Nombre de pesticides différents utilisés
   - Fréquence d'utilisation
   - Nombre d'animaux domestiques
   - Usage de produits antiparasitaires
   - Nombre de produits antiparasitaires différents utilisés
   - Présence de pièces recouvertes de moquettes
   - Nombre de tapis au domicile
5. **Alimentation des enfants**
   - Questions générales :
     - La proportion de bio dans l'alimentation (fruits et légumes)
     - L'origine des fruits et des légumes
     - Le nettoyage et épluchage des fruits et légumes
     - La consommation de jus de fruit
     - Eau consommée du robinet ou en bouteille
   - Questionnaires 48h recall : les données concernant les aliments et boissons consommés par les enfants ont été classées en 33 types d'aliments/boissons (variable binaire, consommé : oui ou non). Les quantités consommées ne sont pas connues. Une variable bio a été créée pour certains aliments. Une sélection de 22 catégories prioritaires a été faite en fonction de la probabilité d'y retrouver des résidus de pesticides organophosphorés et pyréthrinoïdes selon les données de la littérature et les contrôles réalisés par l'EFSA (fréquence et concentrations maximales détectées)(EFSA, 2015).

     22 catégories d'aliments retenues : Jus, jus frais, pomme/poire crue, pomme/poire cuite, petits fruits, fruits exotiques, fruits à noyaux, agrumes, tomates, légumes feuilles, autres légumes, pommes de terre, céréales, pâtes, pain blanc, pain gris, riz, snacks, laitage, viande, charcuterie, poisson/produit de la mer.

2.8 Méthodologie de l'analyse statistique

Le travail d'analyse statistique a été réalisé par le Service de Biostatistique du Département des Sciences de la Santé publique de l'Université de Liège. La méthodologie employée est la suivante :

Des statistiques descriptives des données individuelles, environnementales et alimentaires ont été effectuées, pour l'ensemble de l'échantillon mais également par zone de vie (Charleroi, Gembloux, Habay, Liège et Oupeye). Les paramètres quantitatifs ont été résumés à l'aide de la moyenne et de l'écart-type (SD) si l'hypothèse de normalité est vérifiée et au moyen de la médiane et de l'écart interquartile (Q1-Q3) sinon. La normalité a été investiguée numériquement en comparant les valeurs moyennes et médianes et graphiquement à l'aide de l'histogramme et du Quantile-Quantile plot. Un test de Shapiro-Wilk a été également réalisé. Les paramètres qualitatifs ont quant à eux été résumés à l'aide des effectifs et pourcentages. L'homogénéité de ces paramètres entre les différentes zones de vie a été testée à l'aide du test Chi² (ou test exact de Fisher si les conditions d'application ne sont pas respectées) pour les paramètres qualitatifs et à l'aide d'une ANOVA-1 (ou test non paramétrique

de Kruskal-Wallis) pour les paramètres quantitatifs. Si le résultat de l'ANOVA-1 (ou du test non paramétrique de Kruskal-Wallis) est significatif, des comparaisons multiples selon la méthode paramétrique de Tukey ou non paramétrique de Dwass, Steel, Crichlow-Flinger (DSCF) ont été envisagées. Tous les tests sont bilatéraux et les résultats ont été considérés comme significatifs au niveau d'incertitude de 5 % ($p < 0.05$).

Pour les paramètres de concentrations en métabolites (brutes mais également ajustés à la densité urinaires) ayant un pourcentage de données détectées supérieur à 50%, une statistique descriptive sur les données brutes mais également sur les données où les concentrations inférieure au LOQ (non détectées) ont été remplacées par LOQ/2 sera réalisée. Ces différents dosages ont été comparés selon la zone de vie, les données individuelles, environnementales et alimentaires à l'aide d'une régression linéaire. Les variables significativement associées à ces dosages seront ensuite inclues dans un modèle de régression multiple. Un modèle de régression multiple séparément pour chaque ensemble de données (individuelles, environnementales et alimentaires) sera premièrement réalisé avant d'envisager un modèle multivarié avec l'ensemble des paramètres significatifs en univarié, tout type de données confondues. Afin d'améliorer la qualité des modèles de régressions, ces derniers ont été appliqués sur les concentrations après transformation logarithmique de celles-ci. Les résultats des analyses sont résumés à l'aide du coefficient ± SE de la régression, de la p-value et p-value globale (PGlobal) du paramètre et du coefficient de détermination (R^2). Tous les tests sont bilatéraux et les résultats sont considérés comme significatifs au niveau d'incertitude de 5% ($p < 0.05$). Les variables avec une p-valeur globale < 0.05 en univarié ont été inclues dans les modèles multivariés.

Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel SAS (version 9.4 pour Windows) et du logiciel R (version 3.3.1.).

3. Résultats des mesures de pesticides dans l'air

Les résultats moyens des concentrations dans l'air mesurées dans chaque commune sont présentés dans le tableau 3 et commentés par rapport aux résultats de l'année précédente à la même période. Les 46 substances actives du Volet 1 ont été recherchées. Dans le tableau ne figurent que les substances qui ont été détectées et/ou quantifiées. Le détail par station est repris en annexe 4.

Pesticides	Classe chimique	LOQ (ng/m³)	Fréquence de détection (%>LOD)	Fréquence de quantification (% >LOQ)	Habay	Charleroi	Liège	Gembloux	Oupeye
					(ng/m³)	(ng/m³)	(ng/m³)	(ng/m³)	(ng/m³)
captane	fongicide	0,04	100,0%	100,0%	0,06	0,15	0,26	0,16	≥1,97
chlorothalonil	fongicide	0,1	100,0%	100,0%	0,26	≥1,58	0,27	0,95	1,03
epoxyconazole	fongicide	0,04	55,6%	44,4%	LOD	0,07	LOD	0,06	0,04
tebuconazole	fongicide	0,04	55,6%	33,3%	LOD	0,09	LOD	0,06	<LOQ
fenpropimorph	fongicide	0,04	55,6%	22,2%	LOD	<LOQ	LOD	0,06	<LOQ
difenoconazole	fongicide	0,04	33,3%	11,1%	LOD	LOD	<LOQ	LOD	0,06
kresoxim-methyl	fongicide	0,04	11,1%	11,1%	LOD	LOD	LOD	LOD	0,08
propiconazole	fongicide	0,04	33,3%	11,1%	LOD	0,06	LOD	LOD	<LOQ
spiroxamine	fongicide	0,04	88,9%	11,1%	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,05
boscalid	fongicide	0,04	11,0%	0,0%	LOD	LOD	LOD	LOD	<LOQ
cymoxanil	fongicide	0,04	55,6%	0,0%	LOD	<LOQ	LOD	<LOQ	<LOQ
penconazole	fongicide	0,04	11,1%	0,0%	LOD	LOD	LOD	LOD	<LOQ
pyrimethanil	fongicide	0,04	22,2%	0,0%	LOD	LOD	<OQ	LOD	<LOQ
pendimethaline	herbicide	0,1	100,0%	88,9%	0,12	0,86	0,34	≥1,7	0,39
S-metolachlore	herbicide	0,04	100,0%	88,9%	0,05	0,62	0,22	1,67	2,37
benfluraline	herbicide	0,04	77,8%	87,5%	LOD	0,30	0,08	0,81	≥1,97
dimethenamid-P	herbicide	0,04	77,8%	77,8%	LOD	0,38	0,12	0,78	1,36
prosulfocarbe	herbicide	0,1	77,8%	77,8%	LOD	0,59	0,28	1,45	0,11
terbuthylazine	herbicide	0,04	100,0%	77,8%	<LOQ	0,24	0,07	0,23	0,25
ethofumesate	herbicide	0,1	77,8%	66,7%	LOD	0,32	0,12	0,53	0,25
triallate	herbicide	0,1	100,0%	66,7%	<LOQ	0,68	0,19	1,15	0,34
linuron	herbicide	0,04	66,7%	44,4%	LOD	0,12	<LOQ	0,19	<LOQ
2,4 DB	herbicide	0,04	33,3%	22,2%	LOD	LOD	LOD	0,25	0,56
propyzamide	herbicide	0,1	55,6%	22,2%	LOD	<LOQ	<LOQ	0,15	LOD
aclonifen	herbicide	0,1	11,1%	0,0%	LOD	LOD	LOD	<LOQ	LOD
oxadiazon	herbicide	0,04	11,1%	0,0%	LOD	<LOQ	LOD	LOD	LOD
chlorpyrifos-ethyl	insecticide	0,04	55,6%	22,2%	LOD	0,04	<LOQ	0,04	LOD
total des concentrations moyennes (ng/m³)					**0,49**	**>6,10**	**1,95**	**> 10,24**	**>10,83**

Tableau 3 : moyennes des concentrations mesurées en pesticides dans l'air durant le biomonitoring du 26/05 au 09/06/2016. Suite à un problème de logiciel rencontré lors de l'analyse des résultats au CRA-W, les valeurs précédées de «≥ » sont des estimations.

Habay

Sur le site de référence d'Habay, du 26/05 au 09/06/2016, quatre substances actives ont été mesurées dans l'air : le captane, le chlorothalonil, le pendimethaline et le S-métolachlore. Il s'agit des pesticides les plus fréquemment quantifiés sur cette campagne de mesure pour l'ensemble des stations (tableau 3). Le total des concentrations moyennes en pesticide mesurées dans l'air s'élevait à 0,49 ng/m³ pour cette campagne.

Le fongicide chlorothalonil présentait la plus haute concentration moyenne mesurée avec 0,26 ng/m³. La spiroxamine, la terbuthylazine et le triallate ont été détectés à des teneurs inférieures à leur LOQ.

Durant la campagne de 2015, quatre pesticides avaient également été quantifiés à Habay (chlorothalonil, spiroxamine, tebuconazole et terbuthylazine) pour une concentration totale de 1,25 ng/m³. Cette différence est principalement due au chlorothalonil dont la concentration était plus élevée en 2015. Le chlorothalonil est le seul pesticide à avoir été quantifié les deux années durant cette période (Figure 4). Cependant, à l'exception du tébuconazole, les substances non mesurées en 2016 avaient été détectées (<LOQ) en 2015 et vice-versa.

Les résultats obtenus pour cette station de référence durant cette campagne sont cohérents avec les observations discutées dans le Volet 1. Il s'agit du site présentant les plus faibles concentrations dans l'air en pesticides et les molécules mesurées sont parmi les plus détectées et quantifiées.

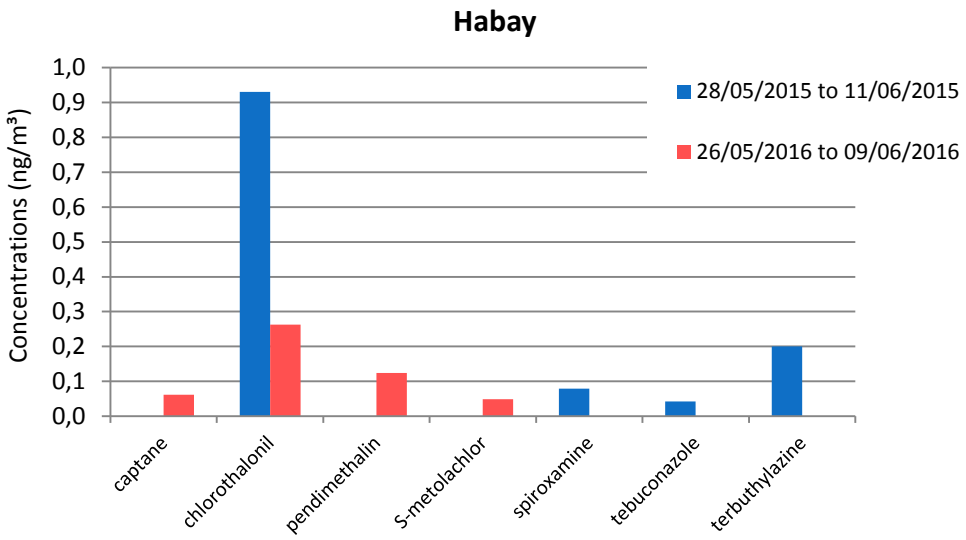

Figure 4

Oupeye

L'échantillonneur d'air supplémentaire situé rue du Thier d'Oupeye a montré des disfonctionnements (volume d'air filtré insuffisant), ces données n'ont donc pas été prises en compte. Les résultats présentés correspondent à l'air capté sur le site de l'école communale d'Hermée.

Durant cette campagne à Oupeye, 15 molécules ont pu être quantifiées et 8 détectées, ce qui en fait la station avec le plus de substances actives présentes dans l'air (figure 5). Le total des concentrations moyennes de pesticides mesurés dans l'air était de 10,83 ng/m³.

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

La concentration la plus élevée a été mesurée pour l'herbicide S-métolachlore (2,37 ng/m³). Trois autres substances présentaient des teneurs supérieures à 1 ng/m³ : benfluraline, captane et diméthénamide-P.

À la même période en 2015, 17 substances actives différentes avaient été mesurées et 7 détectées. Le chlorothalonil présentait la plus haute concentration avec 2,69 ng/m³. Une teneur plus de deux fois supérieure à celle enregistrée en 2016. En 2015, des teneurs supérieures à 2 ng/m³ ont été constatées pour le benfluraline et le captane. La concentration totale en pesticides mesurée était de 11,27 ng/m³.

Les deux périodes montrent des résultats similaires avec 13 molécules mesurées en commun et des concentrations totales en pesticides proches. C'est dans cette station agricole fruitière que la plus grande diversité de pesticides est observée.

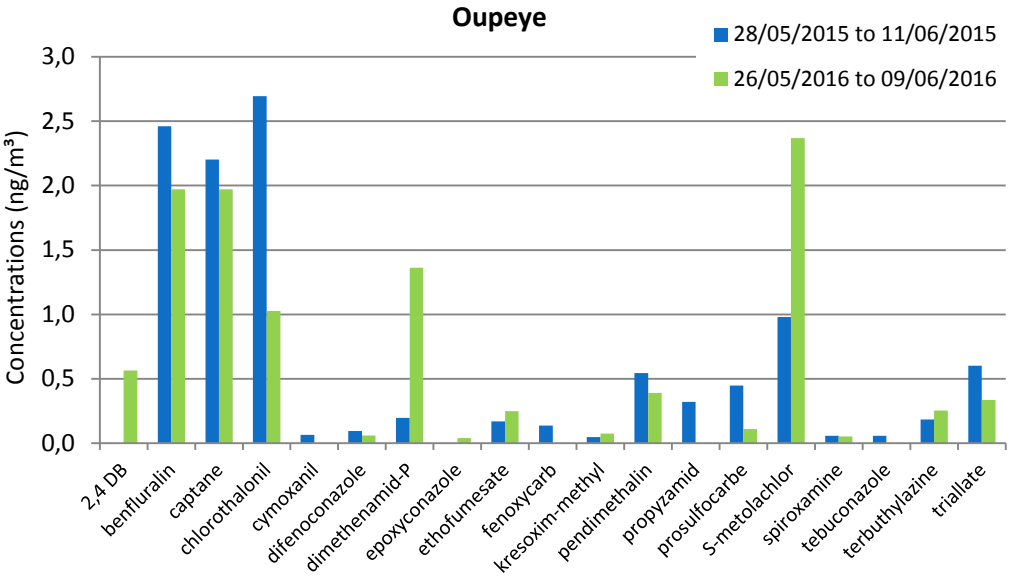

Figure 5

Gembloux

Sur les trois échantillonneurs installés dans la zone agricole de Gembloux du 26/05 au 09/06/16, celui de la Faculté a pompé un volume trois fois trop élevé. Pour cette raison, seules les données issues des deux stations situées dans les écoles de Sauvenière et Grand-Manil ont été considérées.

Le total des concentrations moyennes en pesticides dans l'air mesuré sur cette campagne est de 10,24 ng/m³. C'est à l'école de Sauvenière que la plus haute teneur a été captée avec 2,05 ng/m³ pour le S-métolachlore. Trois autres herbicides (prosulfocarbe, pendimethaline et triallate) ont été mesurés à des concentrations supérieures à 1 ng/m³. 17 substances actives ont été mesurées et 3 détectées. L'insecticide chlorpyrifos-ethyl y a été mesuré (tableau 3).

En mai 2015, la concentration totale en pesticide s'élevait à 18,76 ng/m³. Une teneur plus forte, en comparaison de la même période en 2016, due au pic de chlorothalonil (12,36 ng/m³). Vingt substances actives étaient également présentes dans l'air en 2015 (14 mesurées et 6 détectées). Les fongicides spiroxamine et cymoxanyl n'ont plus été mesurés en 2016. Par contre, trois herbicides (2,4 DB, linuron et propyzamide) ont été mesurés en plus. Pour 11 pesticides mesurés sur 17, les teneurs sont supérieures en 2016.

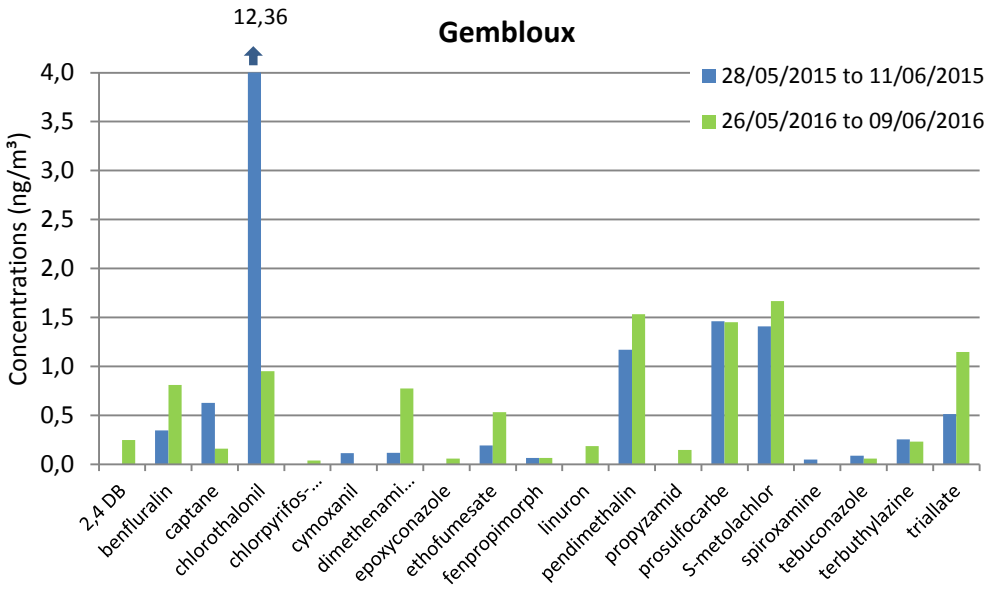

Figure 6

Charleroi

Du 28 mai au 11 juin 2015, à Charleroi, nous avions mesuré une concentration totale en pesticides de 5,88 ng/m³, concentration similaire à celle constatée en 2016 à la même période (tableau 3). De même, la plus haute teneur était obtenue pour le fongicide chlorothalonil avec 3,68 ng/m³. 21 substances actives étaient présentes dans l'air de la station urbaine, dont 11 mesurées et 10 détectées en dessous de leur limite de quantification. En 2016, quatres pesticides en plus ont été mesurés : linuron, propiconazole, epoxyconazole et dimethenamide-P. À l'exception du captane et du chlorothalonil, les teneurs constatées en 2016 sont supérieures.

La concentration maximale enregistrée à Charleroi durant cette campagne est de 1,58 ng/m³ et est attribuable au chlorothalonil. Le total des concentrations moyennes en pesticides mesurés s'élève à 6,10 ng/m³. Vingt substances actives étaient présentes dans l'air dont 15 ont pu être quantifiées. Le chlorpyrifos-ethyl a également été mesuré dans la zone urbaine. La station située Rue de Marcinelle a comptabilisé plus de pesticides quantifiés et des concentrations supérieures (annexe 4).

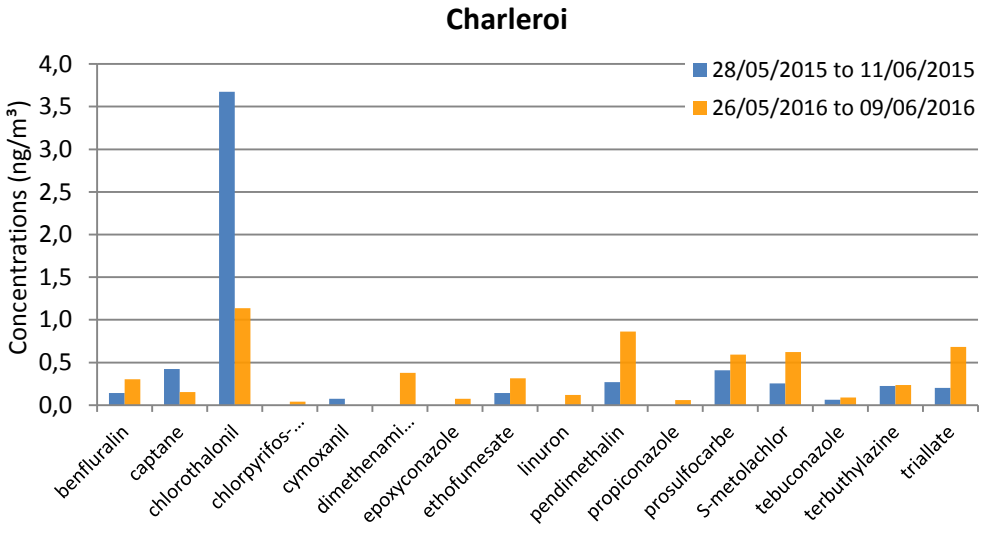

Figure 7

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Liège

Du 26 mai au 9 juin 2016 dans la station urbaine de Liège, le total des concentrations moyennes en pesticide dans l'air s'élevait à 1,95 ng/m³. La teneur la plus haute mesurée était de 0,5 ng/m³ pour l'herbicide pendimethaline. 10 substances actives ont été quantifiées et 6 détectées (<LOQ). L'échantillonneur situé au jardin botanique a capté davantage de pesticides que la station de l'école Saint-Rémi-Sainte-Walburge (détails en annexe 4).

Sur le site du jardin botanique en 2015, des concentrations plus élevées et plus de molécules différentes avaient été mesurées par rapport à la même période en 2016 (figure 8). Une concentration totale en pesticides de 4,16 ng/m³ et une teneur maximale de 1,48 ng/m³ due au chlorothalonil avaient été enregistrées. Trois fongicides (cymoxanil, spiroxamine et tebuconazole) n'ont plus été quantifiés en 2016.

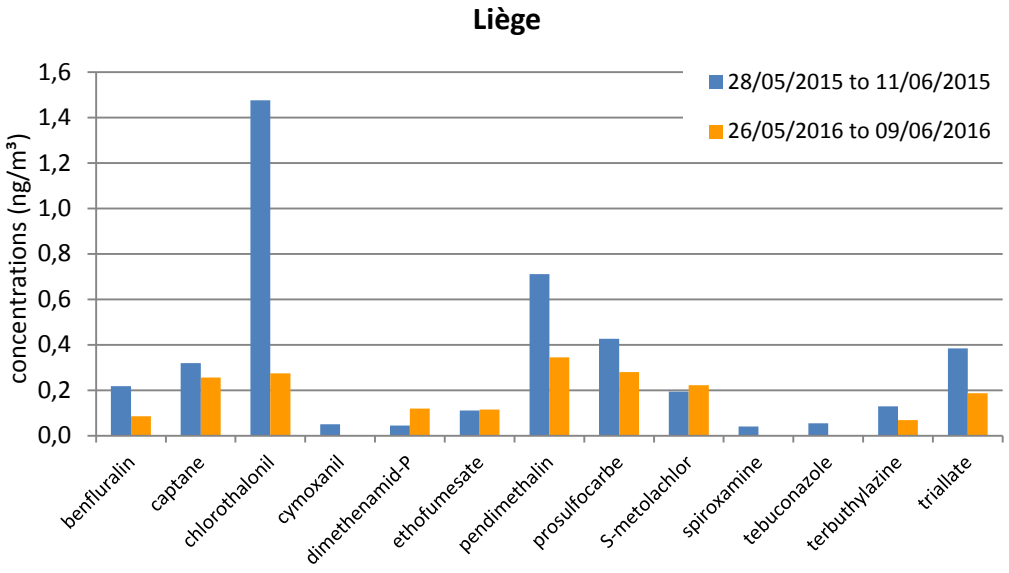

Figure 8

Globalement, les résultats obtenus pour ces 5 stations au printemps 2015 et 2016 sont assez proches aussi bien en termes de nombres de substances différentes mesurées, qu'en termes de concentrations. Sur l'ensemble des stations, le chlorothalonil a montré des concentrations supérieures en 2015. Entre les deux stations urbaines, Charleroi présente un nombre de molécules différentes détectées dans l'air ambiant légèrement plus élevé qu'à Liège. Les concentrations sont également plus élevées à Charleroi contrairement à la même période en 2015 ou les concentrations moyennes étaient fort semblables dans les deux villes (Volet 1).

Les 27 substances actives qui ont été mesurées dans l'air durant cette campagne (tableau 3) ainsi que leurs métabolites spécifiques et non-spécifiques sont donc susceptibles d'être retrouvés dans nos échantillons d'urine.

4. Résultats du Biomonitoring

4.1 Bilan du recrutement

Le bilan du recrutement dans les différentes zones est détaillé ci-dessous (tableau 4).

Zone d'étude	Nb écoles	Nb documents remis	Nb échantillons récoltés	Nb questionnaires généraux	Nb questionnaires alimentaires	Femelle - Male Proportion (%)	Age moyen ± E.T. (années)
Référence **Habay**	4	194	29	28	29	34,5 - 65,5	10,7 ± 0,9
Agricole - cultures **Gembloux**	5	501	54	55	54	40,0 - 60,0	10,7 ± 0,9
Agricole - fruits **Oupeye**	4	211	40	28	38	44,7 - 55,3	11,4 ± 0,8
Urbaine **Charleroi**	2	409	26	26	25	42,3 - 57,7	10,5 ± 1,1
Urbaine **Liège**	2	470	105	92	99	58,1 - 41,9	10,7 ± 1,2
Non défini	-	-	4	0	1	ND	ND
Total	**17**	**1785**	**258**	**229**	**246**	**52,2 - 47,8**	**10,8 ± 1,1**

Tableau 4: bilan de la récolte d'échantillons et de documents pour les enfants participant à l'étude de biomonitoring dans les différentes zones étudiées

Au total :

- **258 échantillons ont été récoltés** (Habay 29 ; Gembloux 54 ; Charleroi 26 ; Oupeye 40 ; Liège 106 ; non déterminés 3) **dans 17 écoles différentes**
- 246 questionnaires alimentaires ont été complétés
- 239 consentements de participations ont été remis signés (et 5 ont été remis non signés mais attribuable à un échantillon)
- 246 formulaires de participations pour lesquels un échantillon a été remis ont été complétés (49 formulaires de participations avaient été rentrés préalablement à la récolte d'échantillons mais n'ont pas remis d'échantillon d'urine dans les temps par oubli ou par retard)
- 229 questionnaires généraux ont été complétés et remis

4.2 Fréquences de détection et concentrations en pesticides mesurées dans les urines globalement

La Figure 9 illustre les fréquences de détection des s.a. et des métabolites dans l'urine des enfants.

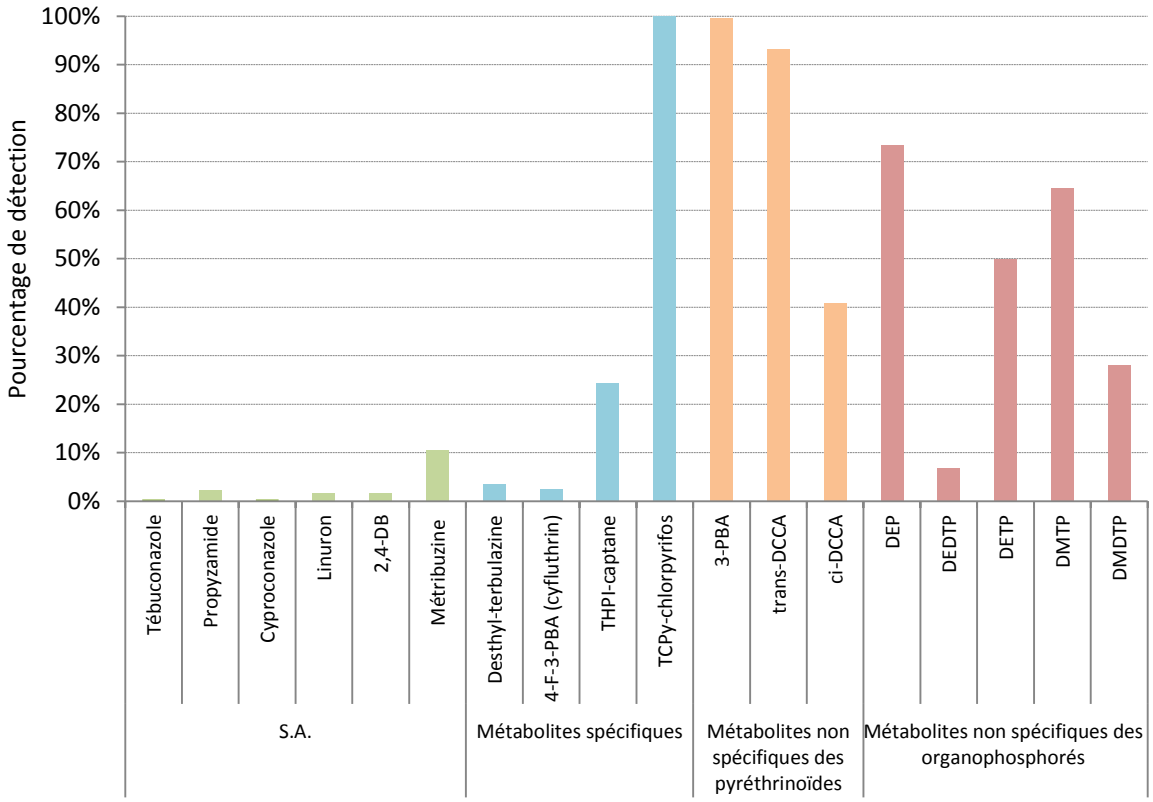

Figure 9

4.2.1 Molécules mères

Sur les 31 substances actives analysées, seulement 6 ont pu être mesurées dans au moins un échantillon d'urine (tableau 5). Parmi elles, l'herbicide métribuzine a été mesuré chez 10,5% des enfants, tandis que le propyzamide, le linuron, le 2,4-DB et les 2 fongicides conazoles (cyproconazole et tebuconazole) n'ont été mesurés que dans 1 à 6 échantillons d'urine (Figure 9). À notre connaissance, c'est la première fois qu'une étude présente des résultats de mesure de ces substances dans des échantillons d'urines.

Les substances mères retrouvées dans les échantillons d'urine ne sont pas celles qui étaient les plus présentes (en termes de fréquence de quantification et de concentration) **dans l'air en mai 2016** (captane, pendimethaline, s-métolachlore, benfluraline, diméthénamide-p, prosulfocarbe, terbuthylazine et triallate). Pour rappel, le chlorothalonil n'a pas été recherché dans l'urine (cf.; méthodes d'extraction et d'analyse).

En 2016, dans l'air, le tébuconazole, le propizamide et le linuron ont été détectés dans respectivement 55,6 %, 55,6% et 66,7% des échantillons. La métribuzine et le cyproconazole n'ont pas été détectés.

	2,4-DB	métribuzine	linuron	cyproconazole	propyzamide	Tébuconazole
Nombre d'échantillons	243	258	258	258	258	258
Fréquence de quantification (%)	**1,6%**	**10,5%**	**1,6%**	**0,4%**	**2,3%**	**0,4%**
Min - Max (µg/l)	0,03 - 1,69	0,2 - 4	0,06	0,22	0,05	1,01
Médiane (P25 -P75) (µg/l)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tableau 5 : Fréquences de quantification (>LOQ) et gamme de concentration mesurées dans l'ensemble des échantillons d'urine recueillis dans les écoles participantes à l'étude. Les LOQ sont reprises dans le tableau 12.

De même, seules 5 substances mères ont été mesurées dans des échantillons d'urine d'enfants vivant dans une région agricole d'Espagne sur les 117 pesticides validés par la méthode analytique utilisée (Cazorla-Reyes et al., 2011). Ces résultats suggèrent que les enfants ne sont pas exposés aux pesticides analysés ou bien qu'ils sont principalement excrétés sous forme de métabolites, comme l'évoquent plusieurs études (Burke et al., 2006 ; Barr 2008 ; Egeghy et al., 2011). Une troisième hypothèse, serait que ces pesticides sont excrétés par une autre voie que celle de l'urine (excrétion fécale).

La deuxième hypothèse est appuyée par la détection de métabolites qui n'ont pas été détectés comme composés d'origine dans les échantillons d'urine. En effet, **les 3 métabolites spécifiques et les 4 métabolites non spécifiques ont été mesurés à des fréquences allant de 3,5% pour le métabolite déséthylique de la terbuthylazine à 100% pour le métabolite chlorpyrifos TCPy**. Les concentrations maximales se situaient respectivement entre 0,94 et 661,83 µg/l pour la deséthyl-terbuthylazine et le métabolite organophosphoré DEP (cf. section suivante).

4.2.2 Métabolites spécifiques

Quatre métabolites spécifiques ont été analysés. Le métabolite spécifique de l'insecticide organophosphoré chlorpyrifos, TCPy, a été mesuré dans tous les échantillons. Celui du captane, le THPI, a été mesuré dans près d'un quart des urines et celui de la terbuthylazine, le déséthyl terbuthylazine dans seulement 3,5 % des échantillons (Figure 9). **Les substances mères de ces trois métabolites n'ont jamais été retrouvées dans les échantillons d'urine**.

Les concentrations en TCPy allaient de 0,36 à 38,96 µg/l (médiane 3,96 µg/m³). Ce métabolite a également été fréquemment détecté dans des populations en Angleterre (Galea et al., 2015), en Espagne (Roca et al., 2014a), en Allemagne (Koch et Angerer, 2001) et aux États-Unis (Egeghy et al., 2011). De plus, les concentrations trouvées dans ces études étaient similaires aux nôtres. En Espagne, les concentrations ajustées en créatinine étaient de 5,65 ± 12,45 µg/g chez des enfants de 6 à 11 ans, ce qui est proche de notre médiane (non ajustée) mesurée dans la population wallonne. La concentration moyenne de TCPy non ajustée à la créatinine était de 2,8 µg/l chez les enfants de 6 à 12 ans aux États-Unis (Egeghy et al., 2011), ce qui est légèrement inférieur à ce que nous avons trouvé (tableau 6). En Flandre, lors de la recherche de ce biomarqueurs chez 10 adolescents, le TCPy n'a pas été retrouvé (LOQ de 1µg/l) (Paulussen, 2013). Étant donné que la demi-vie du TCPY est estimée à 27 heures (Saieva et al., 2004), ces résultats indiquent que **tous les enfants ont été exposés au chlorpyrifos durant les quelques jours précédant l'échantillonnage.**

	TCPy (chlorpyrifos)	THPI (captane)	Desethyl-terbuthylazine	4-F-3-PBA (cyfluthrin)
Nombre d'échantillons	243	234	258	243
Fréquence de quantification (%)	**100,0%**	**24,4%**	**3,5%**	**2,5%**
Min - Max (µg/l)	0,36 - 38,96	0,02 - 4,13	0,08 - 0,94	0,02 - 1,74
Médiane (P25 -P75) (µg/l)	**3,96 (2,56-6,15)**	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tableau 6 : Fréquences de quantification (>LOQ), gamme de concentrations et valeur médiane des biomarqueurs mesurées dans l'ensemble des échantillons d'urine recueillis dans les écoles participantes à l'étude. La médiane est calculée lorsqu'il y a plus de 50% de valeurs mesurées. Les LOQ sont reprises dans le tableau 12.

Le métabolite spécifique du captane, le **THPI** a été mesuré dans 24,4% des échantillons. Le THPI a été plus fréquemment détecté dans nos échantillons que chez les adultes et les enfants vivant près des terres agricoles en Angleterre (12% des échantillons) (Galea et al. 2015). À l'instar de la terbuthylazine, des études ont montré une excrétion rapide, en quelques heures, du captane après les épandages et les concentrations les plus élevées ont été associées aux épandages (Galea et al., 2015).

La terbuthylazine n'a jamais été mesurée dans les échantillons d'urine, tandis que son métabolite **le déséthyl-terbuthylazine** a été mesuré à des concentrations supérieures à sa LOQ dans 3,5% des échantillons (9 échantillons). Ces résultats sont en accord avec une étude menée en Italie sur les résidents de zones agricoles, rurales et urbaines où on ne détectait la terbuthylazine que dans les échantillons d'urine ayant les plus fortes concentrations de déséthyl-terbutylhazine (Mercadante et al., 2013). De plus, cette étude a mis en évidence l'excrétion rapide de la déséthyl-terbuthylazine dans les quelques heures qui suivent l'application.

Le **4-F-3-PBA** est le métabolite spécifique de l'insecticide pyréthrinoïde, cyfluthrine (non recherché dans l'air). Encore une fois, le composé parent n'a jamais été détecté dans les échantillons d'urine des enfants, alors que le 4-F-3-PBA a été mesuré dans 2,5% des échantillons.

Ces résultats confirment que les enfants ont été exposés au chlorpyrifos, au captane, à la terbuthylazine et à la cyfluthrine, mais que leur exposition n'a pu être évaluée qu'au moyen de leurs métabolites spécifiques.

Durant la période concomitante au biomonitoring, les fréquences de détection dans l'air du chlorpyrifos, du captane et de la terbuthylazine ont été respectivement de 55,6%, 100% et 100%.

Le captane et la terbuthylazine présentent des concentrations dans l'air allant de 0,04 à ≥1,97 ng/m³, les concentrations du chlorpyrifos sont proche de la LOQ (0,04 ng/m³). En revanche, dans l'urine, la concentration moyenne du métabolite du chlorpyrifos est plus de 10 fois plus élevée que celles du métabolite du captane ou de la terbuthylazine. Ces résultats suggèrent que l'exposition à l'insecticide organophosphaté (le chlorpyrifos) par inhalation est probablement négligeable par rapport à d'autres voies d'exposition telles que l'alimentation. Les concentrations maximales élevées détectées dans l'alimentation pour le captane et le chlorpyrifos appuient cette hypothèse (voir tableau 1, données EFSA, 2012).

4.2.3 Métabolites Dialkylphosphates non-spécifiques des insecticides organophosphorés (OP)

Les **dialkylphosphates (DAPs)** sont des métabolites communs à plusieurs insecticides organophosphorés et ils sont les biomarqueurs les plus recherchés dans les études de biomonitoring d'exposition aux pesticides. Ces métabolites sont des métabolites de méthyle ou d'éthyle selon le composé parent. Parmi les substances mères correspondant à ces métabolites, seuls le chlorpyrifos, l'éthoprophos et le diméthoate avaient été retenus dans notre sélection de pesticides de départ (Volet 1) (tableau 3 et tableau 7).

Selon le nombre de groupements phosphates sur la molécule, 3 métabolites méthyl (le DMP, le DMTP et le DMDTP) et 3 éthyl (le DEP, le DETP et le DEDTP) sont formés après exposition à un ou plusieurs insecticides. Dans cette étude, le DiMethylPhosphate (DMP) n'a pas pu être analysé car la méthode analytique n'a pas été validée pour ce composé.

	DEP	**DETP**	**DEDTP**	**DMTP**	**DMDTP**
Nombre d'échantillons	255	255	255	231	255
Fréquence de quantification (%)	**73,3%**	**49,8%**	**6,7%**	**64,5%**	**28,0%**
Min - Max (µg/l)	0,54 - 661,83	0,5 - 24,64	0,51 - 8,17	0,29 - 231,32	0,51 - 9,91
Médiane (P25 -P75) (µg/l)	**3,31 (1,63-5,93)**	<LOQ	<LOQ	**2,89 (1,41-5,98)**	<LOQ

Tableau 8 : Fréquences de quantification (>LOQ) et gamme de concentrations des biomarqueurs mesurées dans l'ensemble des échantillons d'urine recueillis dans les écoles participantes à l'étude. La médiane est calculée seulement lorsqu'il y a plus de 50% de valeurs mesurées. Les LOQ sont reprises dans le tableau 12.

Dans nos échantillons, les cinq métabolites non spécifiques ont été mesurés à une fréquence allant de 73,3% pour le DEP à 6,7% pour le DEDTP (Figure 9).

Le métabolite non-spécifique des OPs le plus fréquemment détecté dans les urines est le diéthylphosphate (DEP) avec 73,3% des échantillons qui présentent une concentration supérieure à la LOQ (>0,5 µg/l). Il s'agit également du métabolite présentant les concentrations les plus élevées avec une concentration médiane de 3,31µg/l. La concentration maximale a atteint 661,83 µg/l.

Les deux autres métabolites éthylés, le diéthylthiophosphate (DETP) et le diéthyldithiophosphate (DEDTP) sont détectés dans respectivement 49,8 et 6,7% des échantillons analysés. Le diméthylthiophosphate (DMTP) et le diméthyldithiophosphate (DMDTP) ont été mesurés dans respectivement 65,2 et 27,6% des échantillons. Les concentrations étaient nettement plus élevées pour le DMTP que pour le DMDTP avec des concentrations maximales de 231,32 et 9,91 µg/l, respectivement. Les concentrations maximales en DEP et DMTP ont atteint plusieurs centaines de µg/l. Certains enfants ont donc été **fortement exposés aux insecticides organophosphorés.**

Nos résultats sont en accord avec d'autres études internationales où la fréquence de mesure et les concentrations étaient plus élevées pour le DEP que pour le DETP et le DEDTP dans les populations rurales et urbaines d'adultes et d'enfants (Becker et al., 2006, Kavvalakis et Tsatsakis, 2012 et Bradman et al., 2013). Les concentrations de DMDTP et de DEDTP étaient similaires, ce qui suggère que l'exposition aux insecticides organophosphorés de méthyle et d'éthyle, métabolisés respectivement en diméthylphosphates (DM) et en diéthylphosphates (DE) (Wessels et al., 2003) étaient similaires.

Table 1. Common OPs, their metabolites, and uses, with implications for biomarker assessment in children.

Pesticides	DMP	DMTP	DMDTP	DEP	DETP	DEDTP	Specific OP metabolites	Analysis of OP in blood	Insecticidal uses[a]
Acephate	—	—	—	—	—	—	Acephate, methamidophos	—	Crops, food handling, methamidophos ornamentals, residential
Azinphos-methyl	X	X	X	—	—	—	BTA, MSMB	—	Crops, trees, ornamentals.
Bensulide	—	—	—	—	—	—	—	—	Crops, lawn/turf, ornamental
Cadusafos	—	—	—	—	—	—	—	—	Import tolerances only (bananas)
Chlorethoxyphos	—	—	—	X	X	—	—	—	Crops (corn)
Chlorpyrifos	—	—	—	X	X	—	3,5,6-TCPY	X	Crop, lawn/turf, termiticide, ornamentals, pasture, livestock
Chlorpyrifos-methyl	X	X	—	—	—	—	3,5,6-TCPY	—	Stored grain; undergoing voluntary cancellation (2004 for use, 2008 for tolerances)
Coumaphos	—	—	—	X	X	—	CMHC	—	Livestock
Diazinon	—	—	—	X	X	—	IMPY	X	Crop, lawn/turf, residential/commercial; residential uses being phased out
Dichlorvos (DDVP)	X	—	—	—	—	—	—	X	Pest strips, residential, food, storage/processing, livestock
Dicrotophos	X	—	—	—	—	—	—	—	Crops (cotton), trees
Dimethoate	X	X	X	—	—	—	—	—	Crops, ornamentals
Disulfoton	—	—	—	X	X	X	—	—	Crops, ornamentals
Ethion	—	—	—	X	X	X	—	—	Crops (citrus), livestock; undergoing voluntary cancellation
Ethoprop	—	—	—	—	—	—	—	—	Crops, ornamentals, trees
Ethyl parathion	—	—	—	X	X	—	*p*-Nitrophenol	X	Crops; undergoing voluntary cancellation (by 2003)
Fenamiphos	—	—	—	—	—	—	—	—	Crops, ornamental, turf; undergoing voluntary cancellation (by 2007)
Fenitrothion	X	X	—	—	—	—	—	—	Residential/commercial ant/roach bait; imported wheat (Australia)
Fenthion	X	X	—	—	—	—	—	—	Livestock, mosquito control (Florida)
Malathion	X	X	X	—	—	—	Malathion dicarboxylic acid; Malathion monocarboxylic acid	X	Crops, livestock, lawn/turf, mosquito
Methamidophos	—	—	—	—	—	—	Methamidophos	—	Crops
Methidathion	X	X	X	—	—	—	—	—	Crops, ornamentals
Methyl parathion	X	X	—	—	—	—	*p*-Nitrophenol	X	Crops
Mevinphos	X	—	—	—	—	—	—	—	Import tolerances only
Naled	X	—	—	—	—	—	—	—	Crops, greenhouse
Oxydemeton-methyl	X	X	—	—	—	—	—	—	Crops
Phorate	—	—	—	X	X	X	—	X	Crops
Phosalone	—	—	—	X	X	X	—	—	Import tolerances only
Phosmet	X	X	X	—	—	—	—	—	Crops, ornamental, forestry, livestock
Phostebupirim (tebupirimphos)	—	—	—	—	—	—	—	—	Crops (corn)
Pirimiphos-methyl	X	X	—	—	—	—	DEAMPY	—	Stored corn, seed, grain, livestock, bulbs
Profenofos	—	—	—	—	—	—	—	—	Crops (cotton)
Propetamphos	—	—	—	—	—	—	—	—	Indoor ant control
Sulfotepp	—	—	—	X	X	—	—	—	Greenhouses, ornamental; undergoing voluntary cancellation (by ~2004)
Temephos	X	X	—	—	—	—	—	—	Mosquito larva
Terbufos				X	X	X		X	Crops
Tetrachlorvinphos	X	—	—	—	—	—	—	—	Livestock, domestic animals (dogs/cats)
Tribufos	—	—	—	X	X	—	—	—	Crops (cotton)
Trichlorfon	X	—	—	—	—	—	—	—	Ornamentals, turf, agricultural premises, nurseries, ants

Abbreviations: —, not applicable; BTA, 1,2,3-benzotriazin-4(3*H*)-one/ol; CIT, 5-chloro-1-isopropyl-(1*H*)-1,2,4-triazol-3-ol/one; CMHC, 3-chloro-7-hydroxy-4-methyl-2*H*-chromen-2-one/ol; DEAMPY, 2-(diethylamino)-6-methylpyrimidin-4-ol/one; DEDTP, diethyldithiophosphate; DMDTP, dimethyldithiophosphate; IMPY, 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine; MSMB, methysulfonylmethylbenzazimide; X, exposure to the pesticide listed.
[a]Sources on insecticidal uses from U.S. EPA. (2003)

Tableau 7 : Organophosphorés courants, leurs métabolites, leurs utilisations et leur emploi comme biomarqueurs chez les enfants (Wessels et al.,2003).

En région Flamande, la moyenne des concentrations en DEP et DMTP chez 10 adolescents était de 3,94 µg/l et 41,8 µg/l respectivement. Le DETP a pu être mesuré chez 4 adolescents (5 µg/l). Concernant le DMDTP, toutes les concentrations étaient sous la LOQ de 2 µg/l sauf pour 1 adolescent qui présentait une concentration beaucoup plus élevée (Paulussen, 2013).

Le diméthoate et le toclofos-méthyle sont les deux organophosphorés homologués en Belgique pouvant être métabolisés en DMDTP. Le diméthoate n'a jamais été détecté dans les échantillons d'air ambiant en Wallonie, alors que le toclofos-méthyl n'a pas été étudié. Ceci suggèrerait que l'exposition à l'insecticide organophosphaté par inhalation est probablement négligeable par rapport à d'autres voies d'exposition telles que l'alimentation. Effectivement, le diméthoate, avec d'autres

insecticides organophosphorés, a été détecté dans des denrées alimentaires (pomme, pêche, laitue et chou) en Europe à des concentrations pouvant atteindre 0,59 mg/kg (EFSA, 2015). Pourtant, des conclusions contradictoires ont été observées dans des études évaluant les concentrations en DAPs dans les urines et les aliments consommés.

En effet, une étude a rapporté des DMs plus faibles chez les enfants après le passage d'une alimentation conventionnelle à une consommation d'aliments biologiques (Bradman et al., 2015), alors que dans une autre étude, les enfants consommant fréquemment des aliments biologiques présentaient des concentrations de DMs significativement plus élevées que les enfants ayant un régime conventionnel (Curl et al. 2003).

4.2.4 Métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes

Les métabolites non spécifiques des pyréthrinoïdes ont également été mesurés dans les échantillons d'urine.

- **Cis-DCCA** et le **trans-DCCA** sont des isomères et des métabolites communs à la perméthrine, à la cyperméthrine et à la cyfluthrine.
- **3-PBA** est un métabolite de plusieurs insecticides pyréthrinoïdes, à savoir : la perméthrine, la cyperméthrine, la deltaméthrine, le fenvalérate et d'autres insecticides pyréthrinoïdes qui ne sont pas homologués pour une utilisation en Belgique.

L'ensemble des SA et leurs métabolites sont présentées dans les tableaux 1 et 9.

Table 1. Common pyrethroid insecticides and their corresponding urinary metabolites.

	Metabolite				
Pyrethroid insecticide	3PBA	*cis*-DCCA	*trans*-DCCA	4F3PBA	*cis*-DBCA
Permethrin	X	X	X		
Cypermethrin	X	X	X		
Cyfluthrin		X	X	X	
Deltamethrin	X				X
Allethrin	X				
Resmethrin	X				
Fenvalerate	X				

Some metabolites are excreted as glucuronide conjugates, which we liberated before analysis; only the liberated metabolites are listed here.

Tableau 9 : Insecticides pyréthrinoïdes courants et leurs métabolites urinaires (Barr et al., 2010).

	Cis-DCCA	**Trans-DCCA**	**3-PBA**
Nombre d'échantillons	218	233	243
Fréquence de quantification (%)	**40,8%**	**93,1%**	**99,6%**
Min - Max (µg/l)	0,5 - 55,6	0,15 - 501,3	0,15 - 311,1
Médiane (P25 -P75) (µg/l)	<LOQ	**0,84 (0,44-1,72)**	**1,02 (0,60-2,07)**

Tableau 10: Fréquences de quantification (>LOQ) et gamme de concentrations des biomarqueurs mesurées dans l'ensemble des échantillons d'urine recueillis dans les écoles participantes à l'étude. La médiane est calculée lorsqu'il y a plus de 50% de valeurs mesurées. Les LOQ sont reprises dans le tableau 12.

Nos résultats indiquent que **le 3-PBA est le deuxième métabolite le plus fréquemment détecté dans les urines des enfants wallons** (99,6%) après le TCPy (un seul échantillon avec des concentrations inférieures à la LOQ) (Figure 9). La concentration médiane est de 1,02 µg/l mais des concentrations

élevées ont été observées (max = 311,1µg/m³). La demi-vie du 3-PBA dans les urines est estimée entre 6 et 27h (Riederer et al., 2008; Saieva et al., 2004)

Bien que les deux isomères de DCCA soient des métabolites de molécules communes, **le cis-DCCA est détecté dans 2 fois moins d'échantillons que le trans-DCCA**. Ce qui suggère une exposition plus importante aux substances mères associées : perméthrine, cyperméthrine et à la cyfluthrine. La cyperméthrine est la seule à avoir été mesurée dans l'air ambiant en 2015 (une détection en juillet, voir Volet 1).

De manière globale, ces résultats suggèrent que les enfants wallons sont tous exposés aux insecticides organophosphorés et pyréthrinoïdes.

4.3 Fréquences de détection et concentrations des pesticides dans l'urine par localité

Les résultats globaux sont présentés dans les tableaux suivants :

- Le tableau 11 reprend les fréquences de quantification (>LOQ) des substances actives et des métabolites trouvées dans l'urine des enfants au sein des 5 localités. Par exemple, la métribuzine a été quantifié chez 16% des enfants Liégeois.
- Le tableau 11bis présente les pourcentages de quantifications globalement entre les localités pour les substances actives et les métabolites avec au moins 5% de détection. Par exemple, globalement sur les 5 stations, 70,8% des quantifications de métribuzine ont eu lieu à Liège.
- Le tableau 12 expose les gammes de concentrations mesurées et les médianes (lorsqu'elles ont pu être calculées) dans chaque localité.

Les résultats de l'étude statistique sur la recherche d'associations entre les fréquences de détection et les concentrations urinaires en pesticides et le lieu de vie sont discutés au chapitre 5.

4.3.1 Molécules mères

Concernant les molécules mères, comme précisé dans la section précédente, sur les 31 SA recherchées seules 6 ont pu être mesurées dans l'urine. À l'exception de la métribuzine, les fréquences de quantification sont extrêmement faibles puisque le propizamide, le linuron, le cyproconazole et le tébuconazole ont été retrouvés dans moins de 2,3% des échantillons.

Liège est l'unique localité où les 6 SA ont été retrouvées. C'est également la localité d'où proviennent le plus d'échantillons (41%). Vient ensuite Charleroi (21% des échantillons) avec 4 SA mesurées. Oupeye (15% des échantillons) est la localité où les SA mères ont été le moins retrouvées.

L'herbicide 2,4-DB a été retrouvé en très faible quantité dans l'air. Il n'a pu être mesuré que dans 4 échantillons urinaires (2 sur 106 à Liège et 2 sur 26 à Charleroi). Le 2,4-DB n'est pas autorisé pour les usages amateurs. Sur Phytoweb, un seul produit commercial est renseigné pour le 2,4-DB. Les cultures associées sont le froment, l'orge, l'avoine, les prairies, le trèfle et la luzerne. Dans l'air, durant la période concomitante à la prise d'échantillons d'urine, le 2,4-DB n'a été retrouvé qu'à Oupeye et Gembloux.

Dans l'air, durant la période concomitante à la prise d'échantillon d'urine, la métribuzine (herbicide à usage professionnel, utilisé essentiellement sur la pomme de terre et la carotte) n'a été mesurée dans aucun échantillon. Dans l'urine des enfants, la métribuzine a pu être mesurée dans 24 échantillons dont 1 à Gembloux, 1 à Oupeye, 2 à Charleroi et 3 à Habay. C'est à Liège que l'herbicide a été mesuré le plus avec 16% de quantification (17 sur 106 échantillons).

Conclusions sur les molécules mères:

- **Sur base des résultats pour les 6 molécules mères, il apparaît que ce n'est pas dans les localités où l'usage des pesticides est le plus intense (sites agricoles de Gembloux et Oupeye) que l'exposition est la plus élevée.**
- **L'origine aérienne des concentrations trouvées dans les urines est peu probable**
- **Les molécules mères ne constituent peut-être pas les marqueurs urinaires adéquats des substances retrouvées dans l'air.**

Tableau 11 : Fréquences de quantification (>LOQ) des biomarqueurs détaillées par localité.

Pesticides et métabolites mesurés	Station de référence	Stations urbaines		Stations agricoles	
	Habay (n=29)	**Charleroi** (n=26)	**Liège** (n=106)	**Gembloux** (n=54)	**Oupeye** (n=40)
	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)
Molécules mères					
métribuzine	10,3	7,7	16	1,9	2,5
propyzamide	0	3,8	3,8	1,9	0
linuron	0	3,8	1,9	1,9	0
2,4-DB	0	8	1	0	0
cyproconazole	0	0	0,9	0	0
tébuconazole	0	0	0,9	0	0
Métabolites spécifiques					
TCPy (chlorpyrifos)	100	100	100	100	100
THPI (captane)	60,7	16	20,9	25,5	8,1
Déséthyl-terbuthylazine	0	3,8	5,7	0	5
4-F-3-PBA (cyfluthrine)	0	4	5,2	0	0
Métabolites non-spécifiques des insecticides organophosphorés					
DEP	55,2	60	80	55,6	100
DETP	27,6	52	66,7	22,2	61,5
DEDTP	0	0	12,4	1,9	7,7
DMTP	61,5	69,6	75	55,6	43,6
DMDTP	3,4	12	56,2	3,7	12,8
Métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes					
Cis-DCCA	36	45,5	43,7	40,4	35,3
Trans-DCCA	100	100	90	92,5	91,4
3-PBA	100	100	99	100	100

Tableau 11bis : Comparaison des pourcentages de quantifications entre les localités pour les biomarqueurs avec plus de > 5% de détection. Le TCPy et le 3-PBA ne sont pas pris en compte dans la comparaison puisqu'ils sont détectés chez 100% des enfants dans toutes les localités (voir tableau 12).

Pesticides et métabolites mesurés	Station de référence	Stations urbaines		Stations agricoles	
	Habay (n=29)	**Charleroi** (n=26)	**Liège** (n=106)	**Gembloux** (n=54)	**Oupeye** (n=40)
	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)	Fréquence (%>LOQ)
Molécules mères					
métribuzine	12,5	8,3	70,8	4,2	4,2
Métabolites spécifiques					
THPI (captane)	30,4	7,1	33,9	23,2	5,4
Métabolites non-spécifiques des insecticides organophosphorés					
DEP	8,7	8,2	45,7	16,6	21,2
DETP	6,3	10,2	55,1	9,4	18,9
DEDTP	0	0	76,5	5,9	17,6
DMTP	10,9	10,9	53,1	13,6	11,6
DMDTP	1,4	4,3	84,3	2,9	7,1
Métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes					
Cis-DCCA	10,2	11,4	43,2	21,6	13,6
Trans-DCCA	12,6	11,7	37,9	22,9	15

4.3.2 Métabolites spécifiques

Le métabolite du chlorpyrifos, le TCPy, a été mesuré dans tous les échantillons d'urine. Il atteste que tous les enfants sont exposés à cet insecticide. Les concentrations médianes dans les localités sont similaires, de l'ordre de 4 µg/l). La valeur de la médiane est toutefois un peu plus élevée à Habay. La concentration maximale a été observée à Liège (38,96 µg/l). Durant la période correspondante à la prise d'échantillon d'urine, le chlorpyrifos a été détecté dans l'air au niveau des 5 localités. Il n'a cependant atteint la limite de quantification qu'à Charleroi et à Gembloux. **Bien que les concentrations dans l'air soient très faibles, l'hypothèse d'une contribution du chlorpyrifos aérien aux concentrations dans l'urine des enfants ne peut pas être écartée.**

Le THPI, métabolite du captane, a été détecté dans 60% des échantillons à Habay et dans 26% des échantillons à Gembloux. Les fréquences de détection étaient significativement plus élevées à Habay et Gembloux par rapport à Oupeye (voir détail au chapitre 5 et en annexe 6). Les concentrations maximales les plus élevées ont été observées dans les urines des enfants de Gembloux, de Liège et d'Habay. Dans l'air, durant la période coïncidante à la prise d'échantillon d'urine, le captane a été mesuré dans les 5 localités. Les teneurs observées sont inférieures au nanogramme à l'exception d'Oupeye où cette s.a. a dépassé la concentration de 1,97 ng/m³. Le captane est uniquement autorisé pour des usages professionnels. Il est associé aux cultures fruitières, fraisiers et plantes ornementales. Étonnamment, c'est à Oupeye, zone de culture fruitière, que la fréquence de détection et les concentrations du métabolite sont les moins élevées ce qui suggère que la voie d'exposition par inhalation n'est pas prépondérante par rapport aux autres voies comme l'ingestion.

Le métabolite de la cyfluthrine, le 4-F-3-PBA a également été détecté. À Oupeye, Gembloux et Habay, les concentrations ont toujours été en dessous de la limite quantifiable. **C'est à Liège que la concentration maximale du métabolite de la cyfluthrine a été enregistrée.** La cyfluthrine est un insecticide qui n'a pas été mesuré dans l'air. Sur Phytoweb, on reprend la béta cyfluthrine pour les cultures de céréales et les semences pour usages professionnels uniquement. Par contre, cette substance se retrouve dans des biocides à usage privé.

Le métabolite spécifique de la terbuthylazine, le déséthylterbuthylazine, a été mesuré sporadiquement à Charleroi, Liège et Oupeye mais jamais à Habay et Gembloux. La terbuthylazine était présente dans l'air dans la période concomitante dans les 5 localités en très faibles concentrations. Les produits agréés à base de terbuthylazine sont préconisés pour le maïs et le myscanthus (professionnels) (source : Phytoweb).

4.3.3 Métabolites non spécifiques

Organophosphorés

Les fréquences de détection des trois métabolites éthylés **(DEP, DETP et DEDTP)** dans l'urine sont **plus élevées dans les localités de Liège et Oupeye** (Tableau 11bis). Le DEP a été quantifié chez 80% et 100% des enfants recrutés à Liège et Oupeye respectivement (Tableau 11).

Les fréquences de quantification du **DMTP et du DMDTP sont significativement supérieures à Liège par rapport à Oupeye** (voir détail au chapitre 5 et en annexe 6). À Liège, le DMTP est détecté chez 75% des enfants. Le DMDTP est détecté chez 56,2% des enfants liégeois ce qui correspond à 84,3%

du total des détections du métabolite (Tableau 11bis). Dans les autres stations, les fréquences de quantification du DMDTP sont nettement inférieures.

Les concentrations en DEP sont significativement différentes entre les communes. **Oupeye présente un taux médian de DEP significativement supérieur comparé aux autres localités** ($p<0.0001$) lorsque les données non détectées sont remplacées par la LOQ/2 (voir détail au chapitre 5 et en annexe 6).

L**a concentration médiane en DMTP la plus élevée est observée à Charleroi** et la plus basse à Gembloux. Quant au DETP, **sa concentration médiane la plus haute est mesurée à Oupeye** (tableau 12). À Liège, le DMDTP, a été mesuré à une teneur maximale de 9,91 µg/l. Les concentrations maximales en DMTP (231,32 µg/l) et en DEDTP (8,17 µg/l) ont été mesurées à Oupeye.

Pyréthrinoïdes

Les fréquences de quantification ainsi que les concentrations médianes pour les 3 métabolites dans les 5 localités sont du même ordre de grandeur indiquant une exposition généralisée des enfants en Wallonie au pyréthrinoïdes. **À Liège, des concentrations de plusieurs centaines de microgrammes par litre ont été observées pour les trans-DCCA et le 3-PBA** (tableau 12).

Pesticides et métabolites mesurés	LOQ (µg/l)	Fréq. quanti (%)	Station de référence		Stations urbaines				stations agricoles			
			Habay (n=29)		**Charleroi (n=26)**		**Liège (n=106)**		**Gembloux (n=54)**		**Oupeye (n=40)**	
			Min- Max. (µg/l)	médiane (P25-P75) (µg/l)	Min- Max. (µg/l)	médiane (P25-P75) (µg/l)	Min- Max. (µg/l)	médiane (P25-P75) (µg/l)	Min- Max. (µg/l)	médiane (P25-P75) (µg/l)	Min- Max. (µg/l)	médiane (P25-P75) (µg/l)
Molécules mères												
métribuzine	0,2	10,5%	0,20 - 1,26	<LOQ	0,33 - 0,34	<LOQ	0,25 - 4	<LOQ	0,29	<LOQ	0,31	<LOQ
propyzamide	0,05	2,3%	-	-	0,05	<LOQ	0,05	<LOQ	0,05	<LOQ	-	-
linuron	0,05	1,6%	-	-	0,06	<LOQ	0,06	<LOQ	0,06	<LOQ	-	-
2,4-DB	0,15	1,6%	-	-	0,17 - 1,69	<LOQ	0,66	<LOQ	-	-	-	
cyproconazole	0,08	0,4%	-	-	-	-	0,22	<LOQ	-	-	-	-
tébuconazole	0,05	0,4%	-	-	-	-	1,01	<LOQ	-	-	-	-
Métabolites spécifiques												
TCPy (chlorpyrifos)	0,08	100,0%	0,9 - 15,34	4,89 (2,32-7,67)	0,99 - 17,82	3,81 (2,22-4,56)	0,49 - 38,96	3,95 (2,60-6,00)	0,36 - 14,17	4,27 (2,61-7,01)	0,82 - 25,75	3,95 (2,77-6,38)
THPI (captane)	0,2	24,4%	0,22 - 2,2	0,39 (0,23-0,56)	0,24 - 0,36	<LOQ	0,2 - 2,87	<LOQ	0,21 - 4,13	<LOQ	0,20 - 0,41	<LOQ
Déséthyl-terbuthylazine	0,05	3,5%	-	-	0,08	<LOQ	0,08 - 0,94	<LOQ	-	-	0,17 - 0,33	<LOQ
4-F-3-PBA (cyfluthrine)	0,11	2,5%	-	-	0,47	<LOQ	0,02 - 1,74	<LOQ	-	-	-	-
Métabolites non-spécifiques des insecticides organophosphorés												
DEP	0,5	73,3%	0,58 - 397,17	3,26 (1,99-5,44)	0,82 - 10,22	2,66 (1,64-2,94)	0,54 - 412,49	4,02 (1,71-6,32)	0,56 - 37,91	1,82 (1,35-4,42)	0,73 - 661,83	4,84 (1,97-11,4)
DETP	0,5	49,8%	0,64 - 24,64	<LOQ	0,59 - 12,46	1,15 (0,74-1,7)	0,5 - 6,73	1,11 (0,79-1,49)	0,55 - 21,45	<LOQ	0,52 - 6,18	2,09 (0,76-2,83)
DEDTP	0,5	6,7%	-	-	-	-	0,52 - 2,10	<LOQ	0,51	<LOQ	0,6 - 8,17	<LOQ
DMTP	0,5	64,5%	0,72 - 9,44	2,02 (1,28-3,09)	0,65 - 35,24	3,83 (2,12-5,19)	0,62 - 73,6	2,93 (1,8-6,33)	0,66 - 13,82	1,81 (1,03-3,47)	0,65 -231,32	<LOQ
DMDTP	0,5	28,0%	2,65	<LOQ	0,51 - 2,41	<LOQ	0,54 - 9,91	1,04 (0,99-1,2)	1,31 - 6,06	<LOQ	0,72 - 6,08	<LOQ
Métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthroïdes												
Cis-DCCA	0,5	40,8%	0,52 - 3,96	<LOQ	0,51 - 3,53	<LOQ	0,53 - 55,6	<LOQ	0,5 - 15,93	<LOQ	0,51 - 9,13	<LOQ
Trans-DCCA	0,15	93,1%	0,16 - 8,4	0,89 (0,69-2,57)	0,15 - 8,41	0,81 (0,30-1,33)	0,16 - 501,3	0,80 (0,43-1,90)	0,16 - 97,84	0,85 (0,52-1,83)	0,24 - 30,61	1,03 (0,53-1,63)
3-PBA	0,09	99,6%	0,23 - 6,29	1,07 (0,73-1,96)	0,27 - 6,13	1,04 (0,65-2,21)	0,15 - 311,1	0,96 (0,58-2,03)	0,18 - 60,41	1,13 (0,42-2,34)	0,24 - 31,15	1,19 (0,68-1,99)

Tableau 12 : Fréquences de quantification en pourcentage pour l'ensemble des stations. Gammes de concentrations et concentrations médianes (P25-P75) des biomarqueurs mesurés dans les urines, détail par station. La médiane est calculée lorsqu'il y a plus de 50% de valeurs mesurées.

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

5. Résultats de l'analyse statistique

Une **analyse descriptive** de l'ensemble des données individuelles, environnementales et alimentaires a été effectuée, pour l'ensemble de l'échantillon mais également par zone de vie.
Les données descriptives et socio-démographiques des 258 enfants de l'étude et par zone sont reprises dans les tables 1 et 2 de l'annexe 5. La table 3 en annexe 5 résume les données alimentaires du questionnaire 48h recall.

Les pourcentages de détection des 11 substances avec au minimum 5% de détection (Métribuzine (10.5%), THPI (24.4%), DEP (73.3%), DETP (49.8%), DEDTP (6.7%), DMTP (64.5%), DMDTP (27.8%), cis-DCCA (40.8%), trans-DCCA (93.11%)), ont été comparés en fonction de la zone de vie et des paramètres individuels, environnementaux et alimentaires. Le TCPy et le PBA n'ont pas été analysés sous l'angle de la fréquence de détection puisqu'ils ont tous les deux été mesurés dans 100% des échantillons (figure 9). Vu que les pourcentages de détection des données brutes et ajustées à la densité urinaire concordent, seuls les pourcentages de détection des données brutes ont été analysés.

Les concentrations des substances avec plus de 50 % de détection des données (TCPy, DEP, DMTP, Trans-DCCA et PBA) ont été comparées en fonction de la zone de vie et des paramètres individuels, environnementaux et alimentaires. Les concentrations brutes et ajustées à la densité urinaire ont été étudiées.

Le détail des résultats de l'analyse statistique sur les pourcentages de détection et les concentrations est repris en annexe 6.

5.1 Descriptif de l'échantillon

5.1.1 Questionnaire général

Globalement

L'âge moyen des enfants était de 10.8 ± 1.05 ans, leur BMI médian était de 16.7 (15.2-18.5) kg/m². La majorité des enfants (52.2%) était des garçons. Par ordre décroissant, 41.6% d'entre eux provenaient de Liège, 21.2% de Gembloux, 15.7% d'Oupeye, 11.4% de Habay et 10.2% de Charleroi. La majorité d'entre eux (95.2%) vivaient dans une maison, 93.9% vivaient dans une habitation dont les pièces n'étaient pas recouvertes de moquettes mais, pour plus de la moitié des enfants, avec présence de plus de 1 tapis.

L'âge moyen des mères était de 40.7 ± 4.5 ans tandis que celui des pères était de 43.6 ± 5.2 ans. Les parents étaient majoritairement belges (88.2% pour les mères, 82.4% pour les pères), avaient majoritairement suivi un enseignement non universitaire de type court ou long voire universitaire (75.5% pour les mères, 69.9% pour les pères). Enfin, le revenu mensuel net du ménage était, dans 44.7% des familles, supérieur à 4000€.

Concernant les activités de l'enfant, 91.3% avaient eu des activités extérieures les 2 jours précédant le prélèvement de l'échantillon, 57.2% pratiquaient des activités sportives se déroulant à l'extérieur et 29.3% se rongeaient les ongles.

La part de légumes et fruits bio consommés était majoritairement inférieure à 50% (13.1% pour les légumes et 14.8% pour les fruits), ils provenaient surtout des supermarchés (86.5% pour les légumes, 86.9% pour les fruits), ils étaient souvent voire toujours lavés et/ou épluchés avant consommation dans 99.6% des cas pour les légumes et 90.8% des cas pour les fruits. L'eau du robinet était privilégiée dans 50.2% des cas et 62.1% des enfants consommaient également des jus de fruits.

Enfin, concernant l'utilisation de pesticides, 75.1% des parents interrogés ont rapporté ne pas utiliser de pesticides à l'extérieur. Parmi les utilisateurs, 49.1% disaient utiliser de pesticides extérieurs moins d'une fois par an. Était également reporté une faible utilisation de pesticides à l'intérieur (34.9%) avec une fréquence d'utilisation majoritairement (59.5%) de 2 à 3 fois par an. Enfin, la majorité des enfants (53.7%) avait au moins un animal de compagnie et, parmi ces familles, 61% utilisaient des produits antiparasitaires, principalement 1 seul produit (98.7%).

Par localité

Seules les variables pour lesquelles une différence significative entre les communes a été trouvée sont listées ci-après :

- **Âge et BMI** : les 5 communes différaient significativement au niveau de l'âge (p=0.0042) et du BMI (p = 0.015). En comparant les communes deux à deux, pour ces deux paramètres, il s'avère que :
    - Les enfants étaient significativement plus âgés à Oupeye qu'à Liège, Habay, Charleroi ou Gembloux ($p < 0.05$) ;
    - Les enfants avaient significativement un BMI plus élevé à Liège qu'à Habay ($p = 0.036$).

- **Données socio-économiques**: Le niveau d'éducation des parents étaient également réparti de manière hétérogène entre les 5 communes (p = 0.0012 pour les mères, p = 0.0022 pour les pères), de même pour le travail du père (p = 0.025). À Gembloux, plus de 64% des parents (mère et père) ont un diplôme de niveau universitaire. Les niveaux d'éducation des parents est le plus faible à Charleroi.

	Charleroi	Gembloux	Habay	Liège	Oupeye
Niveau d'éducation de la mère (p = 0.0012)	26	54	28	92	29
Primaire/secondaire	11 (42.3)	5 (9.3)	9 (32.1)	21 (22.8)	10 (34.5)
Non univ. TC	5 (19.2)	12 (22.2)	5 (17.9)	37 (40.2)	7 (24.1)
Non univ. TL/univ.	10 (38.2)	37 (68.5)	14 (50.0)	34 (37.0)	12 (41.4)
Niveau d'éducation du père (p = 0.0022)	26	54	28	92	29
Primaire/secondaire	15 (57.7)	7 (13.0)	9 (32.1)	26 (28.3)	12 (41.4)
Non univ. TC	3 (11.5)	12 (22.2)	4 (14.3)	17 (18.5)	9 (31.0)
Non univ. TL/univ.	8 (30.8)	35 (64.8)	15 (53.6)	49 (53.3)	8 (27.6)
Travail du père (p = 0.025)	25	54	28	90	29
Col blanc	14 (56.0)	47 (87.0)	17 (60.7)	64 (71.1)	17 (58.6)
Col bleu	11 (44.0)	7 (13.0)	9 (32.1)	24 (26.7)	10 (34.5)
Sans emploi	0 (0.0)	0 (0.0)	2 (7.1)	2 (2.2)	2 (6.9)

Tableau 13. Données sociodémograghiques – Caractéristiques des parents

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

- **Lieu de vie** : les 5 communes présentaient une différence significative pour le type de domicile : 100% des enfants à Gembloux vivaient dans une maison alors qu'à Liège et à Oupeye entre 6 et 10% vivent en appartement. Sans surprise, les mesures de surfaces agricoles autour du domicile et de l'école sont significativement différentes entre les 5 localités. Classement par ordre décroissant des surfaces agricoles (dans un rayon de 500m et 2500m du domicile) : Gembloux > Oupeye > Charleroi et Habay > Liège.
  Les surfaces agricoles dans les 2500m autour de l'école (AAS) étaient significativement différentes entres toutes les régions sauf à Liège et Charleroi qui présentaient des surfaces similaires.
- **Alimentation** : selon le questionnaire général, la consommation d'eau différait de manière significative entre les 5 communes (p = 0.028) avec une plus importante utilisation d'eau du robinet à Gembloux (66.7%), 50% à Liège, 46.4% à Habay, 41.4% à Oupeye et 30.8% à Charleroi.

5.1.2 Questionnaire alimentaire 48h recall

En considérant les données reprises **globalement** sur les deux jours, les céréales sont consommées par 53.2% des sujets, 90.1% consomment du pain blanc ou assimilé tandis que seulement 12.3% disent consommer du pain gris ou assimilé. Les pâtes, couscous ou blés font partie de l'alimentation pour 54.4% des enfants, le riz pour 23.4% et les pommes de terre par 59.1%. Concernant les sucreries, 89.7% des enfants disent manger des snacks ou autre chocolat. Concernant les boissons, 42.9% boivent des jus, 7.5% des jus de fruits frais et 83.7% disent consommer des laitages. La viande, les charcuteries et les poissons ou autre produit de la mer sont utilisés respectivement par 61.8%, 60.3% et 25.8% des enfants. Enfin, concernant la consommation des fruits et légumes, 54.4% mangent des tomates, 23% des fruits à noyaux, 27% des pommes/poires crues, 9.5% des pommes/poires cuites, 26.2% des petits fruits rouges ou raisins, 27% des fruits dits exotiques, 29% de la salade et épinards et 66.7% tout type de légumes autre que salade.

Les 5 localités présentent, en considérant les données reprises globalement sur les deux jours, des proportions d'aliments consommés significativement différentes concernant :

- **le pain gris ou assimilé** (p = 0.0013) : Les enfants d'Habay ont déclaré manger davantage de pain gris (28%) que dans les autres localités : 18% à Oupeye et Gembloux contre 8% à Charleroi et 4% à Liège;
- **les jus** (p = 0.0007) : 32% Charleroi, 57.4% Gembloux, 69% Habay, 37.6% Liège et 26.3% Oupeye ;
- **la viande** (p = 0.040) : la plus grande proportion de viande consommée sur ces 48h l'a été à Gembloux : 52% Charleroi, 79.6% Gembloux, 58.6% Habay, 57% Liège et 55.3% Oupeye ;
- **les pommes de terre** (p = 0.0004) : Gembloux enregistre également la plus grande proportion d'enfant ayant mangé des pommes de terres : 64% Charleroi, 81.5% Gembloux, 69% Habay, 50.5% Liège et 42.1% Oupeye.

5.2 Paramètres significativement associés aux pourcentages de détection

Le tableau 14 ci-après résume les 14 variables significativement associées aux pourcentages de détection des s.a. et des métabolites dans l'urine des enfants.
Parmi les variables testées, la **localité** est le paramètre qui influe le plus souvent sur le pourcentage de détection. 4 métabolites sont concernés :

- Le THPI (captane) est davantage détecté à Gembloux et Habay par rapport à Oupeye
- Le DETP est plus souvent détecté à Oupeye qu'à Gembloux
- Le DMDTP et le DMTP sont plus souvent détectés à Liège qu'à Oupeye

Pour les 13 autres variables, un seul lien significatif avec le pourcentage de détection d'une s.a. ou d'un métabolite a été trouvé.

Variables	Substances actives et métabolites
Commune	THPI - DETP - DMTP - DMDTP
AAS ↘	Métribuzine
AAH500 ↘	DMDTP
AAH2500 ↘	DMDTP
Revenus du ménage ↘	Métribuzine
Niveau d'éducation du père ↘	Métribuzine
Niveau d'éducation de la mère ↗	Cis-DCCA
Se ronger les ongles	Métribuzine
Posséder > 2 animaux de compagnie	DMTP
Fruits non lavés/épluchés	THPI
Consommation de pain gris ou assimilé	Cis-DCCA
Non consommation de fruits exotiques	DEP
Non consommation de fruits à noyaux	DEP
Non consommation de pommes de terre	DEP

Tableau 14. Variables et s.a. ou métabolites significativement liés pour la fréquence de détection

5.2.1 Métribuzine

La Métribuzine est la seule substance mère active suffisamment détectée (10,5%) dans l'urine des enfants que pour avoir été intégrée à l'analyse statistique. Sa détection est significativement liée à 4 paramètres. Elle augmente lorsque :

- l'enfant déclare se ronger ses ongles ;
- les revenus du ménage diminuent ;
- le niveau d'éducation du père diminue ;
- les surfaces agricoles à 2500m autour de l'école diminuent.

L'âge moyen des enfants dans cette étude est de 10, 8 ans, l'ingestion non alimentaire de résidus via des comportements main-bouche est donc moins important que pour des enfants plus jeunes (Zatrarian et al., 2000 ; Eskenazi et al. 1999). Néanmoins, le fait de se ronger les ongles est un facteur d'exposition aux polluants et nos résultats montrent que les enfants qui déclarent se ronger les ongles présentent une plus grande fréquence de détection de la métribuzine dans leur urine.

Les groupes socio-économiquement moins favorisés sont souvent à la fois plus exposés à des nuisances et pollutions environnementales et plus sensibles aux effets sanitaires qui en résultent (OMS, 2010). Les disparités en termes de revenus, d'emploi, d'éducation... agissent à leur tour sur les

modes de vie (ex. comportements alimentaires, tabagisme, lieux de vies). Concernant les pesticides, il a été démontré notamment que les concentrations en chlorpyrifos et diazinon étaient supérieures dans les ménages à bas revenus en comparaison des ménages à moyen et haut revenus (EPA, 2007). Nos résultats montrent que la métribuzine est davantage présente dans l'urine des enfants dont le niveau d'éducation du père et le revenu du ménage sont plus faibles.

Cet herbicide à usage agricole est principalement employé sur les pommes de terre et les légumes de plein air cependant, notre étude n'a pas permis de faire le lien entre la consommation de certaines denrées et la détection de cette s.a.. De même nous n'avons pas observé de corrélation positive entre la détection de cette s.a. dans l'urine et la proximité des surfaces agricoles.

5.2.2 THPI

Le THPI est le métabolite spécifique du captane. Ce fongicide est employé en Belgique sur les fruitiers et plantes ornementales. Dans l'air ambiant (voir Volet 1), les plus hautes concentrations en captane avaient été mesurées à la station d'Oupeye.

Or, ici, dans l'urine des enfants **c'est à Habay et Gembloux que la fréquence de détection est la plus importante** (significativement supérieure à celle mesurée à Oupeye). Une détection plus faible dans une zone de forte utilisation du captane par rapport à d'autres zones dans lesquelles ce fongicide est peu ou pas utilisé plaide en faveur de la prépondérance de la voie alimentaire pour l'exposition des enfants au captane.

Le deuxième paramètre significativement lié au pourcentage de détection du THPI est le fait de laver et/ou éplucher les fruits avant consommation. **Les enfants qui déclarent éplucher/laver rarement ou jamais les fruits présentent un plus grand pourcentage de détection du THPI dans leur urine**.
Il est connu que les opérations de transformation et de préparation des fruits et légumes entraînent le plus souvent une diminution de la teneur en résidus de produits phytopharmaceutiques (Chavarri et al., 2004 ; Keikotlhaile et al., 2010). Nos résultats montrent que l'épluchage des fruits avant consommation réduit significativement la détection du métabolite spécifique du captane dans l'urine des enfants.

5.2.3 Métabolites non-spécifiques des insecticides organophosphorés

- Le **DEP**, a été mesuré dans 73.3% de nos échantillons. L'analyse statistique montre que sa détection est significativement liée à 3 variables alimentaires du questionnaire 48h recall. **Les enfants n'ayant pas consommé de fruits à noyaux, de fruits exotiques ou de pommes de terre présentent un pourcentage de détection plus élevé en DEP**.

- La détection du **DETP** dans l'urine est significativement liée à un seul paramètre : la **zone de vie**. Les enfants domiciliés à **Oupeye** présentent un pourcentage de détection significativement supérieur à ceux vivants à Gembloux.

- Le **DMTP** est plus souvent détecté à **Liège** par rapport à Oupeye ainsi que lorsque l'enfant possède **plus de 2 animaux de compagnie** par rapport à ceux qui n'en possèdent pas.

- Le **DMDTP** comme le DMTP est davantage détecté dans l'urine des enfants habitant à **Liège** par rapport à Oupeye. Plus les **surfaces agricoles** à 500m et à 2500m autour du domicile augmentent moins le métabolite est détecté.

Posséder des animaux de compagnie peut être une source d'exposition aux pesticides (notemment via les traitements anti-parasitaires et par le transport de poussières extérieures contaminées à l'intérieur des maisons). Lu et al., 2001 ont pu observer une plus grande concentration des métabolites méthyl (DMTP, DMDTP) chez les personnes possédant un animal de compagnie. De même, Valcke et al., 2006 ont trouvé une association entre la présence d'animaux domestiques et des taux urinaires en DAP supérieurs chez les enfants pendant la saison d'épandage.

Concernant les métabolites des pesticides organophosphorés, nous observons que les diméthylphosphates (DMTP et DMDTP) sont davantage détectés dans la zone urbaine de Liège. Alors que les diethylphosphates, DEP et DETP, sont respectivement présents en plus grande concentration (voir chapitre suivant) et plus détecté dans la zone de culture fruitière d'Oupeye. Les enfants liégeois seraient donc davantage exposés aux pesticides organophosphorés produisant des métabolites methylés et les enfants domiciliés à Oupeye plus exposés aux organophosphorés à l'origine de métabolites ethylés. Le tableau 15 résume les différents pesticides organophosphorés et leurs métabolites methylés ou éthylés (Kavvalakis & Tsatsakis, 2012).

Organophosphorés produisant des métabolites dimethylphosphates (DMPs) et diéthylphosphates Entre parenthèses, le(s) metabolite(s) spécifique(s), lorsque disponible.

OP produisant des dimethylphosphates (DMP, DMTP, DMDTP)	OP produisant des diethylphosphates (DEP, DETP, DEDTP)
Azinphos methyl [BTA, MSM]	
Chlorpyrifos methyl [3,5,6-TCPy]	
Dicrotophos	Chlorpyrifos [3,5,6-TCPy]
Dichlorvos	Chlorethoxyphos
Dimethoate	Coumaphos [CMHC]
Fenchlorphos	Diazinon [IMPy]
Fenitrothion	Disulfoton
Fenthion	Ethion
Isazaphos-methyl	Ethyl parathion [PNP]
Malathion [MMA, MDA]	Parathion
Mevinphos	Phosalone
Methidathion	Phorate
Methyl parathion [PNP]	Sulfotepp
Naled	Terbufos
Oxydemeton-methyl	Tribufos
Phosmet	
Pirimiphos-methyl [DEAMPy]	
Temephos	
Tetrachlorviphos	
Trichlorfon	

BTA, 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one/ol; CMHC, 3-chloro-4-methyl-7-hydroxycou- marin; DEAMPy, 2-diethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine; IMPy, 2-isopro- pyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine; MDA, malathion dicarboxylic acid; MMA, malathion monocarboxylic acid; MSMB, methylsulfonylmethylbenzazimide; 3,5,6- TCPy, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol.

Tableau 15. Pesticides organophosphorés et leurs métabolites methylés ou éthylés (Kavvalakis & Tsatsakis, 2012)

5.2.4 Cis-DCCA

Parmi les 3 métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes, seul le **cis-DCCA** a pu être analysé sur le plan du pourcentage de détection. Sa détection est supérieure chez les enfants qui déclarent avoir consommé du **pain gris** dans les 48h. Cette observation pourrait être liée au fait que l'envelloppe externe des céréales est particulièrement chargée en résidus de pesticides (Dobrinas, Chirila, & Serban, 2013). La farine complète employée pour la fabrication du pain gris ne subit pas les mêmes processus de raffinage que la farine blanche et est donc potentiellement plus chargée en résidus de pesticides. Tout comme le chlorpyrifos (voir chapitre suivant) employé en post traitement sur les céréales, les pyréthroides sont également utilisés pour assurer la protection des céréales, riz, semences lors du stockage.

Le deuxième paramètre significativement lié est le **niveau d'éducation de la mère**. Le métabolite est davantage détecté chez les enfants dont la mère a un diplôme universitaire ou non universitaire de type long plutôt que de niveau primaire/secondaire ou non universitaire de type court. Il s'agit ici d'une relation inverse à celle constatée pour l'herbicide métribuzine.

5.3 Paramètres significativement associés aux concentrations

Le tableau 16 ci-après résume les 14 paramètres pour lesquels nous avons trouvé une association significative avec les concentrations en métabolites mesurées dans l'urine des enfants (données brutes). Seules 4 variables sont associées significativement à la fois aux pourcentages de détection et aux concentrations. Il s'agit de la zone de vie, des surfaces agricoles à 2500m de l'école fréquentée, de la consommation de pain gris et de fruits à noyaux.

Variables	Métabolites	
	Sans remplacement	Avec remplacement par LOQ/2
Commune		DEP
AAS ↘		DMTP
AAH100↗	trans-DCCA - PBA	trans-DCCA - PBA
Habite au domicile > 1 an	DEP	
Présence de moquettes	DEP	DEP
Usage de pesticides à l'intérieur	trans-DCCA	trans-DCCA
Provenance des légumes		DEP
Boire eau en bouteille	DEP	DEP - DMTP
Consommation de pain gris ou assimilé	TCPy - trans-DCCA - PBA	trans-DCCA - PBA
Consommation de pommes/poires cuites	PBA	PBA
Non consommation de jus de fruit	DMTP - trans-DCCA - PBA	trans-DCCA - PBA
Non consommation de fruits exotiques		DEP
Non consommation de fruits à noyaux	trans-DCCA - PBA	DEP - trans-DCCA - PBA
Non consommation de céréales		trans-DCCA

Tableau 16. Variables et métabolites significativement liés pour les concentrations

5.3.1 TCPy

Le **TCPy – chlorpyrifos**, détecté dans 100% des échantillons, est le seul métabolite spécifique pour lequel l'analyse sur les concentrations a pu être réalisée. La seule variable significativement liée aux concentrations de ce métabolite de l'insecticide chlorpyrifos est la **consommation de pain gris dans les 48h**. Par contre, les autres métabolites non-spécifiques du chlorpyrifos (DE's et DM's) ne montrent pas d'association avec la consommation de pain-gris ou assimilé dans les 48h.

Cette observation pourrait s'expliquer par l'usage du chlorpyrifos-methyl en post-traitement sur les céréales pour le stockage. Selon la FDA (2006) (Food and Drug Administration), les résidus de chlorpyrifos-méthyl ont été détectés particulièrement dans le pain, les crackers et les céréales. De même, d'après les rapports de l'EFSA sur les résidus en pesticides trouvés sur les aliments en europe (EFSA, 2012 et 2013), les concentrations maximales en chlorpyrifos-méthyl ont été mesurées pour le blé (2012) et pour le seigle (2013). Les concentrations maximales en chlorpyrifos-éthyl ont quant à elles été retrouvées dans les raisins en 2012 mais dans l'avoine en 2013.
Une hypothèse pour expliquer les taux urinaires plus élevés chez les enfants ayant consommé du pain gris, serait que la farine complète qui ne subit pas les processus de raffinage est potentiellement plus chargée en résidus de pesticides et notemment en chlorpyrifos.

Plusieurs travaux ayant porté sur le lien entre alimentation et la présence du métabolite dans les urines d'enfants ont rapporté des concentrations plus élevées en TCPy chez les individus consommant plus de légumes (Roca et al., 2014) et des pommes fraiches et des jus de fruits au minimum 3 fois par semaine (Morgan et Jones, 2013). Le lien avec la consommation de pain n'avait pas été établi.

5.3.2 Métabolites non-spécifiques des insecticides organophosphorés

Concernant les 2 métabolites non-spécifiques des insecticides organophosphorés analysés sous l'angle de la concentration :

- Les concentrations en **DEP** dans l'urine des enfants sont significativement liées à 3 paramètres pour les valeurs brutes : boire de **l'eau en bouteille**, posséder des **moquettes** et **habiter depuis moins d'un an au domicile** renseigné augmente les concentrations.

  Quatre variables supplémentaires sont liées lorsqu'il y a remplacement des valeurs manquantes par LOQ/2 : la zone de vie, les enfants habitant à **Oupeye** ont de plus fortes concentrations en DEP dans l'urine ; la **provenance des légumes** (marché et/ou potager + supermarché local) ; la non consommation de **fruits à noyaux ou de fruits exotiques** augmente la concentration.

- Les concentrations en **DMTP** comme pour le DEP augmentent lorsque l'enfant déclare boire de **l'eau en bouteille** (avec remplacement). Avec remplacement toujours, les concentrations en DMTP dans l'urine diminuent lorsque les **surfaces agricoles dans les 2500m autour de l'école** fréquentée augmentent. Pour les valeurs brutes, seule la **consommation de jus** montre un lien significatif. Boire du jus de fruits diminue les concentrations.

D'après nos résultats, boire de l'eau en bouteille exposerait davantage les enfants aux pesticides OP's. Plusieurs études portant sur la qualité de l'eau en bouteille (Diduch et al., 2013) ont pu mettre en évidence la présence de polluants (phtalates, alkylphenols, COV's, PCB,…). Ces contaminants peuvent avoir 3 sources : l'aquifère, une contamination sur le site d'embouteillage ou encore une contamination liée à une migration depuis le matériau d'emballage (PET). Diaz et al., 2009, avaient évalué la présence de POP's et de pesticides organochlorés dans l'eau en bouteille mais les OP's n'étaient pas recherchés.
Concernant l'eau potabilisable en Wallonie, l'analyse des OP's révèle que seuls le chlorpyrifos et le chlorpyrifos-méthyl ont été quantifiés à des fréquences et concentrations assez faibles au regard d'autres pesticides (10.5% et 2.1% de détection respectivement) (Rapport BIODIEN ISSeP n°01690-2018).

Les moquettes constituent des réservoirs de poussières et les résidus de pesticides peuvent y persister plusieurs années à l'abri de la lumière du soleil, de la pluie, des températures extrêmes et de la dégradation microbienne (Simcox et al., 1995 ; Fortune et al., 2000) On y retrouve aussi bien des pesticides à usage agricole qui ont été transportés à l'intérieur (via entrée d'air extérieur, résidus présents sur les vêtements et chaussures) que des pesticides à usage domestique.

Nos résultats montrent que la concentration urinaire en DEP chez les enfants est significativement plus importante à Oupeye (voir Figure 10) de même que la détection du DETP.
L'analyse descriptive par zone de vie a montré qu'Oupeye est, après Gembloux, la station ou la surface agricole en hectare dans un rayon de 500m et 2500m autour du domicile est la plus élevée.

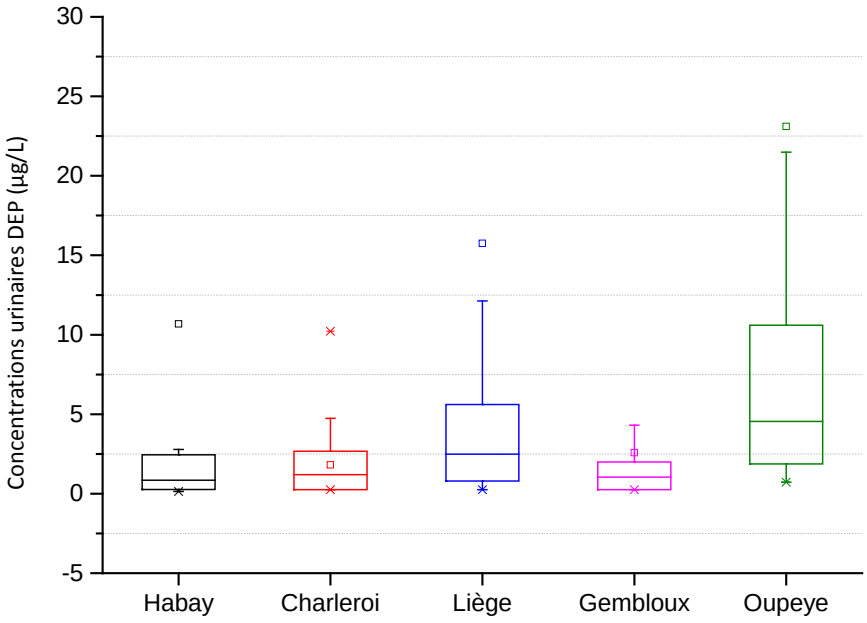

Figure 10. Par localité : concentrations urinaires en DEP (µg/L) avec remplacement des données non détectées par LOQ/2. Les limites inférieures et supérieures des boîtes représentent le 25^{ième} et les 75^{ième} percentiles, respectivement. La ligne à l'intérieur de la boîte correspond à la valeur médiane, les moustaches au 5^{ième} et 95^{ième} percentiles.

Nos mesures réalisées dans l'air ambiant avaient montré que, toutes stations confondues, c'est au niveau de la localité fruitière d'Oupeye que le nombre de substances actives et la concentration totale étaient les plus élevés. Néanmoins, concernant les insecticides organophosphorés, seuls 3 ont été recherchés dans l'air ambiant (dimethoate, éthoprophos et chlorpyrifos) et seul le chlorpyrifos a pu être mesuré, et ce uniquement aux stations de Gembloux et Charleroi. Nos résultats indiquent que l'exposition par inhalation ne constitue probablement pas la principale source d'exposition à ces insecticides.

Plusieurs études ont mis en évidence que la proximité de terres agricoles favorise une exposition accrue des populations non professionnelles (Munoz-Quezada et al., 2012 ; Galea et al., 2011 ; Koch et al., 2002 ; Fenske et al., 2002 ; Lu et al., 2000). Ici, nos résultats pour les métabolites des insecticides organophosphorés sont plus mitigés.

De nombreuses études montrent une association entre la consommation de fruits et de légumes avec l'exposition aux pesticides organophosphorés à la fois chez les enfants et les adultes (McKeveley et al., 2013 ; Ye et al., 2015 ; Roca et al., 2014). L'impact de l'alimentation biologique a pu être démontré dans certaines études qui rapportent une diminution de l'exposition aux pesticides organophosphorés (Berman T. et al., 2016 ; Curl et al., 2003 ; Lu et al., 2006 ; Oates et al., 2014).
Dans cette étude, certaines associations positives ont été trouvées entre la consommation de fruits et légumes et des fréquences de détection et des concentrations urinaires en métabolites plus élevées mais uniquement en univarié. Seules les consommations de pain gris et de pommes/poires cuites ont montré une corrélation positive en multivarié. À l'inverse, l'analyse multivariée révèle que la consommation de jus, de fruits à noyaux ou exotiques, de pommes de terre semble liée à une plus faible exposition aux organophosphorés et aux pyréthrinoides.

5.3.3 Métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes

Parmi les 3 métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes, le **trans-DCCA** et le **PBA** ont pu être analysés sur le plan des concentrations. Issus des mêmes composés parents (principalement la permethrine et la cypermethrine) leurs concentrations dans l'urine sont souvent bien corrélées (Sudaku, 2006). Logiquement, nous observons que les concentrations des deux métabolites sont liées aux mêmes paramètres.

Trans-DCCA et PBA sont significativement liés aux **surfaces agricoles dans les 100m autour du domicile**, plus il y a de surfaces agricoles plus les concentrations en métabolites sont élevées.

De même, **consommer du pain gris** dans les 48h augmente les concentrations en trans-DCCA et PBA dans l'urine. Par contre le fait de **consommer des jus et des fruits à noyaux** diminue les concentrations en trans-DCCA et PBA.
Dans cette étude, une association positive a été trouvée entre consommation d'aliments bio et des concentrations urinaires en PBA moins élevées mais uniquement en univarié. La **consommation de pommes/poires cuites** augmente la concentration urinaire en **PBA.**

Les concentrations urinaires en trans-DCCA sont positivement corrélées avec **l'usage de pesticides à l'intérieur** du domicile, alors que la **consommation de céréales** est associée à une diminution de la concentration en **trans-DCCA.**

Selon Egheghy, 2007, les pyréthrines et leurs analogues synthétiques (pyréthroïdes), plus spécifiquement la permethrine, cypermethrine et allethrine sont clairement les insecticides les plus utilisés pour les applications intérieures dans les maisons. Wu et al., 2013 avaient aussi pu constater ce lien entre les concentrations plus fortes en PBA, cis et trans-DCCA dans l'urine et l'usage de pesticides à l'intérieur (dont des anti-moustiques). Ceci concorde avec nos résultats pour le trans-DCCA. Les concentrations en PBA étaient aussi significativement liées à l'usage des pesticides à l'intérieur mais uniquement pour l'analyse univariée.

La corrélation positive entre les concentrations des deux métabolites et la proximité de surfaces agricoles autour du domicile avait déjà pu être observées (Wu et al., 2013 ; Wielgomas et Piskuno, 2013). Dans leurs travaux, les fréquences et les concentrations en PBA, cis et trans-DCCA étaient supérieures en zone rurale.

6. Conclusions

En conclusion, il s'agit de la première étude visant à évaluer l'exposition des enfants aux pesticides en Wallonie. À l'instar d'autres études de biomonitoring, nos résultats mettent en évidence l'excrétion principale des pesticides en tant que métabolites plus polaires et/ou que l'exposition via l'air extérieur est trop faible pour pouvoir être mise en évidence par le dosage de marqueurs urinaires.
En effet, **seulement 6 des 31 composés parents analysés ont été mesurés dans les échantillons d'urine**, alors que des métabolites spécifiques et non spécifiques ont été fréquemment détectés. **Cette limitation analytique** par rapport aux s.a. détectées dans l'air (Volet1) **ne nous a pas permis de mettre en évidence de lien probant entre les concentrations dans l'air et les concentrations urinaires.**

Certains métabolites ont été détectés chez 100% des enfants (TCPy-chlorpyrifos et 3-PBA). Les concentrations et fréquences de détection des métabolites des pesticides organophosphatés et pyréthrinoïdes que nous avons retrouvés chez les enfants wallons sont similaires aux autres enfants européens et nord-américains.

L'étude statistique nous a permis d'évaluer l'influence de plusieurs facteurs sur l'exposition des enfants wallons. Une **influence du lieu de vie** (localité, proximité des surfaces agricoles, pièces recouvertes de moquettes au domicile) sur l'exposition des enfants a été mise en évidence pour plusieurs métabolites. La dose interne en pesticides (et/ou métabolites) mesurée ici ne semble cependant pas liée à la concentration atmosphérique. L'influence du lieu de vie pourrait s'expliquer par une exposition des enfants via les poussières.
Les enfants dont les parents déclarent avoir employé des **pesticides à l'intérieur** montrent des concentrations urinaires supérieures pour deux métabolites d'insecticides pyréthroïdes. De même, posséder plus de 2 animaux de compagnies est associé à une plus grande fréquence de détection du métabolite DMTP.
L'herbicide métribuzine a été plus souvent détecté dans l'urine des enfants qui déclarent **se ronger les ongles.** Pour la métribuzine, toujours, **une influence du niveau socio-économique** a été constatée.
Concernant l'alimentation, le fait d'éplucher rarement ou jamais les fruits expose davantage les enfants au captane, un fongicide employé sur les fruitiers notamment. Les seules corrélations positives mises en évidence dans cette étude sont la consommation de pain gris et de poires ou pommes cuites. **L'impact de l'alimentation biologique ou de la consommation de jus, de fruits et légumes n'a pas pu être démontré ici.**

Plusieurs éléments invitent à interpréter avec prudence les résultats de l'étude statistique. D'une part, les données sur l'apport alimentaire « 48 h recall » ont été recueillies sur base d'auto-déclarations. L'exactitude peut donc être réduite par un biais lié aux répondants. De plus, nous ne disposons pas d'informations sur les quantités ingérées. D'autre part, il est reconnu que les concentrations urinaires en métabolites de pyréthrinoides et d'organophosphorés chez les enfants montrent une variabilité intra-individuelle non négligeable, plus importante que la variabilité inter-individuelle (Griffith et al., 2011 ; Attfield et al., 2014).

Il n'existe actuellement pas de valeur limite d'exposition interne pour la santé de la population. La surveillance des concentrations internes et externes de la population aux pesticides est nécessaire

car des signaux d'alerte sont associés à certaines substances actives. **Nous avons retrouvé des métabolites des organophosphatés chez tous les enfants,** or les organophosphatés sont intrinsèquement des inhibiteurs de la cholinestérase, ils sont suspectés au niveau de maladie de Parkinson, ils auraient une influence sur l'asthme, le développement du fœtus, le poids à la naissance (Bhatt et al., 1999; Le Couteur et al., 1999; Hoppin et al., 2002; Landrigan et al., 1999; Perera et al., 2003, in Paulussen, 2013). Plusieurs des pesticides que nous avons mesurés dans l'urine sont des perturbateurs endocriniens : le linuron, le diméthoate sont classés 2 par l'UE. Le chlorpyrifos détecté chez 100% des enfants via son métabolite dans notre étude n'a pas été classé par le collège d'experts qui a établi la liste de l'UE mais différentes études rapportent des signaux chez des animaux et des travailleurs agricoles. Une surveillance de ces substances dans l'environnement et au sein de la population s'impose car il convient de s'assurer que les mesures de gestion permettent de limiter l'exposition de la population.

Comme une évaluation précise de l'exposition est nécessaire pour mieux comprendre le lien entre l'exposition aux pesticides et les effets potentiels sur la santé humaine, nos résultats mettent en évidence le besoin d'accroître nos connaissances sur la métabolisation des pesticides présents que nous absorbons via l'alimentation, l'eau et l'air que nous respirons. La détermination des valeurs d'exposition externe et interne (dans l'urine) est une contribution importante pour la recherche épidémiologique des effets chez la population générale.

Enfin, si les concentrations mesurées dans notre étude constituent des données initiales de l'exposition aux pesticides en Wallonie, il est indispensable de les consolider. Des données qui concernent l'ensemble de la population, les différentes saisons et davantage de pesticides (notre sélection n'a porté que sur 15% des substances actives agréées) doivent être recherchées pour disposer de véritables valeurs de référence pour la Wallonie.

7. Bibliographie

ATTFIELD, K. R., HUGHES, M. D., SPENGLER, J. D., & LU, C. (2014). Within- and Between-Child Variation in Repeated Urinary Pesticide Metabolite Measurements over a 1-Year Period. Environmental Health Perspectives, 122(2), 201–206.

BARR DB (2008) Biomonitoring of exposure to pesticides. J Chem Heal Saf 15:20–29.

BARR DB et al (2010) Urinary Concentrations of Metabolites of Pyrethroid Insecticides in the General U.S. Population: National Health and Nutrition Examination Survey 1999-2002. Environ Health Perspect 118:742–748.

BERMAN T. ET AL. (2016) Urinary concentrations of organophosphate and carbamate pesticides in residents of a vegetarian community.Environment international. 96 34-40

BHATT, M.H., ELIAS, M.A. & A.K. MANKODI (1999) Acute and reversible parkinsonism due to organophosphate pesticide intoxication: five cases. Neurology 52(7): 1467-1471.

BRADMAN, A., et al. (2006) Pesticides and their Metabolites in the Homes and Urine of Farmworker Children Living in the Salinas Valley, CA. J Expos Sci Environ Epidemiol. 17(4): p. 331-349.

BRADMAN A, KOGUT K, EISEN EA, et al (2013) Variability of Organophosphorous Pesticide Metabolite Levels in Spot and 24-hr Urine Samples Collected from Young Children during 1 Week. Environ Health Perspect 121:118–124.

BRADMAN, A., QUIRÓS-ALCALÁ, L., CASTORINA, R., SCHALL, R.A., CAMACHO, J., HOLLAND, N.T., BARR, D.B., ESKENAZI, B.(2015) Effect of organic diet intervention on pesticide exposures in young children living in low-income urban and agricultural communities. Environ. Health Perspect. 123 (10), 1086–1093.

BURKE T, CULLEN M, EADON G, et al (2006) Human Biomonitoring for Environmental Chemicals. National Academies Press.

CAZORLA-REYES R, FERNÁNDEZ-MORENO JL, ROMERO-GONZÁLEZ R, et al (2011) Single solid phase extraction method for the simultaneous analysis of polar and non-polar pesticides in urine samples by gas chromatography and ultra high pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. Talanta 85:183–196.

CHAVARRI, M. J., HERRERA, A., ARINO, A. (2004) PESTICIDE RESIDUES IN FIELD-SPRAYED AND PROCESSED FRUITS AND VEGETABLES. JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE, 84, (10) 1253-1259.

CURL CL, FENSKE RA, ELGETHUN K (2003) Organophosphorus Pesticide Exposure of Urban and Suburban Preschool Children with Organic and Conventional Diets. Environ Health Perspect 111:377.

EFSA (2015) The 2013 European Union report on pesticide residues in food. EFSA J 13:4038–n/a.

EGEGHY, P.P. ET AL. (2007) Important exposure factors for children an analysis of laboratory and observational field data characterizing cumulative exposure to pesticides. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-07/013).

EGEGHY PP, COHEN HUBAL EA, TULVE NS, et al (2011) Review of Pesticide Urinary Biomarker Measurements from Selected US EPA Children's Observational Exposure Studies. Int J Environ Res Public Health 8:1727–1754.

ESKENAZI, B., MARKS, A. R., BRADMAN, A., HARLEY, K., BARR, D. B., JOHNSON, C., MORGA, N., JEWELL, N. P. (2007) ORGANOPHOSPHATE PESTICIDE EXPOSURE AND NEURODEVELOPMENT IN YOUNG MEXICAN-AMERICAN CHILDREN. ENVIRON. HEALTH PERSPECT. 115, 792−798.

FDA (2006). FDA's TOTAL DIET STUDY – MONITORING U.S. FOOD SUPPLY SAFETY.

FENSKE, R. A., L. CHENSHENG, D. BARR, AND L. NEEDHAM (2002) CHILDREN'S EXPOSURE TO CLORPHYRIFOS AND PARATHION IN AN AGRICULTURAL COMMUNITY NI CENTRAL WASHINGTON STATE: ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES, V. 110, P. 549.

FORTUNE D.R., BLANCHARD F.T., ELLENSON W.D., AND LEWIS R.G. (2000) ANALYSIS OF AGED IN-HOME CARPETING TO DETERMINE THE DISTRIBUTION OF PESTICIDE RESIDUES BETWEEN DUST, CARPET, AND PAD COMPARTMENTS. EPA 600/R-00/030. 2000.

GALEA K, MACCALMAN L, JONES K, et al (2011) Biological monitoring of pesticide exposures in residents living near agricultural land. BMC Public Health 11:856.

GALEA KS, MACCALMAN L, JONES K, et al (2015) Urinary biomarker concentrations of captan, chlormequat, chlorpyrifos and cypermethrin in UK adults and children living near agricultural land. J Expo Sci Env Epidemiol. 4

GRIFFITH, W., CURL, C. L., FENSKE, R. A., LU, C. A., VIGOREN, E. M., & FAUSTMAN, E. M. (2011). Organophosphate pesticide metabolite levels in pre-school children in an agricultural community: Within- and between-child

variability in a longitudinal study. Environmental Research, 111(6), 751–756.

HENNY, J. (2011) Établissement et validation des intervalles de référence au laboratoire de biologie médicale. in Annales de Biologie Clinique.

HOPPIN, J.A., UMBACH, D.M., LONDON, S.J., ALAVANJA, M.C.R. & D.P. SANDLER (2002) Chemical predictors of wheeze among farmer pesticide applicators in the agricultural health study. Am. J. Respir. Crit. Care Med. 165: 683-689.

JUNG, B. AND K. ADELI (2009) Clinical laboratory reference intervals in pediatrics: The CALIPER initiative. Clinical Biochemistry. 42(16–17): p. 1589-1595.

KAVVALAKIS MP, TSATSAKIS AM (2012) The atlas of dialkylphosphates; assessment of cumulative human organophosphorus pesticides' exposure. Forensic Sci Int 218:111–122.

KEIKOTLHAILE B.M., SPANOGHE P., & STEURBAUT W. (2010) Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. Food and Chemical Toxicology 48, 1–6

KOCH HM, ANGERER J (2001) Analysis of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in urine samples from the general population using gas chromatography–mass spectrometry after steam distillation and solid-phase extraction. J Chromatogr B Biomed Sci Appl 759:43–49.

KOCH, D., L. CHENSHENG, J. FISKER-ANDERSEN, L. JOLLEY, AND R. A. FENSKE (2002) Temporal Association of Children's Pesticide Exposure and Agricultural Spraying: Report of a Longitudinal Biological Monitoring Study: Environmental Health Perspectives, v. 110, p. 829.

KOUREAS M, TSAKALOF A, TSATSAKIS A, HADJICHRISTODOULOU C (2012) Systematic review of biomonitoring studies to determine the association between exposure to organophosphorus and pyrethroid insecticides and human health outcomes. Toxicol Lett 210:155–168.

LANDRIGAN, P.J., CLAUDIO, L., MARKOWITZ, S.B., BERKOWITZ, G.S., BRENNER, B.L., ROMERO, H., WETMUR, J.G., MATTE, T.D., GORE, A.C., GODBOLD, J.H. & M.S. WOLFF (1999) Pesticides and inner-city children: exposures, risks and prevention. Environmental Health Perspectives 107(3): 431-437.

LE COUTEUR, D.G., MCLEAN, A.J., TAYLOR, M.C., WOODHAM, B.L. & P.G. BOARD (1999) Pesticides and Parkinson's desease. Biomed. Pharmacother. 53: 122-130.

LU, C., R. A. FENSKE, N. J. SIMCOX, AND D. KALMAN (2000) Pesticide Exposure of Children in an Agricultural Community: Evidence of Household Proximity to Farmland and Take Home Exposure Pathways: Environmental Research, v. 84, p. 290-302.

LU C, KNUTSON DE, FISKER-ANDERSEN J, FENSKE RA (2001) Biological monitoring survey of organophosphorus pesticide exposure among pre-school children in the Seattle metropolitan area. Environ Health Perspect.Mar;109(3):299-303.

LU, C., TOEPEL, K., IRISH, R., FENSKE, R.A., BARR, D.B., BRAVO, R. (2006) Organic diets significantly lower children's dietary exposure to organophosphorus pesticides. Environ. Health Perspect. 114 (2), 260–263.

MCKELVEY, W., JACOBSON, J.B., KASS, D., BARR, D.B., DAVIS,M., CALAFAT, A.M., ALDOUS, K.M. (2013) Population-based biomonitoring of exposure to organophosphate and pyrethroid pesticides in New York City. Environ. Health Perspect. 121 (11−12),1349–1356.

MERCADANTE R, POLLEDRI E, BERTAZZI PA, FUSTINONI S (2013) Biomonitoring short- and long-term exposure to the herbicide terbuthylazine in agriculture workers and in the general population using urine and hair specimens. Environ Int 60:42–47.

MORGAN, M.K. AND P.A. JONES (2013) Dietary predictors of young children's exposure to current-use pesticides using urinary biomonitoring. Food and Chemical Toxicology. 62(0): p. 131-141.

MUNOZ-QUEZADA, M.T. ET AL. (2012) Predictor of exposure to organophosphate pesticides in schoolchildren in the Province of Talca, Chile. Environ Int ;47:28–36

NAEHER, L.P., ET AL.(2009) Pesticide exposure resulting from treatment of lice infestation in school-aged children in Georgia. Environment International. 35(2): p. 358-362.

OATES, L., COHEN, M., BRAUN, L., SCHEMBRI, A., TASKOVA, R. (2014) Reduction in urinary organophosphate pesticide metabolites in adults after a week-long organic diet. Environ. Res. 132, 105–111.

OMS (2010) Cinquième Conférence ministérielle sur l'environnement et la santé. Parme (Italia). Les inégalités sociales et sexospécifiques en matière d'environnement et de santé. Bureau régional de l'OMS pour l'Europe. EUR/55934/PB/1.

PAULUSSEN,M. (2013) Optimaliseren van humane biomerkers voor prioritaire hormoonverstorende

bestrijdingsmiddelen in Vlaanderen.

PERERA, F.P., RAUH, V.,TSAI, W.-Y., KINNEY, P., CARMANN, D., BARR, D., BERNERT, T., GARFINKEL, R., TU, Y.-H., DIAZ, D., DIETRICH, J. & R. M. WHYATT (2003) Effects of transplacental exposure to environmental pollutants on birth outcomes in a multiethnic population. Environmental Health Perspectives 111(2): 201-205.

RIEDERER, A.M., BARTELL, S.M., BARR, D.B., RYAN, P.B. (2008) Diet and nondiet predic-tors of urinary 3-phenoxybenzoic acid in NHANES 1999–2002. Environ. HealthPerspect. 116, 1015–1022.

ROCA, M., ET AL. (2014) Biomonitoring exposure assessment to contemporary pesticides in a school children population of Spain. Environmental Research. 131(0): p. 77-85.

ROCA M, LEON N, PASTOR A, YUSÀ V (2014a) Comprehensive analytical strategy for biomonitoring of pesticides in urine by liquid chromatography–orbitrap high resolution mass spectrometry. J Chromatogr A 1374:66–76.

SAIEVA, C., APREA, C., TUMINO, R., MASALA, G., SALVINI, S., FRASCA, G., GIURDANELLA, M.C.,ZANNA, I., DECARLI, A., SCIARRA, G., PALLI, D. (2004) Twenty-four-hour urinary excre-tion of ten pesticide metabolites in healthy adults of two different areas of Italy (Florence and Ragusa). Sci. Total Environ. 332, 71–80.

SIMCOX NJ, FENSKE RA, WOLZ SA, LEE IC, KALMAN DA. (1995) Pesticides in household dust and soil: exposure pathways for children of agricultural families. Environ Health Perspect 103:1126-1134.

SUDAKIN DL. (2006) Pyrethroid insecticides: advances and challenges in biomonitoring. Clin Toxicol (Phila). 2006;44(1):31-7. Review.

U.S. EPA (2006a) Revised Organophosphorous Pesticide Cumulative Risk Assessment. Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.

VALCKE, M., SAMUEL, O., BOUCHARD, M. ET AL.(2006) Biological monitoring of exposure to organophosphate pesticides in children living in peri-urban areas of the Province of Quebec, Canada. Int Arch Occup Environ Health 79: 568.

WESSELS D, BARR DB, MENDOLA P (2003) Use of Biomarkers to Indicate Exposure of Children to Organophosphate Pesticides: Implications for a Longitudinal Study of Children's Environmental Health. Environ Health Perspect 111:1939–1946.

WIELGOMAS, B., PISKUNOWICZ, M. (2013) Biomonitoring of pyrethroid exposure amongrural and urban populations in northern Poland. Chemosphere 93, 2547–2553

WU, C., FENG, C., QI, X., WANG, G., ZHENG, M., CHANG, X., ZHOU, Z. (2013) Urinary metabo-lite levels of pyrethroid insecticides in infants living in an agricultural area ofthe Province of Jiangsu in China. Chemosphere 90, 2705–2713.

YE, M., BEACH, J., MARTIN, J.W., SENTHILSELVAN, A. (2015) Associations between dietary factors and urinary concentrations of organophosphate and pyrethroid metabolites in a Canadian general population. Int. J. Hyg. Environ. Health 218 (7), 616–626.

ZARTARIAN, V. G.; OZKAYNAK, H.; BURKE, J. M.; ZUFALL, M. J.; RIGAS, M. L.; FURTAW, E. J. JR. (2000) A modeling framework for estimating children's residential exposure and dose to chlorpyrifos via dermal residue contact and nondietary ingestion. Environ. Health Perspect. 108,505−514.

8. Annexes

ANNEXE 1 – Analyse bibliographique pour le biomonitoring des pesticides dans les urines.

Sur base des résultats obtenus dans les échantillons des deux premières périodes d'échantillonnage, les pesticides auxquels la population est exposée ont été identifiés et constituent donc des molécules intéressantes à analyser dans les urines des enfants. Cependant, certaines des molécules détectées et/ou quantifiées dans l'air ambiant n'ont jamais fait l'objet d'études de biomonitoring et leurs métabolites ne sont que peu, voire pas connus. Dès lors, l'analyse bibliographique des études de biomonitoring étudiant les pesticides dans les urines a permis d'identifier les molécules et les métabolites communément étudiés et pour lesquelles des méthodes d'analyses sont disponibles.

Les molécules sélectionnées pour le développement et la mise au point des méthodes d'analyse dans les urines qui seront utilisées dans le cadre de ce projet sont les suivantes:

- **Organophosphorés**:

Les molécules organophosphorées sont utilisées en tant qu'insecticides sur différentes cultures et plusieurs d'entre elles sont agréées pour un usage tant professionnel qu'amateur. Ces molécules se retrouvent dans les urines humaines sous forme de métabolites non-spécifiques: les dialkylphosphates. En fonction de la structure moléculaire des insecticides organophosphorés, ils seront métabolisés en diméthylphosphates (DMPs) ou en diéthylphosphates (DEPs) (tableau 1).

Plusieurs insecticides organophosphorés sont étudiés dans le cadre du projet EXPOPESTEN:

- **Chlorpyriphos-éthyl:** molécule agréé pour usage professionnel et amateur sur les fraisiers et les légumes de plein air dans 8 produits commerciaux (seule substance active dans ces produits). En plus des métabolites dialkylphosphates (diéthylphosphate, diéthylthiophosphate et diéthyldithiophosphate), un métabolite spécifique du chlorpyriphos (tant sous sa forme éthyle que méthyle) peut être analysé dans les urines: le TCPy (3,5,6-trichloro-2-pyrimidinol).

- **Diméthoate:** molécule agréé pour un usage professionnel sur les betteraves, les arbres fruitiers, les légumes de plein air et les plantes ornementales dans 5 produits commerciaux dont elle est la seule substance active.

- **Ethoprophos:** molécule agréé pour un usage professionnel sur les cultures pommes de terre dans 1 produit commercial dans lequel cette molécule est la seule substance active.

Seul le chlorpyriphos-éthyl a été détecté dans les échantillons prélevés dans les 12 stations entre le 28 mai et le 25 juin. Cette molécule n'était cependant mesurable (concentrations supérieures à 0,1 ng/m³) que dans 3 stations (Dour, Charleroi et Profondeville) entre le 11 et le 25 juin à des concentrations de 0,138 à 0,320 ng/m³ (moyenne pour les stations avec les concentrations >0,1ng/m³ de 0,201 ± 0,103 ng/m³). La concentration la plus élevée a été mesurée à Profondeville.

Un autre insecticide organophosphoré est agréé en Belgique mais n'est pas étudiés dans le cadre d'EXPOPESTEN, il s'agit du tolclophos-méthyl qui est utilisé dans 2 produits commerciaux, également

en tant que seule substance active, pour un usage sur les légumes de plein air et pour la désinfection des plants de pommes de terre.

En plus de la détection de chlorpyriphos-éthyl dans l'air ambiant, la présence d'organophosphorés dans divers aliments, notamment du chlorpyriphos dans les pommes et les pèches a été observée en Europe [2] (tableau 1). Enfin, de nombreuses études européennes et internationales ont mesuré les métabolites dialkylphosphates et le TCPy dans les urines d'enfants et d'adultes [3-14] (tableau 1). Ces observations mettent en évidence l'intérêt d'analyser **les métabolites non spécifiques des organophosphorés (dialkylphosphates), le métabolite spécifique du chlorpyriphos (TCPy) et la molécule chlorpyriphos sous sa forme native dans le cadre du projet EXPOPESTEN.**

- **Pyréthrinoïdes (insecticides):**

Les molécules pyréthrinoïdes sont utilisées en tant qu'insecticides sur différentes cultures et plusieurs d'entre elles sont agréées pour un usage tant professionnel qu'amateur. Ces molécules se retrouvent dans les urines humaines sous forme de métabolites non spécifiques: 3-PBA (3-phenoxybenzoic acid); *cis*- et *trans*-DCCA (*cis*- et *trans*-3-(2,2-dichlorovynil)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylic acid). Le 3-PBA est le métabolite commun à un grand nombre d'insecticides pyréthrinoïdes (les pyréthrinoïdes qui ont un lien ester avec l'alcool 3-phenoxybenzyl et un hydrogène du groupe benzyle substitué par un groupe CN, soit environ 20 pyréthrinoïdes connus) tandis que les *cis*- et *trans*-DCCA sont spécifiques à seulement quelques molécules.

Plusieurs insecticides pyréthrinoïdes sont étudiés dans le cadre du projet EXPOPESTEN:

- **<u>Cyhalothrine:</u>** en Wallonie deux cyhalothrines sont agréées, la gamma-cyhalothrine (un isomère de la cyhalothrine) n'est utilisée que dans un seul produit agréé pour un usage professionnel (céréales, betteraves, pommes de terre, colza, légumes de plein air (pois)). En revanche, la lambda-cyhalothrine (mélange de deux isomères de cyhalothrine) est utilisée dans 12 produits commerciaux, dont 3 dans lesquels la cyhalothrine est utilisée en mélange avec du pirimicarbe, agréés pour un usage professionnel et amateur (arbres fruitiers, fraisiers, betteraves, légumes plein air et sous protection, maïs, pommes de terre, plantes ornementales, colza et chicorée). Cette molécule est également utilisée par les professionnels et les particuliers en tant qu'insecticide (lutte contre les fourmis) dans des produits biocides (suivant la liste des biocides fournie par le SPF). La cyhalothrine a également un métabolite spécifique qui peut être mesuré dans les urines, le HBCA (3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylicacid).

Substances actives	Concentration max dans l'air wallon (28/05/2015 au 25/06/2015) (ng/m³)	Biomarqueurs urinaires	Références	LMR la plus basse en 2013 (mg/kg)	Aliments présentant la LMR la plus basse	Concentration maximale détectée dans les aliments (mg/kg)	Aliment avec concentration la plus élevée mesurée en 2012
chlorpyriphos-éthyl	0,320	diéthylphosphate (DME) diéthylthiophosphate (DETP) diéthyldithiophosphate (DEDTP)	[3-19]	0,01	viande de porc - lait de vache	1,470	avoine
		chlorpyriphos (GC-MS)	[20]				
chlorpyriphos-méthyl	NE	diméthylphosphate (DMP) diméthylthiophosphate (DMTP) diméthyldithiophosphate (DMDTP)	[3-19]	0,01	lait de vache	1,500	seigle
		chlorpyriphos-méthyl (GC-MS)	[20]				
chlorpyriphos-éthyl **chlorpyriphos-méthyl**	0,320	3,5,6-trichloro-2-pyrimidinol (TCPY)	[8, 11, 17, 18, 21-25]				
diméthoate	ND	diméthylphosphate (DMP) diméthylthiophosphate (DMTP) diméthyldithiophosphate (DMDTP)	[16, 17, 26, 27]	NA		0,590	pommes
		diméthoate (GC-MS)	[20]				
éthoprophos	ND	diéthylphosphate (DME) diéthylthiophosphate (DETP) diéthyldithiophosphate (DEDTP)	[28]	0,02	Fruits (pommes - pêches - raisins - fraises - tomates) Légumes (choux - laitues - poireaux - avoine - seigle)	ND	
		éthoprophos (GC-MS)	[20]				
tolclofos-méthyl	NE	diméthylphosphate (DMP), diméthylthiophosphate (DMTP), diméthyldithiophosphate (DMDTP)	[29]	0,05	pêches - fraises - Choux - poireaux - avoine - seigle	6,000	laitues
		tolclofos-méthyl (GC-MS)	[20]				

Tableau 1: insecticides organophosphorés: métabolites urinaires, concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin (NE: non étudiée ; ND: non détectée), limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013 (NA: non applicable) et concentration maximale mesurée dans des aliments en 2012 (sources EFSA [2])

- **Deltaméthrine:** molécule agréée pour un usage amateur et professionnel sur de nombreuses cultures (céréales, arbres fruitiers, légumes de plein air et sous protection, betteraves, plantes ornementales et arbres) dans 8 produits commerciaux, dont 1 seul dans lequel cette molécule est utilisée en mélange avec du pipéronyl butoxyde. Cette molécule est également utilisée par les professionnels et les particuliers en tant qu'insecticide dans des produits biocides (liste SPF). En plus du métabolite non spécifique 3-PBA, un métabolite spécifique peut aussi être analysé dans les urines, le DBCA (Cis-3-(2,2-dichlorovynil)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylic acid).

- **Cyperméthrine:** 8 isomères (4 isomères *cis*- et 4 *trans*-) de cette molécule constituent un mélange racémique qui se retrouve dans 15 produits commerciaux. Dans 10 de ces produits, elle est la seule substance active. Dans d'autres produits commerciaux, la cyperméthrine est utilisée en association avec du myclobutanil (une molécule également analysée dans l'air ambiant dans le cadre projet), du pipéronyl butoxyde et du chlorpyriphos-méthyl. Cette molécule est utilisée par les professionnels et les particuliers en tant qu'insecticide pour lutter, notamment, contre les mouches et les cafards, dans et autour des maisons.

L'alpha-cyperméthrine est composée de deux isomères *cis*- et est agréée dans un seul produit, en tant que seule substance active, commercialisé pour un usage professionnel sur différentes cultures (céréales, légumes de plein air, pommes de terre, plantes ornementales, colza, maïs et arbres). Cette molécule est également utilisée par les professionnels et les particuliers en tant qu'insecticide sous forme de poudre, de liquide et de générateurs aérosols (une dizaine de produits agréés selon la liste des produits biocides fournie par le SPF).

La zêta-cyperméthrine est un mélange non-racémique de 8 isomères (4 isomères cis- et 4 trans-). Cette molécule est agréée pour un usage professionnel sur de nombreuses cultures (céréales, légumes de plein air, pommes de terre, plantes ornementales, colza, maïs et arbres) dans 2 produits différents en tant que seule substance active.

Les métabolites non spécifiques des différents isomères de la cyperméthrine sont le 3-PBA et les cis- et trans-DCCA. Dans une étude, la molécule parent a également été étudiée [20].

Aucune de ces 3 molécules pyréthrinoïdes n'a été détectée à des concentrations supérieures aux limites de quantification (0,1 ng/m³) lors des deux premières campagnes d'échantillonnage (28 mai au 15 juin 2015). Cependant, la cyperméthrine a été détectée dans 100% des échantillons (concentrations entre 0,05 et 0,1 ng/m³) et la cyhalothrine a été détectée dans 42% des échantillons (concentrations entre 0,05 et 0,1 ng/m³) récoltés dans les 12 stations lors de ces deux premières campagnes d'échantillonnage (tableau 6).

D'autres pyréthrinoïdes se métabolisant en 3-PBA, et éventuellement en *cis*- et *trans*-DCCA, sont agréés en Belgique pour un usage phytopharmaceutique et/ou biocide mais ne sont pas étudiés dans l'air ambiant:

Esfenvalérate: molécule agréé pour un usage professionnel sur légumes de plein air, céréales, pommes de terre et colza dans un seul produit en tant que seule substance active.

Pyréthrines: ensemble de substances dérivées de certaines fleurs de la famille des astéracées (chrysanthèmes et pyrèthre). Ces molécules sont agréées pour un usage professionnel et amateur

sur les betteraves, les légumes de plein air, les plantes ornementales, les pommes de terre, les fraisiers, les framboisiers et les arbres fruitiers dans 13 produits commerciaux. Ces molécules sont également utilisées par les professionnels et les particuliers en tant qu'insecticide sous forme de poudre, de liquide et de générateurs aérosol dans de nombreux produits biocides utilisés dans la maison (liste SPF). De plus, certaines de ces pyréthrines sont classifiées « A » (les produits biocides appartiennent à la classe A s'ils représentent un risque élevé ou si leur utilisation requiert le port de moyens de protection personnels autres que des gants, c'est-à-dire si la molécule est considérée comme très toxique, toxique, cancérogène de catégorie 1 ou 2, mutagène de catégorie 1 ou 2, ou toxique pour la reproduction de catégorie 1 ou 2). Outre les métabolites non spécifiques (3-PBA + *cis*- et *trans*-DCCA), un autre métabolite peut être étudié pour cette molécule: CDCA (*Chrysanthemum* dicarboxylic acid).

Tau-fluvalinate: molécule agréée pour un usage professionnel sur les céréales, les pommes de terre, le colza et les sapins de Noël dans 1 seul produit dont c'est la seule substance active.

Téfluthrine: molécule agréée pour un usage professionnel sur les semences des céréales et de betteraves dans 2 produits dont 1 en association avec l'insecticide néonicotinoïde, l'imidaclopride.

Cyfluthrine : molécule agréée pour un usage professionnel sur les semences de betteraves et de chicorée ou sur les champs de céréales, de choux, de betteraves, de pommes de terre et de colza dans 4 produits commerciaux dont 3 en association avec des néonicotinoïde (imidaclopride et clothianidine). Cette molécule est également utilisée par les professionnels et les particuliers en tant qu'insecticide dans des produits biocides principalement sous forme de spray aérosol et est classée en catégorie « A ». Cette molécule est une des rares de la famille des pyréthrinoïdes à ne pas se métaboliser pas en 3-PBA mais un autre métabolite de la cyfluthrine peut être analysé, le 4-Fluoro-3-phenoxybenzoic acid (FPBA). Dans une étude, la molécule parent a également été étudié ([20]).

D'autres insecticides pyréthrinoïdes (tétraméthrine, alléthrine, cyphénothrine, phénothrine, empenthrine, esbiothrine, imiprothrine, perméthrine et transfluthrine) sont agréés en tant que biocides pour un usage professionnel et amateur sous forme de sprays aérosols, de liquides, de poudres, de fumigants, de diffuseurs électriques, de granulés, de colliers et de shampoings antipuces. Ces molécules peuvent être utilisées à l'intérieur des habitations. Ces molécules peuvent également se métaboliser en 3-PBA et en *cis*- et *trans*-DCCA.

Les métabolites urinaires, la concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin, la limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013 et la concentration maximale mesurée dans des aliments en 2012 sont repris dans le tableau 2.

Etant donné le grand nombre de pesticides pyréthrinoïdes agréés en Belgique pour un usage professionnel et amateur tant en produits phytopharmaceutiques utilisés sur les cultures et les jardins qu'en produits biocides utilisés à l'intérieur des habitations, la détection de cyperméthrine dans tous les échantillons et de la cyhalothrine dans 42 % des échantillons d'air ambiant, la présence de pyréthrinoïdes dans les aliments et le grand nombre d'études européennes et internationales ayant mesuré les métabolites non spécifiques des pyréthrinoïdes dans les urines d'enfants et d'adultes ([4, 7, 11, 30-34]) (tableau 2) mettent en évidence l'intérêt d'analyser **les métabolites non spécifiques des pyréthrinoïdes (3-PBA et *cis*- et *trans*-DCCA) ainsi que le métabolite spécifique de la cyhalothrine (HBCA) et éventuellement le métabolite spécifique de la deltaméthrine (DBCA), bien**

que cette molécule n'a jamais été détectée dans l'air, dans le cadre du projet EXPOPESTEN. Les molécules seront également analysées dans les urines sous leur forme native.

- **Autres substances actives:**

Les métabolites ou les molécules mères de 5 autres molécules détectées dans l'air ambiant en Wallonie ont été étudiés dans les urines humaines dans différentes études de biomonitoring (tableau 3). Ces molécules appartiennent à des familles différentes et ont des usages différents.

- **Captane**: fongicide phtalimide agréé pour un usage professionnel sur les plantes ornementales et sur les arbres fruitiers. Les métabolites analysés dans les urines humaines dans différentes études sont le THPI (cis-1,2,3,6-Tetrahydrophtalimide) et le TTCA (2-thiazolidinethione-4-carboxylic acid) [12, 37].

- **Iprodione**: fongicide dicarboximide agréé pour un usage professionnel et amateur sur les arbres fruitiers, les légumes de plein air et sous protection, pelouses et gazons ainsi que sur les plantes et les arbres ornementaux. La molécule mère a été analysée dans les urines de personnel agricole travaillant dans des serres [38]. La molécule peut également se retrouver dans les urines sous la forme de 3,5-DCA (3,5-Dichloroaniline) qui est un métabolite commun pour le vinclozolin, la procymidone et le chlozolinate [39]. Cependant, ces 3 fongicides ne sont plus agréés pour un usage en Belgique.

- **Linuron:** herbicide de la famille des urées substituées agréé pour un usage professionnel sur les céréales, le maïs, les pommes de terre, les arbres fruitiers, les légumes de plein air et sur les arbres et les plantes ornementales. Cette molécule est métabolisée en 3,4-DCA (3,4-Dichloroaniline) [39]. Ce métabolite urinaire est commun pour le diuron, le néburon et le propanil [39] qui ne sont cependant plus agréés pour un usage en Belgique. La molécule mère peut également être analysée dans les urines [20, 40] mais n'a jamais été détectée dans les urines dans une étude de biomonitoring.

- **Penconazole**: fongicide de la famille des azoles agréé pour un usage professionnel sur les arbres fruitiers et les légumes sous protection. Son métabolite dans les urines humaines est le 4-(2,4-Dichlorophenyl)5-(H-1,2,4-triazol-1-yl)pentoic acid (Pen-COOH) [12].

- **S-Métolachlore**: Le métolachlore a deux isomères R- et S-métolachlore. En Belgique, seul le S-métolachlore est agréé pour un usage professionnel sur les cultures de maïs, de légumes de plein air (principalement sur les choux), sur les fraisiers et sur les plantes ornementales. Dans les urines, le métolachlore est détecté sous forme de métolachlore mercapturate [11, 14, 16].

- **Tébuconazole:** fongicide de la famille des azoles agréé pour un usage professionnel et amateur sur les céréales, le colza, les arbres fruitiers, les légumes de plein air et sous protection, et sur les arbres et les plantes ornementales. Ses métabolites dans les urines humaines sont les dérivés alcool (tébuconazole-OH) et acide carboxylique (tébuconazole-COOH) libres ou conjugués avec du glucuronide.

Les métabolites urinaires, la concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin, la limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013

et la concentration maximale mesurée dans des aliments en 2012 pour ces 5 molécules sont repris dans le tableau 3.

En ce qui concerne les autres molécules quantifiées et/ou détectées dans les échantillons d'air ambiant obtenus entre le 28 mai et le 25 juin 2015, certaines peuvent être analysées dans les urines en tant que molécules mères (tableau 8). En effet, une méthode analytique a été développée afin d'analyser 117 pesticides en GC et 87 en LC dans les urines [20]. Pour tester cette méthode, les urines de 14 enfants vivant dans la région de Valence en Espagne ont été analysées mais peu de molécules ont été mesurées dans ces échantillons biologiques. Les molécules détectées dans les échantillons d'air dans le cadre du projet EXPOPESTEN qui sont analysées dans cette méthode multi-composés développée par Cazorla-Reyes et collègues (2011) sont l'**aclonifen,** le **boscalid,** le **cymoxanil,** le **cyproconazole,** le **cyprodinil,** le **difenoconazole,** l'**époxyconazole,** l'**éthofumésate,** le **fénoxycarbe,** le **fenpropimorphe,** le **krésoxim-méthyl,** la **pendiméthaline,** le **propiconazole,** la **terbuthylazine et** le **tétraconazole**. La **benfluraline** peut également être détectée en tant que molécule mère dans les urines [42] mais n'a pas été développée dans l'étude de Cazorla-Reyes et collègues.

Pour la majorité de ces molécules, les métabolites urinaires chez l'homme ne sont pas connus. En revanche, des métabolites de la terbuthylazine, du fenpropimorphe et du fénoxycarbe ont été détectés dans les urines de rongeurs et certains pourraient être retrouvés dans les urines humaines (tableau 5):

- **Terbuthylazine:** molécule agréée uniquement pour un usage professionnel et utilisée en tant qu'herbicide sur le maïs. Différents métabolites de la terbuthylazine pourraient être identifiés dans les urines humaines, la terbuthylazine mercapturate et des métabolites bidealkylés, déisopropylés et dééthylés [17].

- **Fenpropimorphe:** fongicide de la famille des morpholines agréé pour un usage professionnel sur les céréales et les betteraves. Plusieurs métabolites ont été détectés par screening dans les urines de rats exposés au fenpropimorphe sont le 2-methyl-2-phenylpropanoic acid; 2-methyl-2-phenylpropanoic acid sulfate; 2-methyl-2-phenylpropanoic acid glucuronide; hydroxy-2-methyl-2-phenylpropanoic acid (1); hydroxy-2-methyl-2-phenylpropanoic acid (2); 2-methyl-2-[4-(2-carboxypropyl)phenyl)]propanoic acid; 2-methyl-2-[4-(2-carboxypropyl)phenyl)]propanoic acid sulfate; 2-methyl-2-[4-(2-carboxypropyl)phenyl)]propanoic acid glucuronide et le 2-methyl-2-(4-[2-methyl-3-(cis-2-hydroxymethyl-6-methylmorpholin-4-yl]propyl)phenyl)propanoic acid glucuronide. [46]

- **Fénoxycarbe:** cet insecticide carbamate agréé pour un usage professionnel est utilisé sur les arbres fruitiers. Chez les rats, le fénoxycarbe est métabolisé en 4-hydroxyfénoxycarbe conjugué avec un sulfate. L'hydroxylation des carbamate a lieu sur le groupe N-méthyl [53].

Substances actives	Concentration max dans l'air wallon (28/05/2015 au 25/06/2015) (ng/m³)	Biomarqueurs urinaires	Références	LMR la plus basse en 2013 (mg/kg)	Aliments présentant la LMR la plus basse	Concentration maximale détectée dans les aliments (mg/kg)	Aliment avec concentration la plus élevée mesurée en 2012
cyperméthrine (tous les isomères)	<LOQ	3-phenoxybenzoic acid (3-PBA) *cis*- et *trans*-DCCA	[4, 7, 11, 12, 14, 16-18, 30-32, 34]	0,05	Lait de vache	0,940	pommes
		cyperméthrine (GC-MS)	[20]				
deltaméthrine	ND	3-PBA *cis*-DBCA	[11, 14, 16-18, 30, 35, 36]	0,05	Lait de vache	0,600	seigle
		deltaméthrine (GC-MS)	[20]				
		deltaméthrine (HPLC)	[17]				
cyhalothrine	0,067	3-PBA	[11, 30]	0,05	avoine - seigle	0,220	pêches
		3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylicacid (HBCA)	[27]				
esfenvalérate	NE	3-PBA	[11, 15, 30]	NA		ND	
cyfluthrine	NE	4-fluoro-3-phenoxybenzoic acid (4-F-3-PBA) *cis*- et *trans*-DCCA	[11, 17, 18, 30]	0,02	fraises- poireaux - avoine - seigle - lait de vache	0,070	pêches
		cyfluthrine (GC-MS)	[20]				
bêta-cyfluthrine	NE	3-PBA 4-F-3-PBA	[14, 16, 30]				
pyréthrines	NE	3-PBA	[11, 30]	1	pommes - pêches - raisins - fraises - tomates - choux - laitues - poireaux	0,070	pêches
tau-fluvalinate	NE	3-PBA	[11, 30]	0,05	seigle - viande de porc	0,060	tomates
téfluthrine	NE	3-PBA	[11, 30]	0,05	pêches - fraises - tomates - choux – laitues - poireaux - avoine - seigle	0,000	-

Tableau 2: insecticides pyréthrinoïdes: métabolites urinaires, concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin ((<LOQ: inférieur à la limite de quantification ; NE: non étudiée ; ND: non détectée), limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013 (NA: non applicable) et concentration maximale mesurée dans des aliments en 2013 (sources EFSA [2])

Substances actives	Concentration max dans l'air du 25/05/2015 au 11/06/2015 (ng/m³)	Biomarqueurs urinaires	Références	LMR la plus basse au 1 er janvier 2013 (mg/kg)	Aliments présentant la LMR la plus basse	Concentration maximale détectée dans les aliments (mg/kg)	Aliment avec concentration la plus élevée mesurée en 2012
captane	81,406	cis-1,2,3,6-Tetrahydrophtalimide (THPI) 2-thiazolidinethione-4-carboxylic acid (TTCA)	[12, 17, 18, 37]	0,02	raisins - choux - laitues - avoine - seigle	3,767	fraises
iprodione	<LOQ	3,5-dichloroaniline (3,5-DCA)	[27, 36, 41]	0,02	poireaux - seigle	15,500	laitues
		iprodione (GC-MS)	[20, 38]				
linuron	<LOQ	3,4-dichloroaniline (3,4-DCA)	[39]	0,05	Fruits (pommes - pêches - raisins - fraises - tomates) Légumes (choux - laitues - poireaux - avoine - seigle)	0,025	choux
		linuron (LC-MS)	[20, 40]				
penconazole	<LOQ	penconazole-COOH (4-(2,4-Dichlorophenyl)5-(H-1,2,4-triazol-1-yl)pentoic acid)	[12]	0,05	choux - laitues - poireaux - avoine - seigle	0,400	fraises
S-métolachlore	1,408	métolachlore mercapturate	[7, 11, 16, 18, 42]	NA		ND	
tébuconazole	0,100	tébuconazole (GC-MS-HPLC-MS)	[20, 43]	0,05	fraises - laitues	1,900	pêches
		tébuconazole-OH tébuconazole-COOH tébuconazole-O-Glc tébuconazole-COO-Glc	[44, 45]				

Tableau 3: autres substances actives détectées dans l'air: métabolites urinaires, concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin (<LOQ: inférieur à la limite de quantification), limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013 (NA: non applicable ; ND: non détectée) et concentration maximale mesurée dans des aliments en 2012 (sources EFSA [2])

D’autres molécules ont été détectées et/ou quantifiées dans les échantillons d’air mais aucunes méthodes d’analyse dans les urines ne sont disponibles dans la littérature pour ces molécules. Ces molécules sont le **chlorothalonil,** le **clopyralide,** le **diméthénamide-P,** la **fenpropidine,** la **métribuzine,** l’**oxadiazon,** le **propyzamide,** le **prosulfocarbe,** la **spiroxamine** et le **triallate.** De plus, les métabolites de ces molécules dans les urines humaines ne sont pas connus mais certains métabolites ont été identifiés chez les animaux (tableau 10). En revanche, le clopyralide pourrait se retrouver dans les urines sous forme non métabolisée [58].

Bien que les concentrations en chlorothalonil puissent être élevées dans certains aliments, cette molécule est la seconde molécule présentant les concentrations les plus élevées dans l’air ambiant échantillonné entre le 28 mai et le 25 juin 2015. Le prosulfocarbe a également été détectée à des concentrations relativement élevée et cette molécule n’a pas été détectée dans les aliments en 2012 selon le rapport de l’EFSA**. Il apparait donc important, malgré le peu d’informations sur la métabolisation de ces molécules, de développer une méthode d’analyse pour ces molécules sous leur forme native.**

Substances actives	Concentration max dans l'air wallon (28/05/2015 au 25/06/2015) (ng/m³)	Biomarqueurs urinaires	Références	LMR la plus basse en 2013 (mg/kg)	Aliments présentant la LMR la plus basse	Concentration maximale détectée dans les aliments (mg/kg)	Aliment avec concentration la plus élevée mesurée en 2012
aclonifen	<LOQ	aclonifen (GC-MS)	[20]	NA		ND	
benfluraline	4,091	benfluraline (GC-ECD)	[42]	NA		ND	
boscalid	<LOQ	boscalid (GC-MS)	[20]	0,5	seigle	16,000	laitues
cymoxanil	0,656	cymoxanil (HPLC-MS)	[20, 46]	0,05	pommes - pêches - fraises - choux - poireaux - avoine - seigle	0,180	tomates
cyproconazole	<LOQ	cyproconazole (GC-MS)	[20]	0,05	fraises - tomates - choux - laitues - poireaux	0,068	fraises
cyprodinil	<LOQ	cyprodinil (HPLC-MS)	[20]	0,05	choux - poireaux	8,200	laitues
difenoconazole	0,306	difenoconazole (GC-MS)	[20]	0,05	seigle	0,310	choux
époxyconazole	<LOQ	époxyconazole (HPLC-MS)	[20]	0,05	pommes - pèches - raisins - fraises - tomates - laitues - poireaux	0,043	choux
éthofumésate	0,239	éthofumésate (GC-MS)	[20]	NA		ND	
fénoxycarbe	<LOQ	fénoxycarbe (GC-MS / HPLC-MS)	[20, 43]	0,05	fraises - tomates - choux - laitues - poireaux - avoine - seigle	0,650	pommes
fenpropimorphe	<LOQ	fenpropimorphe (HPLC-MS)	[20]	0,01	lait de vache	0,300	fraises
krésoxim-méthyl	<LOQ	krésoxim-méthyl (GC-MS)	[20]	0,05	pêches - choux - laitues - avoine - seigle	0,680	raisins
pendiméthaline	2,968	pendiméthaline (GC-MS / GC-ECD/HPLC-MS)	[20, 42, 43]	0,05	pommes - pêches - raisins - fraises – tomates-choux - laitues - poireaux - avoine - seigle	0,140	laitues
propiconazole	<LOQ	propiconazole (GC-MS)	[20]	0,05	fraises - tomates - choux - laitues - seigle	0,086	fraises
terbuthylazine	0,446	terbuthylazine (HPLC-MS)	[20]	0,05	pêches - fraises - tomates - choux - laitues - poireaux - avoine - seigle	0,013	laitues
tétraconazole	<LOQ	tétraconazole (GC-MS)	[20]	0,02	choux - laitues - poireaux	0,260	fraises

Tableau 4: autres substances actives détectées dans l'air: métabolites urinaires, concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin (<LOQ: inférieur à la limite de quantification), limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013 (NA: non applicable ; ND: non détectée) et concentration maximale mesurée dans des aliments en 2012 (sources EFSA[2])

Substances actives	Métabolites chez les animaux	Références
aclonifen	20 métabolites	
benfluraline	-	
boscalid	F01, a metabolite hydroxylated at position 4 on the phenyl ring F02, a glucuronic acid conjugate F48, an S-glucuronic acid conjugate	[47]
cymoxanil	glycine libre et conjuguée acide hippurique acide phenylacéturique 2-cyano-2-methoxyimino acetic acid	[48]
cyproconazole	hydroxymethyl derivative of the 4-methyl group carboxylic acid derivative of the 4-methyl group 2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1,2-butanediol 3-(4-chlorophenyl)-2-cyclopropyl-4-[1,2,4]triazol-1-yl-butane-1,3-diol 2-(4-chloro-phenyl)-3-cyclopropyl-butane-1,2,3-triol 2-[2-(4-chloro-phenyl)-2-hydroxy-1-methyl-3-[1,2,4]triazol-1-yl-propyl]-cyclopropanol	[49]
cyprodinil	conjugués glucuronides conjugués sulfates	[50]
difenoconazole	Triazole + hydroxy-difenoconazole Difenoconazole-alcool (CGA 205375) métabolite CGA 189138	[51]
époxyconazole	47 different metabolites have been identified in the rat	[52]
éthofumésate	ring-opened form of the lactone metabolite 2	[53]
fénoxycarbe	4-hydroxyfénoxycarbe	[53]
fenpropimorphe	2-methyl-2-phenylpropanoic acid 2-methyl-2-phenylpropanoic acid sulfate 2-methyl-2-phenylpropanoic acid glucuronide hydroxy-2-methyl-2-phenylpropanoic acid (1) hydroxy-2-methyl-2-phenylpropanoic acid (2) 2-methyl-2-[4-(2-carboxypropyl)phenyl)]propanoic acid 2-methyl-2-[4-(2-carboxypropyl)phenyl)]propanoic acid sulfate 2-methyl-2-[4-(2-carboxypropyl)phenyl)]propanoic acid glucuronide 2-methyl-2-(4-[2-methyl-3-(cis-2-hydroxymethyl-6-methylmorpholin-4-yl]propyl)phenyl)propanoic acid glucuronide	[46]
krésoxim-méthyl	M1, a hydrolytic product of the acetyl ester; M2, an oxidative metabolite of the aryl-methyl moiety of M1 M9, a hydroxylated metabolite of the phenoxy ring of M1	[54]
pendiméthaline	12 métabolites	[55]
propiconazole	glucuronic acid conjugate of 1-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1 H-1,2,4-triazol-1-yl) ethanol alpha hydroxyl carboxylic acid of propiconazole	[56]
terbuthylazine	terbuthylazine mercapturate terbuthylazine; bidealkylated, deisopropylate and deethylated metabolites	[17]
	terbuthylazine 2-hydroxy terbuthylazine déséthyl-	[43, 57]
tétraconazole	-	

Tableau 5: métabolites urinaires chez les animaux de laboratoire des autres substances actives détectées dans l'air ambiant en Wallonie entre le 28 mai et le 25 juin 2015.

Substances actives	Concentration max dans l'air wallon (28/05/2015 au 25/06/2015) (ng/m³)	Métabolites chez les animaux	Références	LMR la plus basse en 2013 (mg/kg)	Aliments présentant la LMR la plus basse	Concentration maximale détectée dans les aliments (mg/kg)	Aliment avec concentration la plus élevée mesurée en 2012
chlorothalonil	7,308	2,5,6-trichloro-4-hydroxyisophthalonitrile (SDS-3701)	[59]	0,01	laitues	7,830	laitues
clopyralide	<LOQ	-	-	NA		ND	
diméthénamide-P	0,197	-	-	NA		ND	
fenpropidine	<LOQ	hydroxilation and oxidation of one of the *tert*-butyl moeity	[53]	NA		ND	
métribuzine	<LOQ	-	-	NA		ND	
oxadiazon	0,105	-	-	NA		ND	
prosulfocarbe	1,462	> 24 métabolites polaires ¼ du total acide hippurique	[60]	NA		ND	
spiroxamine	0,218	alcool sulfate métabolites déséthylés ou dépropylés	[61]	0,02	Lait de vache	0,041	tomates
propyzamide	0,584	2-(3,5-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-5-carboxyoxazoline (SS47-70) N-carboxymethyl-3,5-dichlorobenzamide	[62]	0,02	pommes - pêches - raisin - fraises - tomates - choux - poireaux - avoine - seigle	0,420	laitues
triallate	1,301	2,3,3-Trichloro-2-propenol Hydroxytriallate 2,3,3-trichloro-2-propenesulfinic acid 5 métabolites 2,3,3-trichloro-2-propenethiol (dont un dérivié méthyl sulfone mercapturate) 3 métabolites 2-chloroacrylate (dont 2-chloroacrylate mercapturate)	[63]	NA		ND	

Tableau 6: autres substances actives détectées dans l'air: métabolites urinaires identifiés chez les animaux de laboratoire, concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin (<LOQ: inférieur à la limite de quantification), limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013 (NA: non applicable ; ND: non détectée) et concentration maximale mesurée dans des aliments en 2012 (sources EFSA [2])

- **Herbicides phénoxyacétiques:**

Différentes études de biomonitoring se sont intéressées à l'analyse des concentrations urinaires en herbicides phénoxyacétiques [7, 9, 11, 14, 33, 64]. En effet, ces molécules se retrouvent sous forme natives dans les urines et sont donc facilement analysables. Ces molécules n'ont pas été détectées dans l'air ambiant en Wallonie entre le 28 mai et le 25 juin. Cette observation semble cohérente avec l'utilisation de ces molécules qui est principalement réalisée au printemps en fonction du développement des mauvaises herbes. Malgré que ces herbicides phénoxyacétiques n'aient pas été détectés dans l'air ambiant en Wallonie, il apparait intéressant de mettre au point l'analyse de ces molécules étant donné que, d'une part, elles ne se retrouvent pas (ou en très faibles quantités) dans les aliments (tableau 10), et d'autre part, elles sont présentes dans de nombreux produits commerciaux agréés pour un usage professionnel et amateur sur les cultures et les potagers mais également dans les cours et les pelouses publiques et privées. Les herbicides phénoxyacétiques étudiés dans le cadre du projet EXPOPESTEN sont:

- **2,4-D:** agréé pour un usage professionnel et amateur pour éliminer les mauvaises herbes dans les cultures de céréales et de maïs, les prairies, les gazons et les pelouses. Cette molécule est utilisée dans 40 produits souvent en association avec d'autres substances actives (seule substance active dans uniquement 3 produits). Le 2,4-D est souvent associé à d'autres herbicides phénoxyacétiques tels que le mécoprop-P (19 produits), le MCPA (17 produits). Cette molécule a été étudiée dans les urines dans différentes études internationales [7, 9, 11, 14, 33, 64].

- **2,4-DB:** agréé pour un usage professionnel sur les cultures de céréales et dans les prairies dans un seul produit (seule substance active). Cette molécule a été étudiée dans les urines d'enfants d'agriculteurs en Ontario au Canada [64].

- **MCPA:** agréé pour un usage professionnel et amateur sur les cultures céréales, dans les prairies, sur les arbres ornementaux, et sur les gazons et les pelouses. Cette molécule est utilisée dans 38 produits en association avec d'autres substances actives, souvent d'autres herbicides phénoxyacétiques tels que le mécoprop-P (16 produits), le 2,4-D (17 produits). Cette molécule a été étudiée dans les urines d'enfants d'agriculteurs en Ontario au Canada [64].

Trois autres herbicides phénoxyacétiques sont agréés en Belgique mais ne sont pas analysés dans l'air ambiant en Wallonie:

mécoprop-P: molécule agréée pour un usage professionnel et amateur sur les cultures de céréales, sur les arbres fruitiers et sur les gazons et les pelouses. Cette molécule est utilisée dans 38 produits commerciaux en association avec d'autres substances actives, principalement d'autres herbicides phénoxyacétiques tels que le MCPA (dans 15 produits) et le 2,4-D (dans 16 produits). Cette molécule a été étudiée dans les urines d'enfants d'agriculteurs en Ontario au Canada [64].

Dichlorprop-P: molécule agréée pour un usage professionnel sur les céréales et les arbres fruitiers dans 4 produits commerciaux, dont en association avec le MCPA et le mécoprop-P dans 3 de ces produits.

MCPB: molécule agréé pour un usage professionnel sur les cultures de pois et de fèves dans 1 produit commercial.

Substance active	Concentration max dans l'air wallon (28/05/2015 au 25/06/2015) (ng/m³)	Biomarqueurs urinaires	Références	LMR la plus basse en 2013 (mg/kg)	Aliment présentant la LMR la plus basse	Concentration maximale détectée dans les aliments (mg/kg)	Aliment avec concentration la plus élevée mesurée en 2012
2,4-D	ND	2,4-D	[7, 9, 11, 14, 17, 18, 33, 65, 66]	0,05	pommes - pêches - raisins - fraises - tomates - choux - laitues - poireaux - avoine - seigle	0,075	laitues
2,4-DB	ND	2,4-DB (après dérivatisation en méthyl ester)	[64]	NA		ND	
MCPA	ND	MCPA	[64-66]	NA		ND	
mécoprop-P	NE	mécoprop-P (après dérivatisation en méthyl ester)	[64, 66]	NA		ND	

Tableau 7: herbicides phénoxyacétiques: métabolites urinaires, concentration maximale mesurée dans l'air en région wallonne entre le 28 mai et le 25 juin (NE: non étudiée ; ND: non détectée ; NE: non étudiée), limite maximale en résidu (LMR) autorisé dans les aliments en Europe en 2013 (NA: non applicable) et concentration maximale mesurée dans des aliments en 2012 (sources EFSA)

Références

1. OJEU, O.J.o.E.U., *2002/657/CE: Décision de la Commission du 12 août 2002 portant modalités d'application de la directive 96/23/CE du Conseil en ce qui concerne les performances des méthodes d'analyse et l'interprétation des résultats (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) [notifiée sous le numéro C(2002) 3044]*, in *L 221/8*, E. Commission, Editor. 2002, European Commission: Brussels, Belgium.
2. EFSA, E.F.S.A., *The 2013 European Union report on pesticide residues in food.* EFSA Journal, 2015. **13**(3): p. 4038-n/a.
3. Aprea, C., et al., *Biologic Monitoring of Exposure to Organophosphorus Pesticides in 195 Italian Children.* Environmental Health Perspectives, 2000. **108**(6): p. 521.
4. Becker, K., et al., *GerES IV Pilot Study: Assessment of the exposure of German children to organophosphorus and pyrethroid pesticides.* International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2006. **209**(3): p. 221-233.
5. Huen, K., et al., *Organophosphate pesticide levels in blood and urine of women and newborns living in an agricultural community.* Environmental Research, 2012. **117**: p. 8-16.
6. Bradman, A., et al., *Variability of Organophosphorous Pesticide Metabolite Levels in Spot and 24-hr Urine Samples Collected from Young Children during 1 Week.* Environmental Health Perspectives, 2013. **121**(1): p. 118-124.
7. Bradman, A., et al., *Effect of organic diet intervention on pesticide exposures in young children living in low-income urban and agricultural communities.* Environ Health Perspect, 2015.
8. Adgate, J.L., et al., *Measurement of Children's Exposure to Pesticides: Analysis of Urinary Metabolite Levels in a Probability-Based Sample.* Environmental Health Perspectives, 2001. **109**(6): p. 583.
9. Alexander, B.H., et al., *Chlorpyrifos exposure in farm families: Results from the farm family exposure study.* J Expos Sci Environ Epidemiol, 2006. **16**(5): p. 447-456.
10. Bouchard, M.F., et al., *Prenatal exposure to organophosphate pesticides and IQ in 7-year old children.* Environmental health perspectives, 2011.
11. Panuwet, P., et al., *Urinary pesticide metabolites in school students from northern Thailand.* International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2009. **212**(3): p. 288-297.
12. Galea, K., et al., *Biological monitoring of pesticide exposures in residents living near agricultural land.* BMC Public Health, 2011. **11**(1): p. 856.
13. Sams, C. and K. Jones, *Human volunteer studies investigating the potential for toxicokinetic interactions between the pesticides deltamethrin; Pirimicarb and chlorpyrifos-methyl following oral exposure at the acceptable daily intake.* Toxicology Letters, 2011. **200**(1–2): p. 41-45.
14. Roca, M., et al., *Biomonitoring exposure assessment to contemporary pesticides in a school children population of Spain.* Environmental Research, 2014. **131**(0): p. 77-85.
15. Panuwet, P., et al., *Concentrations of urinary pesticide metabolites in small-scale farmers in Chiang Mai Province, Thailand.* Science of The Total Environment, 2008. **407**(1): p. 655-668.
16. Roca, M., et al., *Comprehensive analytical strategy for biomonitoring of pesticides in urine by liquid chromatography–orbitrap high resolution mass spectrometry.* Journal of Chromatography A, 2014. **1374**: p. 66-76.
17. Aprea, C., et al., *Biological monitoring of pesticide exposure: a review of analytical methods.* Journal of Chromatography B, 2002. **769**(2): p. 191-219.
18. Barr, D.B. and L.L. Needham, *Analytical methods for biological monitoring of exposure to pesticides: a review.* Journal of Chromatography B, 2002. **778**(1–2): p. 5-29.
19. Bradman, A., et al., *Pesticides and their Metabolites in the Homes and Urine of Farmworker Children Living in the Salinas Valley, CA.* J Expos Sci Environ Epidemiol, 2006. **17**(4): p. 331-349.
20. Cazorla-Reyes, R., et al., *Single solid phase extraction method for the simultaneous analysis of polar and non-polar pesticides in urine samples by gas chromatography and ultra high pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry.* Talanta, 2011. **85**(1): p. 183-196.
21. Fenske, R.A., et al., *Children's Exposure to Clorphyrifos and Parathion in an Agricultural Community ni Central Washington State.* Environmental Health Perspectives, 2002. **110**(5): p. 549.
22. Arcury, T.A., et al., *Repeated pesticide exposure among North Carolina migrant and seasonal farmworkers.* American Journal of Industrial Medicine, 2010. **53**(8): p. 802-813.
23. Castorina, R., et al., *Comparison of Current-Use Pesticide and Other Toxicant Urinary Metabolite Levels among Pregnant Women in the CHAMACOS Cohort and NHANES.* Environmental Health Perspectives, 2010. **118**(6): p. 856-863.

24. Koch, H.M. and J. Angerer, *Analysis of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in urine samples from the general population using gas chromatography–mass spectrometry after steam distillation and solid-phase extraction.* Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001. **759**(1): p. 43-49.
25. Koch, H.M., J. Hardt, and J. Angerer, *Biological monitoring of exposure of the general population to the organophosphorus pesticides chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl by determination of their specific metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol.* International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2001. **204**(2–3): p. 175-180.
26. Aprea, C., et al., *Evaluation of Skin and Respiratory Doses and Urinary Excretion of Alkylphosphates in Workers Exposed to Dimethoate During Treatment of Olive Trees.* Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004. **48**(1): p. 127-134.
27. Yusà, V., C. Coscollà, and M. Millet, *New screening approach for risk assessment of pesticides in ambient air.* Atmospheric Environment, 2014.
28. Azaroff, L.S., *Biomarkers of exposure to organophosphorous insecticides among farmers' families in rural El Salvador: factors associated with exposure.* Environmental research, 1999. **80**(2): p. 138-147.
29. Aprea, C., et al., *Evaluation of Respiratory and Cutaneous Doses and Urinary Excretion of Alkylphosphates by Workers in Greenhouses Treated With Omethoate, Fenitrothion, and Tolclofos-Methyl.* AIHAJ - American Industrial Hygiene Association, 2001. **62**(1): p. 87-95.
30. Wielgomas, B. and M. Piskunowicz, *Biomonitoring of pyrethroid exposure among rural and urban populations in northern Poland.* Chemosphere, 2013. **93**(10): p. 2547-2553.
31. Viel, J.-F., et al., *Pyrethroid insecticide exposure and cognitive developmental disabilities in children: The PELAGIE mother–child cohort.* Environment International, 2015. **82**(0): p. 69-75.
32. Wu, C., et al., *Urinary metabolite levels of pyrethroid insecticides in infants living in an agricultural area of the Province of Jiangsu in China.* Chemosphere, 2013. **90**(11): p. 2705-2713.
33. Olsson, A.O., et al., *A Liquid Chromatography−Tandem Mass Spectrometry Multiresidue Method for Quantification of Specific Metabolites of Organophosphorus Pesticides, Synthetic Pyrethroids, Selected Herbicides, and DEET in Human Urine.* Analytical Chemistry, 2004. **76**(9): p. 2453-2461.
34. Barr, D.B., et al., *Urinary Concentrations of Metabolites of Pyrethroid Insecticides in the General U.S. Population: National Health and Nutrition Examination Survey 1999-2002.* Environmental Health Perspectives, 2010. **118**(6): p. 742-748.
35. Heudorf, U., et al., *Reference values for metabolites of pyrethroid and organophosphorous insecticides in urine for human biomonitoring in environmental medicine.* International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2006. **209**(3): p. 293-299.
36. Yusa, V., et al., *Analytical methods for human biomonitoring of pesticides. A review.* Analytica Chimica Acta, 2015. **891**: p. 15-31.
37. Berthet, A., et al., *Liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC/APCI-MS/MS) methods for the quantification of captan and folpet phthalimide metabolites in human plasma and urine.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. **399**(6): p. 2243-2255.
38. Carlucci, G., et al., *Determination and validation of a simple high-performance liquid chromatographic method for simultaneous assay of iprodione and vinclozolin in human urine.* Journal of Chromatography B, 2005. **828**(1–2): p. 108-112.
39. Wittke, K., et al., *Determination of dichloroanilines in human urine by GC–MS, GC–MS–MS, and GC–ECD as markers of low-level pesticide exposure.* Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001. **755**(1–2): p. 215-228.
40. Pozzebon, J.M., et al., *Application of new high-performance liquid chromatography and solid-phase extraction materials to the analysis of pesticides in human urine.* Journal of Chromatography A, 2003. **987**(1–2): p. 381-387.
41. Lindh, C.H., et al., *Analysis of 3, 5-dichloroaniline as a biomarker of vinclozolin and iprodione in human urine using liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry.* Rapid communications in mass spectrometry, 2007. **21**(4): p. 536-542.
42. Kumazawa, T. and O. Suzuki, *Separation methods for amino group-possessing pesticides in biological samples.* Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2000. **747**(1–2): p. 241-254.
43. Schlittenbauer, L., B. Seiwert, and T. Reemtsma, *Matrix effects in human urine analysis using multi-targeted liquid chromatography–tandem mass spectrometry.* Journal of Chromatography A, 2015. **1415**: p. 91-99.

44. Fustinoni, S., et al., *Biological monitoring of exposure to tebuconazole in winegrowers.* Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2014. **24**(6): p. 643-9.
45. Mercadante, R., et al., *Identification and Quantification of Metabolites of the Fungicide Tebuconazole in Human Urine.* Chemical Research in Toxicology, 2014. **27**(11): p. 1943-1949.
46. Jamin, E., et al., *Untargeted profiling of pesticide metabolites by LC–HRMS: an exposomics tool for human exposure evaluation.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014. **406**(4): p. 1149-1161.
47. FSCJ, F.S.C.o.J., *Evaluation report Boscalid*, F.S.C.-P.E. Committee, Editor. 2004. p. 30.
48. Belasco, I.J. and F.J. Baude, *The metabolism of [14C] cymoxanil in the rat.* Pesticide Science, 1981. **12**(1): p. 27-36.
49. WHO/FAO, *Evaluation of Certain Food Additives: Seventy-first Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*, ed. W.H.O. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting. Vol. 71. 2010: World Health Organization & Food and Agriculture Organization of the United Nations.
50. INCHEM, I., *Pesticide residues in Food - Joint FAO/WHO meeting on pesticide residues: Cyprodinil*. 2003.
51. WHO, *Pesticide Residues in Food 2007: Toxicological Evaluations*, ed. W.H. Organization. Vol. 184. 2010: World Health Organization.
52. EFSA, E.F.S.A., *Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Epoxiconazole*, E.F.S.A. EFSA, Editor. 2008. p. 80.
53. Roberts, T.R. and D.H. Hutson, *Metabolic pathways of agrochemicals: insecticides and fungicides*. Vol. 1. 1999: Royal Society of Chemistry.
54. INCHEM, I., *Pesticide residues in Food - Joint FAO/WHO meeting on pesticide residues: Kresoxim-methyl*. 1998.
55. Zulalian, J., *Study of the absorption, excretion, metabolism, and residues in tissues in rats treated with carbon-14-labeled pendimethalin, PROWL herbicide.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990. **38**(8): p. 1743-1754.
56. WHO/FAO, *Pesticide residues in food 2004 - Evaluation Part II - Toxicological*. International Programme on Chemical Safety - IPCS, ed. W.H.O. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting. 2004.
57. Bossi, R., et al., *Levels of pesticides and their metabolites in Wistar rat amniotic fluids and maternal urine upon gestational exposure.* International journal of environmental research and public health, 2013. **10**(6): p. 2271-2281.
58. Cole, D.J., *Metabolic pathways of agrochemicals. Part one–herbicides and plant growth regulators.* Pesticide Science, ed. R.S.o. Chemistry. Vol. 55. 1998, Cambridge, United-Kingdom. 756.
59. Van Scoy, A.R. and R.S. Tjeerdema, *Environmental Fate and Toxicology of Chlorothalonil*, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 232*. 2014, Springer. p. 89-105.
60. APVMA, A.P.a.V.M.A., *Evaluation of the new active prosulfocarb in the product boxer gold herbicide*. 2007: Canbera, Australia.
61. NRA, N.R.A.f.A.a.V.C., *Evaluation of the new active spiroxamine in the product prosper 500 EC fungicide*. 2001: Canbera, Australia.
62. US-EPA, *Report of FQPA Tolerance Reassessment Progress and Interim Risk Management Decision for pronamide*. 2002.
63. Nadeau, R.G., et al., *Metabolism of triallate in Sprague-Dawley rats. 2. Identification and quantitation of excreted metabolites.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1993. **41**(1): p. 132-140.
64. Arbuckle, T.E., et al., *Farm Children's Exposure to Herbicides: Comparison of Biomonitoring and Questionnaire Data.* Epidemiology, 2004. **15**(2): p. 187-194.
65. Arbuckle, T.E., et al., *Biomonitoring of herbicides in Ontario farm applicators.* Scandinavian journal of work, environment & health, 2005: p. 90-97.
66. Lindh, C.H., et al., *Analysis of phenoxyacetic acid herbicides as biomarkers in human urine using liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008. **22**(2): p. 143-150.
67. Henny, J. *Établissement et validation des intervalles de référence au laboratoire de biologie médicale*. in *Annales de Biologie Clinique*. 2011.
68. Jung, B. and K. Adeli, *Clinical laboratory reference intervals in pediatrics: The CALIPER initiative.* Clinical Biochemistry, 2009. **42**(16–17): p. 1589-1595.
69. Naeher, L.P., et al., *Pesticide exposure resulting from treatment of lice infestation in school-aged children in Georgia.* Environment International, 2009. **35**(2): p. 358-362.

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

70. Egeghy, P.P., et al., *Review of Pesticide Urinary Biomarker Measurements from Selected US EPA Children's Observational Exposure Studies.* International Journal of Environmental Research and Public Health, 2011. **8**(5): p. 1727-1754.
71. Morgan, M.K. and P.A. Jones, *Dietary predictors of young children's exposure to current-use pesticides using urinary biomonitoring.* Food and Chemical Toxicology, 2013. **62**(0): p. 131-141.
72. Muñoz-Quezada, M.T., et al., *Predictors of exposure to organophosphate pesticides in schoolchildren in the Province of Talca, Chile.* Environment International, 2012. **47**: p. 28-36.
73. Kieszak, S.M., et al., *Investigation of the relation between self-reported food consumption and household chemical exposures with urinary levels of selected nonpersistent pesticides.* Journal of Exposure Analysis & Environmental Epidemiology, 2002. **12**(6): p. 404.
74. Curl, C.L., R.A. Fenske, and K. Elgethun, *Organophosphorus Pesticide Exposure of Urban and Suburban Preschool Children with Organic and Conventional Diets.* Environmental Health Perspectives, 2003. **111**(3): p. 377.
75. Naeher, L.P., et al., *Organophosphorus and pyrethroid insecticide urinary metabolite concentrations in young children living in a southeastern United States city.* Science of The Total Environment, 2010. **408**(5): p. 1145-1153.
76. AFNOR, *Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Prélèvement actif*, in *Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant*. 2007, AFNOR: Plaine Saint-Denis, France.
77. AFNOR, *Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Préparation des supports de collecte - Analyse par méthodes chromatographiques*, in *Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant*. 2007, AFNOR: Plaine Saint-Denis, France.

ANNEXE 2 – Documents d'information aux enfants, parents, formulaire de participation, formulaire de consentement.

1

EXPOPESTEN

Evaluation de l'Exposition de la Population wallonne aux Pesticides Environnementaux

(Exemplaire à conserver par le volontaire)

Votre enfant a été invité à participer à une étude réalisée par l'Institut Scientifique de Service Public (ISSeP) en collaboration avec le Service de Toxicologie du CHU de Liège. Cette étude a pour objectif de déterminer les concentrations de certains pesticides au sein de la population d'enfants de 9 à 12 ans résidant en Wallonie. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'un projet plus vaste qui vise à évaluer l'exposition environnementale (non alimentaire) des wallons aux pesticides.

Vous trouverez dans cette lettre des informations sur l'étude, en quoi elle consiste et ce que cela implique pour les participants. Avant d'autoriser ou non la participation de votre enfant, il est important pour vous de comprendre les éléments de cette étude et ce que cela implique pour les participants et leurs parents. Nous vous invitons à prendre connaissance de ces informations dans les pages suivantes

Une séance d'information et de réponse aux questions aura lieu

Complexe Sportif « Le Pachis »

Place Pierre Nothomb 5, 6720 Habay-la-Neuve

le **19 avril 2016** à **20 heures**

Si vous décidez de participer à cette étude, merci de remplir le talon réponse joint à ce document et de le retourner :
par **email** à a.giusti@issep.be ou à l'**instituteur** ou l'**institutrice** de votre enfant pour le **vendredi 28 avril** au plus tard en précisant votre référence unique reprise au bas de ce document

Nous vous remercions beaucoup de ce temps passé à envisager votre participation et celle de votre enfant à notre étude

ISSeP Institut scientifique de service public

Votre référence unique
EXP-0001

Wallonie

Université de Liège

CHU de Liège

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

EXPOPESTEN

Evaluation de l'Exposition de la Population wallonne aux Pesticides Environnementaux

Qu'est-ce qu'un pesticide ?

Les pesticides sont des substances chimiques destinées à perturber, repousser, contrôler voire tuer des organismes vivants nuisibles. Chaque année de grandes quantités de pesticides sont utilisées par les agriculteurs, les horticulteurs, les entreprises d'entretien de parcs et jardins, les transports publics, les communes et autres professionnels. Mais les particuliers ont aussi accès à différents pesticides utilisés dans les jardins et à l'intérieur des habitations. Ces pesticides sont utilisés pour lutter contre les insectes (insecticides), les champignons (fongicides) et les mauvaises herbes (herbicides).

Comment y sommes-nous exposés ?

Les pesticides sont, par leurs usages et leurs propriétés, omniprésents dans l'environnement et dans les lieux de vie ce qui entraîne une exposition des populations par ingestion d'eau et d'aliments contaminés, par inhalation d'air contaminé et par contact cutané lors de l'utilisation de ces produits ou lors de contact avec des surfaces contaminées. Les pesticides figurent parmi les substances les plus préoccupantes pour l'environnement et pour l'homme. Il est donc important d'évaluer l'exposition des populations et d'estimer les risques potentiels que cette exposition peut avoir sur la santé humaine.

Comment mesurer cette exposition?

Outre la mesure des concentrations en pesticides dans l'environnement et dans les aliments, l'exposition des personnes aux pesticides peut être évaluée via l'analyse des fluides corporels (par exemple dans l'urine). Les résultats d'une telle étude permettent d'apprécier la quantité d'un polluant environnemental réellement présent dans le corps. Cette présence de polluants dans le corps n'entraîne pas nécessairement d'effets néfastes sur la santé. Les résultats nous permettent plutôt d'identifier comment et dans quelle mesure les populations sont exposées, de rechercher des liens entre certains comportements ou des modes de vie et une exposition plus importante, ou encore d'identifier des populations potentiellement plus exposées.

Dans ce projet, nous étudierons plus particulièrement l'exposition des enfants, qui constituent une population particulière car ils sont proportionnellement plus exposés que les adultes, notamment d'un point de vue alimentaire (quantité d'aliments ingérés par rapport au poids) et du point de vue comportemental (jeux à l'extérieur, tendance à porter des objets ou les mains à la bouche,…).

ISSeP Institut scientifique de service public

Votre référence unique
EXP-0001

Wallonie

Université de Liège — CHU de Liège

EXPOPESTEN

Evaluation de l'Exposition de la Population wallonne aux Pesticides Environnementaux

Qu'implique la participation de votre enfant à l'étude?

- Que vous procuriez un échantillon, à l'aide du pot qui vous a été fourni, de la **première urine du matin** de votre enfant le matin du **jour de prélèvement défini** (vous serez contactés par «e-mail et par sms 7 jours avant la date de prélèvement)
- Que vous répondiez à un questionnaire simple sur les aliments consommés par votre enfant les deux jours précédant la récolte d'échantillon, sur les activités de votre enfant, sur vos usages domestiques de pesticides, etc.
- Que vous donniez votre accord pour que les résultats des analyses et les données du questionnaire soient exploités pour l'étude en toute confidentialité (formulaire de consentement). Les échantillons et résultats sont codés afin d'assurer l'anonymisation des prélèvements et des analyses. L'investigateur (Arnaud Giusti) est la seule personne détenant la clé de ce codage.

Comment se déroule cette participation?

Nous vous demanderons d'apporter un échantillon de la **première urine** de votre enfant récolté le matin même du **jour défini** à l'aide du pot qui vous a été fourni. Aucune préparation ni de conditions particulières n'est nécessaire. De plus, nous vous demanderons de répondre à **quelques questions** sur vos données personnelles (âge, adresse, profession et celle de votre conjoint, niveau d'étude…), sur les activités et l'alimentation de votre enfant, et sur votre usage domestique de pesticides. La réponse s'effectuera par un questionnaire qui ne durera pas plus de 30 minutes. L'échantillon d'urine de votre enfant, le questionnaire et le consentement de participation devront être retournés dans le sachet zip à l'instituteur ou l'institutrice de votre enfant le **lendemain du jour de prélèvement**

La participation va-t-elle entraîner des frais ?

Cela ne vous coûte rien. Nous n'avons besoin que de votre temps et de votre volonté à participer, à fournir un échantillon d'urine de votre enfant, et répondre à quelques questions.

La participation à la présente étude est entièrement volontaire

Vous avez le droit de vous en retirer à tout moment sans devoir justifier votre décision. Vous pourrez à tout moment faire d'éventuelles corrections à vos données personnelles. Nous nous engageons à rendre anonymes les résultats d'analyses et les informations collectées.

ISSeP Institut scientifique de service public

Votre référence unique
EXP-0001

Wallonie

Université de Liège — CHU de Liège

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

EXPOPESTEN

Evaluation de l'Exposition de la Population wallonne aux Pesticides Environnementaux

La présente étude a été examinée et approuvée par le Comité d'Éthique Hospitalo-Facultaire Universitaire de Liège. Cet avis du Comité d'éthique ne doit pas être considéré comme une incitation à participer à l'étude.

Le risque résultant de cette expérimentation est couvert conformément à l'article 29 de la loi belge du 7 mai 2004 relative aux expérimentations sur la personne humaine qui impose au promoteur d'assumer, même sans faute, la responsabilité du dommage causé au participant ou à ses ayants droit, dommage lié de manière directe ou indirecte à l'expérimentation. Le promoteur a contracté une assurance couvrant cette responsabilité.

Et après l'étude ?

Lorsque l'ensemble des échantillons de l'étude auront été analysés en laboratoire, vous serez invité à une séance d'information sur les résultats globaux de l'étude, séance à laquelle seront donnés des explications sur l'étude, ses résultats, son impact sur la protection de l'ensemble de la population wallonne et des enfants en particulier, ainsi que des conseils éventuels pour diminuer l'exposition de votre famille.

Cependant, aucun résultat individuel ne vous sera transmis. En effet, il existe une grande variabilité intra- et interindividuelle, les concentrations mesurées dans les urines sont représentatives d'une exposition aux pesticides récentes qui ne constitue peut-être qu'une exposition ponctuelle, et surtout le lien entre concentrations urinaires et effets sur la santé est peu ou pas établi. De même, il est à noter que pour certains pesticides, il ne nous sera pas toujours possible de savoir si l'exposition moyenne des enfants mesurée peut avoir des répercussions au niveau de leur santé.

L'étude terminée, les prélèvements d'urine seront conservés par l'ISSeP et le Service de Toxicologie du CHU de Liège pour une durée de 5 ans. L'analyse de polluants autres que ceux mentionnés ci-dessus pourrait être réalisée dans ces 5 ans si un budget suffisant lui est alloué.

Pour de plus amples informations avant, pendant ou après l'étude, contactez-nous :

Giusti Arnaud
ISSeP, Cellule Environnement-Santé
200 Rue du Chéra
4000 Liège
Tél. 04/229 83 87
E-mail : a.giusti@issep.be
Internet : www.issep.be

ISSeP Institut scientifique de service public

Votre référence unique
EXP-0001

Wallonie

Université de Liège

CHU de Liège

Pesticides, qu'est-ce que c'est ? En as-tu dans ton corps ?

ISSeP Institut scientifique de service public – Métrologie environnementale – Recherche – Analyses – Essais – Expertises

CHU de Liège

Wallonie

Les Pesticides

sont des produits utilisés pour éliminer ou pour repousser les animaux ou les plantes qui sont indésirables car ils mangent les plantes cultivées ou dérangent les animaux domestiques ou les hommes

Les herbicides

luttent contre les "mauvaises herbes" qui poussent dans les champs, les parcs et les jardins

Les fongicides

éliminent les champignons qui perturbent la croissance des plantes dans les champs et dans les jardins

Les insecticides

tuent les mouches, les moustiques et les autres insectes qui nous dérangent ou dérangent nos animaux à la maison ou qui se nourissent des plantes dans les champs et les jardins

Qui utilise les pesticides ?

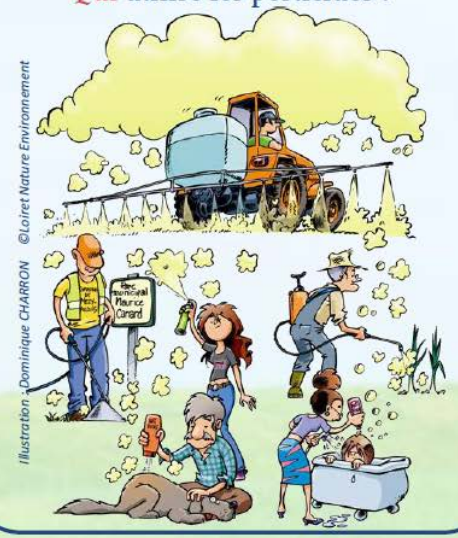

Illustration : Dominique CHARRON ©Loiret Nature Environnement

Comment es-tu exposé aux pesticides?

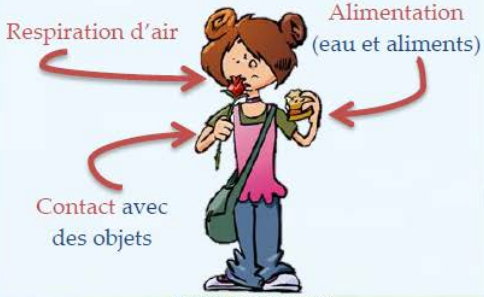

Illustration : Dominique CHARRON ©Loiret Nature Environnement

Que deviennent les pesticides dans l'environnement après leur utilisation ?

Illustration : Dominique CHARRON ©Loiret Nature Environnement

As-tu des pesticides dans ton corps ? Pour le savoir, il faut les mesurer dans ton urine !

Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Rejoins-nous et aide ton école à gagner un cadeau

Ta participation et celle de tes camarades permettra à ton école de gagner un hôtel à insectes

Comment ?

Demande à papa et à maman de lire les documents que l'on t'a donnés

S'ils sont d'accord, demande-leur de donner le papier de participation rempli à ton instituteur ou ton institutrice

Fais pipi dans un petit pot dès que tu te réveilles le matin puis ramène le petit pot et les documents remplis à l'école

Illustration : Dominique CHARRON
©Loiret Nature Environnement

Le projet auquel tu participes permettra d'évaluer l'exposition des enfants wallons aux pesticides

Les résultats permettront d'aider à mieux utiliser les pesticides pour diminuer leur présence dans l'environnement et diminuer les effets négatifs qu'ils peuvent avoir sur ta santé, celle de tes amis et de ta famille

Pour en savoir plus sur ce projet :
http://www.issep.be/expopesten-2/

Wallonie

Tu es curieux et tu veux en savoir plus sur les pesticides ?

Voici quelques sites internet qui t'en apprendront plus sur les pesticides et comment ils peuvent se retrouver partout dans l'environnement :

https://fr.vikidia.org/wiki/Pesticide

https://fr.vikidia.org/wiki/Insecticide

http://environnement.sante.wallonie.be/home/au-quotidien/environnement-exterieur/pesticides.html

http://environnement.sante.wallonie.be/home/jeune/environnement-sante-et-moi/des-pesticides-chez-moi.html

D'autres Questions

Nous répondrons à toutes les questions sur le projet, les pesticides et comment faire pour être moins en contact avec ces produits

Contacte-nous

Projet EXPOPESTEN
Arnaud Giusti – Responsable de projet
04 229 83 87
a.giusti@issep.be

Consentement éclairé

(Deux exemplaires dont un remis au volontaire)

EXPOSITION DE POPULATIONS WALLONNES AUX PESTICIDES ENVIRONNEMENTAUX

Promoteur : Professeur Corinne CHARLIER (Service de Toxicologie – CHU Liège)
Investigateurs :
ISSeP - Cellule Environnement Santé: Arnaud Giusti (tél : 04/229.83.87)
Suzanne Remy (tél : 04/229.82.99)
CHU Liège - Service de Toxicologie: Catherine Pirard (tél : 04/366.88.16)

Nom du (de la) volontaire : _____

Le document d'information et un exemplaire du consentement éclairé nous ont été remis ; nous les avons lus et compris. Nous avons discuté des questions en rapport avec l'étude et nous avons obtenu réponse à ces questions. Nous avons disposé de suffisamment de temps pour décider de la participation ou non de notre enfant à l'étude. Le jeune participant a eu la possibilité de lire la description du protocole et de poser des questions.

Nous donnons notre accord pour que notre enfant participe à cette étude en tant que volontaire.

Nous avons été informés que nous pouvons retirer notre consentement à participer à l'étude à tout moment sans avoir à justifier notre décision et sans que cela ne nous porte préjudice.

Lieu, date et signature des parents ou tuteurs légaux :

Lieu, date et signature de l'investigateur :

Liège, le 13/04/2016

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

ANNEXE 3 - Questionnaire général et 48h recall

Questionnaire général

CODE : EXP _____

1. Numéro de référence de votre enfant ?
Ce numéro de référence est repris sur le pot destiné à recueillir l'échantillon d'urine de votre enfant et permet une anonymisation des réponses. Cette référence est constituée de 4 chiffres précédés des lettres EXP.
EXP_____

2. Données générales sur votre enfant		
2.1. Sexe	Garçon	Fille
2.2. Date de naissance de votre enfant ? (jj/mm/aaaa)		
2.3. Taille (cm)		
2.4. Poids (kg)		

CODE : EXP _____

3. Données générales sur les parents						
3.1. Age de la mère						
3.2. Pays de naissance de la mère						
3.3. Age du père						
3.4. Pays de naissance du père						
3.5. Niveau d'éducation de la mère	Primaire ou sans diplôme	Secondaire inférieur	Secondaire supérieur	Niveau non universitaire type court / formation professionnalisante ou de transition (à orientation professionnelle)	Niveau non universitaire type long / Niveau universitaire / Bachelier académique ou Master	
3.6. Profession de la mère						
3.7. Niveau d'éducation du père	Primaire ou sans diplôme	Secondaire inférieur	Secondaire supérieur	Niveau non universitaire type court / formation professionnalisante ou de transition (à orientation professionnelle	Niveau non universitaire type long / Niveau universitaire / Bachelier académique ou Master	
3.8. Profession du père						
3.9. Revenus mensuels nets du ménage	< 999 €	1000 - 1999 €	2000 – 2999 €	3000 – 3999 €	4000 – 4999 €	plus de 5000€

CODE : EXP _____

4. Données résidentielles					
4.1. Vous habitez…	Appartement sans terrasse	Appartement avec terrasse	Maison sans jardin	Maison avec Jardin	Autre (préciser)
4.2. Habitez-vous et votre enfant depuis au moins 1 an à cette adresse?	Oui	NON			
4.3. Combien de jours votre enfant a-t-il résidé à cette adresse lors des 7 derniers jours ?					
4.4. Votre enfant fréquente-t-il un autre domicile situé dans une zone de moins de 10 km de distance de son école ?	Oui	NON			
4.5. Y a-t-il des pièces recouvertes de moquettes ?	OUI	NON			
4.5.1. Si OUI, lesquelles ?					
4.6. Combien de tapis y-a-t-il au domicile ?	0	1 à 3	3 à 5	plus de 5	

CODE : EXP _____

5. Données activités et comportements de votre enfant					
5.1. Votre enfant a-t-il passé du temps à l'extérieur durant les 2 jours précédant la remise de l'échantillon ?	OUI	NON			
5.2. Votre enfant pratique-t-il un sport ou une activité extrascolaire qui se déroule à l'extérieur?	OUI	NON			
5.2.1. Si OUI, quel sport ou quelle activité pratique-t-il?					
5.3. Votre enfant suce-t-il se ronge-t-il les ongles ?	OUI	NON			

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

6. Habitudes alimentaires de votre enfant

Outre le questionnaire portant sur l'alimentation de votre enfant lors des 2 jours précédant la récolte de l'échantillon, il est intéressant de déterminer les habitudes alimentaires de votre enfant. De plus, l'origine des aliments est un élément intéressant pour définir les sources potentielles d'exposition aux pesticides.

6.1. Vos légumes proviennent principalement ...	Supermarché	Producteur local	Potager personnel	Autre (à préciser)	
6.2. Pouvez-vous estimer la part de légumes bio consommés par votre enfant?	0%	0-25%	25-50%	50-75%	Plus de 75%
6.3. Lavez-vous ou épluchez-vous les légumes avant consommation ?	toujours	souvent	rarement	jamais	
6.4. Vos fruits proviennent principalement…	Supermarché	Producteur local	Potager personnel	Autre (à préciser)	
6.5. Pouvez-vous estimer la part de fruits bio consommés par votre enfant?	0%	0-25%	25-50%	50-75%	Plus de 75%
6.6. Lavez-vous ou épluchez-vous les fruits avant consommation ?	toujours	souvent	rarement	jamais	
6.7. Votre enfant consomme-t-il des jus de fruits régulièrement ?	OUI	NON			
6.8. Les jus de fruits consommés par votre enfant est ...	jus de fruits commercial NON BIO	jus de fruit commercial BIO	jus de fruits NON BIO fraichement pressé	jus de fruits BIO fraichement pressé	Autre
6.9. Votre enfant consomme principalement de l'eau ...	du robinet	en bouteille			

CODE : EXP _____

7. Données usages pesticides

Les usages domestiques de pesticides peuvent avoir lieu en différents endroits du domicile. En effet, les pesticides peuvent être utilisés pour lutter contre les mauvaises herbes, les mousses, les nuisibles (limaces, taupes,...) dans les jardins, les cours et sur les plantes ornementales en terre ou en pot. Ils peuvent être utilisés à l'intérieur de la maison pour lutter contre les insectes (mouches, moustiques, ...) et contre les rongeurs (rats, souris,...). Vous pouvez également employer des pesticides pour protéger vos animaux domestiques contre les parasites (puces, tiques,...) avec des colliers ou des produits liquides.

7.1. Utilisez-vous des produits pesticides dans le cadre de votre emploi?	OUI	NON			
7.1.1. Si OUI, quel(s) produit(s) utilisez-vous ?					
7.2. Utilisez-vous des produits pesticides dans votre jardin/potager/cours ?	OUI	NON			
7.2.1. Si OUI, sous quelle forme utilisez-vous ce produit ?	Granulés	Solution à pulvériser	Associées aux engrais	Pièges/appâts	autre (à préciser)
7.2.2. A quelle fréquence utilisez-vous ces produits ?	< 1 fois par an	2 à 3 fois par an	1 fois par mois	plus de 1 fois par mois	
7.3. Utilisez-vous des produits pesticides à l'intérieur de votre domicile ?	OUI	NON			
7.3.1. Si OUI, sous quelle forme utilisez-vous ce produit ?	Diffuseur	Bombe aérosol	autocollants	Plaquette imprégnée	
7.3.2. A quelle fréquence utilisez/remplacez-vous ces produits ?	< 1 fois par an	2 à 3 fois par an	1 fois par mois	> 1 fois par mois	

CODE : EXP _____

7. Données usages pesticides				
7.4. Combien d'animaux domestiques avez-vous ?	0	1	2	plus de 2
7.1.1. Utilisez-vous des produits antiparasitaires (puces, tiques, …) sur votre (vos) animal (animaux) domestique(s)?	OUI	NON		
7.1.2. Si OUI, sous quelle(s) forme(s) utilisez-vous ces produits ?	Collier répulsif	Poudre	Shampoing	Solution à pulvériser
7.1.3. Sous quelle forme le(s) produit(s) antiparasitaire est-il utilisé ?				

Questionnaire « 48h recall »

Questionnaire Alimentaire - CODE : EXP-1681

Date (JJ/MM)	Petit déjeuner		collation de 10h		Midi (Précisez : repas chaud à l'école/tartines ou sandwich)		Collation de 16h		Repas (viande, légumes, féculents)		Entre les repas (hors collations)	
LUNDI 13 juin												
	(ex. céréales, pain, yaourt, fruit* …)		(ex. barre chocolatée, fruit*, biscuit,…)		(ex. tartine au jambon, tomate, yaourt, …)		(ex. barre chocolatée, fruit*, biscuit,…)		(ex. saucisse, purée, compote de pommes, …)		(ex. chips, fruit*, biscuit,…)	
	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio
MARDI 14 juin												
	(ex. céréales, pain, yaourt, fruit* …)		(ex. barre chocolatée, fruit*, biscuit,…)		(ex. tartine au jambon, tomate, yaourt, …)		(ex. barre chocolatée, fruit*, biscuit,…)		(ex. saucisse, purée, compote de pommes, …)		(ex. chips, fruit*, biscuit,…)	
	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio	Bio	Non Bio

* Pour les fruits, précisez si ils ont été lavés ou épluchés

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

ANNEXE 4 – Concentrations en pesticides mesurées dans l'air du 26/05 au 09/06/16 (S.D. : standard deviation).

Pesticides	**Classe chimique**	LOQ (ng/m³)	Fréq. de détection (%>LOD)	Fréq. de quantification (%>LOQ)	**Habay-La-Vieille** (ng/m³)	**Habay-la-Neuve (EAF)** (ng/m³)	**Charleroi (IND)** (ng/m³)	**Charleroi (rue de Marcinelle)** (ng/m³)	**Liège (Saint Remi)** (ng/m³)	**Liège (jardin botanique)** (ng/m³)	**Gembloux (Sauvenière)** (ng/m³)	**Gembloux (Grand Manil)** (ng/m³)	**Oupeye - Ecole communale** (ng/m³)
Captane	fungicide	0,04	100,0%	100,0%	0,08	0,05	0,10	0,20	0,12	0,39	0,18	0,15	≥1,97
chlorothalonil	fungicide	0,1	100,0%	100,0%	0,28	0,25	0,69	≥1,58	0,13	0,42	1,22	0,69	1,03
epoxyconazole	fungicide	0,04	55,6%	44,4%	LOD	LOD	LOQ	0,07	LOD	LOD	0,06	0,06	0,04
tebuconazole	fungicide	0,04	55,6%	33,3%	LOD	LOD	LOQ	0,09	LOD	LOD	0,07	0,04	LOQ
fenpropimorphe	fungicide	0,04	55,6%	22,2%	LOD	LOD	LOQ	LOQ	LOD	LOD	0,07	0,05	LOQ
difenoconazole	fungicide	0,04	33,3%	11,1%	LOD	LOD	LOD	LOD	LOQ	LOQ	LOD	LOD	0,06
kresoxim-methyl	fungicide	0,04	11,1%	11,1%	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	0,08
propiconazole	fungicide	0,04	33,3%	11,1%	LOD	LOD	LOQ	0,06	LOD	LOD	LOD	LOD	LOQ
spiroxamine	fungicide	0,04	88,9%	11,1%	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ	LOD	LOQ	LOQ	LOQ	0,05
boscalid	fungicide	0,04	11,0%	0,0%	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOQ
cymoxanil	fungicide	0,04	55,6%	0,0%	LOD	LOD	LOQ	LOQ	LOD	LOD	LOQ	LOQ	LOQ
penconazole	fungicide	0,04	11,1%	0,0%	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOQ
pyrimethanil	fungicide	0,04	22,2%	0,0%	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOQ	LOD	LOD	LOQ
pendimethaline	herbicide	0,1	100,0%	88,9%	LOQ	0,12	0,57	1,16	0,19	0,50	≥1,7	1,36	0,39
S-metolachlore	herbicide	0,04	100,0%	88,9%	LOQ	0,05	0,41	0,84	0,13	0,32	2,05	1,29	2,37
benfluraline	herbicide	0,04	77,8%	87,5%	LOD	LOD	0,20	0,41	0,04	0,13	1,21	0,40	≥1,97
dimethenamid-P	herbicide	0,04	77,8%	77,8%	LOD	LOD	0,15	0,60	0,09	0,15	0,99	0,56	1,36
prosulfocarbe	herbicide	0,1	77,8%	77,8%	LOD	LOD	0,72	0,46	0,20	0,35	1,36	1,54	0,11
terbuthylazine	herbicide	0,04	100,0%	77,8%	LOQ	LOQ	0,16	0,32	0,04	0,10	0,23	0,23	0,25
ethofumesate	herbicide	0,1	77,8%	66,7%	LOD	LOD	0,23	0,40	LOQ	0,12	0,71	0,35	0,25
triallate	herbicide	0,1	100,0%	66,7%	LOQ	LOQ	0,46	0,90	LOQ	0,19	1,38	0,91	0,34
linuron	herbicide	0,04	66,7%	44,4%	LOD	LOD	0,10	0,13	LOD	LOQ	0,21	0,16	LOQ
2,4 DB	herbicide	0,04	33,3%	22,2%	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	0,25	LOQ	0,56
propyzamide	herbicide	0,1	55,6%	22,2%	LOD	LOD	LOQ	LOQ	LOD	LOQ	0,19	0,10	LOD
aclonifen	herbicide	0,1	11,1%	0,0%	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOQ	LOD
oxadiazon	herbicide	0,04	11,1%	0,0%	LOD	LOD	LOD	LOQ	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
chlorpyrifos-ethyl	insecticide	0,04	55,6%	22,2%	LOD	LOD	LOQ	0,04	LOD	LOQ	0,04	LOQ	LOD
Nbr pesticides <LOQ					5	3	8	5	3	6	2	5	8
Nbr pesticides mesurés					2	4	11	15	8	10	17	15	15
Nbr total de pesticides					27	27	27	27	27	27	27	27	27
Moyenne (ng/m³)					0,18	0,12	0,35	0,41	0,12	0,27	0,64	0,53	0,53
S.D. (ng/m³)					0,10	0,09	0,24	0,35	0,06	0,15	0,64	0,52	0,68
Moyenne ± S.D. (ng/m³)					0,18 ± 0,10	0,12 ± 0,09	0,35 ± 0,24	0,41 ± 0,35	0,12 ± 0,06	0,27 ± 0,15	0,64 ± 0,64	0,53 ± 0,52	0,53 ± 0,68
Moyenne globale ± S.D. (ng/m³)					0,14 ± 0,10		0,38 ± 0,30		0,2 ± 0,14		0,58 ± 0,58		0,53 ± 0,68

ANNEXE 5 – Données descriptives, sociodémographiques et alimentaires

Table 1 : Descriptif de l'échantillon global (n = 258)

Variable	Catégories	N	Nombre (%)	Moyenne ± SD	Médiane (Q1-Q3)	Min	Max
Caractéristiques de l'enfant							
Age (années)		250		10.81 ± 1.05		7.7	14.4
Sexe		252					
	Fille		121 (48.0)				
	Garçon		131 (52.0)				
BMI (kg/m²)		218			16.7 (15.2-18.5)	13.0	29.9
Commune		255					
	Charleroi		26 (10.2)				
	Gembloux		54 (21.2)				
	Habay		29 (11.4)				
	Liège		106 (41.6)				
	Oupeye		40 (15.7)				
Domicile de l'enfant							
AAS		250			116.3 (22.1-587.6)	0.0	1114.9
AAH100		251			0.00 (0.00-0.00)	0.0	3.0
AAH500		251			1.1 (0.0-10.4)	0.0	52.9
AAH2500		251			137.4 (39.8-603.6)	0.0	1370.5
Type de domicile		229					
	Appartement		11 (4.8)				
	Maison		218 (95.2)				
Habite au domicile renseigné depuis plus d'un an		229					
	Oui		218 (95.2)				
	Non		11 (4.8)				
Nombre de jours/semaine au domicile renseigné		229			7.0 (7.0-7.0)	2.0	7.0
Autre domicile dans une zone de moins de 10km de distance de l'école		229					
	Oui		32 (14.0)				
	Non		197 (86.0)				
Pièces recouvertes de moquette au domicile		229					
	Oui		14 (6.1)				
	Non		215 (93.9)				

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Table 1 : Descriptif de l'échantillon global (n = 258)

Variable	Catégories	N	Nombre (%)	Moyenne ± SD	Médiane (Q1-Q3)	Min	Max
Combien de tapis au domicile ?		229					
	Aucun		109 (47.6)				
	1 à 3		99 (43.2)				
	> 3		21 (9.2)				
Données socio-démographiques							
Age de la mère (années)		227		40.73 ± 4.49		28	55
Pays de naissance de la mère		229					
	Belgique		202 (88.2)				
	Autre		27 (11.8)				
Niveau d'éducation de la mère		229					
	Primaire/Secondaire inf et sup		56 (24.5)				
	Non universitaire type court		66 (28.8)				
	Non universitaire type long/Universitaire		107 (46.7)				
Travail de la mère		230					
	Col blanc		172 (74.8)				
	Col bleu		29 (12.6)				
	Sans emploi		29 (12.6)				
Age du père (années)		227		43.56 ± 5.24		30	62
Pays de naissance du père (années)		227					
	Belgique		187 (82.4)				
	Autre		40 (17.6)				
Niveau d'éducation du père		229					
	Primaire/ Secondaire inf et sup		69 (30.1)				
	Non universitaire type court		45 (19.7)				
	Non universitaire type long/Universitaire		115 (50.2)				
Travail du père		226					
	Col blanc		159 (70.4)				
	Col bleu		61 (27.0)				
	Sans emploi		6 (2.7)				
Revenus mensuels nets du ménage		228					
	<1999€		29 (12.7)				
	2000-3999€		97 (42.5)				
	>4000€		102 (44.7)				

Table 1 : Descriptif de l'échantillon global (n = 258)

Variable	Catégories	N	Nombre (%)	Moyenne ± SD	Médiane (Q1-Q3)	Min	Max
Activités de l'enfant							
Activités extérieures dans les 2 jours précédant la remise de l'échantillon		229					
	Oui		209 (91.3)				
	Non		20 (8.7)				
Sport à l'extérieur		229					
	Oui		131 (57.2)				
	Non		98 (42.8)				
Se ronger les ongles		229					
	Oui		67 (29.3)				
	Non		162 (70.7)				
Alimentation – questions générales							
Part de légumes bio consommés		229					
	<50%		199 (86.9)				
	>50%		30 (13.1)				
Provenance des légumes		229					
	Supermarché		192 (83.8)				
	Potager/Producteur local/magasin bio		29 (12.7)				
	Potager local /marché		8 (3.5)				
Légumes lavés et/ou épluchés avant consommation		229					
	Jamais/rarement		1 (0.4)				
	Souvent/toujours		228 (99.6)				
Part de fruits bio consommés		229					
	<50%		195 (85.2)				
	>50%		34 (14.8)				
Provenance des fruits		229					
	Supermarché		199 (86.9)				
	Potager/Producteur local/magasin bio		21 (9.2)				
	Potager local /marché		9 (3.9)				
Fruits lavés et/ou épluchés avant consommation		229					
	Jamais/rarement		21 (9.2)				
	Souvent/toujours		208 (90.8)				
Consommation de jus de fruits		227					
	Oui		141 (62.1)				

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Table 1 : Descriptif de l'échantillon global (n = 258)

Variable	Catégories	N	Nombre (%)	Moyenne ± SD	Médiane (Q1-Q3)	Min	Max
	Non		86 (37.9)				
Consommation d'eau		229					
	Robinet		115 (50.2)				
	Bouteille		114 (49.8)				
Usage de pesticides							
Utilisation de pesticides à l'extérieur		229					
	Oui		57 (24.9)				
	Non		172 (75.1)				
Fréquence d'utilisation de pesticides extérieurs		55					
	1x/mois ou 2-3x/an		28 (50.9)				
	Moins d'1x/an		27 (49.1)				
Nombre de différents types de produits utilisés à l'extérieur		55					
Cette variable ne sera pas considérée dans la suite des analyses vu que seuls deux sujets en utilisent plus d'un	1		53 (96.4)				
	2		1 (1.8)				
	3		1 (1.8)				
Utilisation de pesticides à l'intérieur		229					
	Oui		80 (34.9)				
	Non		149 (65.1)				
Fréquence d'utilisation de pesticides intérieurs		79					
	1x/mois ou Plus d'1x/mois		13 (16.5)				
	2-3x/an		47 (59.5)				
	Moins d'1x/an		19 (24.1)				
Nombre de différents types de produits utilisés à l'intérieur		79					
Cette variable ne sera pas considéré dans la suite des analyses vu que seuls deux sujets en utilisent plus d'un	1		77 (97.5)				
	2		1 (1.3)				
	3		1 (1.3)				
Nombre d'animaux domestiques		229					
	0		106 (46.3)				
	1		57 (24.9)				
	2		27 (11.8)				
	>2		39 (17.0)				
Utilisation de produits antiparasitaires		123					
	Oui		75 (61.0)				
	Non		48 (39.0)				

Table 1 : Descriptif de l'échantillon global (n = 258)

Variable	Catégories	N	Nombre (%)	Moyenne ± SD	Médiane (Q1-Q3)	Min	Max
Nombre de différents types de produits antiparasitaires utilisés		75					
Cette variable ne sera pas considéré dans la suite des analyses vu qu'un seul sujet en utilise plus d'un	1		74 (98.7)				
	2		1 (1.3)				

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Table 2. Comparaison des paramètres généraux entre les 5 communes (n = 258)

		Charleroi		Gembloux		Habay		Liège		Oupeye	
Variable	Catégories	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	p-value
Caractéristiques de l'enfant												
Age (années)- moyenne ± SD		25	10.54 ± 1.08	54	10.71 ± 0.89	29	10.67 ± 0.91	104	10.74 ± 1.17	38	11.40 ± 0.84	0.0042
Sexe		26		54		29		105		38		0.090
	Fille		11 (42.3)		22 (40.7)		10 (34.5)		61 (58.1)		17 (44.7)	
	Garçon		15 (57.7)		32 (59.3)		19 (65.5)		44 (41.9)		21 (55.3)	
BMI (kg/m²)- Médiane (Q1-Q3)		23	17.12	52	16.10	26	16.07	88	17.14	29	17.31	0.015
			(15.98-18.49)		(14.83-17.63)		(14.82-16.83)		(15.60-19.07)		(15.48-18.97)	
Domicile de l'enfant												
AAS - Médiane (Q1-Q3)		25	22.06	54	676.22	29	139.70	104	55.52	38	335.11	< 0.0001
			(22.06-22.06)		(676.2-811.3)		(123.1-139.7)		(0.00-55.52)		(335.1-587.6)	
AAH100 – Médiane (Q1-Q3)		25	0.00	54	0.00	29	0.00	105	0.00	38	0.00	0.0002
			(0.00-0.00)		(0.00-0.35)		(0.00-0.00)		(0.00-0.00)		(0.00-0.00)	
AAH500 – Médiane (Q1-Q3)		25	0.82	54	16.43	29	0.54	105	0.00	38	5.45	< 0.0001
			(0.00-2.69)		(5.72-27.30)		(0.00-6.13)		(0.00-0.47)		(3.13-14.53)	
AAH2500 – Médiane (Q1-Q3)		25	102.00	54	952.19	29	112.40	105	47.16	38	348.49	< 0.0001
			(22.06-357.1)		(776.4-1128)		(96.79-137.40)		(4.34-101.67)		(276.5-476.8)	
Type de domicile		26		54		28		92		29		0.17*
	Appartement		1 (3.8)		0 (0.0)		1 (3.6)		6 (6.5)		3 (10.3)	
	Maison		25 (96.2)		54 (100.0		27 (96.4)		86 (93.5)		26 (89.7)	
Habite au domicile renseigné depuis plus d'un an		26		54		28		92		29		0.26*
	Oui		25 (96.2)		52 (96.3)		28 (100.0		84 (91.3)		29 (100.0	
	Non		1 (3.8)		2 (3.7)		0 (0.0)		8 (8.7)		0 (0.0)	

Table 2. Comparaison des paramètres généraux entre les 5 communes (n = 258)

		Charleroi		Gembloux		Habay		Liège		Oupeye		
Variable	Catégories	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	p-value
Nombre de jours/semaine au domicile renseigné – Médiane (Q1-Q3)		26	7.00 (7.00-7.00)	54	7.00 (7.00-7.00)	28	7.00 (7.00-7.00)	92	7.00 (7.00-7.00)	29	7.00 (7.00-7.00)	0.60
Autre domicile dans une zone de moins de 10km de distance de l'école		26		54		28		92		29		0.26*
	Oui		4 (15.4)		11 (20.4)		1 (3.6)		11 (12.0)		5 (17.2)	
	Non		22 (84.6)		43 (79.6)		27 (96.4)		81 (88.0)		24 (82.8)	
Pièces recouvertes de moquette au domicile		26		54		28		92		29		0.80*
	Oui		1 (3.8)		2 (3.7)		2 (7.1)		8 (8.7)		1 (3.4)	
	Non		25 (96.2)		52 (96.3)		26 (92.9)		84 (91.3)		28 (96.6)	
Combien de tapis à domicile ?		26		54		28		92		29		0.39
	Aucun		15 (57.7)		25 (46.3)		12 (42.9)		39 (42.4)		18 (62.1)	
	1 à 3		11 (42.3)		22 (40.7)		14 (50.0)		44 (47.8)		8 (27.6)	
	> 3		0 (0.0)		7 (13.0)		2 (7.1)		9 (9.8)		3 (10.3)	
Données socio-économiques												
Age de la mère (années)		26	40.85 ± 5.80	54	40.96 ± 4.76	58	40.07 ± 3.62	91	40.87 ± 4.01	28	40.36 ± 5.05	0.90
Pays de naissance de la mère		26		54		28		92		29		0.27*
	Belgique		23 (88.5)		51 (94.4)		25 (89.3)		76 (82.6)		27 (93.1)	
	Autre		3 (11.5)		3 (5.6)		3 (10.7)		16 (17.4)		2 (6.9)	
Niveau d'éducation de la mère		26		54		28		92		29		0.0012
	Primaire/secondaire inf et sup		11 (42.3)		5 (9.3)		9 (32.1)		21 (22.8)		10 (34.5)	
	Non universitaire type court		5 (19.2)		12 (22.2)		5 (17.9)		37 (40.2)		7 (24.1)	
	Non universitaire type long/Universitaire		10 (38.5)		37 (68.5)		14 (50.0)		34 (37.0)		12 (41.4)	

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Table 2. Comparaison des paramètres généraux entre les 5 communes (n = 258)

		Charleroi		Gembloux		Habay		Liège		Oupeye	
Variable	Catégories	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	p-value
Travail de la mère		26		54		28		92		29		0.12
	Col blanc		19 (73.1)		49 (90.7)		21 (75.0)		63 (68.5)		20 (69.0)	
	Col bleu		3 (11.5)		3 (5.6)		2 (7.1)		15 (16.3)		6 (20.7)	
	Sans emploi		4 (15.4)		2 (3.7)		5 (17.9)		14 (15.2)		3 (10.3)	
Pays de naissance du père		25		54		28		91		29		0.10
	Belgique		17 (68.0)		46 (85.2)		25 (89.3)		72 (79.1)		27 (93.1)	
	Autre		8 (32.0)		8 (14.8)		3 (10.7)		19 (20.9)		2 (6.9)	
Niveau d'éducation du père		26		54		28		92		29		0.0022
	Primaire/secondaire inf et sup		15 (57.7)		7 (13.0)		9 (32.1)		26 (28.3)		12 (41.4)	
	Non universitaire type court		3 (11.5)		12 (22.2)		4 (14.3)		17 (18.5)		9 (31.0)	
	Non universitaire type long/Universitaire		8 (30.8)		35 (64.8)		15 (53.6)		49 (53.3)		8 (27.6)	
Travail du père		25		54		28		90		29		0.025
	Col blanc		14 (56.0)		47 (87.0)		17 (60.7)		64 (71.1)		17 (58.6)	
	Col bleu		11 (44.0)		7 (13.0)		9 (32.1)		24 (26.7)		10 (34.5)	
	Sans emploi		0 (0.0)		0 (0.0)		2 (7.1)		2 (2.2)		2 (6.9)	
Revenus mensuels nets du ménage		26		54		28		92		28		0.20
	<1999€		5 (19.2)		2 (3.7)		4 (14.3)		15 (16.3)		3 (10.7)	
	2000-3999€		14 (53.8)		22 (40.7)		9 (32.1)		39 (42.4)		13 (46.4)	
	>4000€		7 (26.9)		30 (55.6)		15 (53.6)		38 (41.3)		12 (42.9)	

Table 2. Comparaison des paramètres généraux entre les 5 communes (n = 258)

		Charleroi		Gembloux		Habay		Liège		Oupeye		
Variable	Catégories	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	p-value
Activités de l'enfant												
Activités extérieurs dans les 2 jours précédant la remise de l'échantillon		26		54		28		92		29		0.13*
	Oui		23 (88.5)		53 (98.1)		26 (92.9)		80 (87.0)		27 (93.1)	
	Non		3 (11.5)		1 (1.9)		2 (7.1)		12 (13.0)		2 (6.9)	
Sport à l'extérieur		26		54		28		92		29		0.20
	Oui		13 (50.0)		38 (70.4)		17 (60.7)		49 (53.3)		14 (48.3)	
	Non		13 (50.0)		16 (29.6)		11 (39.3)		43 (46.7)		15 (51.7)	
Se ronger les ongles		26		54		28		92		29		0.96
	Oui		7 (26.9)		17 (31.5)		8 (28.6)		28 (30.4)		7 (24.1)	
	Non		19 (73.1)		37 (68.5)		20 (71.4)		64 (69.6)		22 (75.9)	
Alimentation – questions générales												
Part de légumes bio consommés		26		54		28		92		29		0.49*
	<50%		24 (92.3)		44 (81.5)		23 (82.1)		81 (88.0)		27 (93.1)	
	>50%		2 (7.7)		10 (18.5)		5 (17.9)		11 (12.0)		2 (6.9)	
Provenance des légumes		26		54		28		92		29		0.52*
	Supermarché		24 (92.3)		44 (81.5)		20 (71.4)		77 (83.7)		27 (93.1)	
	Potager/Producteur local/magasin bio		2 (7.7)		7 (13.0)		6 (21.4)		12 (13.0)		2 (6.9)	
	Potager local /marché		0 (0.0)		3 (5.6)		2 (7.1)		3 (3.3)		0 (0.0)	
Légumes lavés et/ou épluchés avant consommation		26		54		28		92		29		0.24*
	Jamais/rarement		0 (0.0)		0 (0.0)		1 (3.6)		0 (0.0)		0 (0.0)	
	Souvent/toujours		26 (100.0		54 (100.0		27 (96.4)		92 (100.0		29 (100.0	

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Table 2. Comparaison des paramètres généraux entre les 5 communes (n = 258)

		Charleroi		Gembloux		Habay		Liège		Oupeye		
Variable	Catégories	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	p-value
Part de fruits bio consommés		26		54		28		92		29		0.61*
	<50%		23 (88.5)		45 (83.3)		22 (78.6)		78 (84.8)		27 (93.1)	
	>50%		3 (11.5)		9 (16.7)		6 (21.4)		14 (15.2)		2 (6.9)	
Provenance des fruits		26		54		28		92		29		0.59*
	Supermarché		23 (88.5)		48 (88.9)		22 (78.6)		80 (87.0)		26 (89.7)	
	Potager/Producteur local/magasin bio		3 (11.5)		3 (5.6)		3 (10.7)		9 (9.8)		3 (10.3)	
	Potager local /marché		0 (0.0)		3 (5.6)		3 (10.7)		3 (3.3)		0 (0.0)	
Fruits lavés et/ou épluchés avant consommation		26		54		28		92		29		0.54*
	Jamais/rarement		1 (3.8)		3 (5.6)		3 (10.7)		12 (13.0)		2 (6.9)	
	Souvent/toujours		25 (96.2)		51 (94.4)		25 (89.3)		80 (87.0)		27 (93.1)	
Consommation de jus de fruits		26		54		28		90		29		0.67
	Oui		17 (65.4)		33 (61.1)		15 (53.6)		55 (61.1)		21 (72.4)	
	Non		9 (34.6)		21 (38.9)		13 (46.4)		35 (38.9)		8 (27.6)	
Consommation d'eau		26		54		28		92		29		0.028
	Robinet		8 (30.8)		36 (66.7)		13 (46.4)		46 (50.0)		12 (41.4)	
	Bouteille		18 (69.2)		18 (33.3)		15 (53.6)		46 (50.0)		17 (58.6)	
Usage de pesticides												
Utilisation de pesticides extérieurs		26		54		28		92		29		0.37
	Oui		7 (26.9)		18 (33.3)		7 (25.0)		17 (18.5)		8 (27.6)	
	Non		19 (73.1)		36 (66.7)		21 (75.0)		75 (81.5)		21 (72.4)	
Fréquence d'utilisation de pesticides extérieurs		7		18		6		17		7		0.69*
	1x/mois - 2-3x/an		4 (57.1)		11 (61.1)		2 (33.3)		7 (41.2)		4 (57.1)	
	Moins d'1x/an		3 (42.9)		7 (38.9)		4 (66.7)		10 (58.8)		3 (42.9)	

Table 2. Comparaison des paramètres généraux entre les 5 communes (n = 258)

		Charleroi		Gembloux		Habay		Liège		Oupeye	
Variable	Catégories	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	p-value
Nombre de différents types de produits utilisés à l'extérieur		7		18		6		17		7		/
	1		7 (100.0)		18 (100.0)		6 (100.0)		17 (100.0)		5 (71.4)	
	2		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		1 (14.3)	
	3		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		1 (14.3)	
Utilisation de pesticides à l'intérieur		26		54		28		92		29		0.45
	Oui		13 (50.0)		20 (37.0)		9 (32.1)		30 (32.6)		8 (27.6)	
	Non		13 (50.0)		34 (63.0)		19 (67.9)		62 (67.4)		21 (72.4)	
Fréquence d'utilisation de pesticides intérieurs		13		20		8		30		8		0.11*
	1x/mois - Plus d'1x/mois		2 (15.4)		1 (5.0)		0 (0.0)		7 (23.3)		3 (37.5)	
	2-3x/an		10 (76.9)		15 (75.0)		5 (62.5)		15 (50.0)		2 (25.0)	
	Moins d'1x/an		1 (7.7)		4 (20.0)		3 (37.5)		8 (26.7)		3 (37.5)	
Nombre de différents types de produits utilisés à l'intérieur		13		20		8		30		8		/
	1		13 (100.0)		20 (100.0)		8 (100.0)		30 (100.0)		6 (75.0)	
	2		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		1 (12.5)	
	3		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		1 (12.5)	
Nombre d'animaux domestiques		26		54		28		92		29		0.17
	0		9 (34.6)		22 (40.7)		12 (42.9)		50 (54.3)		13 (44.8)	
	1		9 (34.6)		16 (29.6)		4 (14.3)		21 (22.8)		7 (24.1)	
	2		5 (19.2)		4 (7.4)		3 (10.7)		9 (9.8)		6 (20.7)	

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Table 2. Comparaison des paramètres généraux entre les 5 communes (n = 258)

		Charleroi		Gembloux		Habay		Liège		Oupeye	
Variable	Catégories	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	N	Nombre (%)	p-value
	>2		3 (11.5)		12 (22.2)		9 (32.1)		12 (13.0)		3 (10.3)	
Utilisation de produits antiparasitaires		17		32		16		42		16		0.68
	Oui		11 (64.7)		17 (53.1)		12 (75.0)		25 (59.5)		10 (62.5)	
	Non		6 (35.3)		15 (46.9)		4 (25.0)		17 (40.5)		6 (37.5)	
Nombre de différents types de produits antiparasitaires utilisés		11		17		12		25		10		/
	1		11 (100.0)		17 (100.0)		12 (100.0)		24 (96.0)		10 (100.0)	
	2		0 (0.0)		0 (0.0)		0 (0.0)		1 (4.0)		0 (0.0)	

Table 3. Descriptif de l'ensemble des paramètres alimentaires étudiés globalement sur les deux journées (n = 258)

Variable	Catégories	N	Nombre (%)
Céréales		252	
	Non		118 (46.8)
	Oui		134 (53.2)
Pain blanc ou assimilé		252	
	Non		25 (9.9)
	Oui		227 (90.1)
Pain gris ou assimilé		252	
	Non		221 (87.7)
	Oui		31 (12.3)
Pâtes, couscous, blé		252	
	Non		115 (45.6)
	Oui		137 (54.4)
Tomates		252	
	Non		115 (45.6)
	Oui		137 (54.4)
Riz		252	
	Non		193 (76.6)
	Oui		59 (23.4)
Snack, chocolat		252	
	Non		26 (10.3)
	Oui		226 (89.7)
Jus		252	
	Non		144 (57.1)
	Oui		108 (42.9)
Jus frais		252	
	Non		233 (92.5)
	Oui		19 (7.5)
Laitage		252	
	Non		41 (16.3)
	Oui		211 (83.7)
Viande		251	
	Non		96 (38.2)
	Oui		155 (61.8)
Charcuterie		252	
	Non		100 (39.7)
	Oui		152 (60.3)
Poisson/mer		252	
	Non		187 (74.2)
	Oui		65 (25.8)
Agrumes		252	
	Non		238 (94.4)
	Oui		14 (5.6)
Fruits à noyaux		252	
	Non		194 (77.0)
	Oui		58 (23.0)
Pommes et poires crues		252	
	Non		184 (73.0)
	Oui		68 (27.0)
Pomme et poires cuites		252	
	Non		228 (90.5)
	Oui		24 (9.5)
Petits fruits rouges et raisins		252	
	Non		186 (73.8)
	Oui		66 (26.2)
Fruits exotiques		252	
	Non		184 (73.0)
	Oui		68 (27.0)
Pomme de terre		252	
	Non		103 (40.9)
	Oui		149 (59.1)
Salades et épinards		252	
	Non		179 (71.0)
	Oui		73 (29.0)
Légumes sauf tomates et salade		252	
	Non		84 (33.3)
	Oui		168 (66.7)

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

ANNEXE 6 – Résulats des analyses statistiques – valeurs brutes et ajustées à la densité urinaire

I. Valeurs Brutes

Métribuzine

Fréquences de détection : L'analyse univariée montre que le pourcentage de détection de la Métribuzine dans l'urine des enfants est significativement associé aux 6 variables reprise dans la table 1 ci-après.

Après réalisation du modèle multivarié, le pourcentage de détection de la métribuzine : (1) augmente significativement lorsque les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 2500m de l'école fréquentée diminuent (AAS) (p = 0.018), (2) est plus élevé chez les sujets dont le père à un niveau de diplôme non universitaire de type court par rapport à un niveau non universitaire de type long ou universitaire (p = 0.0085), (3) est plus important également lorsque le revenu est compris entre 2000 et 3999€ par rapport à un revenu > 4000€ (p=0.038), (4) enfin augmente également lorsque l'enfant se ronge les ongles (p = 0.024).

Table 1 : Résultats de l'analyse multivariée de la probabilité pour la Métribuzine de ne pas être détectable (n=225)

Variable	OR (IC95%)	p-value
AAS	1.00 (1.00-1.00)	0.018*
Pays de naissance de la mère : Belgique vs autre	2.39 (0.65-8.86)	0.19
Niveau d'éducation du père :		0.0085*
Primaire/Secondaire vs Non universitaire de type long/universitaire	1.86 (0.43-8.10)	
Non universitaire de type court vs Non universitaire de type long/universitaire	0.24 (0.063-0.93)	
Revenus mensuels nets du ménage		0.038*
< 1999€ vs >4000€	0.50 (0.075-3.37)	
2000-3999€ vs >4000€	0.17 (0.038-0.74)	
Sport à l'extérieur : oui vs non	1.88 (0.62-5.73)	0.26
Se ronger les ongles : oui vs non	0.17 (0.053-0.53)	0.024*

Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

THPI (captane)

Le métabolite spécifique du captane, le THPI a été mesuré dans 24,4% des échantillons à des concentrations variant de 0.02 à 4.13 µg/l. Le THPI a été plus fréquemment détecté dans nos échantillons que chez les adultes et les enfants vivant près des terres agricoles en Angleterre (12% des échantillons) (Galea et al. 2015). À l'instar de la terbuthylazine, des études ont montré une excrétion rapide, en quelques heures, du captane après les épandages et les concentrations les plus élevées ont été associées aux épandages (Galea et al., 2015).

Fréquences de détection : Les résultats des analyses univariées et multivariées pour le THPI (captane) sont résumés dans les tables 2 et 3 ci-dessous.

En univarié, le pourcentage de détection du THPI est significativement associé à (1) la zone de vie (p = 0.0002), Gembloux (OR = 0.26 (0.068-0.98)) et Habay (OR = 0.057 (0.014-0.23)) ayant un pourcentage plus élevé de détection qu'à Oupeye ; (2) Fruits lavés et/ou épluchés avant consommation (p = 0.017), ne pas laver et/ou éplucher les fruits augmente la chance de détection (OR = 0.31 (0.12-0.81)) ; (3) Pain gris ou assimilé (p = 0.018) ; manger du pain gris augmente le pourcentage de détection (OR = 2.59 (1.17-5.70)).

Table 2. Résultats de l'analyse univariée de la probabilité pour le THPI de ne pas être détectable (n=210)

Variable	OR (IC95%)	p-value
Commune		0.0002***
Charleroi vs Oupeye	0.46 (0.094 -2.28)	
Gembloux vs Oupeye	0.26 (0.068-0.98)	
Habay vs Oupeye	0.057 (0.014-0.23)	
Liège vs Oupeye	0.33 (0.093-1.21)	
Fruits lavés et/ou épluchés : Jamais/rarement vs Souvent/toujours	0.31 (0.12-0.81)	0.017*
Pain gris ou assimilé : non vs oui	2.29 (1.17-5.70)	0.018*

Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Après réalisation du modèle multivarié, **le pourcentage détection du THPI reste significativement plus élevé à Gembloux et à Habay qu'à Oupeye** (p = 0.0003). Et de même, la fréquence de détection **augmente lorsqu'on épluche et/ou lave rarement ou jamais les fruits** (p = 0.014).

Table 3. Résultats de l'analyse multivariée de la probabilité pour le THPI de ne pas être détectable (n=210)

Variable	OR (IC95%)	p-value
Commune		**0.0003*** **
Charleroi vs Oupeye	0.14 (0.014 -1.47)	
Gembloux vs Oupeye	0.089 (0.010-0.77)	
Habay vs Oupeye	0.019 (0.002-0.17)	
Liège vs Oupeye	0.12 (0.014-1.02)	
Fruits lavés et/ou épluchés : Jamais/rarement vs Souvent/toujours	0.26 (0.091-0.76)	**0.014***
Pain gris ou assimilé : non vs oui	2.28 (0.87-5.93)	0.0922

Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

TCPy-Chlorpyrifos

Concentrations : Les données concernant la zone de vie, différents paramètres individuels, environnementaux et alimentaires des enfants ont été croisées avec les concentrations en métabolites trouvées dans leur urine. Les résultats des analyses univariées et multivariées pour le TCPy-Chlorpyrifos sont résumés dans les tables 4 et 5 ci-dessous.

Les paramètres significativement associés à la concentration en TCPy-chlopyrifos en analyse univariée sont : (1) Le BMI (p = 0.034, R^2 = 0.022), la concentration diminue significativement quand le BMI augmente ; (2) AAH100 (p = 0.004, R^2 = 0.034) ; (3) AAH500 (p = 0.005, R^2 = 0.034), la concentration augmente significativement avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 100 m et de 500 m autour du domicile ; (4) la consommation de pain gris ou assimilé (p = 0.022, R^2 = 0.022), consommer du pain gris ou assimilé augmente significativement la concentration ; (5) Travail du père (p = 0.041, R^2 = 0.030), être col bleu diminue la concentration par rapport à être sans emploi.

Table 4. Résultats des analyses de régression univariées

Variable	Données sans remplacement	
	Coefficient ± SE	p-value
BMI	-0.04 ± 0.02	0.034*
AAH100	0.25 ± 0.09	0.004**
AAH500	0.01 ± 0.01	0.005**
Travail du père : Col bleu vs sans emploi	-0.70 ± 0.30	0.021*
Pain gris ou assimilé : non vs oui	-0.31 ± 0.13	0.022*

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Seule la consommation de pain gris ou assimilé reste significativement associée à la concentration en TCPy après la réalisation du modèle multivarié (p=0.0040, R^2=0.092). La concentration en TCPy dans les urines est plus élevée chez les enfants consommant du pain gris.

Table 5. Résultats de l'analyse multivariée pour le TCPy

Variable	Données sans remplacement (n=202)	
	Coefficient ± SE	p-value
BMI	-0.03 ± 0.02	0.149
AAH100	0.19 ± 0.12	0.109
AAH500	0.01 ± 0.01	0.380
Travail du père : Col bleu vs sans emploi	-0.29 ± 0.32	0.365
Pain gris ou assimilé : non vs oui	-0.29 ± 0.14	**0.040***

Note. Coefficient de détermination R^2=0.0922. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

DAPs - Métabolites non-spécifiques des insecticides organophosphorés.

Parmi les cinq **dialkylphosphates (DAPs)** recherchés dans cette étude seuls le DEP et le DMTP ont été quantifiés à des fréquences supérieures à 50% et ont pu faire l'objet d'une analyse statistique sur la recherche d'association entre les concentrations urinaires et les autres variables. Le DETP (49.8%), le DMDTP (28%) et le DEDTP (6.7%) ont été analysés uniquement sur l'aspect « fréquence de détection ». Les concentrations maximales en DEP et DMTP ont atteint plusieurs centaines de µg/l. Certains enfants ont donc été **fortement exposés aux insecticides organophosphorés.**

DEP

Le métabolite non-spécifique des insecticides organophosphorés le plus fréquemment détecté dans les urines est le diéthylphosphate (DEP) avec 73,3% des échantillons qui présentent une concentration supérieure à la LOQ (>0,5 µg/l). Il s'agit également du métabolite présentant les concentrations les plus élevées avec une concentration médiane de 3,31µg/l. La concentration maximale a atteint 661,83 µg/l.

Fréquences de détection : L'analyse univariée montre que le pourcentage de détection du DEP dans l'urine des enfants est significativement associé aux 4 variables reprise dans la table 6 ci-dessous. Après réalisation du modèle multivarié ; (1) **la consommation de fruits à noyaux** (p = 0.011), (2) **de fruits exotiques** (p = 0.024) et (3) **de pomme de terre** (p = 0.023) **diminue significativement le pourcentage de détection du DEP.**

Table 6. Résultats de l'analyse multivariée de la probabilité pour le DEP de ne pas être détectable (n=246)

Variable	OR (IC95%)	p-value
Charcuterie : non vs oui	0.62(0.33-1.18)	0.14
Fruits à noyaux : non vs oui	0.43(0.22-0.82)	0.011*
Fruits exotiques : non vs oui	0.49(0.26-0.91)	0.024*
Pommes de terre : non vs oui	0.48(0.25-0.90)	0.023*

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Concentrations : Les résultats des analyses univariées et multivariées pour la recherche d'associations entre les concentrations urinaires en DEP (diéthylphosphate) et les variables testées sont résumés dans les tables 7 et 8 ci-dessous.

Table 7. Résultats des analyses de régression univariées pour le DEP

Variable	Données sans remplacement		Données avec remplacement par LOQ/2	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
AAS	-	-	-0.01 ± 0.01	0.033*
AAH2500	-	-	-0.01 ± 0.01	0.049*
Commune		0.05(PGlobal)		<0.0001***(PGlobal)
Charleroi vs Oupeye	-0.83 ± 0.39	0.034	-1.72 ± 0.40	<0.0001***
Gembloux vs Oupeye	-0.78 ± 0.31	0.013	-1.79 ± 0.32	<0.0001***
Habay vs Oupeye	-0.21 ± 0.38	0.582	-1.49 ± 0.38	<0.0001***
Liège vs Oupeye	-0.18 ± 0.25	0.462	-0.76 ± 0.29	0.009*
Type de domicile : appartement vs maison	1.20 ± 0.45	0.009*	1.18 ± 0.52	0.024*
Habite au domicile renseigné depuis plus d'1 an : non vs oui	1.31 ± 0.43	0.002**	1.34 ± 0.49	0.007*
Pièces recouvertes de moquette : non vs oui	-0.77 ± 0.38	0.044*	-1.04 ± 0.44	0.019*
Provenance des légumes				
Supermarché vs potager+ super.local/marché	-1.51 ± 0.51		-1.19 ± 0.58	
Producteur local/magasin bio/potager vs supermarché local/marché	-2.02 ± 0.58	0.003**	-1.72 ± 0.64	0.024*
Provenance des fruits				
Supermarché vs potager+ super.local/marché	-1.28 ± 0.48		-1.15 ± 0.55	
Producteur local/magasin bio/potager vs supermarché local/marché	-1.64 ± 0.57	0.016*	-1.42 ± 0.64	0.078
Consommation d'eau : robinet vs bouteille	-0.51 ± 0.20	0.009*	-0.59 ± 0.21	0.006*
Fruits à noyaux : non vs oui	-	-	0.70 ± 0.24	0.004**
Fruits exotiques : non vs oui	-	-	0.57 ± 0.23	0.014*

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Lorsque les données brutes sont considérées sans remplacement, les 6 paramètres significativement associés à la concentration en DEP sont : (1) Type de domicile (p = 0.0009, R^2 = 0.041), les personnes vivant en appartement ont significativement une concentration plus élevée; (2) Habiter au domicile renseigné (p = 0.002, R^2= 0.055), la concentration est significativement plus élevée quand on n'habite pas au domicile renseigné depuis plus d'un an; (3) Pièces recouvertes de moquettes (p = 0.044, R^2 = 0.025), ne pas posséder de moquette diminue significativement la concentration ; (4) Provence des légumes (p = 0.003, R^2 = 0.071), une autre provenance que le potager et supermarché local/marché diminue significativement la concentration ; (5) Provenance des fruits (p = 0.016, R^2 = 0.050), même constat pour les fruits que les légumes ; (6) La consommation d'eau (p = 0.009, R^2 = 0.041), la consommation de l'eau du robinet diminue significativement la concentration en DEP dans l'urine.

Avec remplacement des données non détectées par LOQ/2, les 10 paramètres significatifs sont : (1) Zone de vie (p < 0.0001, R^2 = 0.14), la concentration est significativement moins élevée à Gembloux, Habay, Charleroi et Liège par rapport à Oupeye ; (2) AAS (p = 0.033, R^2 = 0.019), la concentration diminue de manière significative avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 2500m de l'école fréquentée ; (3) AAH2500 (p = 0.049, R^2 =0.016), la concentration diminue avec les surfaces agricoles en hectare dans un

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

rayon de 2500m du domicile ; (4) Type de domicile (p = 0.024, R^2 = 0.022), les enfants vivant en appartement ont significativement une concentration plus élevée ; (5) Habiter au domicile renseigné (p = 0.007, R^2= 0.032), la concentration est significativement plus élevée quand on n'habite pas au domicile depuis plus d'un an ; (6) Pièces recouvertes de moquettes (p = 0.019, R^2 = 0.024), ne pas posséder de moquette diminue significativement la concentration ; (7) Provence des légumes (p = 0.024, R^2 = 0.024), une autre provenance que le potager et supermarché local/marché diminue significativement la concentration ; (8) La consommation d'eau (p = 0.006, R^2 = 0.033), la consommation d'eau du robinet diminue significativement la concentration ; (9) Fruits à noyaux (p = 0.004, R^2 = 0.033), ne pas consommer de fruits à noyaux augmente la concentration ; (10) Fruits exotiques (p = 0.014, R^2 = 0.025), ne pas en consommer augmente également la concentration.

Table 8. Résultats de l'analyse multivariée pour le DEP

Variable	Données sans remplacement (n=164)		Données avec remplacement par LOQ/2 (n=223)	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
AAS	-	-	-0.00 ± 0.00	0.776
AAH2500	-	-	0.00 ± 0.00	0.180
Commune				<0.0001*** (PGlobal)
Charleroi vs Oupeye	-	-	-1.67 ± 0.54	**0.002****
Gembloux vs Oupeye	-	-	-1.69 ± 0.46	**<0.0001*****
Habay vs Oupeye	-	-	-1.28 ± 0.50	**0.011***
Liège vs Oupeye	-	-	-0.70 ± 0.49	0.154
Type de domicile : appartement vs maison	0.65 ± 0.46	0.157	0.36 ± 0.51	0.472
Habite au domicile renseigné depuis plus d'1 an : oui vs non	-0.90 ± 0.43	**0.036***	-0.84 ± 0.56	0.135
Pièces recouvertes de moquette : oui vs non	0.72 ± 0.36	**0.038***	0.88 ± 0.41	**0.033***
Provenance des légumes		0.109		**0.012***
Supermarché vs potager+ super.local/marché	-1.75 ± 1.28		-1.27 ± 0.53	
Producteur local/magasin bio/potager vs supermarché local/marché	-2.34 ± 1.33		-1.76 ± 0.59	
Provenance des fruits		0.942		
Supermarché vs potager+ super.local/marché	0.36 ± 1.18		-	-
Producteur local/magasin bio/potager vs supermarché local/marché	0.43 ± 1.25			
Consommation d'eau : robinet vs bouteille	-0.45 ± 0.19	**0.019***	-0.45 ± 0.20	**0.028***
Fruits à noyaux : non vs oui	-	-	0.48 ± 0.23	**0.040***
Fruits exotiques : non vs oui	-	-	0.46 ± 0.22	**0.041***

Note. Coefficient de détermination sans remplacement : R^2=0.1887, avec remplacement par LOQ/2 :R^2=0.2690. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Le modèle multivarié conclut à un effet significatif du fait d'habiter au domicile renseigné depuis plus d'un an (p = 0.036), **d'avoir ou non des pièces recouvertes de moquettes** (p = 0.038) **et de consommer de l'eau en bouteille ou au robinet** (p = 0.019) **lorsqu'il n'y a pas de remplacement des données non détectées.**

Quand il y a un remplacement par LOQ/2, les variables significatives sont la zone de vie (p < 0.0001), **le fait d'avoir des pièces recouvertes ou non de moquettes** (p = 0.033), **la provenance des légumes** (p = 0.012), **la**

consommation d'eau en bouteille ou au robinet (p = 0.028), **la consommation des fruits à noyaux** (p = 0.040) ou **exotiques** (p = 0.041). Les interprétations sont identiques aux modèles univariés.

DETP

Le DETP a été détecté dans 49.8% de nos échantillons et ce à des concentrations allant de 0.5 à 24.64 µg/l.

Fréquence de détection : L'analyse univariée montre que le pourcentage de détection du métabolite DETP dans l'urine des enfants est significativement associé aux 5 variables reprises dans la table 9 ci-dessous. (1) Habiter Oupeye plutôt que Gembloux et Habay augmente les chances de détection (p<0.0001) ; (2) la détection augmente significativement lorsque les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 2500m de l'école fréquentée diminuent (AAS) (p = 0.0001) ; (3) même observation pour la variable AAH2500 (p = 0.0001) ; (4) la non consommation de tomates (p = 0.045) et (5) la non consommation de légumes (p = 0.031) augmente les chances de détection du DETP dans l'urine des enfants.

Après réalisation du modèle multivarié, seule la **zone de vie** reste significativement associée au pourcentage de détection (p = 0.0084) : **habiter Oupeye par rapport à Gembloux augmente la chance de détection**.

Table 9. Résultats de l'analyse multivariée de la probabilité pour le DETP de ne pas être détectable (n=241)

Variable	OR (IC95%)	p-value
Commune		0.0084*
Charleroi vs Oupeye	1.24(0.30-5.21)	
Gembloux vs Oupeye	3.75(1.02-13.8)	
Habay vs Oupeye	3.47(0.92-13.1)	
Liège vs Oupeye	0.75(0.21-2.67)	
AAS	1.00 (0.99-1.00)	0.79
AAH2500	1.01 (0.99-1.00)	0.36
Tomates : non vs oui	0.64 (0.37-1.12)	0.12
Légumes sauf tomates et salade : non vs oui	0.66 (0.36-1.19)	0.16

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

DEDTP

Le DEDTP a été détecté dans 6.7% de nos échantillons et ce à des concentrations allant de 0.51 à 8.17 µg/l.

Fréquence de détection : Les paramètres significativement associés au pourcentage de détection de DEDTP sont : (1) le nombre de jours/semaine au domicile renseigné (p = 0.046), le pourcentage de détection diminue avec le nombre de jour passés au domicile (OR = 1.50 (1.01-2.45)); (2) Autre domicile (p = 0.040), habiter un autre domicile augmente le pourcentage de détection (OR = 0.26 (0.07-0.94)). Il n'y a pas d'association significative entre le pourcentage de détection et les autres paramètres. Ces deux paramètres significatifs étant associés, aucun modèle multivarié n'a été réalisé.

DMDTP

Le DMDTP a été détecté dans 27.8% des échantillons et ce dans une gamme de concentration identique à celle du DEDTP : 0.51 à 9.91 µg/l.

Fréquence de détection : L'analyse univariée montre que le pourcentage de détection du métabolite DMDTP dans l'urine des enfants est significativement associé aux 11 variables reprises dans la table 10 et ci-après. La fréquence de détection est significativement supérieure : (1) chez les filles (p = 0.034) ; (2) à Liège par rapport à Oupeye (p<0.0001) ; (3) lorsque la mère n'est pas belge (p = 0.012), (4) a un diplôme non universitaire de type court plutôt qu'universitaire ou de type long (p = 0.046) ; (5) est sans emploi plutôt que col blanc (p = 0.046) ; (6) lorsque le revenu du ménage est < à 1999€ par rapport à >4000€ (p = 0.019) ; (7) si l'enfant ne pas pratique pas d'activités extérieures (p = 0.0055) ; (8) ne boit pas de jus (p = 0.042) ; (9) lorsque

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

les surfaces agricoles diminuent à 2500 m de l'école (AAS)(p<0.0001) ; (10) même observation pour les surfaces agricoles à 500m (p = 0.0086) et (11) à 2500m du domicile (p<0.0001).

Le modèle multivarié conclut à un effet significatif de 3 paramètres : (1) la zone de vie (p < 0.0001), **Liège présente un pourcentage de détection plus élevé par rapport à Oupeye** (p < 0.0001) ; (2) de AAH500 (p = 0.014) et de AAH2500 (p = 0.031), **le pourcentage de détection du DMDTP augmente avec la diminution des surfaces agricoles à 500m et à 2500m du domicile**.

Table 10. Résultats de l'analyse multivariée de la probabilité pour le DMDTP de ne pas être détectable (n=258)

Variable	OR (IC95%)	p-value
Commune		<0.0001***
Charleroi vs Oupeye	0.14 (0.006-3.36)	
Gembloux vs Oupeye	0.61 (0.030-12.5)	
Habay vs Oupeye	0.47 (0.017-13.1)	
Liège vs Oupeye	0.014 (<0.001-0.26)	
Sexe : fille vs garçon	0.65 (0.28-1.50)	0.31
ASS	1.00 (0.99-1.00)	0.36
AAH500	0.92 (0.86-0.98)	0.014*
AAH2500	1.00 (1.00-1.01)	0.031*
Niveau d'éducation de la mère		0.62
Primaire/secondaire vs Non universitaire de type long/universitaire	1.99 (0.34-11.7)	
Non universitaire de type court vs Non universitaire de type long/universitaire	0.87 (0.34-11.7)	
Pays de naissance de la mère : Belgique vs autre	2.31 (0.58-9.20)	0.24
Travail de la mère		0.77
col blanc vs ss emploi	1.81 (0.37-8.94)	
col bleu vs ss emploi	1.52 (0.27-8.44)	
Revenus mensuels nets du ménage		0.22
< 1999€ vs >4000€	0.37 (0.072-1.91)	
2000-3999€ vs >4000€	0.46 (0.18-1.18)	
Activité extérieure dans les 2 jours : oui vs non	2.94 (0.69-12.6)	0.15
Jus : non vs oui	0.53 (0.22-1.29)	0.16

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

DMTP

Le diméthylthiophosphate (DMTP) a été mesurés dans 65,2 % des échantillons d'urine. La médiane des concentrations mesurées pour ce métabolite est de 2.89 (1.41-5.98) µg/l. La concentration maximale était de 231,32 µg/l.

Fréquence de détection : L'analyse univariée montre que le pourcentage de détection du métabolite DMTP dans l'urine des enfants est significativement associé aux 6 variables reprises dans la table 11 ci-après. La chance de détection est plus élevée : (1) à Liège par rapport à Oupeye (p = 0.0092) ; (2) Lorsque les surfaces agricoles à 2500m de l'école diminuent (p = 0.0013) ; (3) chez les enfants dont le père est col bleu plutôt que col blanc (p = 0.025) ; (4) quand le revenu du ménage est de 2000-3999€ plutôt que >4000€ (p = 0.027) ; (5) si l'enfant boit de l'eau en bouteille (p = 0.021) ; (6) et possède > 2 animaux plutôt qu'aucun (p = 0.013).

Le modèle multivarié conclut à un effet significatif uniquement de la zone de vie (p = 0.012), avec un **pourcentage de détection plus important à Liège qu'à Oupeye** et à un effet significatif du nombre d'animaux de compagnie (p = 0.014), **posséder plus de 2 animaux domestiques augmente la chance de détecter le DMTP comparé au fait de ne pas en posséder.**

Table 11. Résultats de l'analyse multivariée de la probabilité pour le DMTP de ne pas être détectable (n=197)

Variable	OR (IC95%)	p-value
Commune		0.012*
Charleroi vs Oupeye	0.52 (0.093-2.84)	
Gembloux vs Oupeye	0.15 (0.032-0.66)	
Habay vs Oupeye	0.42 (0.088-2.05)	
Liège vs Oupeye	0.20 (0.041-0.96)	
ASS	1.00 (0.99-1.00)	0.23
Travail du père : col blanc vs col bleu	0.39 (0.033-4.53)	0.30
Revenus mensuels nets du ménage		0.23
< 1999€ vs >4000€	0.96 (0.28-3.35)	
2000-3999€ vs >4000€	0.52 (0.24-1.16)	
Consommation d'eau : robinet vs bouteille	1.99 (0.98-4.04)	0.058
Nombre d'animaux de compagnie		0.014*
0 vs>2	4.13 (1.39-12.3)	
1 vs>2	3.03 (0.94-9.80)	
2 vs>2	0.78 (0.16-3.73)	

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Concentrations : Les résultats des analyses univariées et multivariées pour **le DMTP** (diméthylthiophosphate) sont résumés dans les tables 12 et 13 ci-dessous.

L'analyse univariée montre que 9 paramètres sont significativement associés aux données brutes sans remplacement : (1) Zone de vie ($p = 0.008$, $R^2 = 0.092$), les concentrations sont significativement moins élevées à Charleroi, Gembloux, Habay et Liège par rapport à Oupeye ; (2) la concentration augmente significativement avec le nombre de jours/semaine passés au domicile ($p = 0.049$, $R^2 = 0.030$), ; (3) la concentration augmente de manière significative avec l'âge du père ($p = 0.020$, $R^2 = 0.042$) ; (4) avoir un revenu mensuel brut compris entre 2000 et 3999€ diminue la concentration par rapport à un revenu < 2000€ ($p = 0.035$, $R^2 = 0.051$), ; (5) ne pas faire d'activités extérieures augmente significativement la concentration ($p = 0.021$, $R^2 = 0.041$); (6) consommer de l'eau au robinet diminue significativement la concentration ($p = 0.047$, $R^2 = 0.030$), ; (7) ne pas boire du jus augmente la concentration ($p < 0.0001$, $R^2 = 0.078$) ; (8) consommer des agrumes augmente de manière significative la concentration ($p = 0.046$, $R^2 = 0.028$) ; (9) ne pas consommer de légumes augmente significativement la concentration ($p = 0.026$, $R^2 = 0.035$).

Lorsque les données non détectées sont remplacées par LOQ/2, 8 paramètres sont significativement associés à la concentration : (1) Liège a significativement une concentration plus élevé qu'à Oupeye ($p = 0.019$, $R^2 = 0.052$) ; (2) la concentration diminue significativement avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 2500m de l'école fréquentée ($p < 0.0001$, $R^2 = 0.064$) ; (3) la concentration diminue significativement avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 2500m autour du domicile ($p = 0.034$, $R^2 = 0.020$) ; (4) la concentration est significativement moins élevée lorsque le père est belge ($p = 0.045$, $R^2 = 0.020$) ; (5) ne pas faire d'activités extérieures augmente significativement la concentration ($p = 0.007$, $R^2 = 0.036$) ; (6) consommer de l'eau du robinet diminue significativement la concentration ($p = 0.002$, $R^2 = 0.045$) ; (7) ne pas consommer de légumes (autres que tomate et salade) augmente significativement la concentration ($p = 0.024$, $R^2 = 0.023$); (8) la consommation de pommes et de poires crues augmente significativement la concentration ($p = 0.035$, $R^2 = 0.0201$).

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Table 12. Résultats des analyses de régression univariées pour le DMTP

Variable	Données sans remplacement		Données avec remplacement par LOQ/2	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
Nombre de jours/semaine au domicile renseigné	0.17 ± 0.09	0.049*	-	-
Âge du père	0.04 ± 0.02	0.020*	-	-
Pays de naissance du père : Belgique vs autre	-	-	-0.53 ± 0.26	0.045
AAS	-	-	-0.01 ± 0.01	<0.0001***
AAH2500	-	-	-0.01 ± 0.01	0.034*
Commune		0.008*(PGlobal)		
Charleroi vs Oupeye	-0.53 ± 0.35	0.140	-	-
Gembloux vs Oupeye	-1.12 ± 0.34	0.001**	-	-
Habay vs Oupeye	-1.05 ± 0.35	0.003**	-	-
Liège vs Oupeye	-0.56 ± 0.27	0.040*	0.58 ± 0.27	0.037*
Revenus mensuels bruts :		0.035*(PGlobal)		0.051(PGlobal)
<1999€ vs > 4000€	0.52 ± 0.27	0.062	0.73 ± 0.32	0.024
2000-3999€ vs >4000€	-0.18 ± 0.19	0.344	0.35 ± 0.22	0.105
Activités extérieures dans les 2 jours précédant : non vs oui	0.62 ± 0.26	0.021*	0.92 ± 0.34	0.007*
Consommation de jus : non vs oui	0.59 ± 0.17	<0.0001***	-	-
Consommation d'eau : robinet vs bouteille	-0.35 ± 0.18	0.047*	-0.61 ± 0.20	0.002**
Consommation de pommes et poires crues : non vs oui	-	-	-0.47 ± 0.22	0.035*
Consommation d'agrumes	-1.05 ± 0.52	0.046*	-	-
Consommation de légumes (autre que tomate et salade) : non vs oui	0.41 ± 0.18	0.026*	0.48 ± 0.21	0.024*

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Table 13. Résultats de l'analyse multivariée pour le DMTP

Variable	Données sans remplacement		Données avec remplacement par LOQ/2	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
Nombre de jours/semaine au domicile renseigné	0.12 ± 0.08	0.141	-	-
Âge du père	0.03 ± 0.02	0.094	-	-
Pays de naissance du père : Belgique vs autre	-	-	-0.24 ± 0.28	0.377
AAS	-	-	-0.00 ± 0.00	**0.034***
AAH2500	-	-	0.00 ± 0.00	0.322
Commune		0.373(PGlobal)		0.407(PGlobal)
Charleroi vs Oupeye	-0.62 ± 0.39	0.118	-0.06 ± 0.52	0.911
Gembloux vs Oupeye	-0.72 ± 0.40	0.074	0.58 ± 0.47	0.225
Habay vs Oupeye	-0.77 ± 0.40	0.056	-0.19 ± 0.47	0.680
Liège vs Oupeye	-0.53 ± 0.33	0.112	0.22 ± 0.45	0.629
Revenus mensuels bruts :		0.357(PGlobal)		
<1999€ vs > 4000€	0.04 ± 0.30	0.899	-	-
2000-3999€ vs >4000€	-0.23 ± 0.18	0.200	-	-
Activités extérieures dans les 2 jours précédant : oui vs non	-0.29 ± 0.27	0.286	-0.52 ± 0.36	0.144
Consommation de jus : non vs oui	0.41 ± 0.18	**0.022***	-	-
Consommation d'eau : robinet vs bouteille	-0.10 ± 0.18	0.574	-0.40 ± 0.20	**0.047***
Consommation de pommes et poires	-	-	-0.31 ± 0.23	0.177

crues : non vs oui				
Consommation d'agrumes	-0.79 ± 0.49	0.106	-	-
Consommation de légumes (autre que tomate et salade) : non vs oui	0.23 ± 0.19	0.221	0.25 ± 0.21	0.249

Note. Coefficient de détermination sans remplacement R^2=0.2326, avec remplacement par LOQ/2 : R^2 =0.1663. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

La réalisation de l'analyse multivariée montre que seule la consommation de jus (p = 0.022) **reste significativement associée à la substance DMTP quand les données brutes ne sont pas remplacées. Lorsqu'il y a remplacement par LOQ/2**, seules les variables suivantes sont significativement associées à la substance : **la consommation d'eau en bouteille** (augmente les concentrations en DMTP (p = 0.044)) et **les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 2500m de l'école fréquentée** (AAS) (la concentration augmente significativement lorsque les surfaces diminuent (p = 0.034)) (Voir table 13).

Métabolites non-spécifiques des insecticides pyréthrinoïdes

L'isomère **cis-DCCA** a été détecté dans 2 fois moins d'échantillons que le **trans-DCCA** (respectivement 40.8% et 93.1%). Ce qui suggère une exposition plus importante aux substances mères associées : perméthrine, cyperméthrine et à la cyfluthrine. La concentration médiane pour le trans-DCCA est de 0.84 µg/l. Une concentration maximale de 501,3 µg/l a été mesurée. Il s'agit de la deuxième concentration la plus haute enregistrée après le DEP (661,83 µg/l).

Nos résultats indiquent également que **le 3-PBA est le deuxième métabolite le plus fréquemment détecté dans les urines des enfants wallons (99,6%)** après le TCPy (un seul échantillon avec des concentrations inférieures à la LOQ). La concentration médiane est de 1,02 µg/l mais des concentrations élevées ont été observées (max = 311,1µg/m³). La demi-vie du 3-PBA dans les urines est estimée entre 6 et 27h (Riederer et al., 2008; Saieva et al., 2004)

Cis-DCCA

Détecté à 40.8%, le métabolite cis-DCCA n'a été analysé que sur l'aspect des pourcentages de détection. L'analyse univariée montre que le pourcentage de détection du Cis-DCCA dans l'urine des enfants est significativement associé aux 3 variables reprises dans la table 14 ci-dessous.

Le modèle multivarié conclut à un effet significatif du niveau d'éducation de la mère (p = 0.024), un niveau primaire ou secondaire, ou non universitaire de type court augmente le pourcentage de non détection, et à un effet significatif de la consommation de pain gris ou assimilé, la consommation de ces aliments augmentant le pourcentage de détection (p = 0.013).

Table 14. Résultats de l'analyse multivariée de la probabilité pour le cis-DCCA de ne pas être détectable (n=196)

Variable	OR (IC95%)	p-value
Niveau d'éducation de la mère		0.024*
Primaire/secondaire vs Non universitaire de type long/universitaire	2.61 (1.17-5.83)	
Non universitaire de type court vs Non universitaire de type long/universitaire	2.12 (1.05-4.26)	
Pain gris ou assimilé : non vs oui	3.14 (1.28-7.73)	0.013*
Pommes, poires cuites : non vs oui	2.37 (0.86-5.61)	0.095

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

Trans-DCCA

Fréquences de détection : Aucun paramètre n'est significativement associé au pourcentage de détection de la substance Trans-DCCA ($p > 0.05$). Aucun modèle multivarié n'a donc été réalisé.

Concentrations : Les résultats des analyses univariées et multivariées pour les concentrations du trans-DCCA (acide trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane-1-carboxylique) sont résumés dans les tables 15 et 16 ci-après.

Les 8 paramètres significativement associés à la concentration brute sans remplacement des données non détectées sont : (1) AAH100 ($p = 0.004$, $R^2 = 0.038$), la concentration augmente avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 100m du domicile; (2) Pays de naissance de la mère ($p = 0.036$, $R^2 = 0.023$), la concentration est plus élevée quand la mère est belge ; (3) Pratiquer un sport extérieur augmente la concentration ($p = 0.047$, $R^2 = 0.020$) ; (4) Utiliser des pesticides à l'intérieur augmente la concentration ($p = 0.014$, $R^2 = 0.031$) ; (5) Posséder un animal de compagnie augmente la concentration ($p = 0.032$) ; (6) Consommer du pain gris ou assimilé augmente la concentration ($p = 0.011$, $R^2 = 0.031$) ; (7) Jus ($p = 0.027$, $R^2 = 0.024$) et (8) Fruits à noyaux ($p = 0.002$, $R^2 = 0.044$), ne pas en consommer augmente la concentration.

Lorsque les données non détectées sont remplacées par LOQ/2, la concentration est significativement associée à 7 paramètres : (1) AAH100 ($p = 0.003$, $R^2 = 0.038$), la concentration augmente avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 100m du domicile; (2) Pratiquer un sport extérieur augmente la concentration ($p = 0.034$, $R^2 = 0.021$) ; (3) Utiliser des pesticides à l'intérieur augmente la concentration ($p = 0.006$, $R^2 = 0.036$) ; (4) Consommer du pain gris ou assimilé augmente la concentration ($p = 0.025$, $R^2 = 0.022$) ; (5) Céréales ($p = 0.025$, $R^2 = 0.022$), (6) Jus ($p = 0.016$, $R^2 = 0.026$) et (7) Fruits à noyaux ($p = 0.001$, $R^2 = 0.046$), ne pas en consommer augmente la concentration.

Table 15. Résultats des analyses de régression univariées pour le trans-DCCA

Variable	Données sans remplacement		Données avec remplacement par LOQ/2	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
AAH100	0.41 ± 0.14	0.004**	0.47 ± 0.16	0.003**
Pays de naissance de la mère : Belgique vs autre	0.52 ± 0.25	0.036*	-	-
Pratique d'un sport extérieur : non vs oui	-0.33 ± 0.16	0.047*	-0.38 ± 0.18	0.034*
Usage de pesticides à l'intérieur: non vs oui	-0.42 ± 0.17	0.014*	-0.51 ± 0.18	0.006*
Nombre d'animaux de compagnie :				
0 vs > 2	-0.30 ± 0.24	0.032* (PGlobal)	-	-
1 vs > 2	0.30 ± 0.26		-	-
2 vs> 2	-0.08 ± 0.31		-	-
Pain gris ou assimilé : non vs oui	-0.57 ± 0.22	0.011*	-0.55 ± 0.24	0.025*
Consommation de céréales : non vs oui	-	-	0.37 ± 0.17	0.025*
Consommation de jus : non vs oui	-	-	0.40 ± 0.17	0.016*
Fruits à noyaux : non vs oui	0.55 ± 0.18	0.002**	0.62 ± 0.19	0.001***

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Après application du modèle de régression multivariée, que les données soient ou non remplacées par LOQ/2, les variables suivantes restent significativement associées à la substance (voir table 16) : (1) **AAH100** ($p < 0.0001$) ; (2) **Utilisation de pesticides** ($p = 0.018$ sans remplacement et $p = 0.002$ avec remplacement) ; (3) **Consommation de pain gris ou assimilé** ($p = 0.011$ sans remplacement et $p = 0.018$ avec remplacement) ; (4) **Jus** ($p = 0.028$ sans remplacement et $p = 0.002$ avec remplacement) et (5) **Fruits à noyaux** ($p = 0.003$ sans remplacement et $p = 0.001$ avec remplacement).

Enfin, la consommation de **céréales** reste également significativement associée à la substance lorsque les données sont remplacées par LOQ/2 (p = 0.005). Les interprétations restent similaires à celles des modèles univariés.

Table 16. Résultats de l'analyse multivariée pour le trans-DCCA

Variable	Données sans remplacement		Données avec remplacement par LOQ/2	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
AAH100	0.47 ± 0.13	**<0.0001*** **	0.56 ± 0.14	**<0.0001*** **
Pays de naissance de la mère : Belgique vs autre	0.31 ± 0.24	0.193	-	-
Pratique d'un sport extérieur : oui vs non	0.19 ± 0.16	0.230	0.23 ± 0.16	0.170
Usage de pesticides à l'intérieur: oui vs non	0.38 ± 0.16	**0.018***	0.54 ± 0.17	**0.002****
Nombre d'animaux de compagnie :				
0 vs > 2	-0.15 ± 0.22	0.108	-	-
1 vs > 2	0.31 ± 0.25	(PGlobal)	-	-
2 vs> 2	-0.07 ± 0.29		-	-
Pain gris ou assimilé : non vs oui	-0.57 ± 0.22	**0.011***	-0.56 ± 0.24	**0.018***
Consommation de céréales : non vs oui	-	-	0.46 ± 0.16	**0.005****
Consommation de jus : non vs oui	0.36 ± 0.16	**0.028***	0.54 ± 0.17	**0.002****
Fruits à noyaux : non vs oui	0.53 ± 0.18	**0.003****	0.60 ± 0.18	**0.001*****

Note. Coefficient de détermination sans remplacement R^2=0.2334, avec remplacement LOQ/2 : R^2=0.2288. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

3-PBA

Le métabolite 3-PBA a été détecté dans 99.6% des échantillons d'urine. Les résultats des analyses univariées et multivariées pour les concentrations en **3-PBA** (acide 3-phenoxybenzoïque) sont résumés dans les tables 17 et 18 ci-après.

Les paramètres significativement associés aux données brutes sans remplacement sont : (1) AAH100 (p < 0.0001, R^2 = 0.047), la concentration augmente avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 100m du domicile ; (2) Part de légumes bios consommés (p = 0.006, R^2 = 0.035), consommer moins de 50% augmente la concentration ; (3) Part de fruits bios consommés (p = 0.018, R^2 = 0.026), consommer moins de 50% augmente la concentration ; (4) Utilisation de pesticides à l'intérieur (p = 0.036, R^2 = 0.020), ne pas utiliser de pesticides à l'intérieur diminue la concentration ; (5) Pain gris ou assimilé (p = 0.012, R^2 = 0.027), ne pas en consommer diminue la concentration ; (6) Jus (p = 0.046, R^2 = 0.017), ne pas en consommer augmente la concentration ; (7) Fruits à noyaux (p = 0.040, R^2 = 0.018), ne pas en consommer augmente la concentration ; (8) Pommes, poires cuites (p = 0.024, R^2 = 0.022), ne pas en consommer diminue la concentration.

Les paramètres significativement associés aux données brutes avec remplacement des données non détectées par LOQ/2 sont : (1) AAH100 (p < 0.0001, R^2 = 0.047), la concentration augmente avec les surfaces agricoles en hectare dans un rayon de 100m du domicile ; (2) Sport extérieur (p = 0.043, R^2 = 0.019), pratiquer un sport extérieur augmente la concentration (3) Part de légumes bios consommés (p = 0.008, R^2 = 0.032), consommer moins de 50% augmente la concentration ; (4) Part de fruits bios consommés (p = 0.026, R^2 = 0.027), consommer moins de 50% augmente la concentration ; (5) Utilisation de pesticides à l'intérieur (p = 0.028, R^2 = 0.022), ne pas utiliser de pesticides à l'intérieur diminue la concentration ; (6) Pain gris ou assimilé (p = 0.011, R^2 = 0.027), ne pas en consommer diminue la concentration ; (7) Jus (p = 0.029, R^2 = 0.020), ne pas en consommer augmente la concentration ; (8) Fruits à noyaux (p = 0.018, R^2 = 0.024), ne pas

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018

en consommer augmente la concentration ; (9) Pommes, poires cuites (p = 0.022, R^2 = 0.021), ne pas en consommer diminue la concentration.

Table 17. Résultats des analyses de régression univariées pour le 3-PBA

Variable	Données sans remplacement		Données avec remplacement par LOQ/2	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
AAH100	0.43 ± 0.13	<0.0001***	0.44 ± 0.13	<0.0001***
Pratique d'un sport extérieur : non vs oui	-	-	-0.29 ± 0.14	0.043*
Part de légumes bio consommés : <50% vs ≥50%	0.58 ± 0.21	0.006*	0.56 ± 0.21	0.008*
Part de fruits bios consommés : <50% vs ≥50%	0.47 ± 0.20	0.018*	0.45 ± 0.20	0.026*
Usage de pesticides à l'intérieur: non vs oui	-0.31 ± 0.15	0.036*	-0.33 ± 0.15	0.028*
Pain gris ou assimilé : non vs oui	-0.49 ± 0.19	0.012*	-0.51 ± 0.20	0.011*
Consommation de pommes, poires cuites : non vs oui	-0.50 ± 0.22	0.024*	-0.52 ± 0.23	0.022*
Consommation de jus : non vs oui	0.27 ± 0.13	0.046*	0.30 ± 0.14	0.029*
Fruits à noyaux : non vs oui	0.32 ± 0.16	0.040*	0.38 ± 0.16	0.018*

Note. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Table 18. Résultats de l'analyse multivariée pour le 3-PBA

Variable	Données sans remplacement		Données avec remplacement par LOQ/2	
	Coefficient ± SE	p-value	Coefficient ± SE	p-value
AAH100	0.47 ± 0.12	**<0.0001*** **	0.48 ± 0.12	**<0.0001*** **
Pratique d'un sport extérieur : non vs oui	-	-	-0.21 ± 0.14	0.126
Part de légumes bio consommés : <50% vs ≥50%	0.41 ± 0.27	0.139	0.40 ± 0.28	0.149
Part de fruits bios consommés : <50% vs ≥50%	0.13 ± 0.26	0.602	0.13 ± 0.26	0.618
Usage de pesticides à l'intérieur: oui vs non	0.26 ± 0.14	0.068	0.26 ± 0.14	0.073
Pain gris ou assimilé : non vs oui	-0.52 ± 0.19	**0.008***	-0.49 ± 0.20	**0.014***
Consommation de pommes, poires cuites : non vs oui	-0.49 ± 0.23	**0.031***	-0.51 ± 0.23	**0.027***
Consommation de jus : non vs oui	0.25 ± 0.14	0.083	0.30 ± 0.14	**0.040***
Fruits à noyaux : non vs oui	0.36 ± 0.15	**0.019***	0.39 ± 0.15	**0.012***

Note. Coefficient de détermination sans remplacement R^2=0.1905, avec remplacement LOQ/2 : R^2=0.2081. Les astérisques indiquent la signifiance. *p<0.05, ** p<0.005, ***p<0.001

Le modèle multivarié conclut à un effet significatif pour les variables : **AAH100** (p < 0.0001 sans et avec remplacement), la **consommation de pain gris ou assimilé** (p = 0.008 sans remplacement et p = 0.014 avec remplacement, de **fruits à noyaux** (p = 0.019 sans remplacement et p = 0.012 avec remplacement), de **pommes/poire cuites** (p = 0.031 sans remplacement et p = 0.027 avec remplacement) et **jus** (p = 0.040 avec remplacement) restent significativement associées à la substance avec les mêmes interprétations que précédemment.

II. Résultats des analyses statistiques - valeurs ajustées à la densité urinaire

Les analyses ont également été réalisées avec les données de concentrations ajustées à la densité urinaire. Les résultats statistiques obtenus sont identiques à une exception, pour le DMTP. Lorsque les données non détectées sont remplacées par LOQ/2 : avoir un revenu mensuels bruts >4000€ diminue la concentration par rapport à un revenu <2000€ (p= 0.023). Les deux paramètres n'étaient pas significativement liés pour l'analyse faite avec les données brutes.

 Ce rapport ne peut-être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'institut - Rapport n°01323/2018