

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS

Institut de Recherche et d'Expertise Scientifique

THÈSE présentée par :

Claire CLISSON

Soutenue le : 14 juin 2021

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie analytique

**Apports de solutions innovantes de
prélèvement et d'analyse pour
l'évaluation de l'exposition aiguë et
chronique aux agents chimiques**

THÈSE dirigée par :

M. MILLET Maurice
M. PEYNET Vincent

Professeur, Université de Strasbourg
Docteur, Institut de Recherche et d'Expertise Scientifique

RAPPORTEURS :

Mme BALDI Isabelle
M. ANTHÉRIEU Sébastien

Professeur, Université de Bordeaux
Maitre de conférences, Faculté de Médecine de Lille

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. MARCHIONI Éric
Mme PICHON Valérie

Professeur, Faculté de Pharmacie d'Illkirch
Professeur, École supérieure de physique et de chimie industrielle
de la ville de Paris

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier dans un premier temps M. MILLET Maurice - mon directeur de thèse - et M. PEYNET Vincent - mon encadrant - de m'avoir prise en thèse. Je les remercie pour leur confiance, leur encadrement et leur aide pour la réalisation de ce projet de thèse.

Je remercie les membres du jury : Mme BALDI Isabelle du CHU de Bordeaux, M. ANThERIEU Sébastien de la Faculté de médecine de Lille, M. MARCHIONI Éric de la Faculté de Pharmacie d'Illkirch et Mme PICHON Valérie de l'ESPCI de Paris.

Je remercie l'équipe de l'IRES : Célia, Delphine, Nathalie et Kévin pour leur bonne humeur et leurs conseils. Je remercie également M. Muller, PDG de l'IRES.

Je remercie l'ensemble des doctorants de l'ICPEES : Anaïs, Mery, Fieras et Cheikh.

Je remercie les investigateurs du projet CAMPOL : M. FELTZ David du Réseau Environnement Santé, M. BERTANI Stéphane de l'Institut de Recherche pour le Développement, M. PALAMY Sysay de l'Université de Pharmacologie de Vientiane et M. FALL Mamadou du Laboratoire de Toxicologie de Dakar pour leur investissement dans le projet. Je remercie également M. DEHARO Éric de l'Institut de Recherche pour le Développement de notre collaboration. Je remercie l'ensemble des participants au projet.

Je remercie les membres de l'Association des Victimes du Syndrome Aérotoxique (AVSA), notamment Éric, Stéphane, Louis, Jean-Christophe.

Je remercie Mme PIQUETTE-MURAMATSU Sarah de la CNIL pour ses conseils sur la mise en place d'un projet de recherche sur la personne humaine.

Je remercie Mme BONETTO du collège Pierre Mendès France de Parthenay, Mme LEGUENEC de l'Université de Nantes et Mme CAZIER de l'Université de Dunkerque d'avoir cru en mon potentiel scolaire. Je remercie également l'ensemble du personnel du lycée agricole Les Sicaudières, de Bressuire, où j'ai découvert le domaine de l'analyse.

Je remercie M. LESTREMAU François de l'INERIS de m'avoir donné l'envie de réaliser une thèse.

Je remercie tous mes amis : les bandes de Dunkerque, de Laon, du Poitou et de Strasbourg.

Je remercie ma famille qui m'a soutenue dans ma scolarité et mon projet depuis le début.

SOMMAIRE

LISTES DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	11
LISTE DES ABRÉVIATIONS	13
LEXIQUE	15
INTRODUCTION	19
CHAPITRE I : LA BIOSURVEILLANCE HUMAINE	21
PARTIE A : DEVENIR DES XÉNOBIOTIQUES DANS L'ORGANISME	22
1. Exposition humaine aux xénobiotiques	22
2. Absorption.....	23
3. Distribution	27
4. Métabolisation	28
5. Élimination	29
PARTIE B : LA BIOSURVEILLANCE HUMAINE	30
1. Définition.....	30
2. Les matrices biologiques	30
3. Les biomarqueurs.....	37
4. Les techniques d'analyse.....	38
PARTIE C : LES BIOMARQUEURS ÉTUDIÉS : LES PESTICIDES	44
1. Définition.....	44
2. Les grandes familles de pesticides.....	48
3. Intérêt de l'étude des pesticides	54
4. Les pesticides en biosurveillance.....	54
CHAPITRE II : DOSAGE DE PESTICIDES DANS LE SANG SÉCHÉ	55
PARTIE A : DÉVELOPPEMENT DE LA MÉTHODE	56
1. Les pesticides étudiés.....	56
2. Dispositif Dried Blood Spot.....	56
3. Matériel et méthode	57
4. Critères et objectifs de la méthode	61
5. Développement de la méthode d'extraction	62
6. Robustesse de la méthode d'extraction	75
7. Protocole d'analyse et coût de revient.....	89
PARTIE B : VALIDATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DE PESTICIDES DANS LE SANG	92
1. Modèle de régression.....	92
2. Exactitude.....	92
3. Rendement d'extraction	94
4. Contamination inter-échantillon	95
5. Incertitudes	96
6. Calcul de l'incertitude globale élargie	97
7. Conclusion de la validation.....	98
PARTIE C : ÉTUDE DE LA STABILITÉ	100
1. Stabilité dans les conditions de transport	100

2. Stabilité dans les conditions de stockage au laboratoire.....	102
3. Étude de la stabilité des extraits	105
CHAPITRE III : LE PROJET DE BIOSURVEILLANCE HUMAINE - LE PROJET CAMPOL.....	107
PARTIE A : MISE EN PLACE ET LOGISTIQUE DU PROJET CAMPOL.....	108
1. Cadre réglementaire	108
2. Numéro d'enregistrement de la recherche IC-RCB	109
3. Comité de Protection des Personnes	109
4. Comité d'éthique.....	110
5. Accord pour l'importation d'échantillons biologiques humains.....	111
6. Traitement des données à caractère personnel	111
7. Aspects logistiques.....	112
PARTIE B : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS POUR LES TROIS PAYS	115
1. Hypothèse d'interprétation.....	115
2. Terminologie	116
3. Étude sur un échantillon de la population française	117
4. Étude sur un échantillon de la population péruvienne.....	139
5. Étude sur un échantillon de la population laotienne.....	163
6. Comparaison des résultats entre la France, le Pérou et le Laos	176
PARTIE C : ÉVALUATION DU DISPOSITIF DBS	193
1. Corrélation entre les analyses sanguines et capillaires	193
2. Validation de terrain du dispositif DBS.....	195
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	199
BIBLIOGRAPHIE	203
LISTE DES ANNEXES	221
RÉSUMÉ	324

LISTES DES FIGURES

Figure 1 : Devenir des xénobiotiques dans l'organisme, d'après [1]	22
Figure 2 : Exposition chronique à un xénobiotique, d'après [5]	23
Figure 3 : Mécanismes d'absorptions (diffusion passive, filtration, diffusion passive facilitée et transport actif) des xénobiotiques dans l'organisme, d'après [7]	24
Figure 4 : Appareil digestif humain, d'après [8,9].....	24
Figure 5 : Système respiratoire humain, d'après [9,10].....	25
Figure 6 : Schéma de la peau, d'après [13,14].....	26
Figure 7 : Photographies de supports « Dried Blood Spot » : Carte FTA DMPK-C de Whatman, HemaSpot HF de Spot On Sciences, HemaXis DB de HemaXis, HemaPen de Trajan	32
Figure 8 : Schéma d'un cheveu, d'après [35,36].....	34
Figure 9 : Techniques d'analyse fréquemment utilisées pour le dosage de biomarqueurs d'exposition organique (A) et inorganique (B) – d'après [50]	38
Figure 10 : Schéma d'une chromatographie liquide	39
Figure 11 : Schéma d'une source ESI, d'après [58]	39
Figure 12 : Schéma d'un analyseur quadripôle, d'après [59].....	40
Figure 13 : Schéma d'un analyseur triple quadripôle	41
Figure 14 : Spectre de masse du glyphosate (a) FS, (b) SIM, (c) PI, (d) MRM	42
Figure 15 : Schéma d'une chromatographie gazeuse	42
Figure 16 : Schéma d'une source à impact électronique, d'après [62]	43
Figure 17 : Le tonnage de produits phytosanitaires vendus en France [61]	44
Figure 18 : Exemples d'insecticides organochlorés	48
Figure 19 : Les formes génériques d'organophosphorés et des exemples	49
Figure 20 : Les formes génériques des pyréthrinoïdes et des exemples	50
Figure 21 : Les formes génériques des dérivés de l'urée et des exemples	51
Figure 22 : Les formes génériques des triazines et des exemples	52
Figure 23 : Les formes génériques des composés azolés et des exemples	53
Figure 24 : Dispositif DBS de HemaSpot HF de Spot On Sciences, d'après [123].....	56
Figure 25 : Schéma du sang après centrifugation.....	60
Figure 26 : Principe de l'extraction solide-liquide d'une branche de DBS	62
Figure 27 : Procédure pour déterminer le rendement d'extraction lors d'une ESL	63
Figure 28 : Critères d'acceptabilités du rendement d'extraction	64
Figure 29 : Rendements d'extraction obtenus avec différents solvants pour 160 pesticides - présentation par famille (1/2)	66
Figure 30 : Rendements d'extraction obtenus avec différents solvants pour 160 pesticides - présentation par famille (2/2)	67
Figure 31 : Rendements d'extraction obtenus avec 4 durées d'extraction pour 160 pesticides - présentation par famille.....	68
Figure 32 : Rendements d'extraction obtenus avec différentes conditions d'extraction pour 160 pesticides - présentation par famille.....	70
Figure 33 : Rendements d'extraction obtenus avec différents types d'agitation pour 160 pesticides - présentation par famille.....	72
Figure 34 : Influence de l'évaporation à sec sous flux d'azote à 60°C pour 160 pesticides - présentation par famille.....	74

Figure 35 : Critères de p-values, d'après [123]	77
Figure 36 : Arbre de décision pour le choix du test statistique de comparaison de moyennes, d'après [129]	78
Figure 37 : Protocole pour étudier la répétabilité intra-DBS	79
Figure 38 : Protocole pour étudier la répétabilité inter-DBS	80
Figure 39 : p-values obtenues pour les tests statistiques permettant d'étudier l'influence du nombre de branches extraites sur le RE pour 160 pesticides - présentation par famille	82
Figure 40 : Protocole pour étudier l'influence du nombre de branches sur le biais	83
Figure 41 : Influence du nombre de branches analysées sur la justesse de 160 pesticides - présentation par famille	84
Figure 42 : p-values obtenues pour les tests statistiques permettant d'étudier l'influence de l'HCT sur le RE pour 173 pesticides - présentation par famille	85
Figure 43 : Diagramme en boîte pour étudier l'influence de l'HCT sur le volume de sang	86
Figure 44 : Photographies des DBS après un dépôt de sang	87
Figure 45 : p-values obtenues pour les tests statistiques permettant d'étudier l'influence du volume de sang sur la justesse pour 160 pesticides - présentation par famille	88
Figure 46 : Coût de revient d'une série d'analyses	91
Figure 47 : Coût de revient d'un échantillon pour une série d'analyses donnée	91
Figure 48 : Exemple d'un profil d'exactitude	94
Figure 49 : Schéma d'un effet mémoire	95
Figure 50 : Les limites de quantification (A), les rendements d'extraction (B), les incertitudes à la LQ (C) et les incertitudes moyennes des QCM et QCH (D) pour 142 pesticides après la validation - présentation par famille	99
Figure 51 : Procédure pour étudier la stabilité des échantillons en condition de transport	100
Figure 52 : Stabilité de 3 composés en condition de transport à température ambiante	101
Figure 53 : Stabilité de 142 pesticides en fonction de la température de transport – présentation par famille	102
Figure 54 : Stabilité de 3 composés en condition de stockage à -18°C	103
Figure 55 : Stabilité de 142 pesticides en fonction de la température de stockage – présentation par famille	104
Figure 56 : Durée de transport des prélèvements sanguins français	118
Figure 57 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français	123
Figure 58 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans les cheveux des participants français	124
Figure 59 : Comparaison entre la quantité de pesticides vendue en France et l'occurrence ou la concentration moyenne dans les cheveux des participants français (échelle logarithmique)	125
Figure 60 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en différenciant le milieu de vie	129
Figure 61 : Somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en fonction de leur milieu de vie et de l'usage des pesticides (agricole ou non)	130
Figure 62 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en différenciant le sexe	131

Figure 63 : Répartition de l'échantillon de la population française étudiée en fonction de l'âge des participants	132
Figure 64 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en différenciant l'âge	133
Figure 65 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants français.....	136
Figure 66 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans le sang des participants français	137
Figure 67 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants français en différenciant le milieu de vie	138
Figure 68 : Zone de recrutement au Pérou, issue de [134]	139
Figure 69 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens.....	145
Figure 70 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans les cheveux des participants péruviens (échelle logarithmique).....	147
Figure 71 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en différenciant le milieu de vie	149
Figure 72 : Somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en fonction de leur milieu de vie et de l'usage des pesticides (agricole ou non) – échelle logarithmique.....	151
Figure 73 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en différenciant le sexe	151
Figure 74 : Répartition de l'échantillon de la population péruvienne étudiée en fonction de l'âge des participants	153
Figure 75 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en différenciant l'âge	153
Figure 76 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens.....	157
Figure 77 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans le sang des participants péruviens.....	158
Figure 78 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en différenciant le milieu de vie	159
Figure 79 : Somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en fonction de leur milieu de vie et de l'usage des pesticides (agricole ou non)	160
Figure 80 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en différenciant le sexe	160
Figure 81 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en différenciant l'âge.....	161
Figure 82: Zone de recrutement au Laos, issue de [138,139].....	163
Figure 83 : Stabilité des pesticides à 25 et 40°C dans un prélèvement sanguin	163
Figure 84 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens.....	166
Figure 85 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans les cheveux des participants laotiens.....	167

Figure 86 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens en différenciant le milieu de vie	168
Figure 87 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens en différenciant le sexe	169
Figure 88 : Répartition de l'échantillon de la population laotienne étudiée en fonction de l'âge des participants	171
Figure 89 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens en différenciant l'âge	171
Figure 90 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants laotiens.....	174
Figure 91 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants laotiens en différenciant le milieu de vie	175
Figure 92 : Profils des nombres et des sommes de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des trois pays en fonction du type (insecticide, fongicide, herbicide)	176
Figure 93 : Nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des trois pays	178
Figure 94 : Répartition de la somme de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des trois pays (échelle logarithmique)	180
Figure 95 : Pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des 3 pays.....	181
Figure 96 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés communs entre les participants issus des 3 pays.....	182
Figure 97 : Concentrations moyennes des pesticides détectés et/ou quantifiés communs entre les participants issus des 3 pays	184
Figure 98 : Profils des nombres et des sommes de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants issus des 3 pays en fonction du type (insecticide, fongicide, herbicide)	186
Figure 99 : Nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants issus des 3 pays.....	187
Figure 100 : Répartition de la somme de pesticides dans le sang des participants issus des 3 pays ..	189
Figure 101 : Pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants issus des 3 pays	190
Figure 102 : Occurrences du 4-nitrophénol chez les participants issus des 3 pays.....	190
Figure 103 : Concentrations moyennes du 4-nitrophénol chez les participants issus des 3 pays.....	191
Figure 104: Profil du nombre moyen et de la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux et le sang	193
Figure 105 : Corrélation entre la concentration d'un pesticide dans les cheveux et/ou le sang	194
Figure 106: Contrôle à réception visuel des prélèvements sanguins (échantillons réels)	195
Figure 107: Contrôle à réception des prélèvements sanguins.....	196

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractéristiques de supports DBS	32
Tableau 2 : Caractéristiques des matrices biologiques.....	36
Tableau 3 : Schéma de dilution pour la préparation des solutions de calibration.....	58
Tableau 4 : Paramètres de la méthode d'analyse des pesticides en GC-MS/MS.....	59
Tableau 5 : Paramètres de la méthode d'analyse des pesticides en LC-MS/MS.....	60
Tableau 6 : Descriptif des essais pour déterminer le volume et le nombre d'extractions.....	69
Tableau 7 : Protocole de préparation des blancs analytiques, de la gamme, des QC et des échantillons.....	90
Tableau 8 : Informations sur l'échantillon de la population française étudiée.....	119
Tableau 9 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans les cheveux des participants français.....	121
Tableau 10 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de cheveux des participants français	121
Tableau 11 : Comparaison des résultats de l'échantillon de la population française étudiée avec d'autres études réalisées en France.....	128
Tableau 12 : Informations sur les participants français en fonction de leur milieu de vie (F : femme, H : homme)	130
Tableau 13 : Informations sur les participants français en fonction de leur sexe (U : urbain ; R : rural)	132
Tableau 14 : Informations sur les participants français en fonction de leur âge (F : femme ; H : homme ; U : urbain ; R : rural)	134
Tableau 15 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans le sang des participants français.....	135
Tableau 16 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de sang des participants français	135
Tableau 17 : Informations sur l'échantillon de la population péruvienne étudiée	140
Tableau 18 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans les cheveux des participants péruviens.....	142
Tableau 19 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de cheveux des participants péruviens .	143
Tableau 20 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur milieu de vie (F : femme ; H : homme)	150
Tableau 21 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur sexe (U : urbain ; R : rural)	152
Tableau 22 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur âge (F : femme ; H : homme ; U : urbain ; R : rural).....	154
Tableau 23 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans le sang des participants péruviens.....	156
Tableau 24 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de sang des participants péruviens.....	156
Tableau 25 : Informations sur l'échantillon de la population laotienne étudiée	164
Tableau 26 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans les cheveux des participants laotiens.....	165
Tableau 27 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de cheveux des participants laotiens	165
Tableau 28 : Informations sur les participants laotiens en fonction de leur milieu de vie (F : femme ; H : homme).....	169

Tableau 29 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur sexe (U : urbain ; R : rural)	170
Tableau 30 : Informations sur les participants laotiens en fonction de leur âge (F : femme ; H : homme ; U : urbain ; R : rural)	172
Tableau 31 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans le sang des participants laotiens	173
Tableau 32 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de sang des participants laotiens	173
Tableau 33 : Utilisation de pesticides en agriculture en 2018 pour chaque pays en fonction du type (insecticide, fongicide, herbicide), issue de [134].....	177

LISTE DES ABRÉVIATIONS

%D: Occurrence pour la substance détectée	116
%D+Q: Occurrence pour la substance détectée et/ou quantifiée	117
%Q: Occurrence pour la substance quantifiée	116
µL: Micro-litre	14
Ac.: Acide	14
AcEt: Acétate d'éthyle	64
ACN: Acétonitrile	63
ACPI: Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique	40
ADME: Absorption, Distribution, Métabolisation et Élimination	22
ADN: Acide désoxyribonucléique	14
ANSM: Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de la santé	109
BNVD: Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs	14
BSE: Biosurveillance environnementale	30
BSH: Biosurveillance humaine	30
ca.: environ	58
Ch.: Chapitre	14
CIRC: Centre International de Recherche sur le Cancer	14
CNIL: Commission Nationale de l'Informatique et des Libertés	111
Conc.: Concentration	14
CPP: Comité de Protection des Personnes	14
CSP: code de la santé publique	108
DBS: Dried Blood Spot	14
DCM: Dichlorométhane	64
DCP: données à caractère personnel	111
DDT: dichlorodiphényltrichloroéthane	44
Dér.: Dérivés	14
EBF: European European Bioanalysis Forum	75
EFS: Etablissement Français de Sang	57
EM: Effet mémoire	95
EMA: Écart Maximal Acceptable	92
EPI: Equipement de protection individuel	151
ESI: Ionisation à électrospray	39
ESL: extraction solide-liquide	62
F: Fongicide	129
FAO: Organisation pour l'alimentation et l'agriculture	14
FS: Full Scan	41
g: Gramme	14
GC: Chromatographie Gazeuse couplée à de la Spectrométrie de Masse en tandem	42
GC-MS: Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	14
GC-MS/MS: Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem	38
GC-QqQ: Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle	14
H: Herbicide	129
HCT: taux d'hématocrite	60
I: Insecticide	129
ICPEES: Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé	3
INEN: Instituto Nacional de Enfermedades Neoplasicas	108
IRD: Institut de Recherche pour le Développement	163
IRD: Institut de Recherche pour le Développement	108
IRES: Institut de Recherche et d'Expertise Scientifique	3

IS: Standard interne	58
L: Litre	14
LC: Chromatographie Liquide	39
LC-MS: Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse	14
LC-MS/MS: Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem	38
LC-QqQ: Chromatographie liquide couplée a un spectromètre de masse triple quadripôle	40
LD: Limite de Détection	92
LQ: Limite de Quantification	92
MALDI: Source à ionisation laser par désorption d'une matrice	40
Max.: Maximum	121
MeOH: Méthanol	63
mg: milligramme	98
min: minute.....	14
Min.: Minimum	121
mL: millilitre	98
Moy.: Moyenne.....	14
MR: méthodologie de référence	111
MRM: Multiple Reaction Monitoring	41
MS: Spectrométrie de Masse	39
MS-MS: Spectrométrie de masse en tandem.....	40
N₂: Diazote	40
Nb: Nombre	14
ND: Non détecté	116
ng: nanogramme	98
O₂: Dioxydène.....	40
OC: Pesticide organochloré	48
OMS: Organisation Mondiale de la Santé	14
OP: pesticide organophosphoré	48
Osc: Oscillation.....	14
pg: picogramme	98
PI: Product Ion.....	41
POP: Polluant Organique Persistant.....	45
QC: Contrôle qualité.....	89
QCH: Contrôle qualité - niveau haut	93
QCM: Contrôle qualité - niveau moyen.....	93
RBH: recherche de biosurveillance humaine.....	108
RE: Rendement d'extraction	62
Réf.: Référence.....	14
RES: Réseau Environnement Santé	108
RGPD: Règlement général sur la protection des données.....	109
RIPH: recherche impliquant la personne humaine.....	108
SIM: Single Ion Monitoring.....	41
solv.: solvant	14
Stab.: Stabilité	118
TA: Température ambiante	14
TOF: Time Of Flight - analyseur à temps de vol	40
U: Incertitude	92
US: ultrasons	71
V.I.H.: Virus de l'immunodéficience humaine	31
vol.: Volume.....	14

LEXIQUE

Absorption par diffusion passive : mode d'absorption d'un xénobiotique dans l'organisme : il va traverser les phospholipides contenus dans la membrane cellulaire.

Absorption par diffusion passive facilitée : mode d'absorption d'un xénobiotique dans l'organisme : il va traverser les phospholipides contenus dans la membrane cellulaire en utilisant un transporteur protéique.

Absorption par endocytose : mode d'absorption d'un xénobiotique dans l'organisme : il va traverser les phospholipides contenus dans la membrane cellulaire en formant une vésicule.

Absorption par filtration : mode d'absorption d'un xénobiotique dans l'organisme : il va suivre le flux d'eau à travers les pores protéiques présents dans les membranes cellulaires ou entre les cellules.

Absorption par transport actif : mode d'absorption d'un xénobiotique dans l'organisme : il va se lier à un transporteur spécialisé pour franchir la membrane cellulaire.

Biocide : pesticide non utilisé en agriculture, sur les animaux ou sur les humains.

Biomarqueur : indicateur en biosurveillance qui permet d'évaluer l'exposition ou les effets de l'exposition à un xénobiotique.

Biosurveillance humaine : outil permettant de fournir une base scientifique sur la compréhension, le suivi et la prévention de l'exposition des populations aux polluants environnementaux

Concentration moyenne d'un pesticide : concentration moyenne en prenant en compte les pesticides non détectés, détectés et/ou quantifiés.

Concentration moyenne quantifiée : concentration moyenne d'un pesticide en prenant en compte uniquement les valeurs où le pesticide est quantifié (>LQ).

Contrôle qualité : point de contrôle de concentration connue permettant de valider la justesse d'une série d'analyses.

Demi-vie biologique : temps nécessaire pour que la moitié de la quantité du composé absorbé dans l'organisme soit éliminée de l'organisme.

Exactitude : étroitesse d'accord entre des résultats et la valeur de référence acceptée. Le terme « exactitude », appliqué à un ensemble de résultats, implique une combinaison de composantes aléatoires (fidélité) et d'une erreur systématique commune (justesse).

Exposition aiguë : exposition à une dose unique ou répétée sur une période de 24h maximum.

Exposition chronique : exposition répétée sur une longue période (6 mois minimum).

Exposition subaiguë : exposition répétée pendant une période de quelques jours à six mois.

Fidélité : étroitesse d'accord (degré de dispersion, coefficient de variation) entre une série de mesures provenant de multiples prises d'un même échantillon homogène (résultats d'essais indépendants) dans des conditions prescrites. Elle fournit une indication sur l'erreur aléatoire. Elle n'a aucune relation avec la valeur vraie.

Fidélité intermédiaire : condition où les résultats d'essais sont obtenus par la même méthode sur des essais identiques dans le même laboratoire avec des changements de conditions, parmi lesquelles : opérateur, étalonnage, équipement, environnement, temps écoulé entre deux mesures.

Fongicide : pesticide qui lutte contre les champignons et moisissures parasitaires.

Gamme d'étalonnage : points de calibration de concentrations connues permettant de quantifier des échantillons.

Hématocrite (HCT) : viscosité du sang.

Herbicide : pesticide qui lutte contre les mauvaises herbes ayant un effet néfaste sur la croissance des végétaux.

Insecticide : pesticide qui élimine ou repousse les insectes ou leurs larves.

Justesse : étroitesse d'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une série de résultats d'essais et une valeur acceptée soit comme une « valeur vraie », soit comme une valeur de référence. La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de biais (ou erreur systématique).

Limite de détection : concentration la plus faible où un composé peut être détecté avec une certitude acceptable. Elle correspond à un tiers de la LQ.

Limite de quantification : concentration la plus faible où un composé peut être quantifié avec une exactitude acceptable.

Matrice biologique : matière issue d'un organisme vivant (sang, urine, cheveux...).

Maximum quantifié : la valeur maximum quantifiée au sein d'une population.

Médicament à usage humain : pesticide utilisé sur les humains.

Médicament vétérinaire : pesticide utilisé sur les animaux de compagnie ou d'élevage.

Métabolite : molécule chimique formée lors de la métabolisation d'un xénobiotique.

Méthode fiable : méthode juste (bonne justesse) – voir définition justesse.

Méthode robuste : méthode fiable (bonne fidélité) – voir définition fidélité.

Minimum quantifié : la valeur minimum quantifiée au sein d'une population.

Molécule hydrosoluble : molécule ayant une affinité avec l'eau (polaire).

Molécule lipophile : molécule ayant une affinité avec les corps gras (apolaire).

Occurrence : nombre d'échantillons contenant la substance divisé par le nombre total d'échantillons analysés.

p-value : probabilité d'obtenir un effet égal ou plus extrême que celui observé en supposant que H_0 ($\Theta = \Theta_0$) est vraie.

Pesticide : produit chimique destiné à lutter contre les parasites (faune, flore et moisissures) considérés comme nuisibles pour les cultures et les produits récoltés.

Pesticide organochloré : pesticide possédant au moins une liaison carbone-chlore.

Pesticide organophosphoré : pesticide dérivés des acides phosphonique (H_3PO_3) et phosphorique (H_3PO_4).

Produit phytopharmaceutique (ou phytosanitaire) : pesticide utilisé en agriculture.

Pesticide pyrèthri-noïde : pesticide qui est un analogue de synthèse des pyrèthres naturels.

Rendement d'extraction : proportion, exprimée en pourcentage, de la quantité d'un composé transféré de l'échantillon vers le solvant d'extraction.

Somme des pesticides détectés et/ou quantifiés d'un participant : somme de toutes les concentrations pour toutes les substances détectées ($< LQ$: concentration = $LQ/\sqrt{2}$) et/ou quantifiées.

Somme quantifiée d'un participant : somme de toutes les concentrations pour toutes les substances quantifiées.

Source d'exposition : origine d'une exposition (alimentation, air...).

Toxicocinétique : étude de la toxicité potentielle des substances entrant dans le corps et de leur dispersion lorsqu'elles sont absorbées par l'organisme.

Type d'exposition : intensité et fréquence d'exposition (aigüe, subaigüe, chronique).

Vascularisation : densité du réseau vasculaire (veine/artère).

Voie d'exposition : voie par laquelle un xénobiotique pénètre dans l'organisme (cutané, respiratoire, digestive).

Xénobiotique : molécule chimique étrangère à un organisme vivant.

INTRODUCTION

Les pesticides sont des produits chimiques, principalement utilisés en agriculture, pour lutter contre les parasites (faune, flore, moisissures) considérés comme nuisibles. En 2018, 4 millions de tonnes de pesticides ont été utilisés à des fins agricoles dans le monde dont 85 000 tonnes en France. Les pesticides sont également employés comme biocides (usages domestiques), sur les animaux (usages vétérinaires) et/ou les Hommes (usages pharmaceutiques).

Les premières utilisations de pesticides remontent à l'Antiquité. À cette époque, les pesticides étaient surtout inorganiques (soufre et produit arsenicaux). Puis au Moyen-Âge, les pesticides dits naturels ont été utilisés. Ils sont d'origine végétale, animale ou microbienne. Au XXe siècle, avec le développement de la chimie organique, un grand nombre de pesticides de synthèse a vu le jour. Par exemple, pour les insecticides (par ordre chronologique d'apparition) : les organochlorés, puis les organophosphorés et enfin les pyréthriinoïdes.

Les pesticides permettent de protéger les cultures contre les maladies et d'augmenter les rendements de production agricole. Cependant, beaucoup sont toxiques pour l'Homme et l'environnement. Des pesticides interdits depuis plus de 50 ans, comme le DDT, sont toujours présents dans l'environnement (alimentation, eau, air, sol, poussière domestique), exposant ainsi chroniquement la population.

Pour évaluer l'impact sur la santé de l'exposition aux pesticides, il est fondamental de disposer d'outils performants pour réaliser une surveillance de la population par l'analyse de matrices biologiques comme le sang, l'urine et les cheveux.

Le sang est l'une des matrices de référence en biosurveillance humaine. Il permet d'étudier une exposition récente aux pesticides, de l'ordre de quelques heures à quelques jours après une exposition. Cependant un prélèvement sanguin est invasif et nécessite du matériel et des gestes techniques maîtrisés par un personnel médical qualifié. De plus, il est coûteux et contraignant en termes de transport (+5°C ou -18°C) et de conservation (-18 ou -60°C). Le sang liquide présente également un risque biologique de nature virologique (V.I.H., hépatites...) ou parasitaire. En conséquence les analyses de sang sont peu accessibles. Simplifier le prélèvement et les conditions de transport permettrait de lever ces difficultés. C'est aujourd'hui possible en utilisant des gouttes de sang séché, collectées avec un dispositif « Dried Blood Spot » (DBS). Après une petite incision au niveau du doigt, une ou plusieurs gouttes de sang sont déposées sur un papier absorbant. Cette technique permet de s'affranchir de certains problèmes liés au sang liquide comme le transport

(réalisé à température ambiante), la conservation (-18°C) et le risque biologique (qui devient minime). Par ailleurs, la simplicité d'utilisation des DBS ne nécessite pas de personnel médical qualifié : le sujet peut effectuer lui-même le prélèvement. Cependant, la quantité de sang prélevée est beaucoup plus réduite qu'avec une ponction veineuse conventionnelle. Aujourd'hui les progrès dans les techniques de chromatographie couplées à la spectrométrie de masse permettent d'analyser des substances à l'état de trace, et donc de travailler à partir d'un très faible volume de sang et compatible avec l'utilisation du sang séché.

Le premier chapitre de ce travail est consacré à l'étude bibliographique sur la biosurveillance humaine. Dans une première partie, les processus d'absorption, de distribution, de métabolisation et d'élimination (ADME) des xénobiotiques dans l'organisme sont décrits. Puis la notion de biosurveillance est abordée en décrivant les matrices biologiques couramment utilisées, les biomarqueurs et les techniques d'analyse. La troisième et dernière partie est consacrée aux pesticides.

Le second chapitre est dédié au développement d'une méthode pour le dosage quantitatif des pesticides dans le sang séché avec un support DBS « HemaSpot HF » de Spot on Sciences. Après le développement de la méthode d'extraction, la robustesse de la méthode a été étudiée pour ensuite être validée selon la norme NF T90-210. Pour finir, la stabilité des échantillons en condition de transport et de stockage a été évaluée.

Le troisième et dernier chapitre est consacré au projet CAMPOL. Ce projet de biosurveillance humaine a pour objectif d'étudier l'exposition humaine aux polluants de l'environnement et de comparer l'imprégnation des populations française, laotienne et péruvienne. Tout d'abord les procédures pour la mise en place du projet et les aspects logistiques seront décrits. Puis les résultats et les interprétations pour chaque pays ainsi que la comparaison des trois pays seront étudiés. Pour finir, l'évaluation de l'efficacité du dispositif DBS pour une utilisation de terrain est présentée.

CHAPITRE I :
LA BIOSURVEILLANCE HUMAINE

L'exposition humaine aux substances chimiques et aux polluants de l'environnement peut avoir de graves conséquences sanitaires. L'évaluation des risques sanitaires nécessite d'une part de bien connaître la toxicité des substances et d'autre part de pouvoir évaluer de façon fiable et précise le niveau d'exposition des populations. En conséquence, il est essentiel de mettre en place des moyens et des outils permettant d'évaluer cette exposition, d'où la notion de biosurveillance (biomonitoring en anglais).

PARTIE A : DEVENIR DES XÉNOBIOTIQUES DANS L'ORGANISME

La population est quotidiennement exposée à des centaines de substances chimiques extérieures à l'organisme : les xénobiotiques. Ces derniers vont être absorbés par l'organisme principalement par trois voies d'exposition : digestive, respiratoire et cutanée. Une fois dans l'organisme, les xénobiotiques sont distribués vers les organes afin d'être stockés ou métabolisés avant d'être éliminés.

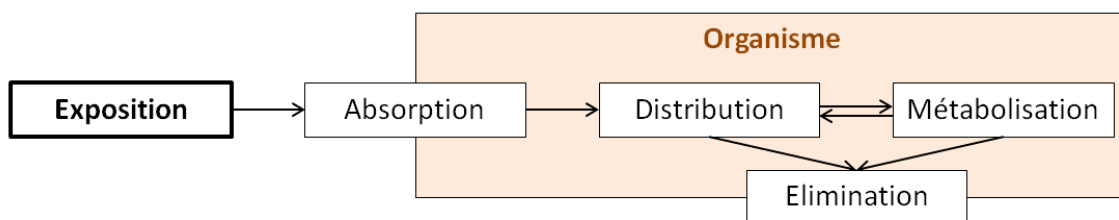


Figure 1 : Devenir des xénobiotiques dans l'organisme, d'après [1]

Dans cette partie, les voies d'exposition et les principales étapes (ADME - Absorption, Distribution, Métabolisation et Élimination) du devenir d'un xénobiotique dans l'organisme sont abordées.

1. EXPOSITION HUMAINE AUX XÉNOBIOTIQUES

Une voie d'exposition correspond au « chemin pris par une substance chimique pour entrer en contact avec un organisme » [2]. Il existe trois voies principales d'exposition [3] :

- La voie **digestive** : les xénobiotiques intègrent la chaîne alimentaire et sont ensuite ingérés par la consommation d'aliments et d'eau ;
- La voie **pulmonaire** : l'air est chargé de xénobiotiques qui sont inhalés à chaque inspiration ;
- La voie **cutanée** : elle résulte du contact entre un xénobiotique et la peau soit par contact direct avec la substance soit par l'intermédiaire d'un support (vêtement par exemple).

La fréquence d'une exposition est classée selon différentes catégories [4,5] :

- L'exposition **aigüe** : elle est le résultat d'une exposition à une dose unique ou répétée sur une période de 24h maximum. Les signes d'une intoxication apparaissent généralement rapidement ;
- L'exposition **subaigüe** : l'exposition est répétée pendant une période de quelques jours à six mois ;
- L'exposition **chronique** : l'exposition est répétée sur une longue période (6 mois minimum). Les signes d'intoxications apparaissent généralement à moyen terme soit parce que le xénobiotique s'accumule dans l'organisme (la quantité absorbée est supérieure à la quantité éliminée), soit parce que les effets s'additionnent sans que le xénobiotique s'accumule.

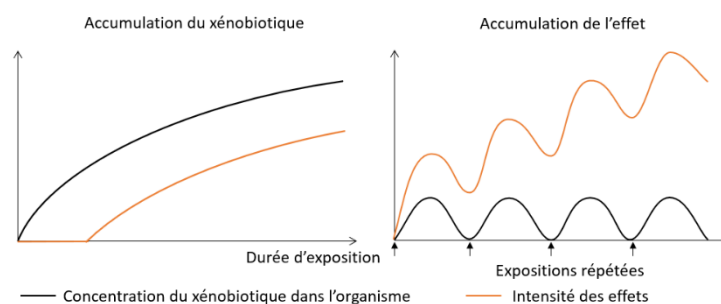


Figure 2 : Exposition chronique à un xénobiotique, d'après [5]

2. ABSORPTION

L'absorption d'un xénobiotique dans l'organisme correspond au transfert du composé entre son point de contact et la circulation sanguine [3]. Ce phénomène s'effectue généralement au niveau des muqueuses (digestive, respiratoire, cutanée, oculaire...) et selon plusieurs mécanismes : [3,4,6,7]

- La **diffusion passive** : il s'agit du mécanisme d'absorption principal. Le xénobiotique va traverser les phospholipides (lipide avec un groupe acide phosphorique) contenus dans la membrane cellulaire. Ce mécanisme dépend du caractère liposoluble (solubilité dans les graisses), du caractère ionique et de la taille du xénobiotique (entre 100 et 400 Da), de la surface d'exposition et de l'épaisseur de la membrane. Les molécules lipophiles (molécules peu polaires) et neutres ont une absorption facilitée avec ce mécanisme ;
- La **filtration** : le xénobiotique va suivre le flux d'eau à travers les pores protéiques présents dans les membranes cellulaires ou entre les cellules. Ce mécanisme est adapté aux molécules hydrosolubles, ioniques et de petites tailles ;
- Le **transport actif** : le xénobiotique va se lier à un transporteur spécialisé pour franchir la membrane cellulaire. Ce mécanisme, qui nécessite de l'énergie, est limité par le nombre de

transporteurs disponibles, entraînant ainsi un phénomène de compétition entre les xénobiotiques ;

- La **diffusion passive facilitée** : le mécanisme est similaire à celui de la diffusion passive. Cependant, il nécessite des transporteurs protéiques présents dans la membrane cellulaire. Comme pour le transport actif, ce mécanisme peut être saturé et entraîner un phénomène de compétition entre les xénobiotiques ;
- L'**endocytose** : le mécanisme est mineur. Il est limité au transport de grosses molécules insolubles. Des vésicules contenant les xénobiotiques sont formées.

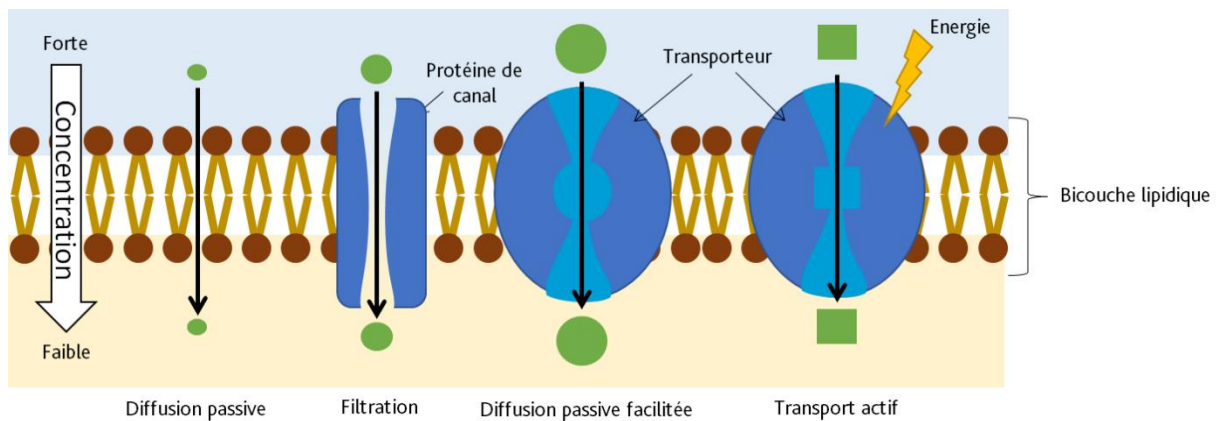


Figure 3 : Mécanismes d'absorptions (diffusion passive, filtration, diffusion passive facilitée et transport actif) des xénobiotiques dans l'organisme, d'après [7]

L'absorption des xénobiotiques dans l'organisme dépend de la voie d'exposition et de la perméabilité des barrières [5]. Par conséquent, pour chaque voie d'exposition, les mécanismes d'absorption sont détaillés.

2.1. Exposition par voie digestive

L'absorption des xénobiotiques dans l'organisme par le tractus gastro-intestinal peut se faire au niveau de la **bouche**, de l'**estomac** et des **intestins**.

L'absorption par la **muqueuse buccale** se fait uniquement par diffusion passive. Elle dépend donc en premier lieu de la liposolubilité et de l'état d'ionisation du xénobiotique, mais dépend également du temps de contact entre le composé et la muqueuse [3].

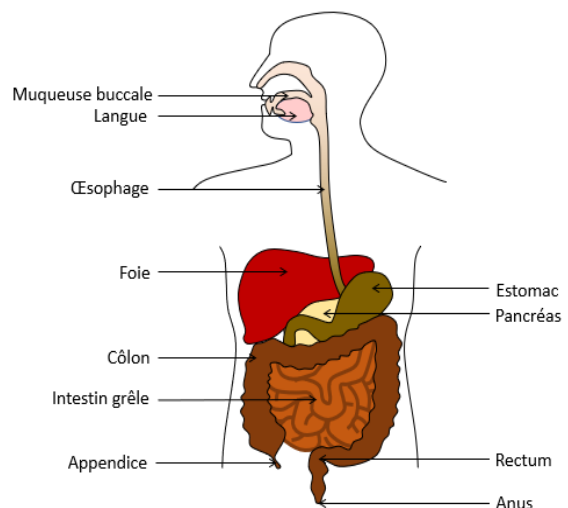


Figure 4 : Appareil digestif humain, d'après [8,9]

L'absorption par la **muqueuse gastrique** s'effectue uniquement par diffusion passive. Elle est limitée aux acides faibles non ionisés et aux petites molécules. La surface et la durée de contact (2-4h) étant relativement faibles, l'absorption des xénobiotiques par cette muqueuse est limitée [3].

L'absorption par la **muqueuse intestinale** est effectuée principalement par diffusion passive. Cette muqueuse possède une très grande surface de contact, une fine épaisseur et une bonne vascularisation, favorisant ainsi le transfert des xénobiotiques dans le sang. De plus, elle possède une grande plage de pH - permettant de faire varier l'ionisation des composés - et une durée de contact importante permettant l'absorption d'une large gamme de xénobiotiques. Les composés peuvent aussi être absorbés dans l'organisme par transport actif. Lorsqu'un composé est absorbé par voie digestive (hors muqueuse buccale), celui-ci pénètre dans le sang des veines mésentériques (veines drainant le système digestif) pour être transféré par la veine porte jusqu'au foie. Ce passage peut entraîner un « effet de premier passage hépatique », c'est-à-dire qu'une partie du xénobiotique est métabolisé dans le foie [3-5].

2.2. Exposition par voie pulmonaire

Les xénobiotiques sont présents dans l'air ambiant sous forme de gaz, de vapeur ou d'aérosol (liquide ou solide). Lors d'une inspiration, ces xénobiotiques vont pénétrer dans le système respiratoire où ils seront potentiellement absorbés.

Le système respiratoire est constitué de voies aériennes supérieures (nez, bouche, pharynx et larynx) et de voies aériennes inférieures (trachée, bronches, bronchioles et alvéoles pulmonaires) [8].

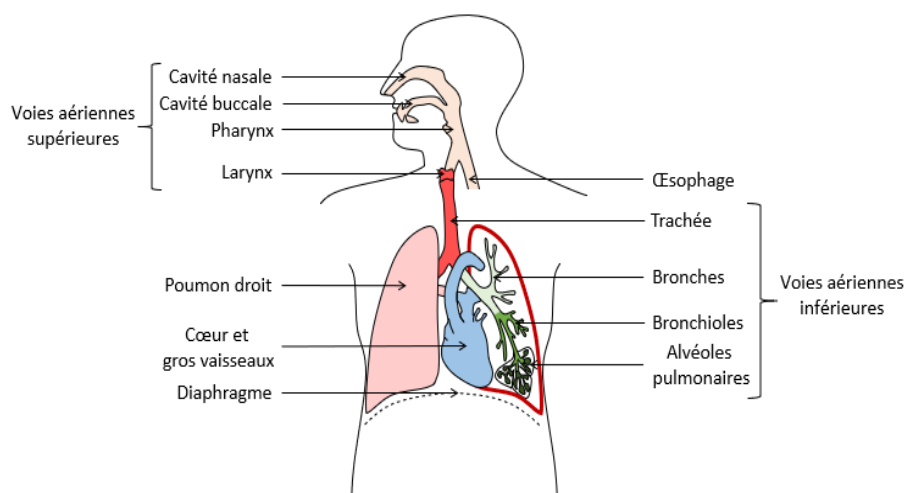


Figure 5 : Système respiratoire humain, d'après [9,10]

Les gaz et les vapeurs sont absorbés par le mucus bronchique ou la muqueuse des voies aériennes supérieures. Cette absorption dépend peu de la liposolubilité et de l'état d'ionisation du

xénobiotique mais plutôt de sa solubilité dans le sang [3]. Les gaz hydrosolubles vont se dissoudre dans le mucus tapissant la **paroi nasale** [4]. Les gaz liposolubles sont absorbés au niveau des **parois alvéolaires** [4,8]. Dans les deux cas, l'absorption se fait par diffusion passive.

Les aérosols vont se déposer dans tout le système respiratoire en fonction de leur diamètre aérodynamique. Ceux dont le diamètre est compris entre 1 et 5 μm (ou inférieur à 10 μm selon la source) vont se déposer au niveau de **l'arbre trachéo-bronchique**. Quand le diamètre est inférieur à 1 μm (ou 4 μm selon la source), les aérosols peuvent atteindre les **alvéoles pulmonaires** [8,11,12].

Pour un aérosol liquide, son absorption dépend de son caractère lipophile. Les xénobiotiques liposolubles vont traverser les membranes par diffusion passive. Les hydrosolubles de faibles poids moléculaires seront absorbés par filtration. L'endocytose est également possible pour les grosses molécules. Pour les aérosols solides, ils sont absorbés uniquement par endocytose à condition qu'ils atteignent les alvéoles pulmonaires [3,4].

Globalement, l'absorption des xénobiotiques par la respiration est facilitée par la grande surface de contact de la paroi alvéolaire, par sa minceur et par le volume d'air important [4].

2.3. Exposition par voie cutanée

La peau est une barrière relativement efficace malgré sa grande surface de contact [3]. Elle est constituée de deux couches : l'épiderme et le derme. Le premier est constitué de plusieurs couches de cellules dont la couche externe est cornée (cellules mortes appelées cornéocytes). Son épaisseur varie en fonction de la région du corps. Le derme contient entre autres des capillaires sanguins et des follicules pileux.

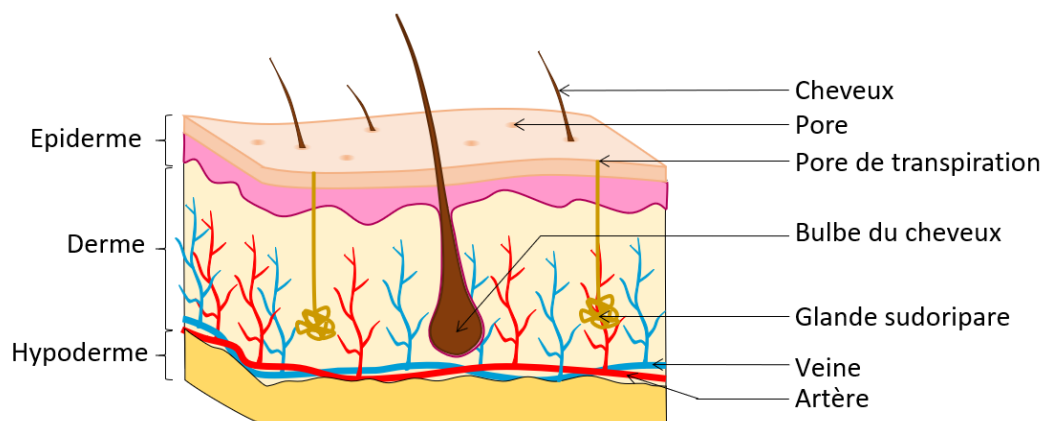


Figure 6 : Schéma de la peau, d'après [13,14]

La principale voie cutanée de pénétration des xénobiotiques dans l'organisme est appelée **voie transépidermique**. L'épiderme est une barrière efficace mais sa grande surface favorise l'absorption

des composés uniquement par diffusion passive. Seules les molécules lipophiles et de petites tailles peuvent pénétrer dans l'organisme par la peau [3,4].

Les xénobiotiques peuvent aussi être absorbés dans l'organisme par la **voie pilo-sébacée**. Ils seront dans ce cas absorbés par les follicules pileux, les glandes sébacées et les glandes sudoripares qui sont contenues dans le derme. La surface de contact est très faible mais l'absorption y est plus rapide. Cette voie est principalement utilisée par les molécules volumineuses ou peu lipophiles [3,4].

L'absorption par voie cutanée est influencée par la vasodilatation cutanée, la densité des glandes sébacées, le degré d'hydratation de la peau, la zone de contact et l'irritation de la peau (altération locale de la peau) [4,5,8].

3. DISTRIBUTION

Une fois absorbés dans l'organisme, les xénobiotiques sont présents dans la circulation sanguine. Ils seront ensuite distribués vers des tissus ou des organes cibles en fonction de leurs caractéristiques [5]. Les substances hydrosolubles vont se dissoudre dans l'eau plasmatique. Elles sont sous forme libre, favorisant ainsi leur distribution. Les molécules liposolubles ou insolubles dans le sang sont sous forme liée avec des protéines plasmatiques. Ce phénomène, qui est réversible, va limiter leur distribution dans l'organisme [3,4,8].

Une fois distribué, il peut se produire un phénomène de **redistribution**, c'est-à-dire que le xénobiotique va repasser de l'organe de stockage vers la circulation sanguine. Cette redistribution se fait généralement des tissus les plus vascularisés vers ceux qui le sont moins.

La taille, le caractère lipophile, l'état d'ionisation du xénobiotique, les liaisons avec des protéines, la vascularisation de l'organe cible et l'affinité du xénobiotique pour ce dernier vont influencer la distribution [4].

Après avoir été distribué vers des organes cibles, les xénobiotiques peuvent soit :

- Être éliminés totalement ou partiellement ;
- S'accumuler dans l'organisme. Ce phénomène - appelé bioaccumulation - dépend entre autres du coefficient octanol/eau ($K_{o/w}$) du xénobiotique, un indicateur de son caractère hydrophobe. Plus celui-ci est élevé, plus la molécule est lipophile et a tendance à s'accumuler dans l'organisme ;
- Être métabolisés.

4. MÉTABOLISATION

La métabolisation est une biotransformation enzymatique dont l'objectif est de rendre un xénobiotique plus hydrosoluble et polaire afin de faciliter son élimination.

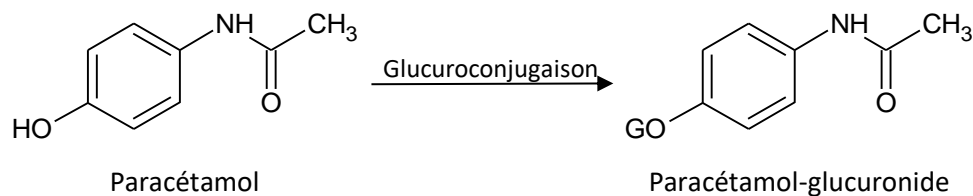
Ce processus a principalement lieu dans le foie, mais il peut aussi se produire dans d'autres organes comme la peau, les reins ou les poumons [5].

Il y a deux types de réactions enzymatiques permettant la métabolisation [3,4] :

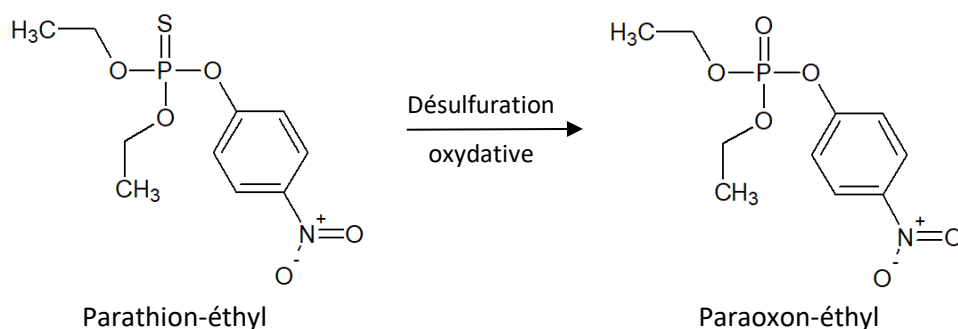
- La **réaction de phase I** : il s'agit de réaction d'oxydation, de réduction ou d'hydrolyse ;
- La **réaction de phase II** : il s'agit de réaction de conjugaison comme la glucuroconjugaison, la sulfoconjugaison, la conjugaison avec le glutathion, avec des acides aminés et la méthylation. Cette réaction a généralement lieu sur des métabolites de la phase I.

À l'issue de ces réactions, trois types de métabolites sont formés [3,5,15] :

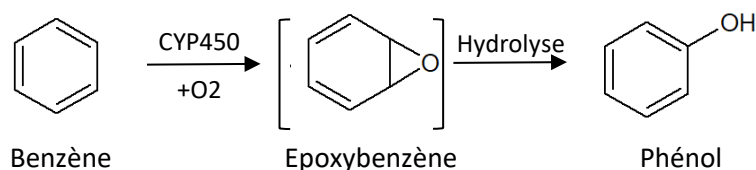
- Les métabolites chimiquement stables et non toxiques (cas habituel) ;



- Les métabolites chimiquement stables et toxiques, issus de la métabolisation d'un composé parent toxique ou non ;



- Les métabolites chimiquement instables et souvent toxiques.



Les métabolites seront ensuite distribués dans l'organisme où ils seront stockés, métabolisés à nouveau ou éliminés.

5. ÉLIMINATION

L'élimination est un processus qui conduit à l'excrétion définitive d'une substance (xénobiotique ou métabolite) hors de l'organisme [4].

L'élimination d'un xénobiotique ou de son métabolite se fait principalement par voie urinaire ou dans les selles. Les composés peuvent aussi être éliminés de l'organisme par des voies secondaires comme l'air expiré, la sueur, les phanères (ongles, cheveux) ou la salive [3,5].

L'élimination par voie fécale concerne principalement les substances qui [3] :

- N'ont pas été totalement absorbées après l'ingestion ;
- Ont été transférées directement du sang vers l'intestin grêle ;
- Ont été métabolisées après un simple passage dans le foie.

L'élimination par voie urinaire concerne principalement les xénobiotiques hydrosolubles ou leurs métabolites circulants dans le sang et qui sont distribués vers les reins [3,4].

PARTIE B : LA BIOSURVEILLANCE HUMAINE

La biosurveillance humaine est un outil permettant notamment de fournir une base scientifique sur la compréhension, le suivi et la prévention de l'exposition des populations aux polluants environnementaux [16]. Dans cette partie, la notion de biosurveillance sera définie, et les matrices biologiques employées, les biomarqueurs et les techniques analytiques nécessaires seront présentés.

1. DÉFINITION

La **biosurveillance humaine (BSH)** est définie comme « l'évaluation de l'exposition humaine aux produits chimiques en mesurant les produits chimiques, leurs métabolites ou les produits de réaction dans des **matrices biologiques**. Ces mesures peuvent être utilisées pour évaluer la dose interne (biomarqueur d'exposition) ou la réponse biologique de l'organisme à l'exposition (biomarqueur d'effet) » [17].

Elle permet d'étudier l'exposition chimique des populations [18] : les tendances et la distribution de l'exposition au sein de la population, l'identification de groupes vulnérables ou de populations surexposées, d'identifier les risques environnementaux...

La BSH est complémentaire à la **biosurveillance environnementale (BSE)** qui est la mesure de biomarqueurs dans des **matrices environnementales** (air, eau, sols, aliments, mousses, lichen...). La BSE permet d'identifier les sources d'exposition, alors que la BSH permet d'évaluer le niveau d'exposition d'un individu.

En BSH, il est nécessaire de respecter les critères suivants [18] :

- Les matrices biologiques doivent être appropriées ;
- Les biomarqueurs doivent refléter l'exposition interne, les effets biochimiques ou biologiques ;
- Les méthodes d'analyse doivent être sensibles, spécifiques et fiables ;
- Des valeurs de référence et limites permettant l'interprétation des résultats doivent exister.

Chacun de ces critères est abordé plus précisément dans cette partie.

2. LES MATRICES BIOLOGIQUES

Les matrices biologiques doivent idéalement être faciles à prélever avec un prélèvement non invasif (sans altération du corps), en quantité suffisante pour l'analyse, sans inconfort inacceptable ou risque pour la santé de l'individu [18]. Ainsi le sang et l'urine sont les matrices de référence en BSH.

Les phanères (cheveux, poils, ongles...) et la salive sont des matrices alternatives qui présentent des avantages non négligeables.

2.1. Le sang

Le sang est un liquide biologique circulant dans tout l'organisme via les artères et les veines. Il permet le transport de l'oxygène, des hormones, des éléments nutritifs (sucre, vitamines...) et des substances auxquelles l'organisme a été exposé. En parallèle, il participe à l'élimination des déchets. Il est principalement constitué de globules rouges, de globules blancs et de plaquettes [19,20]. Le plasma est le liquide du sang dans lequel baignent les cellules sanguines. Un corps humain est constitué en moyenne de 5 litres de sang [20].

Quel que soit le mode d'absorption, les xénobiotiques sont distribués dans l'organisme via le sang. L'analyse de sang permet d'évaluer l'exposition d'un individu en recherchant principalement des **composés parents**. Les polluants ont un temps de séjour dans le sang de l'ordre de quelques heures à quelques jours. Une analyse sanguine permet donc d'évaluer une exposition **récente** (excepté pour les polluants stockés dans les tissus biologiques – Ch.I-A §3 p.27). Ces différents points font du sang la matrice la plus utilisée en BSH. Cependant l'analyse de sang présente plusieurs inconvénients liés au prélèvement qui est réalisé par ponction veineuse (**invasif** et nécessite du personnel médical qualifié), au transport (réfrigéré ou congelé), à la conservation (-18 ou -60°C) et aux **risques biologiques** (V.I.H., hépatites...) des échantillons sanguins liquides [18,21].

2.2. Le sang séché

Le sang peut être analysé sous forme séchée. Le prélèvement de sang séché nécessite l'utilisation d'un dispositif « Dried Blood Spot » (DBS). Pour cela, une ou plusieurs gouttes de sang sont déposées sur un papier absorbant (papier filtre en coton ou microfibre de verre).

En 1913, la technique DBS a été utilisée pour l'analyse du glucose [22]. Ensuite, cette technique a été utilisée dans des tests sérologiques pour diagnostiquer la syphilis, la rougeole, les oreillons ou le poliovirus [23]. À partir des années 1960, la technique DBS est utilisée pour le dépistage néonatal [24]. Puis, le domaine d'application s'est élargi à la pharmacocinétique, la métabolomique, le suivi thérapeutique des médicaments, la toxicologie médico-légale et la biosurveillance humaine [25,26].

Cette technique permet de s'affranchir de certains problèmes liés au sang liquide comme le transport (température), la conservation (température) et le risque biologique (minime). De plus, la quantité de sang prélevée est beaucoup plus réduite qu'avec une ponction veineuse conventionnelle [23]. La **simplicité d'utilisation** des DBS ne nécessite pas de personnel médical qualifié : le sujet peut

effectuer lui-même le prélèvement. Cependant, pour les individus hémophiles ou prenant un traitement anticoagulant, le prélèvement doit être effectué sous la supervision d'un personnel médical qualifié.

Il existe différents types de supports DBS disponibles sur le marché mais globalement ceux-ci sont simples d'utilisation. Les principaux types de supports sont présentés ci-dessous :



Carte FTA DMPK-C de Whatman

HemaSpot HF de Spot On Sciences

HemaXis DB de HemaXis

HemaPen de Trajan

Figure 7 : Photographies de supports « Dried Blood Spot » : Carte FTA DMPK-C de Whatman, HemaSpot HF de Spot On Sciences, HemaXis DB de HemaXis, HemaPen de Trajan

La comparaison entre les différents supports DBS est présentée dans le Tableau 1.

	Carte FTA DMPK-C de Whatman	HemaSpot HF de Spot On Sciences	HemaPen de Trajan	HemaXis DB de HemaXis
Facilité d'utilisation	++	+	+	+
Qualité de l'échantillon ¹	-	+	++	++
Volume total de sang sur le support ²	40-80 µL	100 µL	10,96 µL	40 µL
Nombre de spot ³	4 poinçons	8 branches	4 poinçons	4 poinçons

1 : précision sur le volume de sang prélevé, taille et forme des spots

2 : volume théorique indiqué par le fabricant

3 : un spot = un poinçon ou une branche du support DBS

Tableau 1 : Caractéristiques de supports DBS

Les inconvénients des supports DBS sont **l'influence de l'hématocrite** (viscosité du sang) et du **volume des spots de sang** [27]. Il est nécessaire d'étudier ces paramètres lors du développement de la méthode d'analyse. L'utilisation de DBS avec un capillaire de prélèvement (HemaPen de Trajan et HemaXis DB de HemaXis) permet de déposer un volume fixe et précis de sang sur le papier absorbant et donc d'obtenir une meilleure répétabilité (volume des spots de sang constant). L'une des limites du dispositif DBS est le volume d'échantillonnage plutôt faible (< 200 µL) comparé au volume de sang prélevé avec une ponction veineuse (plusieurs millilitres). Les xénobiotiques dans le sang ont une

concentration de l'ordre du ng/L. Afin d'avoir une sensibilité suffisante, il est nécessaire d'utiliser des techniques d'analyse sensibles comme la spectrométrie de masse [23].

2.3. L'urine

L'urine est produite au niveau des reins. Dans un premier temps, de l'urine primaire est produite par filtration glomérulaire (ultrafiltration du plasma). Seules les substances dont le poids moléculaire est inférieur à 60 000 Da sont présentes dans cette urine. Cette dernière subit ensuite un remaniement tubulaire. Lors de cette étape, des substances issues du sang sont intégrées à l'urine comme les ions hydrogènes et l'urée. D'autres, à l'inverse, sont réintégrées au sang comme les nutriments. Cette urine, dite urine définitive, est ensuite excrétée par le système urinaire [28].

En moyenne, un humain produit entre 1 et 2 litres d'urine par jour. Elle est constituée de maximum 95% d'eau et 3% d'urée. De plus, elle contient des déchets azotés (créatinine et acide urique), des minéraux, des métaux et des xénobiotiques métabolisés ou non [29].

L'urine permet principalement l'analyse de **métabolites**. Elle permet la mesure de l'**exposition** d'un individu sur un intervalle de temps de 12 heures à 5 jours [30]. Un prélèvement urinaire est **non invasif** [31,32]. De plus, il est possible de prélever de **grands volumes** en effectuant plusieurs prélèvements (collecte fractionnée) [18]. Néanmoins, l'urine est contraignante à prélever. Les prélèvements ponctuels sont plus faciles à collecter mais les volumes et les concentrations en xénobiotiques sont plus variables. Il est souvent nécessaire de **corriger la variabilité des volumes** avec le taux de créatinine (déchet azoté). Cependant ce taux peut varier en fonction du sexe, de l'âge et du rapport poids/taille [33]. De plus, en fonction de la toxicocinétique du xénobiotique étudié, ce dernier peut être excrété lentement au cours des jours suivant l'exposition. Il pourra être nécessaire dans ce cas d'effectuer un prélèvement d'urine sur au moins 24 heures et de cumuler les prélèvements [32].

Les échantillons d'urine présentent des inconvénients au niveau du transport (réfrigéré ou congelé) et de la conservation (-18 ou -60°C). Le risque biologique est considéré comme faible dans l'urine [34].

2.4. Le cheveu

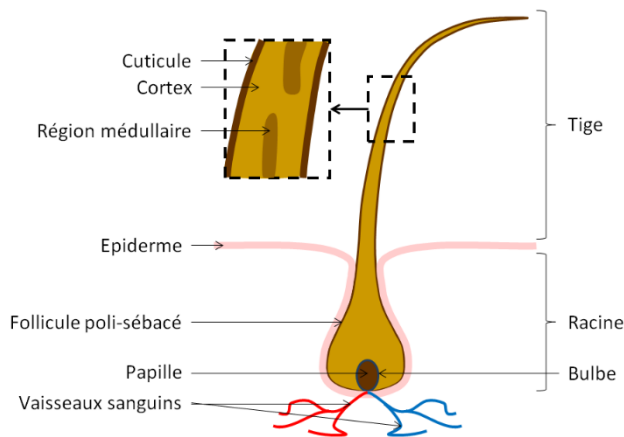


Figure 8 : Schéma d'un cheveu, d'après [35,36]

Le cheveu est constitué de trois parties : le bulbe, la racine et la tige.

Le bulbe est la partie « vivante » du cheveu. Il est constitué d'une petite cavité contenant la papille. Cette dernière est le lieu de formation des nouvelles cellules du cheveu. Les nouvelles cellules vont pousser les anciennes le long du follicule pilo-sébacé afin de former la tige du cheveu. La vitesse moyenne de croissance du cheveu est d'environ 1 cm/mois [37]. L'irrigation sanguine se fait au niveau de la

papille.

La racine est la partie interne du cheveu, du bulbe jusqu'à la surface de l'épiderme. Elle est entourée du follicule pilo-sébacé. Elle n'est pas accessible lors d'un prélèvement capillaire avec des ciseaux. Elle présente une longueur d'environ 0,5 cm, correspondant donc aux 15 derniers jours de la pousse du cheveu.

La dernière partie est la tige. Celle-ci est constituée des anciennes cellules qui sont kératinisées (enrichissement en kératine). Cette partie est considérée comme « morte », c'est-à-dire biologiquement inactive. Lors d'un prélèvement capillaire, c'est la tige du cheveu qui est coupée [38,39].

Lors de la distribution des xénobiotiques et de leurs métabolites dans l'organisme, ils peuvent être stockés dans les cheveux au niveau du bulbe. En poussant, la tige du cheveu contiendra les polluants auxquels l'individu a été exposé. Mais il ne s'agit pas du seul mode d'accumulation des xénobiotiques dans les cheveux. En effet, la transpiration et le sébum peuvent également contenir ces polluants. Les cheveux étant poreux, ils vont alors absorber une partie de la transpiration et ainsi les polluants qu'elle contient. Pour finir, les polluants présents dans l'air, peuvent aussi venir s'absorber dans les cheveux [40,41].

L'utilisation de la matrice capillaire présente plusieurs avantages : facilité de prélèvement (**non invasif**, pas besoin de personnel médical) et de stockage (température ambiante), stabilité chimique de la matrice et des composés incorporés dedans [17,41]. Sa fenêtre de détection est de quelques

semaines à plusieurs mois. Les cheveux poussent en moyenne de 1 cm par mois. Une analyse d'un segment de 3 cm permet donc d'évaluer l'exposition moyenne sur une période de 3 mois. La matrice capillaire permet surtout d'évaluer une **exposition subaiguë ou chronique** aux polluants. De plus, l'analyse de cheveux est peu affectée par les variations à court terme de l'exposition, permettant d'avoir un niveau moyen d'exposition représentatif.

Cependant, malgré un lien entre la dose d'exposition et la concentration dans les cheveux [42], il n'existe **pas de valeurs de référence** pour la concentration en polluants présents dans les cheveux. L'un des inconvénients majeurs de l'analyse capillaire est le risque d'un dépôt externe de xénobiotique à la surface du cheveu (par la transpiration, le sébum et l'air), entraînant une surestimation du taux d'imprégnation de l'individu [17,41]. Un lavage du prélèvement peut remédier à ce problème. De plus, plusieurs facteurs comme la pigmentation du cheveu (taux de mélanine), les traitements capillaires (décoloration/coloration), l'âge, le sexe, l'origine ethnique et géographique ou le régime alimentaire peuvent avoir une influence sur l'incorporation des xénobiotiques dans le cheveu [18,43].

2.5. La salive

La salive est produite au niveau de la cavité buccale. Elle permet de préparer les aliments à leur digestion [44].

En moyenne, un humain produit entre 0,5 à 1,5 litres de salive par jour [45]. Elle est constituée de 97 à 99% d'eau, d'ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- ...), de lipides (dont 99% sont du cholestérol et ses esters, des glycérides et des acides gras), de protéines (dont l'albumine plasmatique et les glycoprotéines responsable de la viscosité) et d'enzymes. De plus, la salive contient divers composés comme des résidus alimentaires, des hormones et peut également contenir des médicaments ou des drogues [45].

La fenêtre de détection de la salive est de 6 heures à 2 jours [30]. Le prélèvement salivaire est **non invasif** et facile à réaliser [33,46]. Il ne nécessite pas de dispositifs spéciaux (prélèvement par crachat ou par écouvillon), de personnel médical qualifié et le risque biologique est faible [47,48]. De plus, pour de nombreux composés, les niveaux salivaires sont comparables à ceux dans le sang et l'urine [33].

Cependant l'utilisation de la matrice salivaire en BSH est limitée par le **peu de données** disponibles. En outre, les niveaux de concentration de certains composés sont plus faibles que dans le sang. La

méthode de prélèvement et les variations diurnes ou circadiennes peuvent influencer la concentration des composés dans la salive [48].

2.6. Conclusion

Dans cette section, quatre matrices biologiques ont été étudiées : le sang, l'urine, les cheveux et la salive. Le Tableau 2 présente les caractéristiques (fenêtres de détection, le risque biologique, le type de prélèvement et les composés majoritairement analysés) de ces matrices biologiques.

	Cheveux	Sang	Sang séché	Urine	Salive
Fenêtre de détection					
Risque biologique	Non	Oui	Oui (minime)	Oui (minime)	Oui (minime)
Prélèvement	Non invasif	Invasif	Invasif	Non invasif	Non invasif
Composés majoritairement analysés	Molécules parents	Molécules parents	Molécules parents	Métabolites	Molécules parents

Tableau 2 : Caractéristiques des matrices biologiques

Ces matrices reflètent une **exposition globale** et ne permettent donc pas de distinguer les sources, les voies et le type (chronique, subaigüe, aigüe) d'exposition. Le choix de la matrice analysée dépend du type de composés étudiés (biomarqueurs) et de sa demi-vie biologique (temps nécessaire pour que la moitié de la quantité du composé absorbé dans l'organisme soit éliminée de l'organisme [49]) [16,50]. Le sang et l'urine sont les matrices de prédilection pour le BSH. Habituellement, les **composés organiques persistants** (demi-vie biologique importante) sont généralement analysés dans le **sang** sous leurs formes non métabolisées. Les **composés organiques non persistants** (demi-vie biologique faible) sont généralement analysés sous forme de métabolites dans l'**urine**.

Le sang séché est une bonne alternative au sang liquide, mais il existe actuellement peu de données de BSH. Cependant, il est possible d'utiliser les données de BSH existantes dans le sang. Ces données sont souvent sous la forme de concentrations sériques. Il est possible de faire une corrélation entre la concentration d'un composé dans le sang total et sa concentration sérique en déterminant le ratio sérum/sang total pour chaque composé étudié [51,52]. Il est donc nécessaire de réaliser des études spécifiques.

3. LES BIOMARQUEURS

Les biomarqueurs sont des indicateurs en BSH, qui permettent d'évaluer l'exposition ou les effets de l'exposition à un contaminant. Il existe trois types de biomarqueurs [16,53,54] :

- Le biomarqueur d'exposition : c'est une substance chimique ou son métabolite présent dans le corps humain. Il permet de mettre en évidence l'exposition à ladite substance ;
Exemple : pesticides, phtalates, métaux...
- Le biomarqueur d'effet : il reflète une réponse biologique (changement biochimique ou physiologique) chez l'individu qui est provoquée par la ou les substances auxquelles l'organisme est exposé ;
Exemple : adduits à l'ADN, paramètres immunologiques, cholinestérases...
- Le biomarqueur de susceptibilité : il s'agit d'un indicateur d'une capacité innée ou acquise d'un individu à répondre à la substance. Il permet d'évaluer la sensibilité d'un individu aux effets d'une exposition.
Exemple : polymorphisme génétique, enzymes du cytochrome P450...

Le choix d'un biomarqueur repose sur les critères suivants : pertinence biologique, spécificité, sensibilité, toxicocinétique, faisabilité [16] ...

La demi-vie biologique du biomarqueur est une indication sur le type d'exposition : un xénobiotique avec une demi-vie courte reflète une exposition récente (heures, jours) tandis qu'un xénobiotique avec une durée de demi-vie longue correspond plus à une exposition chronique [16].

Les avantages de l'analyse de biomarqueurs sont [55] :

- De confirmer l'absorption du xénobiotique dans le corps humain en intégrant toutes les voies ;
- D'aider à tester et valider des modèles d'exposition ADME en corrélant les résultats de ces modèles et les doses de biomarqueurs mesurées ;
- D'aider à suivre les tendances d'exposition (fréquence d'exposition, géographie, âge...).

Aujourd'hui, grâce à la sensibilité des techniques d'analyse, des biomarqueurs à l'état de trace sont détectables dans des matrices complexes telles que les matrices biologiques.

Cependant, l'étude de biomarqueurs ne permet pas d'identifier les voies d'exposition et de définir une dose toxique (dose entraînant des effets sur la santé...). Ainsi, la présence d'un xénobiotique chez un individu peut être difficile à interpréter [55].

4. LES TECHNIQUES D'ANALYSE

Afin de pouvoir détecter de faibles concentrations de biomarqueurs, il est nécessaire d'utiliser des **techniques d'analyse sensibles** [16].

Le type de biomarqueur choisi permet de sélectionner la ou les techniques d'analyse adaptées selon la Figure 9.

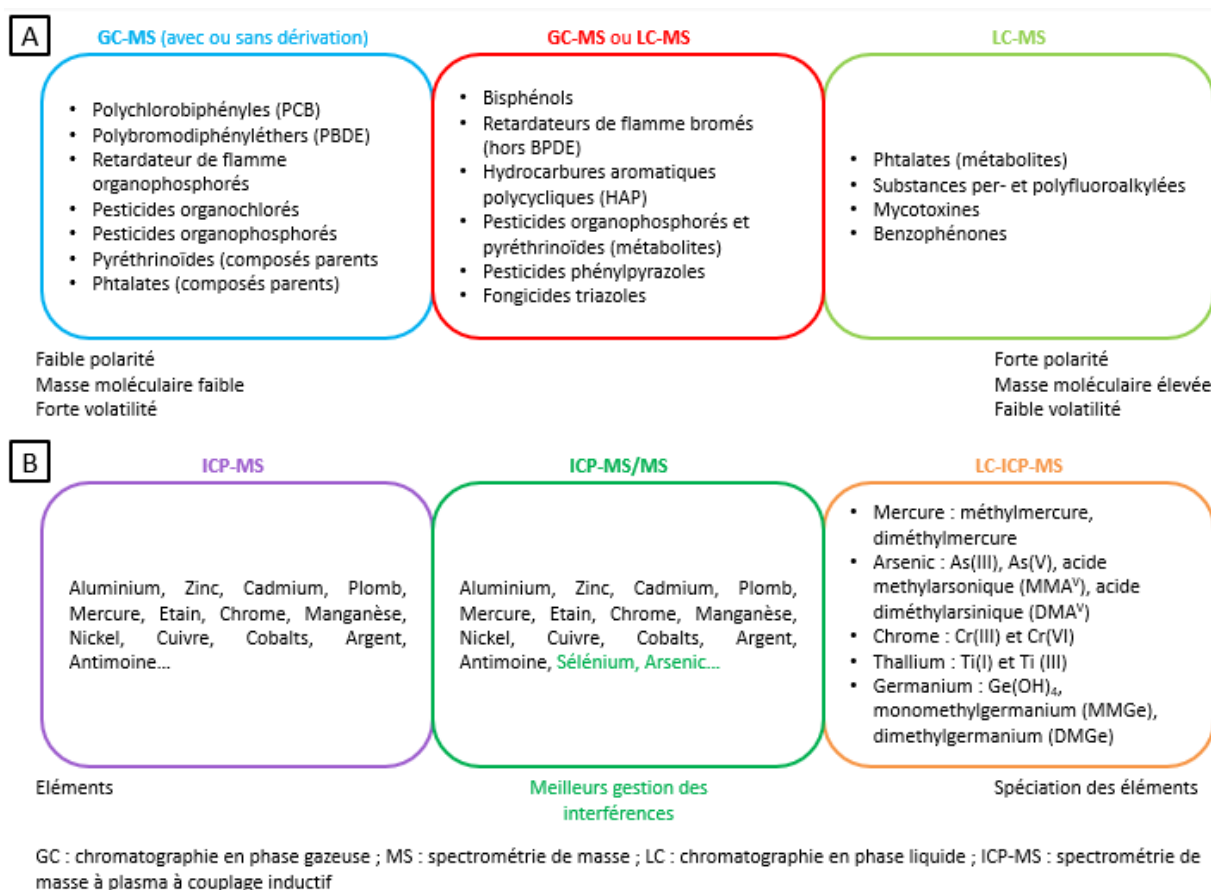


Figure 9 : Techniques d'analyse fréquemment utilisées pour le dosage de biomarqueurs d'exposition organique (A) et inorganique (B) – d'après [50]

Seules les techniques d'analyse pour les biomarqueurs organiques seront présentées dans la suite, à savoir la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS).

4.1. Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie est une technique de séparation basée sur les propriétés physico-chimiques des composés à séparer et de leurs interactions avec la phase mobile (solvant/éluant) et la phase stationnaire (solide greffé avec des fonctions chimiques spécifiques).

La spectrométrie de masse (MS) est une technique de détection basée sur le rapport masse/charge (m/z) des molécules ionisées dans la source.

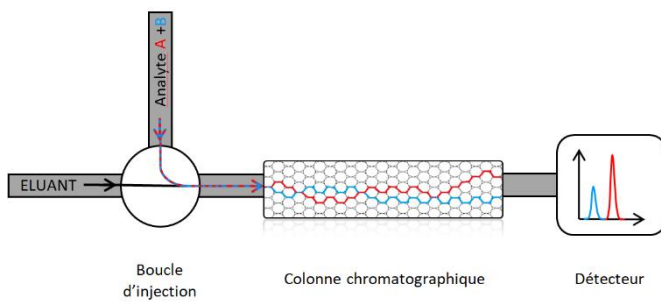


Figure 10 : Schéma d'une chromatographie liquide

La Figure 10 présente le fonctionnement d'un système de chromatographie en phase liquide (LC). Un mélange de composés, ici A et B, est introduit dans une boucle d'injection. Il est ensuite amené jusqu'à la colonne chromatographique (phase stationnaire)

grâce à l'éluant (phase mobile). Les composés du mélange sont séparés en fonction de leurs affinités pour ces deux phases. Plus l'affinité avec la phase stationnaire est importante, plus il sera retenu dans la colonne et plus il mettra du temps à parvenir jusqu'au détecteur (cas de A).

La **colonne chromatographique** est un tube en acier rempli de billes de silice qui constituent la phase stationnaire. Celles-ci peuvent être greffées afin de modifier la polarité de la colonne et donc son affinité avec les analytes. Il existe plusieurs types de chromatographie liquide dont la chromatographie de partage. Lorsque la phase stationnaire est polaire, la chromatographie est dite en phase normale. À l'inverse, lorsque la phase est apolaire, la chromatographie est en phase inverse [56,57].

Un spectromètre de masse est constitué d'une source d'ionisation, d'un analyseur et d'un détecteur.

La **source** est le lieu d'ionisation de la molécule. Il existe trois types de sources dans un couplage LC-MS :

- La source à électrospray (ESI) : la molécule avec son solvant est introduite dans la source sous forme d'un brouillard chaud (nébulisation). L'application d'un champ électrique permet son ionisation et sa désolvatation (élimination du solvant). La température du gaz permet aussi la désolvatation ;

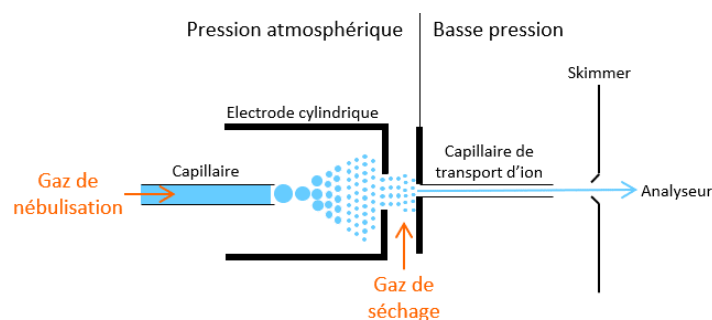


Figure 11 : Schéma d'une source ESI, d'après [58]

- La source à ionisation chimique à pression atmosphérique (ACPI) : la molécule avec son solvant est introduite dans la source sous forme d'un brouillard chaud (nébulisation). Le solvant va s'ioniser et par collision, transférer sa charge à la molécule ;
- La source à ionisation laser par désorption d'une matrice (MALDI) : une matrice solide subit une impulsion laser, produisant un plasma à sa surface. Les ions sont formés à chaque impulsion du laser (couplée à un analyseur TOF).

L'**analyseur** permet de séparer les ions formés en fonction de leurs rapports masse sur charge (m/z). Cette partie du spectromètre de masse est sous un vide poussé, indispensable pour le déplacement des ions dans un champ électrique et afin d'éviter les collisions entre les ions et les molécules de gaz (air / N_2 et O_2). Les analyseurs principalement utilisés en LC-MS sont les suivants :

- L'analyseur à temps de vol (TOF) : les fragments reçoivent tous une même énergie qui vont les propulser dans un tube. Ils seront séparés en fonction du temps qu'ils mettront à parcourir le tube et atteindre le détecteur. Ce temps de vol dépend de leurs masses exactes. Plus le tube est long, meilleure est la résolution ;
- L'analyseur quadripôle (Q) : il est constitué de quatre électrodes parallèles opposées deux à deux où une différence de potentiel est appliquée. Cette différence de potentiel va faire osciller les ions dans le quadripôle. Seuls les ions de m/z adéquats vont sortir du quadripôle, les autres sont éliminés.

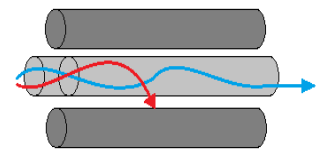


Figure 12 : Schéma d'un analyseur quadripôle, d'après [59]

Le **détecteur** permet de convertir le nombre d'ions incidents sur une cible en signal. Il existe deux grands types de détecteurs en LC-MS :

- Le détecteur multiplicateur d'électrons : L'ion vient heurter une cathode entraînant la libération d'un électron dit secondaire. Ce dernier va venir heurter une dynode (électrode), engendrant la production d'un ou plusieurs électrons supplémentaires. La succession de dynode va multiplier le nombre d'électrons. À la fin, les électrons atteignent un collecteur qui convertira les électrons en signal ;
- Le détecteur multiplicateur de photons : celui-ci repose sur le même principe que le multiplicateur d'électrons, à la différence que les premiers électrons secondaires sont convertis en photons qui seront multipliés en heurtant les dynodes.

La spectrométrie de masse peut être utilisée en tandem c'est-à-dire que deux spectromètres de masse sont couplés (MS-MS). Elle comprend deux analyseurs encadrant une cellule de collision (lieu où les ions du premier quadripôle sont refragmentés). Les couplages classiques LC-MS/MS sont :

- La LC-QqQ (triple quadripôle) : les deux analyseurs sont des quadripôles ;

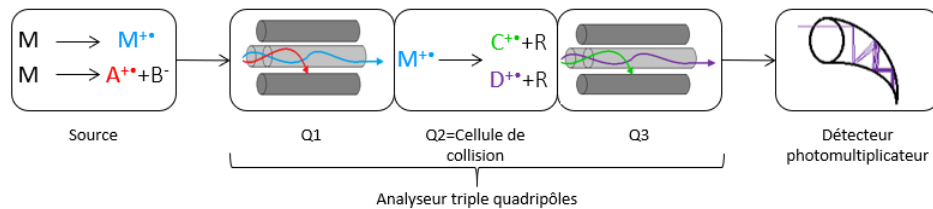


Figure 13 : Schéma d'un analyseur triple quadripôle

- La LC-QTOF (quadripôle-temps de vol) : le premier analyseur est un quadripôle, le second est un temps de vol.

Le **couplage MS-MS** implique une re-fragmentation des ions issus du premier analyseur dans la cellule de collision. Les fragments obtenus (fragments fils) sont spécifiques de l'ion formé dans la source, parvenu dans la cellule de collision et donc de la molécule détectée. Le couplage permet de bénéficier d'un **signal très spécifique** pour chaque molécule et d'un **bruit de fond très réduit**.

Il existe quatre modes d'acquisition avec un spectromètre de masse triple quadripôle :

- Mode Full Scan (FS) : l'intégralité des rapports masse/charge (m/z) sur une plage donnée de valeurs m/z sont balayés dans le premier quadripôle ;
- Mode Single Ion Monitoring (SIM) : un ou plusieurs ions précurseurs sont sélectionnés et analysés dans le premier quadripôle ;
- Mode Product Ion (PI) : un fragment précurseur est sélectionné dans le premier quadripôle (Q1) et est amené dans la cellule de collision (Q2). L'ion précurseur est accéléré et rentre avec le gaz de collision (N_2) entraînant sa fragmentation en ions fils. Ces derniers sont amenés dans le Q3 où un mode FS est appliqué ;
- Mode Multiple Reaction Monitoring (MRM) : à partir d'un fragment précurseur sélectionné dans le Q1, seuls les fragments fils caractéristiques formés dans le Q2 sont sélectionnés et analysés dans le Q3.

En exemple, les spectres de masse du glyphosate pour chaque mode d'acquisition sont représentés dans la Figure 14.

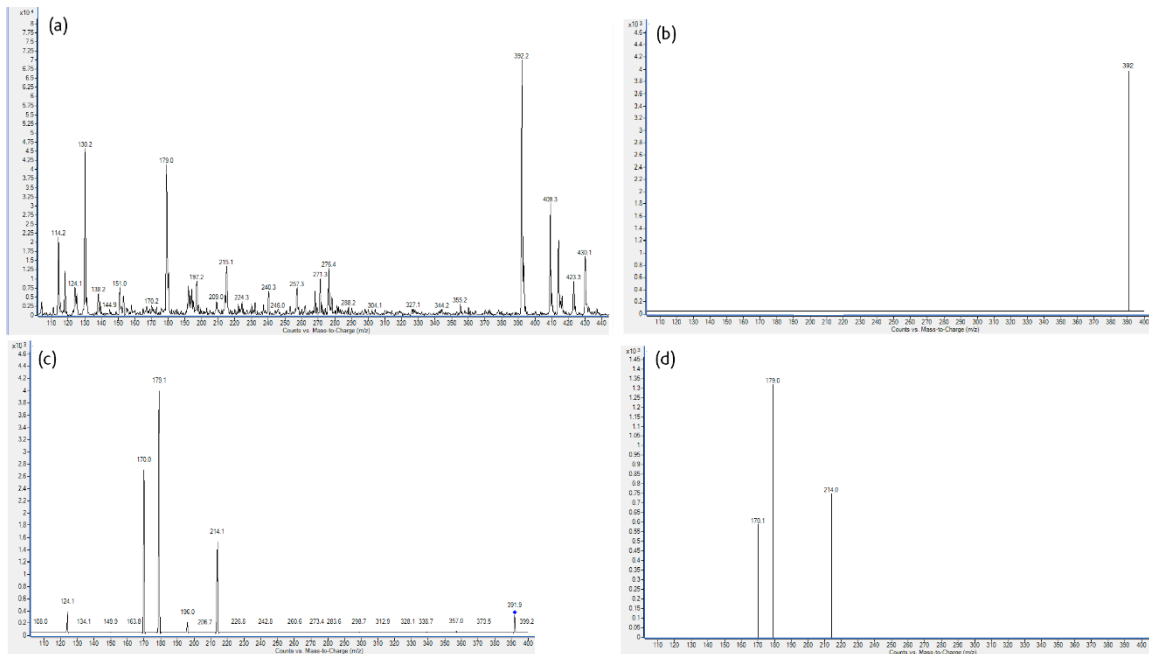


Figure 14 : Spectre de masse du glyphosate (a) FS, (b) SIM, (c) PI, (d) MRM

4.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

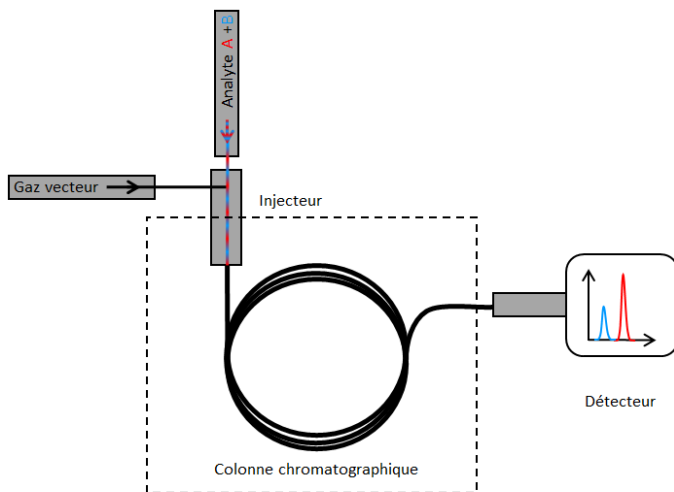


Figure 15 : Schéma d'une chromatographie gazeuse

Le principe de la chromatographie gazeuse (GC) est le même qu'en chromatographie liquide. La Figure 15 illustre un système de chromatographie en phase gazeuse.

Un mélange de composés dans un solvant volatil est injecté dans une chambre à haute température (injecteur) où il est vaporisé avant d'être amené à la colonne chromatographique

(phase stationnaire) grâce à un gaz vecteur (phase mobile). La colonne est dans un four dont la température peut être réglée précisément. En GC, la séparation des composés est réalisée par l'augmentation progressive de la température dans le four, celle-ci permet d'éluer les composés par rapport à leur température d'ébullition dans les conditions de pression dans la colonne. De plus, les interactions du composé avec la phase stationnaire influence sa vitesse de déplacement au sein de la colonne. Ensuite les composés atteignent le détecteur (spectromètre de masse) où ils sont analysés afin d'obtenir un chromatogramme. Pour être analysés en chromatographie gazeuse, les composés doivent être thermostables et volatils.

Les colonnes chromatographiques en GC les plus couramment utilisées sont les **colonnes capillaires**. Il s'agit d'un capillaire de silice fondue, enveloppé de polyimide (polymère protecteur). La phase stationnaire est greffée à la paroi. Comme en LC, le greffage va influencer la polarité de la colonne et donc les interactions entre le composé et la phase stationnaire.

Comme en LC-MS, le spectromètre de masse est constitué d'une source d'ionisation, d'un analyseur et d'un détecteur.

Les deux types de **sources** classiques dans un couplage GC-MS sont :

- La source à impact électronique : la molécule est bombardée par des électrons entraînant son ionisation et sa fragmentation ; [60]
- La source à ionisation chimique : la molécule entre en collision avec des ions issus d'un gaz réactif (méthane, ammoniac...), entraînant son ionisation et sa fragmentation.

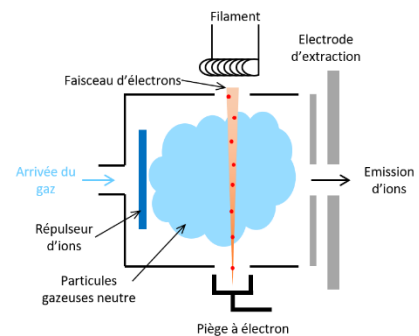


Figure 16 : Schéma d'une source à impact électronique, d'après [62]

Les principaux **analyseurs** utilisés en GC-MS sont les suivants :

- L'analyseur quadripôle ;
- La trappe ionique : les ions sont piégés dans une trappe constituée de 4 électrodes. Cette trappe fait office de source et d'analyseur. Les molécules sont injectées dans la trappe où elles sont bombardées par de l'hélium, entraînant leurs ionisations et fragmentations. Les fragments restent confinés dans la trappe grâce à l'application d'une radiofréquence spécifique. Une tension alternative va permettre de libérer sélectivement des fragments de la trappe et les amener au détecteur.

Les deux grands types de **détecteurs** en GC-MS sont les mêmes qu'en LC-MS: le détecteur multiplicateur d'électrons et le détecteur multiplicateur de photons.

La spectrométrie de masse peut aussi être utilisée en tandem. Le couplage classique GC-MS/MS est la GC-QqQ (triple quadripôle).

PARTIE C : LES BIOMARQUEURS ÉTUDIÉS : LES PESTICIDES

La France est le troisième consommateur mondial de pesticides avec, en 2017, 76 697 tonnes de produits phytosanitaires (pesticides utilisés sur les végétaux) vendus [61,62]. Ce chiffre est en constante augmentation (Figure 17). En raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement (eau, air, sol, alimentation), il est nécessaire d'étudier l'exposition de la population à ces substances.

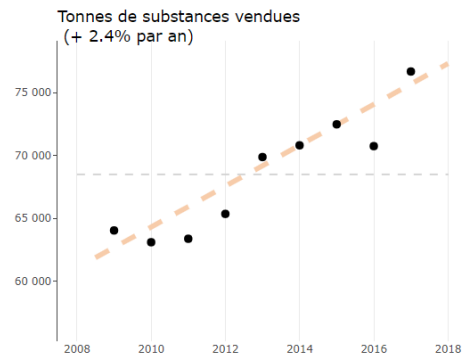


Figure 17 : Le tonnage de produits phytosanitaires vendus en France [61]

1. DÉFINITION

Le terme pesticide est un dérivé des termes latins « pestis » - qui signifie fléau, ruine, destructeur – et « caedere » – qui signifie tuer, massacrer, abattre [63–65]. Les pesticides sont des produits chimiques destinés à lutter contre les parasites (faune, flore et moisissures) considérés comme nuisibles pour les cultures et les produits récoltés. Ils ont aussi un usage domestique (biocide), vétérinaire et humain pour lutter contre les nuisibles (moustiques, mouches, mycose...) [49].

Historiquement, les premiers pesticides utilisés pour protéger les cultures sont inorganiques, c'est-à-dire qu'ils ne contiennent pas de carbone. Il s'agit de dérivés de minéraux comme l'arsenic, le mercure, le soufre ou le cuivre. Dans l'Antiquité, le soufre et des produits arsenicaux étaient utilisés respectivement en Grèce Antique et en Égypte Antique. Au Moyen-Âge, ces pesticides inorganiques étaient toujours utilisés, comme l'arsenic contre les rongeurs. Cependant, des pesticides issus de plantes ont également été utilisés comme les aconits. Il s'agit de pesticides dits organiques naturels car ils contiennent au moins un atome de carbone. Étant d'origine végétale, animale ou microbienne, ils sont considérés comme naturels. Pendant plusieurs siècles, les pesticides inorganiques et organiques d'origine naturelle ont principalement été utilisés. Par exemple, au XVIIe siècle, les feuilles de tabac (nicotine) et de noyer (juglon) étaient utilisées comme insecticide. Au XIXe siècle, l'utilisation de traitements fongicides à base de mercure ou de sulfate de cuivre ont permis de lutter contre des maladies végétales comme le mildiou de la pomme de terre. C'est au XXe siècle, avec le développement de la chimie organique qu'un nouveau type de pesticides voit le jour : les pesticides organiques de synthèse avec les organochlorés comme le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) et les organophosphorés comme le malathion. Ces premiers pesticides de synthèse ont été développés à partir des connaissances concernant les gaz de combat / armes chimiques (gaz moutarde, gaz

sarin). Depuis, de nouvelles familles de pesticides organiques de synthèse ont vu le jour comme par exemple les urées substituées, les triazines, les carbamates ou les pyréthriinoïdes [64,66–68].

L'utilisation de pesticides a permis d'augmenter les rendements de production agricole et de protéger les cultures contre les maladies (éliminant ou limitant même certaines maladies parasitaires mortelles). Cependant, beaucoup de pesticides sont persistants dans l'environnement et la plupart sont toxiques pour l'environnement et présentent un risque sanitaire avéré pour l'Homme. Par exemple, le DDT qui a été très utilisé au XXe siècle comme insecticide pour lutter contre les vecteurs du paludisme (moustiques) et du typhus (poux, puces) [69,70]. À la suite de son utilisation massive, des effets secondaires ont été observés notamment sa toxicité sur les oiseaux et les poissons [71,72]. En outre selon l'OMS/CIRC, il est probablement cancérigène pour l'Homme (groupe 2A) [73]. Cet insecticide sera interdit d'utilisation en France dès 1971. Le DDT est classé comme polluant organique persistant (POP) par la convention de Stockholm [74]. Malgré son interdiction depuis 50 ans, il est encore détecté dans beaucoup d'aliments, l'air, le sol, les poussières domestiques, exposant ainsi chroniquement la population [75]. Les pesticides organochlorés, dont le DDT, ont été progressivement interdits à partir des années 1970 en raison de leur toxicité. Depuis, plusieurs réglementations comme Ecophyto (France) ont vu le jour afin de réduire l'usage des pesticides en agriculture [76].

La législation européenne classe les pesticides en quatre grandes familles selon leurs usages : les **produits phytopharmaceutiques (ou phytosanitaires)**, les **biocides**, les **médicaments vétérinaires** et les **médicaments à usage humain**. Aujourd'hui, pour qu'un pesticide soit commercialisé, il est nécessaire de réaliser une évaluation de sa toxicité sur les humains (test sur les animaux puis transposition à l'Homme), son devenir dans l'environnement et son écotoxicité [77–80].

Les **produits phytopharmaceutiques** sont définis par le règlement (CE) n°1107/2009 comme des produits « composés de substances actives, phytoprotecteurs ou synergistes, ou en contenant, et destinés à l'un des usages suivants :

- a) Protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou prévenir l'action de ceux-ci [...];
- b) Exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, telles les substances, autres que les éléments nutritifs ou les biostimulants des végétaux, exerçant une action sur leur croissance ;
- c) Assurer la conservation des produits végétaux [...];
- d) Détruire les végétaux ou les parties de végétaux indésirables [...];
- e) Freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux [...]. »

Cette réglementation s'applique aux substances chimiques d'origine naturelle ou non et aux micro-organismes dont le rôle est d'améliorer les rendements des cultures et de les protéger contre les nuisibles. Ils sont donc essentiellement utilisés dans le domaine agricole. 90% de la consommation de pesticides en France est à des fins agricoles [62].

Les produits **biocides** sont définis par la Directive n° 98/8/CE du 16/02/98 comme des « substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives [...], qui sont destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique. »

Cette réglementation contient en annexe V une liste exhaustive des biocides divisés en 23 types qui sont répartis dans 4 groupes :

- Groupe 1 : désinfectants et produits biocides généraux (désinfectant pour les mains, l'eau...);
- Groupe 2 : produits de protection (protection du bois contre les insectes, protections des ouvrages de maçonnerie...);
- Groupe 3 : produits antiparasitaires (avicides, insecticides, répulsifs...);
- Groupe 4 : autres produits biocides (produits antisalissure, fluides utilisés pour l'embaumement et la taxidermie...).

Les biocides sont utilisés dans beaucoup de secteurs d'activité comme l'industrie du bois et la literie. Ils sont aussi utilisés dans les hôpitaux pour l'hygiène.

Les **médicaments vétérinaires** sont définis par la Directive 2004/28/CE du 31/03/2004 comme :

- « Toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies animales » ;
- « Toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'animal ou pouvant lui être administrée en vue soit de restaurer, de corriger ou de modifier des fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique, soit d'établir un diagnostic médical ».

Les produits vétérinaires sont essentiellement utilisés dans les activités d'élevage et les usages domestiques sur les animaux de compagnie (traitements antipuces, tiques ...).

Les **médicaments à usage humain** sont définis par la Directive 2004/27/CE du 31/03/2004 comme :

- « Toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines » ;

- « Toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou pouvant lui être administrée en vue soit de restaurer, de corriger ou de modifier des fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique, soit d'établir un diagnostic médical ».

Les médicaments à usage humain sont des antiparasitaires comme les traitements contre les poux, la galle (insecticides) ou les mycoses (fongicides).

Outre la classification réglementaire des pesticides, ils peuvent également être catégorisés en fonction de leur cible [64,66,67] :

- Les **fongicides** qui luttent contre les champignons et les moisissures ;
- Les **herbicides** (désherbants) qui luttent contre les mauvaises herbes ayant un effet néfaste sur la croissance des végétaux ;
- Les **insecticides** qui éliminent ou repoussent les insectes ou leurs larves ;
- Les **autres pesticides** qui permettent d'éliminer les autres nuisibles comme les acariens (acaricide), les rongeurs (rodenticides) ou les gastéropodes (molluscicides). Dans cette catégorie figurent aussi les régulateurs de croissance.

Comme il a été vu brièvement au début de ce chapitre, les pesticides peuvent aussi être classés selon leur composition ou leur structure chimique. Deux catégories de pesticides se distinguent :

- Les **pesticides inorganiques** comme l'arsenic (As), le soufre (S) ou le sulfate de cuivre (II) (CuSO₄) ;
- Les **pesticides organiques** qu'ils soient d'origine naturelle ou de synthèse.

Les pesticides inorganiques ne contiennent pas de carbone. Il s'agit de dérivés de minéraux comme l'arsenic, le mercure, le soufre ou le cuivre. Les pesticides organiques contiennent au moins un atome de carbone. Ils sont soit d'origine naturelle (végétale, animale ou microbienne) soit d'origine de synthèse. En fonction de leur structure chimique, les pesticides organiques sont classés dans différentes familles. Il existe plusieurs références pour le classement des pesticides [81–83]. L'Annexe 1 présente les différents groupes chimiques décrits dans le « guide de classement des ingrédients actifs par groupes chimiques » [18]. Ce guide permet de déterminer la classe chimique des pesticides en fonction de leur groupe chimique dominant. Une liste de 57 groupes est définie et les classe par ordre de priorité. Certains pesticides appartiennent à plusieurs familles chimiques. Par exemple, le zoxamide peut être dans la classe des benzamides (noyau phénylique avec une fonction amide) et des organochlorés (liaison carbone-chlore).

2. LES GRANDES FAMILLES DE PESTICIDES

Les principales familles de pesticides étudiés dans ce projet seront présentées avec des informations sur leurs utilisations, les principales sources d'exposition et leur toxicité. Les données ont été obtenues à partir des bases de données PPDB (Pesticide Properties Database), PAN Pesticide Database, European chemicals agency (ECHA), Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (CIRC), Toxicology data network (TOXNET), The Endocrine Disruption Exchange (TEDX) et INERIS [73,84–89].

2.1. Les organochlorés (OCs)

Les molécules organochlorées (OCs) sont définies comme des molécules possédant au moins une liaison carbone-chlore. [81]

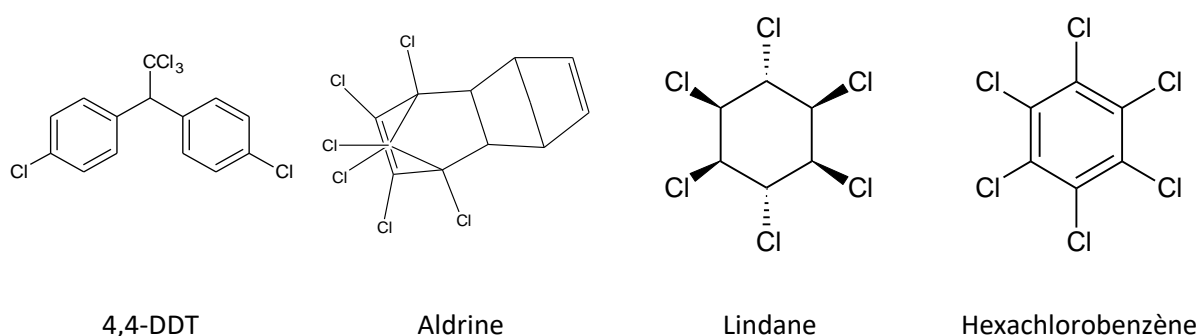


Figure 18 : Exemples d'insecticides organochlorés

Les OCs constituent la première génération d'insecticides de synthèse. Ils ont été très utilisés au milieu du XXe siècle. Maintenant, la plupart sont classés comme POPs (convention de Stockholm) et interdits d'utilisation. Cependant, dans quelques pays, ils sont encore autorisés comme biocides pour le traitement du bois et meubles anciens (traitement au pentachlorophénol) ou pour lutter contre les vecteurs de paludisme et du typhus dans les pays tropicaux [75,90,91].

Certains pesticides OCs sont classés comme potentiellement cancérigènes par l'CIRC. Ce sont des perturbateurs endocriniens, avec principalement des effets oestrogéniques et anti-oestrogéniques. Dans le cas d'une exposition chronique, des troubles de la reproduction, une réduction de la croissance chez les garçons, de la dyslipidémie (concentration anormale en lipide) et une résistance à l'insuline ont été observés. De plus, certains OCs sont neurotoxiques [75,90,92–94].

2.2. Les organophosphorés (OPs)

Les pesticides organophosphorés (OPs) sont des composés organiques dérivés des acides phosphonique (H_3PO_3) et phosphorique (H_3PO_4) [81,95]. Les formules générales et des exemples d'OPs sont présentés dans la Figure 19.

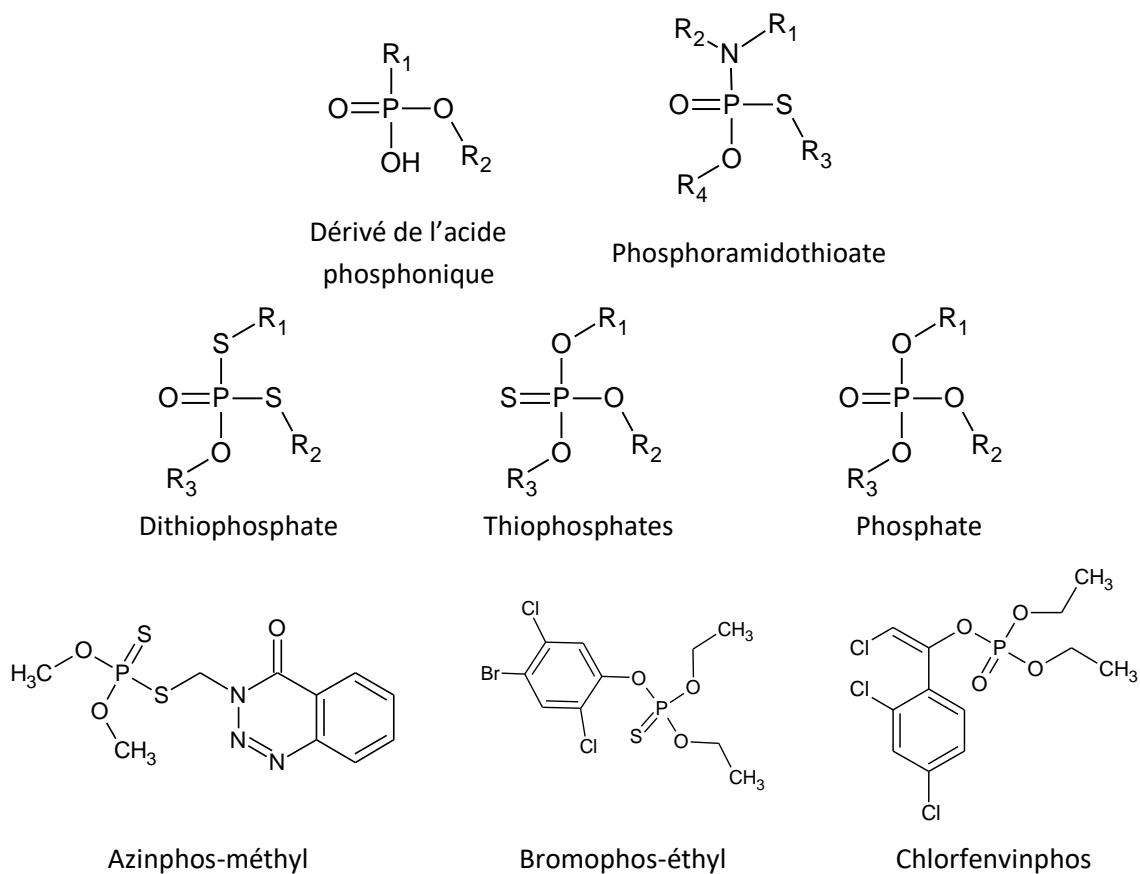


Figure 19 : Les formes génériques d'organophosphorés et des exemples

Les OPs correspondent à la deuxième génération d'insecticides de synthèse. Ils sont utilisés comme [75,94–96] :

- Produits phytopharmaceutiques, principalement comme insecticides mais aussi comme rodenticides, nématicides, avicides ou herbicides ;
- Biocides pour le traitement et protection des textiles, comme additifs dans les produits plastiques ;
- Médicaments vétérinaires antiparasitaires ;
- Médicaments à usage humain comme les traitements anti-poux ou le traitement du glaucome.

Les OPs ont aussi été utilisés comme arme chimique (le sarin, le soman, le tabun...). Plusieurs conventions, dont la convention de Genève, ont interdit leur utilisation comme arme de guerre.

Une exposition aiguë aux OPs peut entraîner des maux de tête, des étourdissements, de la fatigue, une irritation oculaire, des nausées, des vomissements et/ou une hypersalivation. En cas de dose aiguë, ils peuvent provoquer une paralysie et/ou des convulsions (crise d'épilepsie) [75,96–99].

Dans le cas d'une exposition chronique, les OPs peuvent provoquer des atteintes neurologiques et/ou une polyneuropathie (dégénérescence des nerfs périphériques). Ils sont considérés comme des substances neurotoxiques par inhibition de l'acétylcholinestérase (neurotransmetteur). De plus, des études sur les animaux suggèrent que les OPs ont des effets sur la reproduction entraînant des anomalies du développement et des malformations squelettiques (reprotoxique). Actuellement, plusieurs OPs sont classés cancérigènes possibles ou probables par l'CIRC comme le diazinon, le tétrachlorvinphos, le parathion et le malathion [75,96–99].

2.3. Les pyréthroïdes

Les pyréthroïdes sont des insecticides de la troisième génération. Ce sont des analogues de synthèse des pyrèthres naturels. Il existe six pyrèthres naturels extraits des fleurs de pyrèthre de Dalmatie : pyrèthrines I et II, cinérines I et II et jasmolines I et II. Les pyréthroïdes de synthèse sont des esters de l'acide chrysanthémique, représentés dans la Figure 20. Ils sont constitués d'un cyclopropane substitué en position 1 par un groupement **carboxylate**, en position 2 par deux groupements **méthyles**, et en position 3 par un groupement **isobutényle**, dont les méthyles peuvent être substitués [75,81,94].

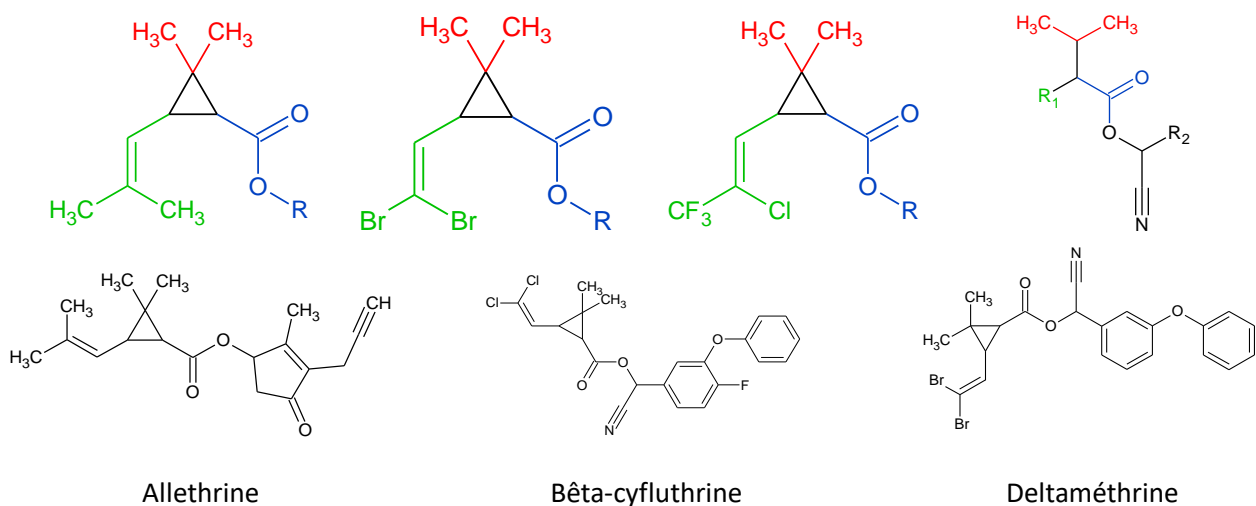


Figure 20 : Les formes génériques des pyréthroïdes et des exemples

Les pyréthroïdes sont utilisés comme [75,100] :

- Produits phytopharmaceutiques, principalement comme insecticides ;
- Biocides pour le traitement des bois, des bâtiments ou la literie ;
- Médicaments vétérinaires comme les traitements antipuces et anti-tiques ;
- Médicaments à usage humain comme les traitements anti-poux.

Dans le cas d'une exposition aiguë aux pyréthroïdes, les symptômes suivants peuvent être observés : étourdissements, nausées, maux de tête, tremblements, crises épileptiques, convulsions

et/ou perte de conscience. Des problèmes respiratoires et neurologiques ont été également observés [75,100,101].

Dans le cas d'une exposition chronique aux pyréthrinoïdes, des réactions allergiques peuvent apparaître. Des études suggèrent que les pyréthrinoïdes sont associés à l'augmentation du risque de diabète. De plus, plusieurs sont classés perturbateurs endocriniens comme la perméthrine et la deltaméthrine. Quelques pyréthrinoïdes sont classés cancérigènes groupe 3 par le CIRC, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas classables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme. Plusieurs sont suspectés cancérigènes par l'U.S. EPA Office of Pesticide Programs [75,100,101].

2.4. Les dérivés de l'urée

Les urées sont des « molécules possédant un groupement urée (H_2NCONH_2). Ce groupement peut se trouver à l'intérieur d'un cycle. Les molécules pour lesquelles le groupement carbonyle est remplacé par un groupement sulfonyle, donnant ainsi un sulfamide, sont incluses dans le groupe urée. [...] Les sulfonylurées et les acylurées répondent également à la définition des urées. » [81]. Les formules générales et des exemples de dérivés de l'urée sont présentés dans la Figure 21.

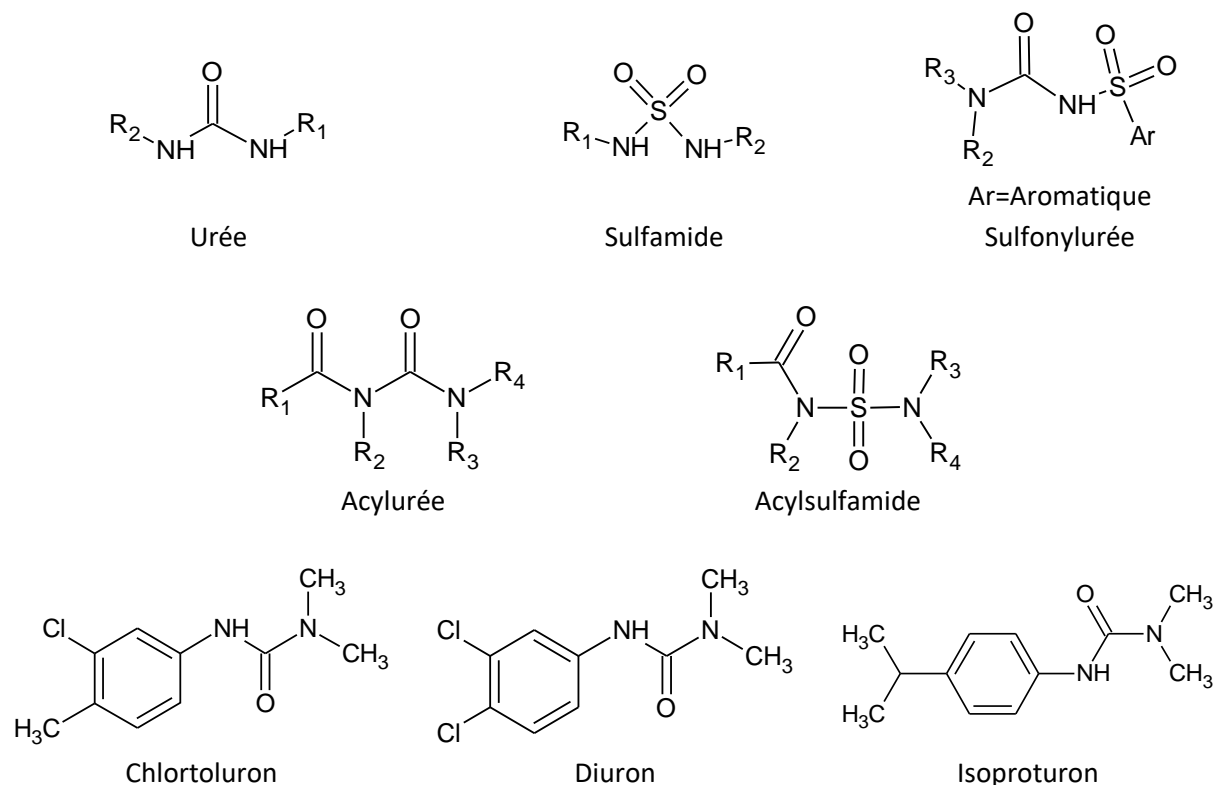


Figure 21 : Les formes génériques des dérivés de l'urée et des exemples

Les urées sont utilisées comme :

- Produits phytopharmaceutiques, principalement comme herbicides mais aussi comme insecticides (Lufénurone) ;
- Biocides pour le traitement des mousses des matériaux (herbicides) ou la préservation du bois (insecticides) par exemple ;
- Médicaments vétérinaires comme les traitements antipuces (insecticide).

Une exposition aiguë aux urées a tendance à provoquer une irritation des yeux, de la peau et/ou des muqueuses. De plus, ils peuvent provoquer des nausées, des vomissements, des diarrhées, des maux de tête, de la toux, un essoufflement et/ou un état de confusion [102–105].

Plusieurs molécules de la famille des urées sont suspectées d'être cancérigènes, mutagènes et/ou reprotoxiques [102–105].

2.5. Les triazines

Les triazines et les tétrazines sont des molécules ayant un cycle à six atomes contenant, selon qu'il s'agit d'une triazine ou d'une tétrazine, trois ou quatre atomes d'azote. Les atomes d'hydrogène du cycle ou ceux qui sont liés aux atomes d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Lorsqu'un atome de chlore est présent comme substituant dans le cycle, la molécule fait alors partie des chlorotriazines [81].

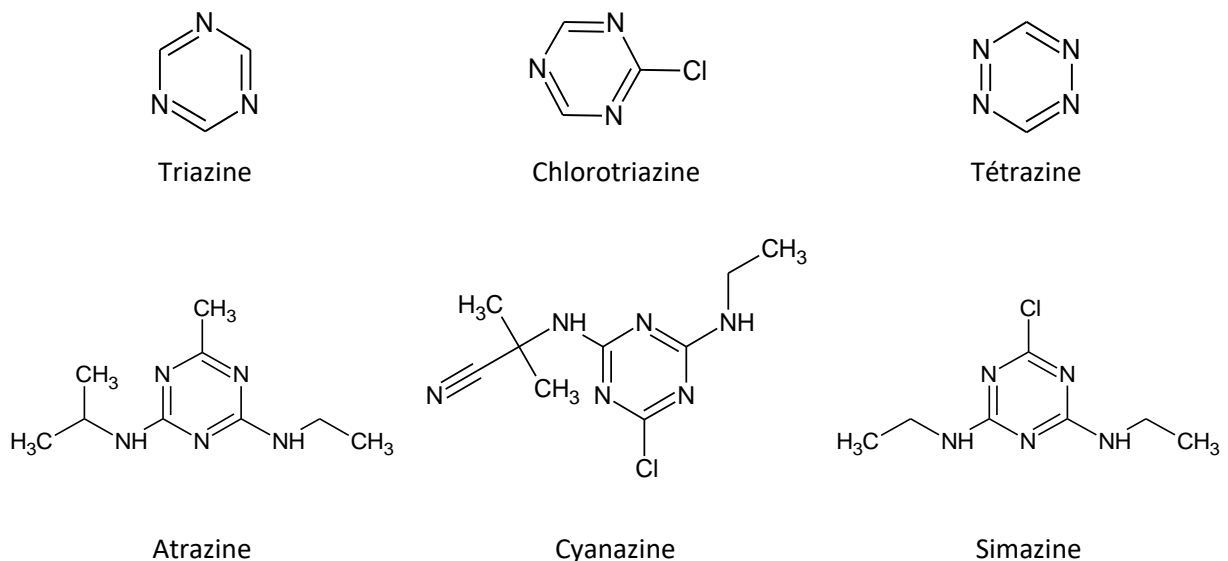


Figure 22 : Les formes génériques des triazines et des exemples

Les pesticides de la famille des triazines sont utilisés comme [106] :

- Produits phytopharmaceutiques, principalement comme herbicides ;
- Biocides pour le traitement des arthropodes (cyromazine).

Une exposition aiguë aux herbicides de la famille des triazines peut provoquer une irritation oculaire, cutanée et/ou respiratoire.

Les herbicides de la famille des triazines sont souvent cancérigènes, mutagènes et/ou reprotoxiques. De plus, certains sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens ou immunotoxiques [106–110].

2.6. Les composés azolés

Les fongicides azolés sont des triazoles ou des azoles. Les triazoles sont des molécules ayant un cycle à cinq atomes et qui contiennent trois atomes d'azote. Les azoles sont des composés hétérocycliques à cinq atomes ayant un ou deux atomes d'azote [81].

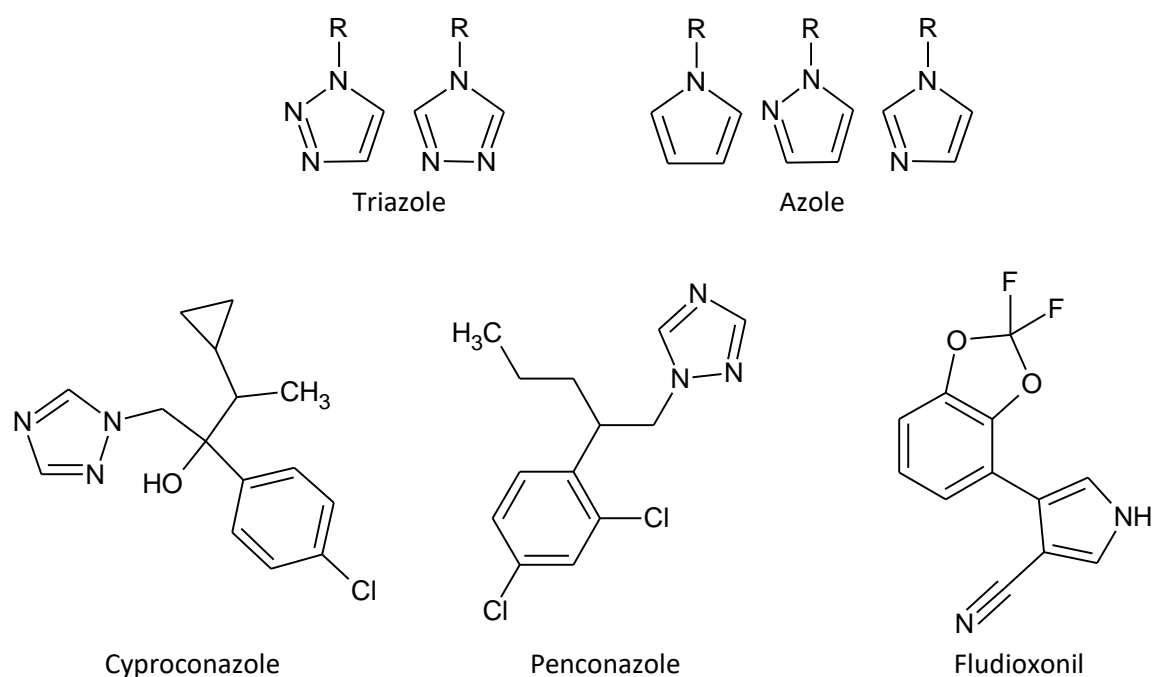


Figure 23 : Les formes génériques des composés azolés et des exemples

Les fongicides azolés sont parmi les plus utilisés. Ils bloquent la synthèse des stérols chez les champignons, entravant la croissance de ces derniers [111–114]. Cette famille est utilisée comme :

- Produits phytopharmaceutiques, principalement comme fongicides ;
- Biocides pour la conservation de matériaux de construction ou du bois par exemple ;
- Médicaments vétérinaires comme traitements antifongique ;
- Médicaments à usage humain comme traitement antifongique (mycose).

Les composés azolés utilisés comme produits phytosanitaires ne sont généralement pas utilisés comme médicaments vétérinaires ou à usage humain.

Une exposition chronique aux fongicides azolés peut engendrer des perturbations endocriniennes sur les hormones stéroïdiennes, des cancers, des effets tératogènes et/ou reprotoxiques [115–117].

3. INTÉRÊT DE L'ÉTUDE DES PESTICIDES

Précédemment, il a été vu brièvement les effets sur la santé des pesticides en fonction de leur famille chimique. Globalement, de nombreux pesticides sont toxiques pour la santé : certains sont cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques, d'autres neurotoxiques ou perturbateurs endocriniens.

Plusieurs études démontrent un lien entre une exposition aux pesticides et des maladies [118–120]. Par exemple, une exposition professionnelle au fonophos, un organochloré, entraînerait une augmentation du risque de développer un cancer de la prostate [121].

Les multiples usages des pesticides et leurs toxicités font qu'il est nécessaire d'étudier l'exposition des populations aux pesticides.

4. LES PESTICIDES EN BIOSURVEILLANCE

Du fait de leur toxicité, de nombreuses études ont été menées afin d'évaluer le degré d'imprégnation des populations par les pesticides. Les tableaux présentés en Annexe 2 regroupent les résultats de ces études dans les matrices sanguines et capillaires.

Dans le sang, les études sont principalement axées sur les pesticides organochlorés et leurs métabolites dans le sérum. Parmi ces molécules, il y a un nombre important de polluants organiques persistants (POP) : DDT, aldrine, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène et mirex. Ces composés sont bioaccumulables, persistants dans l'environnement, toxiques et peuvent être transportés sur de longues distances [122], exposant ainsi chroniquement la population générale. Leurs caractères lipophiles font qu'ils ont tendance à avoir une durée de demi-vie biologique importante, d'où la pertinence de les analyser dans la matrice sanguine.

Dans les cheveux, les familles de pesticides étudiées sont plus variées.

CHAPITRE II :
DOSAGE DE PESTICIDES DANS LE SANG
SÉCHÉ

PARTIE A : DÉVELOPPEMENT DE LA MÉTHODE

1. LES PESTICIDES ÉTUDIÉS

Le laboratoire IRES possède des méthodes pour doser les pesticides dans les cheveux et la poussière. La liste des pesticides étudiés est issue de ces méthodes préexistantes. Elle est décrite dans l'Annexe 3 et comprend 160 molécules dont :

- 33 fongicides et 3 métabolites ;
- 33 herbicides et 4 métabolites ;
- 65 insecticides et 19 métabolites ;
- 2 métabolites de pesticides « multi usages » ;
- 1 synergisant.

2. DISPOSITIF DRIED BLOOD SPOT

Les différents dispositifs DBS disponibles sur le marché ont été étudiés (Ch.II-B §2.2 p.31). Les critères primordiaux de sélection du dispositif sont la quantité de sang déposée sur le support, le nombre de réplicats possibles et la facilité d'utilisation. Le dispositif de prélèvement HemaSpot HF de Spot On Sciences (Figure 24) a été retenu pour les raisons présentées ci-après.



Avec ce type de support, l'utilisateur doit déposer 3 gouttes de sang (environ 100 μ L) sur le papier absorbant. Après séchage du sang (3h environ), le prélèvement peut être stocké ou envoyé au laboratoire par voie postale.

La surface d'application permet de protéger le papier absorbant lors du dépôt de sang. Le dessiccant va permettre d'accélérer le séchage de l'échantillon et de le protéger contre l'humidité. La protection bleue protège l'échantillon de l'humidité et des chocs éventuels lors du transport.

Le papier absorbant, en forme d'étoile à 8 branches, permet de prélever une quantité de **sang importante (100 µL)** par rapport aux autres dispositifs. Sa forme favorise une distribution uniforme du sang sur le support absorbant et, en théorie, une bonne reproductibilité intra et inter-DBS. De plus, les 8 branches permettent d'effectuer jusqu'à **8 répliqués** ou 8 analyses différentes à partir d'un même échantillon. Les autres dispositifs DBS ont généralement 4 répliqués, réalisés avec une goutte de sang chacun. L'analyse de plusieurs branches permet d'augmenter la quantité de sang analysée et donc d'améliorer la sensibilité de la détection.

Ce dispositif présente également l'avantage d'être **simple d'utilisation**. Toutefois, le prélèvement peut ne pas être effectué correctement si l'utilisateur ne suit pas scrupuleusement les instructions du mode d'emploi. Par exemple s'il retire la surface d'application, dépose trop ou pas assez de sang, appuie son doigt sur la surface d'application....

3. MATÉRIEL ET MÉTHODE

3.1. Matériel

Les standards analytiques ont été achetés auprès de Sigma Aldrich (France) ou LGC (France) sous forme de poudre ou de liquide (solution à une concentration connue). La pureté des standards est contrôlée (certificat d'analyse).

Les solvants ont été achetés auprès de Carlo Erba France (méthanol RS Pestipur, dichlorométhane RS Pestipur, acétonitrile RS pour LC/MS, acétate d'éthyle RPE ACS pour analyse, Hexane RPE ACS pour analyse, éthanol absolu anhydre RPE ACS pour analyse, octanol pour synthèse).

Le sang a été acheté auprès de l'Établissement Français de Sang (EFS). Le sang est issu de la qualification du don du sang. L'absence de maladie infectieuse (V.I.H., hépatites) est vérifiée avant l'achat.

Les pipettes utilisées sont à volumes variables (Eppendorf Research® plus 100-1 000 µL, 20-200 µL et 2-20 µL) ou à volumes fixes (Eppendorf Research® 10 µL et 100 µL). Les pointes de pipettes utilisées sont des TipOne® 1 250 µL XL et 200 µL refill naturel.

Des fioles jaugées en verre de 10 ou 25 mL ont été utilisées pour la préparation de solution. Les solutions ont été stockées dans des flacons en verre de 4 ou 10 mL.

Des éprouvettes en verre ont été utilisées pour préparer des mélanges de solvants. Les aliquotes de solvant ont été stockés dans des bouteilles en verre borosilicate.

Les extractions ont été réalisées dans des microtubes 1,5PP safelock Eppendorf (tube en plastique de 1,5 mL).

Les branches des DBS ont été découpées à l'aide de scalpel à usage unique n°10.

Pour les pesées, une balance CPA225D de Sartorius (précision 10^{-5} g) a été utilisée. Les extractions ont été réalisées soit avec un agitateur à bascule SSM4 de Stuart® (60 osc/min) soit avec un bain à ultrasons Ultrasonic cleaner de VWR™.

3.2. Préparation des solutions

À partir des standards analytiques, des solutions stocks à ca. 1 000 µg/mL ont été préparées dans un solvant organique (méthanol ou acétonitrile). À partir de ces solutions stocks, des solutions mélanges contenant entre 3 et 23 composés à une concentration précise de 10 µg/mL ont été préparées dans du méthanol.

La solution de calibration CAL 10 à 200 ng/mL a été préparée dans une fiole de 25 mL à partir des solutions mélanges à 10 µg/mL dans du méthanol. À partir de cette CAL 10, les CAL 1 à 9 ont été préparées dans des fioles de 10 mL selon le schéma de dilution présenté dans le Tableau 3.

Nom solution préparée	Conc. CAL (ng/mL)	Nom solution prélevée	Conc. solution prélevée (ng/mL)	Volume préparé (µL)	Vol. Sol prélevée (µL)
CAL 9	100,0	CAL 10	200	10000	5000
CAL 8	50,0	CAL 10	200	10000	2500
CAL 7	20,0	CAL 10	200	10000	1000
CAL 6	10,0	CAL 10	200	10000	500
CAL 5	5,00	CAL 10	200	10000	250
CAL 4	2,00	CAL 10	200	10000	100,0
CAL 3	1,00	CAL 10	200	10000	50,0
CAL 2	0,50	CAL 10	200	10000	25,0
CAL 1	0,20	CAL 10	200	10000	10,00

Tableau 3 : Schéma de dilution pour la préparation des solutions de calibration

La solution de standards internes (IS) a été préparée à partir de solutions stocks à ca. 1 000 µg/mL. Elle est composée d'acétochlore-d₁₁ à 10 µg/mL, de 4,4'-DDT-d₈ à 15 µg/mL, de simazine-d₁₀ à 5 µg/mL, d'atrazine-d₅ à 1 µg/mL et d'isoproturon-d₆ à 0,5 µg/mL.

3.3. Instruments

Les analyses ont été réalisées avec :

- Une LC-MS/MS de marque Agilent Technologies. Le système de chromatographie en phase liquide 1290 Infinity est couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle Agilent Technologie 6460 QqQ, équipé d'une source interchangeable ESI Jet Stream® ou APCI ;
- Une GC-MS/MS de marque Agilent Technologies. Le système de chromatographie en phase gazeuse 7890A, qui possède un injecteur MMI (split/splitless), est couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle Agilent Technologies 7000B équipé d'une source à impact électronique Inert EI 300.

3.4. Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse pour le dosage quantitatif des pesticides dans la matrice sang sont les mêmes que celles utilisées actuellement à l'IRES en routine pour l'analyse des matrices cheveux et poussières. Elles sont décrites dans le Tableau 4 pour la GC-MS/MS et dans le Tableau 5 pour LC-MS/MS Les paramètres de détection en mode MRM sont détaillés dans l'Annexe 4.

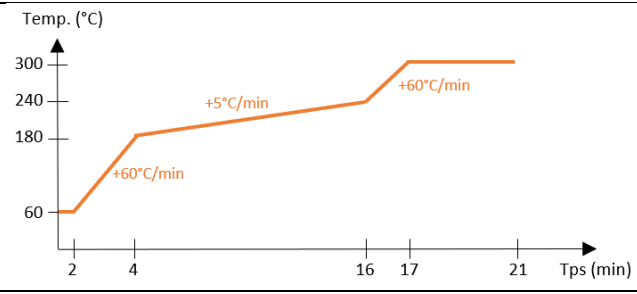
Paramètre	Valeur
Température de l'injecteur	300°C
Volume d'injection	4 µL (seringue de 10 µL)
Mode d'injection	Splitless - Insert d'injection 4 mm « Gooseneck Splitless » de Restek (réf. : 20799-214.5)
Gaz vecteur	Hélium (pureté ≥ 99,9999%)
Débit de gaz vecteur	1 mL/min
Gradient de température	
Ligne de transfert	300°C
Colonne	HP-5MS Ultra Inert (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm épaisseur film) de Agilent Technologies (réf. : 19091S-433UI)
Source	Impact électronique (courant 35 mA et différence de potentiel 70 eV)
Gaz de collision	Hélium et azote (pureté ≥ 99,9999%)
EMV	Gain de 20
Température de la source	230°C

Tableau 4 : Paramètres de la méthode d'analyse des pesticides en GC-MS/MS

Paramètre	Valeur
Colonne	EC 100/2 NUCLEODUR® C18 HTec (1,8µm) de Macherey-Nagel (réf. : 760306.20)
Volume d'injection	5 µL
Débit de phases mobiles	0,7 mL/min
Eluants	A : Acide formique 0,1% dans de l'eau ultra pure B : Acétonitrile
Gradient d'élution	
Température de la colonne	50°C
Source	ESI Jet Stream®
Température du gaz de nébulisation	300°C
Débit du gaz de nébulisation	5 L/min
Pression du nébuliseur	45 psi
Température du gaz séchant	400°C
Débit du gaz séchant	10 L/min
Tension du capillaire	(+) 3500 V / (-) 3500 V

Tableau 5 : Paramètres de la méthode d'analyse des pesticides en LC-MS/MS

3.5. Protocole de préparation du sang liquide

Préparation de sang liquide avec une HCT fixée :

L'hématocrite (HCT), exprimée en pourcentage, correspond au volume occupé par les cellules dans le sang et se calcule de la manière suivante :

$$\text{HCT} = \frac{V_{\text{cellule}}}{V_{\text{sanguin}}} \times 100 \quad (1)$$

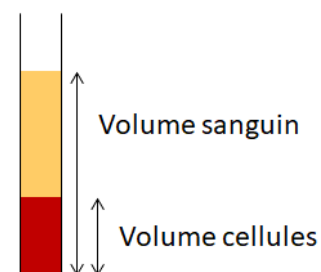


Figure 25 : Schéma du sang après centrifugation

En pratique, le sang est centrifugé pour séparer le plasma des cellules. Puis un volume précis de cellules est transféré dans un flacon en plastique. Un volume précis de plasma est ajouté aux cellules afin d'obtenir l'HCT souhaitée. Lorsque le sang est acheté, le plasma et les cellules sont déjà séparés. Le sang est préparé le jour du dopage.

Sang à 35% d'HCT : pour 1 mL de sang, il faut 350 μL de volume de cellules et 650 μL de plasma.

Sang à 45% d'HCT : pour 1 mL de sang, il faut 450 μL de volume de cellules et 550 μL de plasma.

Sang à 55% d'HCT : pour 1 mL de sang, il faut 550 μL de volume de cellules et 450 μL de plasma.

Le sang avec une HCT contrôlée a été utilisé lors de l'étude de la robustesse de la méthode. En effet, l'hématocrite, qui varie entre les individus (entre 35% et 55%), a une influence sur la répétabilité intra et inter-DBS, le rendement d'extraction et le volume de sang déposé sur le support. Afin d'étudier cette influence, il a été nécessaire de préparer des sangs avec différentes HCT.

Dopage du sang liquide :

Afin d'éviter la précipitation des protéines, le sang doit être dopé avec un maximum de 2% de solvant organique, soit 20 μL de solution de dopage pour 1000 μL de sang. Le dopage du sang est réalisé le jour de la préparation des échantillons DBS.

Exemple : pour préparer 1000 μL de sang à 800 ng/mL, il faut ajouter 10 μL d'une solution de dopage à 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ à 990 μL de sang.

Le sang dopé a été utilisé, entre autres, pour étudier les rendements d'extraction.

3.6. Protocole de préparation des DBS

Un volume précis de 100 μL de sang (équivalent à 3 gouttes) est déposé au centre du support DBS à l'aide d'une pipette à volume fixe de 100 μL . Puis le support est laissé à sécher à température ambiante pendant une durée de 4 h minimum dans un dessiccateur avant l'analyse ou le stockage.

Les échantillons DBS ont été préparés au plus tôt la veille de l'analyse puis stockés au réfrigérateur ($5 \pm 3^\circ\text{C}$) après les 4h de séchage.

4. CRITÈRES ET OBJECTIFS DE LA MÉTHODE

Lors du développement de la méthode d'analyse pour doser les pesticides dans le sang, plusieurs critères doivent être respectés. La méthode doit être fiable, robuste, avec des limites de quantification (LQ) faibles.

De plus, l'analyse sera ensuite commercialisée. Elle deviendra donc une méthode dite de « routine ». L'aspect économique doit donc être pris en compte lors du développement. Idéalement, le coût de préparation pour 10 échantillons ne doit pas excéder 50 € par échantillon. Les principaux frais dans une analyse sont le coût salarial (temps de préparation) et les frais d'analyse (analyses en GC-MS/MS et LC-MS/MS). Il n'est pas possible de diminuer les frais d'analyse, donc l'objectif est de réduire le temps de préparation au minimum.

5. DÉVELOPPEMENT DE LA MÉTHODE D'EXTRACTION

L'extraction des DBS est une extraction solide-liquide (ESL) dont le principe est illustré dans la Figure 26.

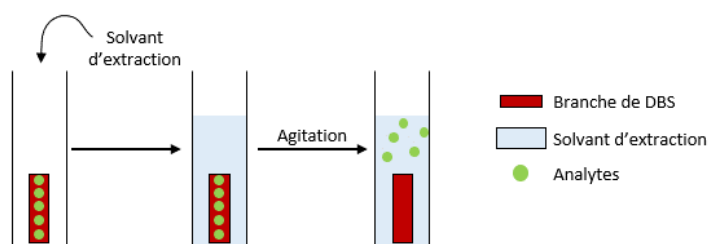


Figure 26 : Principe de l'extraction solide-liquide d'une branche de DBS

Une branche de DBS est découpée et déposée dans un flacon. Puis le solvant d'extraction est ajouté. Après agitation, les analytes fixés dans le sang vont se désorber et migrer quantitativement vers le solvant d'extraction. La quantité d'analyte désorbée est caractérisée par le rendement d'extraction (RE), c'est-à-dire le pourcentage d'analytes extraits du support solide lors de l'ESL.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le RE de l'ESL :

- Le solvant d'extraction : il doit permettre d'extraire quantitativement les composés, si possible, sans les interférents liés à la matrice. De plus, il doit être inerte vis-à-vis des composés étudiés ;
- La cinétique : la durée doit être suffisante pour atteindre un palier correspondant à la quantité maximum extractible ;
- Les conditions d'extractions : le volume de solvant et le nombre d'extractions successives ;
- Le mode d'extraction : agitation mécanique et/ou bain à ultrasons.

De plus, le protocole d'extraction contient une étape d'évaporation à sec. Il est donc nécessaire d'étudier l'impact de cette étape sur la perte ou la dégradation des composés.

5.1. Détermination d'un rendement d'extraction

Le RE est déterminé selon la procédure décrite dans la Figure 27.

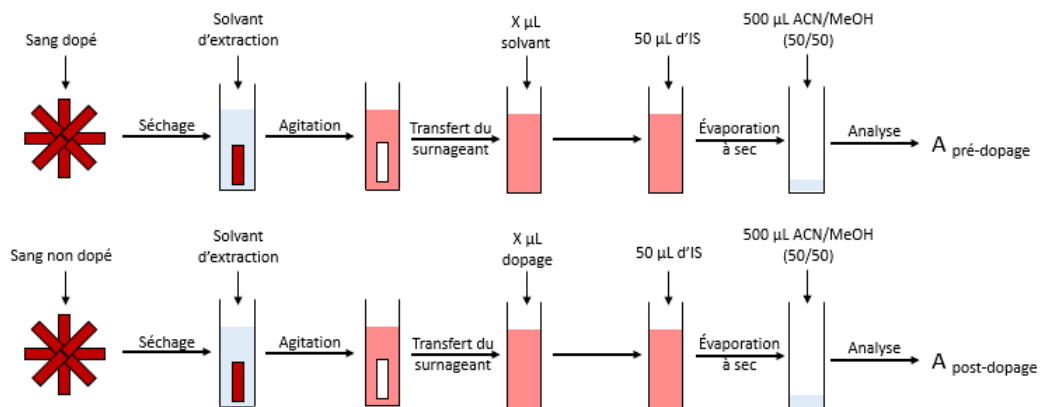


Figure 27 : Procédure pour déterminer le rendement d'extraction lors d'une ESL

Une quantité de sang dopé à une concentration connue est déposée sur un support DBS. Après extraction, un volume précis d'une solution de SI est ajouté. Puis l'extrait est évaporé à sec et reconstitué dans un mélange ACN/MeOH (50/50, v/v). Après analyse, l'aire du pic chromatographique correspond à la masse d'analyte extraite du support ($A_{\text{pré-dopage}}$).

En parallèle, la même quantité de sang non dopé est déposée sur un support DBS. Après extraction, l'extrait est dopé à la même quantité d'analyse que celle du sang. Un volume précis d'une solution de SI est ajouté avant l'étape d'évaporation à sec. Après reconstitution de l'extrait dans un mélange ACN/MeOH (50/50, v/v), l'échantillon est analysé. L'aire du pic chromatographique correspond à la masse d'analyte extraite si le RE est de 100% ($A_{\text{post-dopage}}$). Le rendement d'extraction se calcule de la manière suivante :

$$\text{RE} = \frac{A_{\text{pré-dopage}}}{A_{\text{post-dopage}}} \times 100 \quad (2)$$

Les critères d'acceptabilité des RE sont présentés dans la Figure 28. Idéalement, le RE doit être supérieur à 80%. Une limite d'acceptabilité de 40% a été fixée. Les RE supérieurs à cette limite sont considérés comme acceptables.

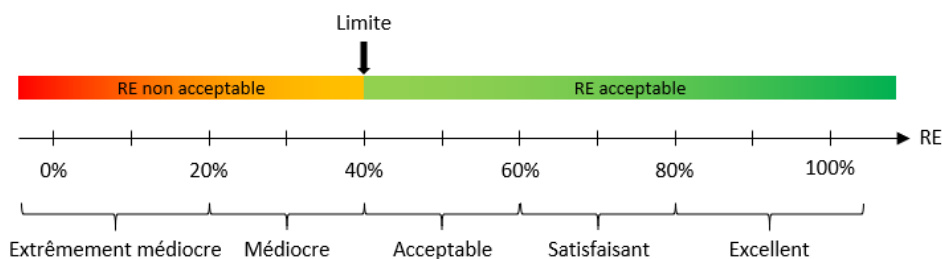


Figure 28 : Critères d'acceptabilités du rendement d'extraction

5.2. Méthode d'extraction initiale

Une méthode d'extraction initiale a été définie. Un volume précis de 100 μL de sang dopé ou non est déposé au centre d'un support DBS. Après séchage, une branche d'un support DBS est découpée et déposée dans un flacon en plastique. L'échantillon est extrait avec 1 mL de méthanol pendant 10 minutes sur un agitateur à bascule en position horizontale (60 osc/min). Le surnageant est transféré dans un flacon en verre puis évaporé à sec sous flux d'azote à 60°C. L'extrait est reconstitué dans 500 μL d'un mélange ACN/MeOH (50/50, v/v). Les essais sont réalisés avec du sang dont l'HCT est fixée à 45%.

5.3. Optimisation du solvant d'extraction

Le premier paramètre à optimiser dans une ESL est le solvant d'extraction. Celui-ci a un impact direct sur le rendement d'extraction. L'objectif est de déterminer le solvant d'extraction qui permet d'obtenir les meilleurs RE pour le plus grand nombre de composés.

Au laboratoire, les pesticides sont extraits des cheveux et des poussières avec un mélange MeOH/ACN (50/50, v/v). L'évaluation du solvant d'extraction a été également réalisée avec les solvants suivants : acétonitrile (ACN), méthanol (MeOH), hexane, dichlorométhane (DCM) et acétate d'éthyle (AcEt).

Le rendement d'extraction a été calculé pour chaque solvant et chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 29 et la Figure 30 et les détails dans l'Annexe 5.

Les résultats des RE obtenus à partir des différents solvants étudiés montrent que :

- L'**acétate d'éthyle** (AcEt) n'est pas un solvant adapté pour l'extraction des pesticides car l'ensemble des pesticides a un rendement non acceptable ($\text{RE} < 40\%$) ;
- L'**acétonitrile** (ACN) n'est pas un solvant adapté pour l'extraction des pesticides car un seul pesticide a un rendement acceptable ($\text{RE} \geq 40\%$) ;
- Le **dichlorométhane** (DCM) permet d'obtenir un rendement acceptable ($\text{RE} \geq 40\%$) pour 4 pesticides ;

- L'**hexane** permet d'obtenir un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$) pour 30 pesticides ;
- Le **mélange ACN/MeOH** permet d'obtenir un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$) pour 43 pesticides ;
- Le **méthanol** (MeOH) permet d'obtenir un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$) pour 92 pesticides.

En conclusion, le **méthanol** est le solvant d'extraction le plus adapté pour l'extraction des pesticides. Il a donc été retenu comme solvant d'extraction pour la suite de ce travail.

5.4. Optimisation de la durée d'extraction

La cinétique a été étudiée avec des durées d'extraction de 15, 30, 45 et 60 minutes. Le solvant d'extraction est du méthanol (1 mL). L'objectif est de déterminer la durée d'extraction qui permet d'obtenir les meilleurs RE pour le plus grand nombre de composés.

Le rendement d'extraction a été calculé pour chaque durée étudiée et chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 31 et les détails dans l'Annexe 5.

Les résultats des RE obtenus à partir des différentes durées d'extraction étudiées montrent que :

- Avec une durée d'extraction de **15 minutes**, 54 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$) ;
- Avec une durée d'extraction de **30 minutes**, 90 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$) ;
- Avec une durée d'extraction de **45 minutes**, 114 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$) ;
- Avec une durée d'extraction de **60 minutes**, 106 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$).

Les essais ont été conduits avec un lot de sang différent de celui utilisé pour l'étude du solvant d'extraction. Cela peut expliquer le nombre différent de pesticides dont le rendement est acceptable par rapport aux essais précédents.

Les RE obtenus avec une durée d'extraction de 15 et 30 minutes sont globalement inférieurs à ceux obtenus avec une durée de 45 minutes. Les RE obtenus avec une durée d'extraction de 60 minutes sont proches de ceux à 45 minutes.

En conclusion, une durée d'extraction de **45 minutes** semble adaptée et a été retenue pour la suite de ce travail.

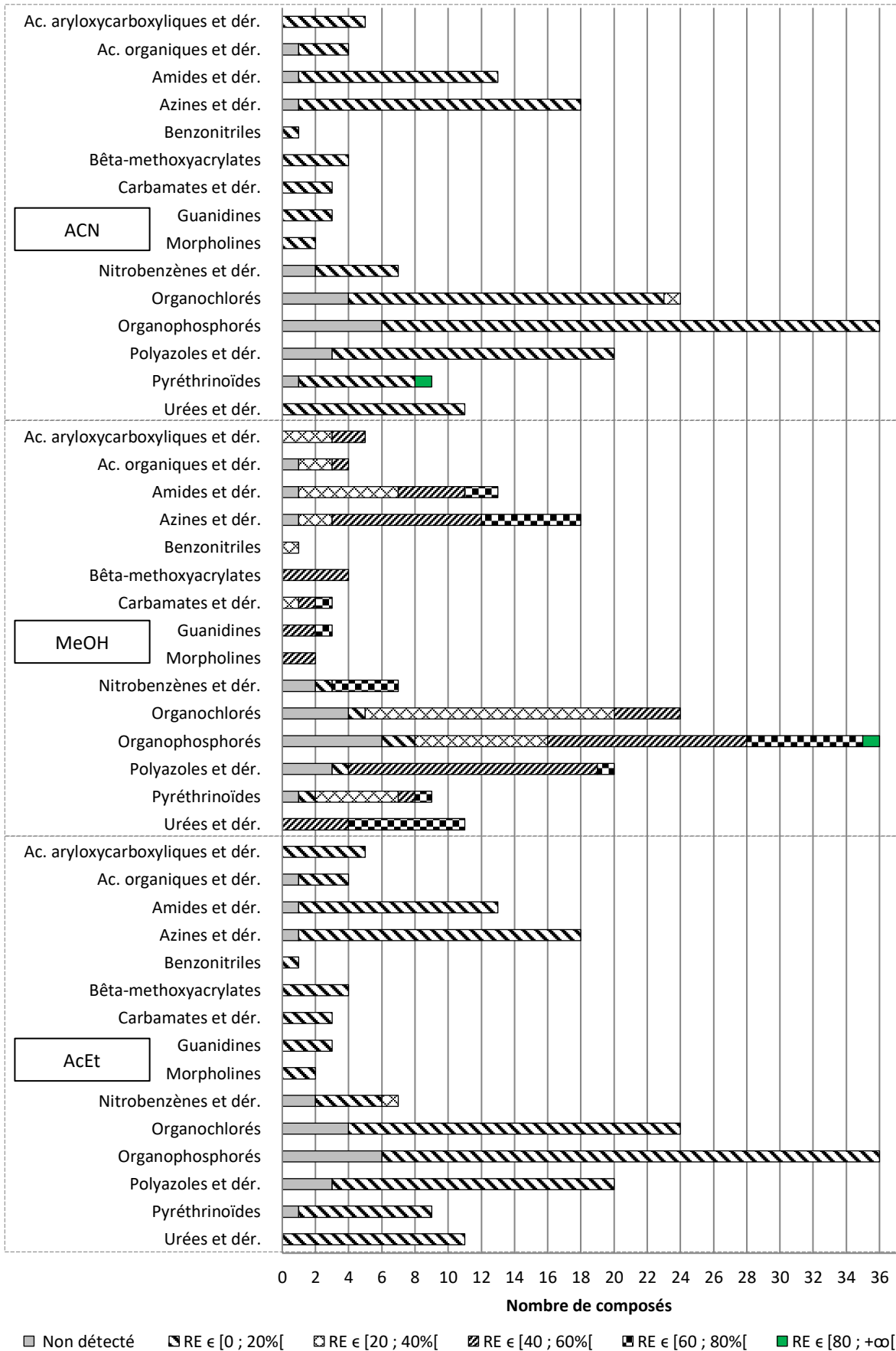


Figure 29 : Rendements d'extraction obtenus avec différents solvants pour 160 pesticides - présentation par famille (1/2)

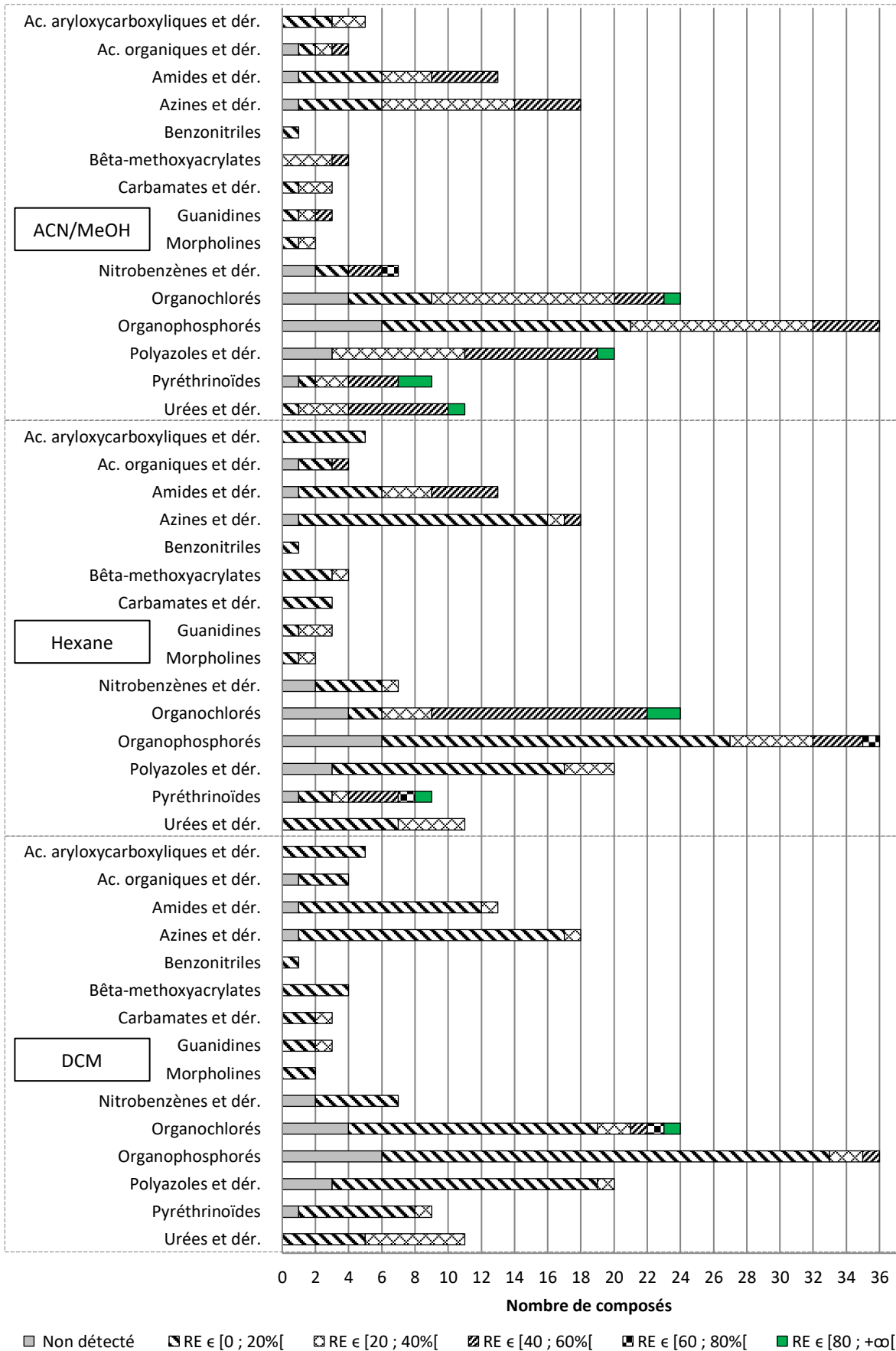


Figure 30 : Rendements d'extraction obtenus avec différents solvants pour 160 pesticides - présentation par famille (2/2)

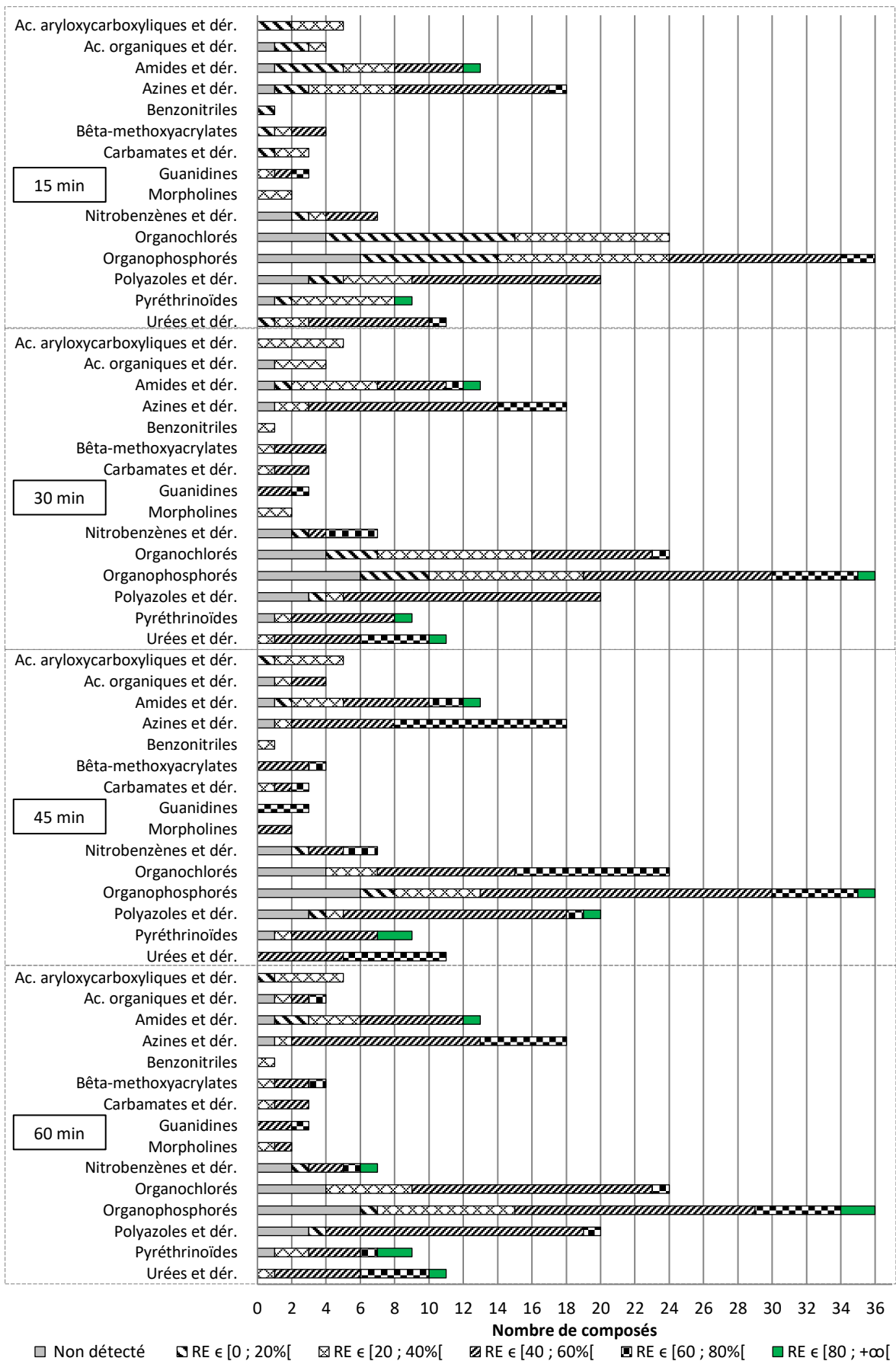


Figure 31 : Rendements d'extraction obtenus avec 4 durées d'extraction pour 160 pesticides - présentation par famille

5.5. Optimisation du volume de solvant d'extraction et extractions successives

Une fois que le solvant et la durée d'extraction ont été déterminés, l'influence du volume de solvant utilisé pour l'extraction et le nombre d'extractions successives ont été étudiés.

Deux volumes ont été testés (500 et 1 000 µL) avec 1 ou 3 extractions successives. Le détail des essais est décrit dans le Tableau 6.

Condition d'extraction	3 x 500 µL x 15 min	3 x 1 000 µL x 15 min	1 x 500 µL x 45 min	1 x 1 000 µL x 45 min
Solvant extraction	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
Volume de solvant	500 µL	1000 µL	500 µL	1000 µL
Durée d'extraction	15 min	15 min	45 min	45 min
Nombre d'extractions	3	3	1	1

Tableau 6 : Descriptif des essais pour déterminer le volume et le nombre d'extractions

Les extractions successives permettent en théorie d'améliorer le rendement d'extraction. Précédemment, une durée d'extraction de 45 minutes a été retenue. Il est possible de réaliser 3 extractions successives de 45 minutes (durée totale d'extraction de 2h15) ou de segmenter ces 45 minutes en 3 extractions successives de 15 minutes (durée totale d'extraction de 45 minutes). Cependant, 3 extractions successives de 45 minutes représentent une durée de préparation d'échantillon trop importante. Elle ne sera donc pas étudiée.

Le rendement d'extraction a été calculé pour chaque essai et chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 32 et les détails dans l'Annexe 5.

Les résultats des RE obtenus à partir des différents essais montrent que :

- Pour 3 ESL de 15 minutes avec un volume de 500 µL de méthanol (**3 x 500 µL x 15 min**), 121 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$), dont 44 avec un excellent RE ($RE \geq 80\%$) ;
- Pour 3 ESL de 15 minutes avec un volume de 1000 µL de méthanol (**3 x 1 000 µL x 15 min**), 118 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$), dont 38 avec un excellent RE ($RE \geq 80\%$) ;
- Pour 1 ESL de 45 minutes avec un volume de 500 µL de méthanol (**1 x 500 µL x 45 min**), 114 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$), dont 9 avec un excellent RE ($RE \geq 80\%$) ;
- Pour 1 ESL de 45 minutes avec un volume de 1000 µL de méthanol (**1 x 1 000 µL x 45 min**), 115 pesticides ont un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$), dont 20 avec un excellent RE ($RE \geq 80\%$).

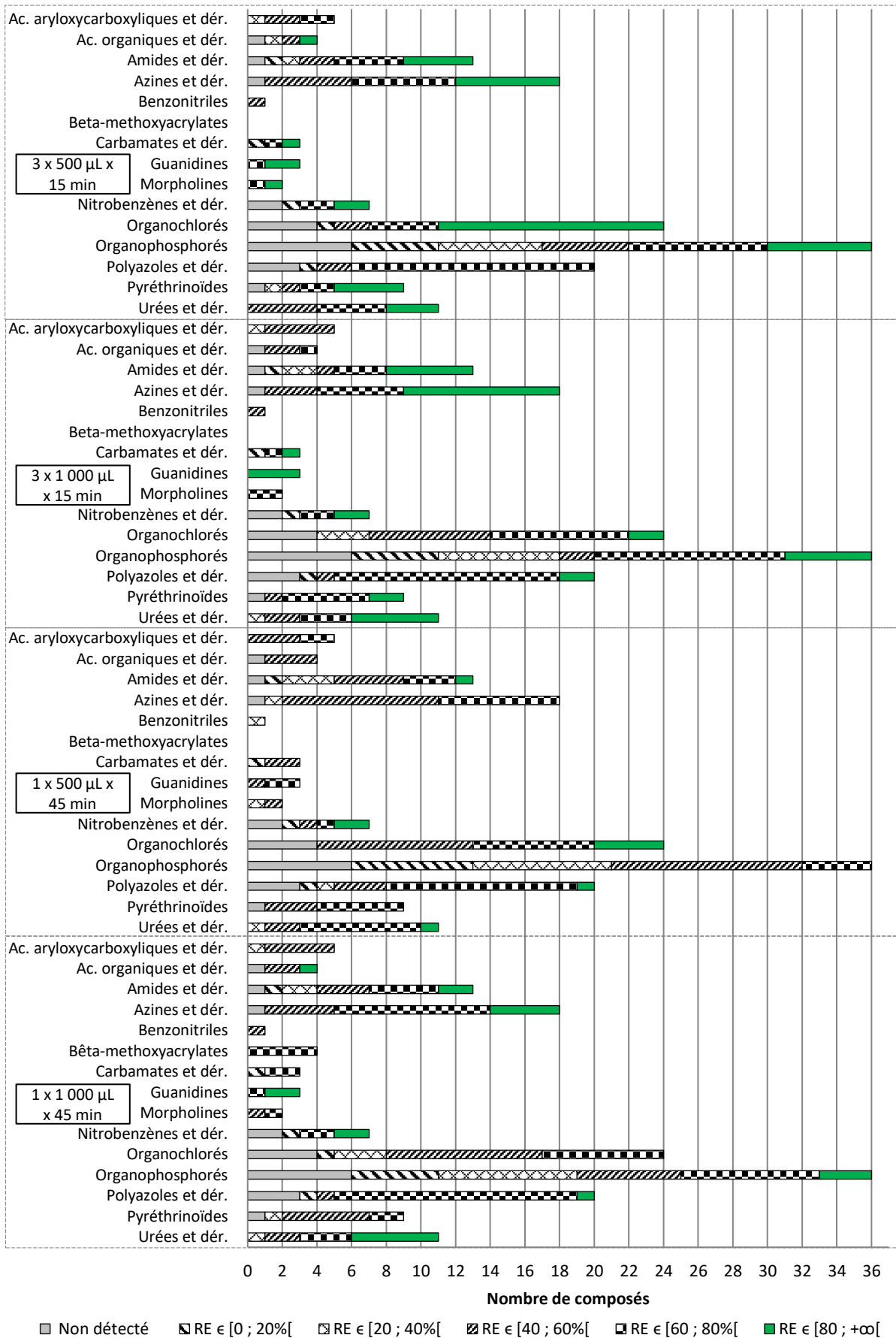


Figure 32 : Rendements d'extraction obtenus avec différentes conditions d'extraction pour 160 pesticides - présentation par famille

Globalement, les meilleurs RE sont obtenus pour les essais avec une triple extraction (3 x 500 µL x 15 min et 3 x 1 000 µL x 15 min). Cependant, les résultats sont meilleurs pour l'extraction avec 3 x 500 µL de méthanol.

En conclusion, une triple extraction de **15 minutes avec 500 µL** de méthanol a été retenue pour le protocole final.

5.6. Optimisation du type d'agitation

L'effet des conditions expérimentales d'extraction a été évalué avec différents types d'extractions (mécanique et bain à ultrasons). Trois extractions successives de 15 minutes avec 500 µL de méthanol ont été réalisées avec trois types d'agitation :

- Agitation mécanique horizontale à 60 osc/min : les flacons sont allongés sur l'agitateur à bascule (protocole initial) ;
- Agitation mécanique verticale à 60 osc/min : les flacons sont positionnés sur un portoir puis sur l'agitateur à bascule ;
- Incubation au bain à ultrasons.

L'agitation mécanique verticale permettrait de gagner du temps. Actuellement, il est nécessaire de déposer les flacons sur l'agitateur en position horizontale. En position verticale, il suffit de déposer le portoir, où sont placés les flacons, directement sur l'agitateur. Pour de grandes séries d'échantillons, cela permet de gagner du temps.

Le rendement d'extraction a été calculé pour chaque essai et chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 33 et les détails dans l'Annexe 5.

Les résultats des RE obtenus à partir des différents types d'extractions étudiés montrent que :

- Avec l'**agitation mécanique en position horizontale** (AM horizontale), 129 pesticides ont un rendement acceptable (RE ≥ 40%), dont 58 avec un excellent RE (RE ≥ 80%) ;
- Avec l'**agitation mécanique en position verticale** (AM verticale), 125 pesticides ont un rendement acceptable (RE ≥ 40%), dont 37 avec un excellent RE (RE ≥ 80%) ;
- Avec l'**agitation au bain à ultrasons** (bain US), 131 pesticides ont un rendement acceptable (RE ≥ 40%), dont 38 avec un excellent RE (RE ≥ 80%).

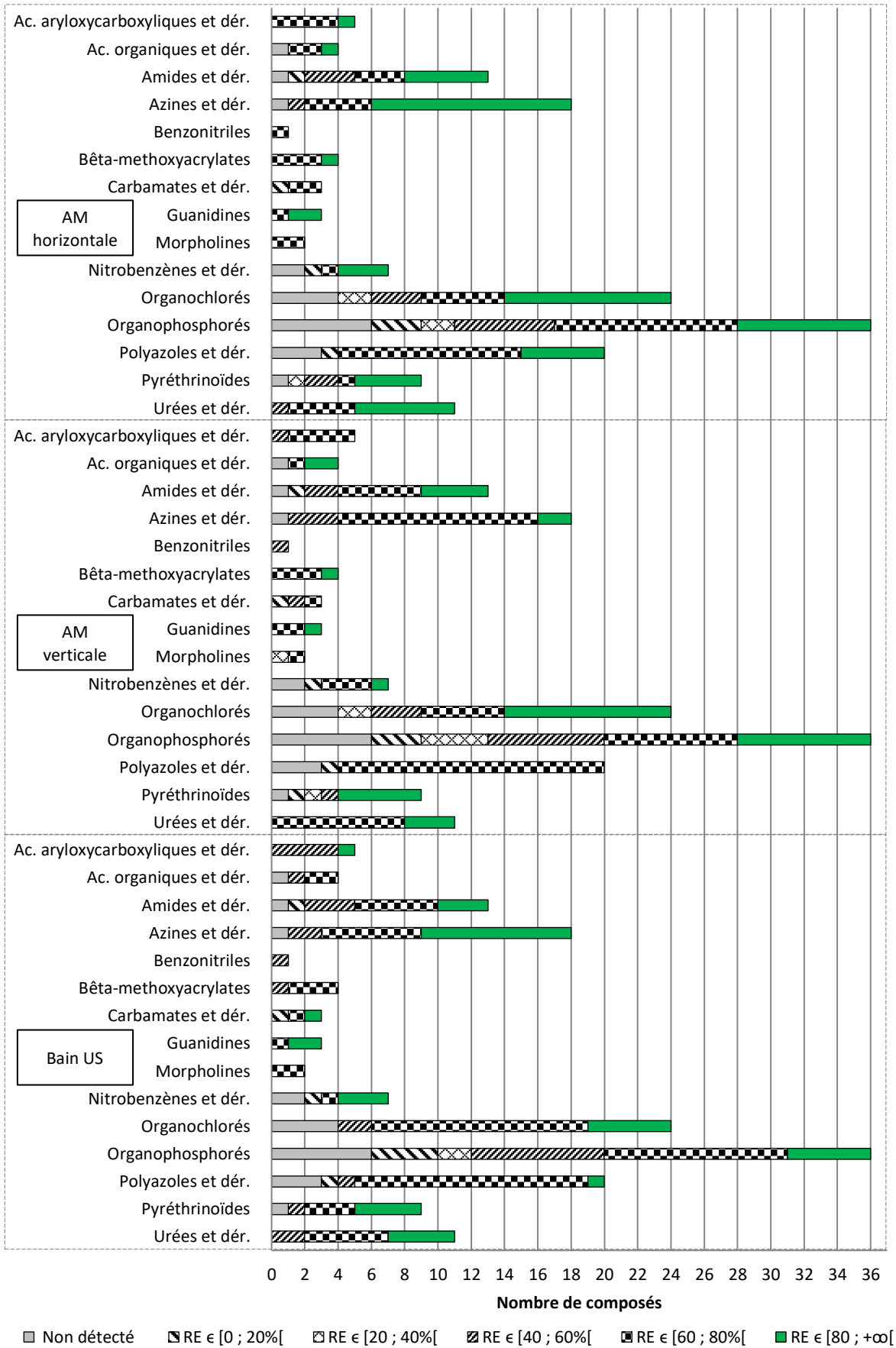


Figure 33 : Rendements d'extraction obtenus avec différents types d'agitation pour 160 pesticides - présentation par famille

Le nombre de pesticides avec un rendement acceptable ($RE \geq 40\%$) est similaire entre les trois essais. L'agitation dans un bain à ultrasons n'est pas adaptée : le bas des étiquettes scotchées sur les flacons est immergé dans l'eau du bain, entraînant un décollement de plusieurs d'entre elles. Le positionnement des tubes sur l'agitateur en position verticale permet effectivement de gagner du temps, mais le gain est faible. Le positionnement horizontal dure environ 1 seconde par échantillon, soit 6 secondes pour la manipulation (3 positionnements sur l'agitateur et 3 sur le portoir). Pour une série de 50 échantillons, cela prend 5 minutes contre 6 secondes en position verticale.

En conclusion, le nombre de pesticides ayant un excellent RE ($RE \geq 80\%$) étant plus important avec une **agitation mécanique en position horizontale**, ce type d'agitation a été retenu pour le protocole final malgré la perte de temps.

5.7. Étude de l'effet de l'évaporation sur la dégradation des composés

Le protocole d'extraction comprend une étape d'évaporation à sec. Il est nécessaire de vérifier si les composés se dégradent ou s'évaporent lors de cette étape. Pour cela, une solution à 200 ng/mL de pesticides dans de l'ACN/MeOH (50/50, v/v) a été préparée (sans évap). Les essais suivants ont été réalisés en triplicat :

- Un volume précis de 500 μL de cette solution a été ajouté dans un flacon, puis 1 000 μL de méthanol (volume final de 1 500 μL - combinaison de 3 x 500 μL comme dans le protocole d'extraction). Le tout a été évaporé à sec sous flux d'azote à 60°C puis reconstitué dans 500 μL d'ACN/MeOH (50/50, v/v) (évap) ;
- Un volume précis de 500 μL de la solution à 200 ng/mL a été ajouté dans un flacon, puis 1 000 μL de méthanol (volume final de 1 500 μL - combinaison de 3 x 500 μL comme dans le protocole d'extraction) et 20 μL d'octanol. Le tout a été évaporé à sec sous flux d'azote à 60°C puis reconstitué dans 500 μL d'ACN/MeOH (50/50, v/v) (évap avec oct) ;

L'octanol, possède une fonction alcool qui permet de solubiliser les composés polaires et une longue chaîne carbonée (C8) pour solubiliser les composés apolaires. Lors de l'évaporation, les composés auront tendance à se concentrer dans l'octanol lorsque le solvant s'évapore. Grâce à son point d'ébullition élevé (195°C), l'octanol ne s'évapore pas. En théorie, il pourrait permettre de limiter la perte de composés lors de l'étape d'évaporation.

Un volume précis de 50 μL d'IS a été ajouté avant l'analyse des solutions (standard interne d'injection). Après analyse des solutions (sans évaporation, évaporation avec ou sans octanol), le pourcentage de perte (%P) a été calculé avec la formule suivante pour chaque composé :

$$\%P = \frac{A_{\text{sans évap}} - A_{\text{évap}}}{A_{\text{sans évap}}} \quad (3)$$

Plus le %P est élevé, plus la perte du composé est importante lors de l'étape d'évaporation. Le %P a été calculé pour chaque essai et chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 34 et les détails dans l'Annexe 5. Idéalement, le %P doit être compris entre +20 et -20% (zone verte).

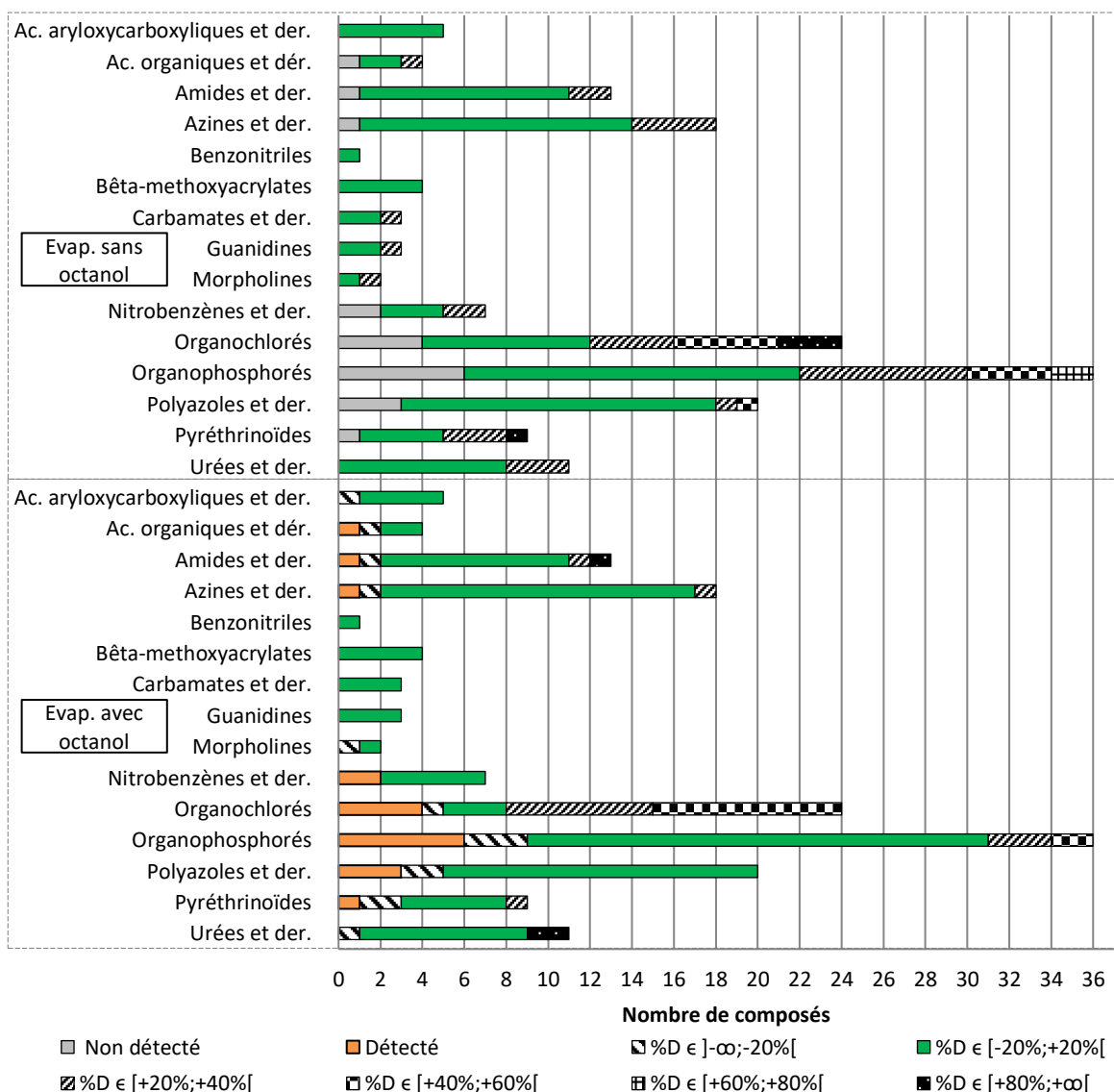


Figure 34 : Influence de l'évaporation à sec sous flux d'azote à 60°C pour 160 pesticides - présentation par famille

Les résultats des %P obtenus montrent que :

- Avec une évaporation **classique** (évap. sans octanol), 94 pesticides ne sont pas influencés par l'évaporation ($-20\% \leq \%P \leq +20\%$) ;
- Avec une évaporation en présence **d'octanol** (évap. avec octanol), 100 pesticides ne sont pas influencés par l'évaporation ($-20\% \leq \%P \leq +20\%$). Lors de cette expérimentation, il a été

observé que 14 pesticides ont un %P négatif ($\%P \leq -20\%$). Un « effet matrice positif » se produit spécifiquement en présence d'octanol et se traduit par un affinement des pics chromatographiques de plusieurs composés et une augmentation de l'aire de ces pics. Cet « effet matrice » a amélioré le signal pour 19 composés, indiqué en « Détecté » dans la Figure 34, permettant ainsi de diminuer la limite de détection.

L'ajout d'octanol avant l'étape d'évaporation permet d'améliorer les résultats en limitant la perte des analytes et en ajoutant un « effet matrice positif ».

En conclusion, un volume de **20 µL d'octanol** sera ajouté à l'extrait avant l'étape de concentration par évaporation sous flux d'azote.

5.8. Méthode d'extraction optimisée

Après l'étude et l'optimisation des différents paramètres d'extraction, le protocole d'extraction est le suivant :

- 1 branche du support DBS est découpée et transférée dans un flacon de 1,5 mL ;
- 500 µL de méthanol et 50 µL de la solution d'IS sont ajoutés dans le flacon ;
- Les composés sont extraits pendant 15 minutes sur un agitateur à bascule en position horizontale. Le surnageant est prélevé et transféré dans un flacon en verre.
- Deux extractions supplémentaires successives de 15 minutes sont réalisées avec 500 µL de méthanol. Les surnageants sont combinés dans le flacon en verre ;
- Un volume de 20 µL d'octanol est ajouté à l'extrait avant l'étape d'évaporation à sec sous flux d'azote à 60°C ;
- L'extrait est reconstitué dans 500 µL d'un mélange ACN/MeOH (50/50 v/v) ;
- L'extrait est analysé en GC-MS/MS et LC-MS/MS.

6. ROBUSTESSE DE LA MÉTHODE D'EXTRACTION

L'European Bioanalysis Forum (EBF) recommande d'étudier l'impact l'hématocrite (viscosité du sang) sur les performances de la méthode [25]. En effet, ce paramètre, appelé aussi HCT, peut influencer la formation des spots (le volume de sang déposé), le temps de séchage, l'homogénéité, la robustesse et la reproductibilité des essais.

L'EBF recommande de faire varier le taux hématocrite entre 30-35% et 55-60%. Le protocole de préparation de sang avec une HCT fixée est décrit dans le Ch.II-A §3.5 (p.60). Pour l'ensemble des essais, les valeurs d'HCT de 35%, 45% et 55% ont été étudiées.

6.1. Les tests statistiques utilisés

Afin de comparer statistiquement les résultats, les tests de Shapiro-Wilk, Brown-Forsythe, Student, ANOVA, Wilcoxon-Mann-Whitney et Kruskal-Wallis ont été appliqués [124]. Chacun de ces tests est décrit dans cette section.

L'objectif de ces tests de comparaison de population est de déterminer si les échantillons sont issus de la même population. Ils permettent, entre autres, de comparer les moyennes ou les variances entre plusieurs échantillons ou entre un échantillon et une référence [124].

Avec l'hypothèse que le ou les échantillons suivent une loi paramétrée (distribution normale de la population), les tests statistiques réalisés sont dits **paramétriques**. Si aucune hypothèse n'est faite sur la distribution des variables, des tests dits **non paramétriques** sont appliqués.

Quel que soit le type de test appliqué, un test statistique de comparaison s'exprime sous la forme suivante :

- $H_0 : \theta = \theta_0$;
- $H_1 : \theta \neq \theta_0$.

Avec θ le paramètre étudié et θ_0 le paramètre de référence. Un seuil d'acceptation α est défini préalablement (généralement 5%). Une statistique T est calculée en fonction du test statistique sélectionné. Cette statistique est comparée à une valeur critique T_{crit} [125]:

- Si $T < T_{crit}$, alors **H_0 est acceptée** avec une erreur de seconde espèce β . Cette erreur β correspond au fait d'accepter H_0 alors que celle-ci est fautive (faux positif) ;
- Si $T > T_{crit}$, alors **H_0 est rejetée** en faveur de H_1 avec une erreur de première espèce α . Cette erreur α correspond au fait de rejeter H_0 alors que celle-ci est vraie (faux négatif).

La statistique d'un test peut aussi être déterminée avec la **p-value**. Cette valeur correspond à la probabilité d'obtenir un effet égal ou plus extrême que celui observé en supposant que H_0 est vraie. [125,126]. Plus la p-value est faible, plus l'hypothèse H_0 est improbable. Elle fournit donc une preuve de la force du test.

La valeur de p-value est comparée à un seuil, généralement 0,05. Cependant, l'utilisation d'un seuil entraîne une réponse binaire qui supprime de l'information [127]. Soit, par exemple, les tests statistiques avec les valeurs suivantes : $p_1 = 0,052$ (non significatif), $p_2 = 0,048$ (significatif), $p_3 = 0,3$ (non significatif) et $p_4 = 0,005$ (significatif). p_1 et p_3 sont non statistiquement significatif, c'est-à-dire que l'hypothèse H_0 est acceptée avec une interprétation binaire. Or p_1 est très proche du seuil 0,05, donc l'acceptation de H_0 est à la limite d'être non significatif. L'interprétation entre p_1 et p_3 ne devrait donc pas être la même. La même logique peut s'appliquer entre p_2 et p_4 . De plus, p_1 et p_2 sont très proches et peuvent être considérés comme similaires [127].

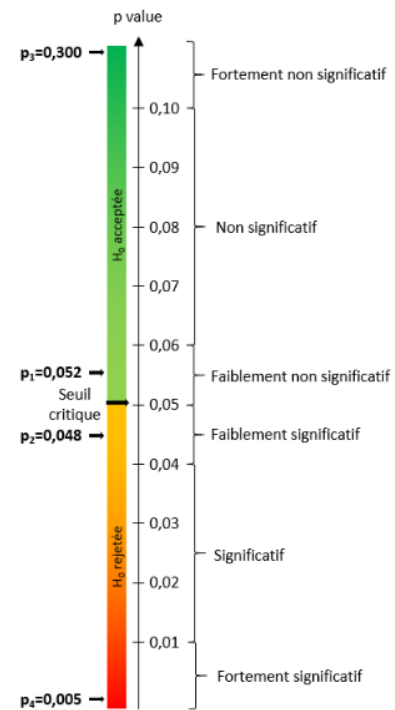


Figure 35 : Critères de p-values, d'après [123]

Par conséquent, l'interprétation de l'ensemble des tests statistiques a été réalisée selon la valeur de p-value, mais sans utiliser de seuil. Les critères présentés dans la Figure 35 ont été utilisés. [128]

6.1.1. Comparaison de moyennes

L'ensemble des tests statistiques de comparaison de moyennes avec leurs descriptifs et leurs calculs est issu du support de cours de statistiques M. Rakatomalala [124]. Les différents tests utilisés dans ce mémoire sont décrits ci-dessous. Les formules mathématiques sont détaillées dans l'Annexe 6.

Il existe plusieurs tests statistiques pour comparer des moyennes : des tests paramétriques comme Student et ANOVA et des tests non paramétriques comme Wilcoxon-Mann-Whitney et Kruskal-Wallis. Le choix du test dépend de la distribution (normale ou non) et de homoscedasticité (égalité des variances) des échantillons.

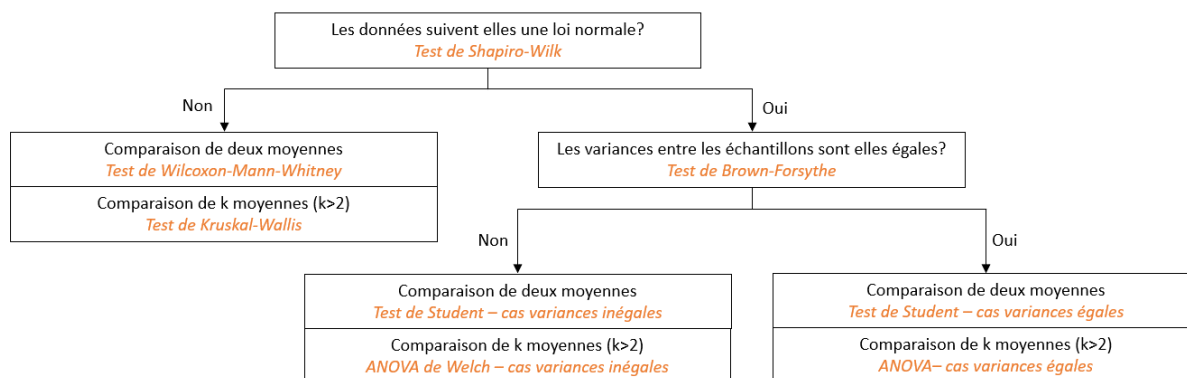


Figure 36 : Arbre de décision pour le choix du test statistique de comparaison de moyennes, d'après [129]

La première étape pour sélectionner le test statistique adéquat consiste à tester la normalité des échantillons. Pour cela un test de **Shapiro-Wilk** est utilisé. Ce test est adapté pour les échantillons de petite taille ($n \leq 50$).

Si l'ensemble des échantillons à comparer suit une loi normale, alors des tests paramétriques pourront être utilisés : les tests de Student et ANOVA. Cependant, l'utilisation de ces tests nécessite de vérifier l'homoscédasticité, c'est à dire l'égalité des variances. Pour ce faire, un test de **Brown-Forsythe** est utilisé. Ce test, qui est une généralisation du test de Levene, permet de comparer k variances ($k \geq 2$). Ce test est plus robuste que le test de Levene, c'est pourquoi il a été retenu.

Si les échantillons ont des variances identiques, les moyennes vont pouvoir être comparées. Si deux moyennes sont comparées, alors un **test de Student** est réalisé. Ce test prend en compte la dispersion des résultats des séries. Donc à moyennes égales, plus la dispersion (variance) est faible, plus l'hypothèse H_0 aura de risque d'être rejetée (inégalité des moyennes). Ce test est relativement robuste car un écart modéré par rapport à la normalité des distributions ne le perturbe pas. Pour comparer plusieurs moyennes ($k > 2$), un **test ANOVA** (analyse des variances) est réalisé. Ce test est une généralisation du test de Student de comparaison de 2 moyennes. Ce test est très robuste par rapport à l'hypothèse de la normalité, c'est-à-dire qu'un écart par rapport à la normalité des distributions n'aura pas d'impact sur le résultat du test.

Si les échantillons ont des variances inégales, les moyennes pourront quand même être comparées mais les tests prendront en compte cette inégalité. Si deux moyennes sont comparées, alors un **test de Student pour variances inégales** est appliqué. Pour comparer plusieurs moyennes ($k > 2$), un **test ANOVA de Welch pour variances inégales** est appliqué.

Si au moins l'un des échantillons ne suit pas la loi normale, des tests non paramétriques devront être utilisés. Le test de **Wilcoxon-Mann-Whitney**, qui repose sur la notion de rang, est le test de référence

non paramétrique pour comparer 2 populations. Pour toutes les configurations autres que gaussienne (ne suivant pas la loi normale), il surclasse le test de Student. Pour comparer k populations, le test de **Kruskal-Wallis** est utilisé. Il est considéré comme l'alternative non paramétrique du test ANOVA dès que la distribution des données n'est plus gaussienne. Ce test est une généralisation du test de Wilcoxon-Mann-Whitney.

6.1.2. Comparaison de variances

L'ensemble des tests statistiques de comparaison de variances avec leurs descriptifs et leurs calculs est issu du support de cours de M. Rakatomalala [124]. Les différents tests utilisés dans ce mémoire sont décrits ci-dessous. Les formules mathématiques utilisées sont détaillées dans l'Annexe 6.

Pour comparer les variances de k séries, un test de **Brown-Forsythe** est réalisé.

6.2. Le protocole d'extraction

Pour chaque essai, le protocole d'extraction développé précédemment est appliqué (Ch.II-A §5.8 p.75). Brièvement, un nombre de branches précis d'un DBS est découpé et transféré dans un flacon en plastique puis 50 µL de la solution d'IS et 500 µL de méthanol sont ajoutés. Les composés sont extraits pendant 15 minutes sur l'agitateur à bascule. Le surnageant est prélevé et transféré dans un flacon en verre. Deux extractions supplémentaires successives de 15 minutes sont réalisées avec 500 µL de méthanol. Les surnageants sont combinés dans le flacon en verre et un volume de 20 µL d'octanol est ajouté avant une évaporation à sec sous flux d'azote à 60°C. Ensuite l'extrait est reconstitué dans 500 µL d'un mélange ACN/MeOH (50/50, v/v) puis analysé en GC-MS/MS et LC-MS/MS.

6.3. Influence d'hématocrite sur la répétabilité

Répétabilité intra-DBS :

La répétabilité intra-DBS correspond à l'homogénéité du dépôt de sang sur le support. Celle-ci a été étudiée à 3 niveaux d'HCT (35, 45 et 55%) en triplicat afin de vérifier l'impact de l'HCT sur la répétabilité intra-DBS. Un DBS pour une HCT donnée a été préparé avec du sang dopé à 800 ng/mL (voir Ch.II-A §3.5 p.60). Après séchage du DBS, 3 branches ont été découpées et déposées dans 3 flacons en plastique (1 branche par flacon). Ensuite, le protocole d'extraction a été appliqué.

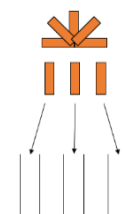


Figure 37 : Protocole pour étudier la répétabilité intra-DBS

Pour chaque molécule, les résultats sont sous la forme suivante : R_{i-HCT} avec i le réplicat ($i = 1, 2$ ou 3). Un test de Brown-Forsythe avec un seuil de risque de 5% a été réalisé entre les différentes séries pour chaque pesticide. Les hypothèses sont les suivantes :

- H_0 : $VAR(R_{i-35}) = VAR(R_{i-45}) = VAR(R_{i-55})$. L'HCT n'a pas d'influence significative sur l'homogénéité. Les variances sont statistiquement égales ;
- H_1 : $VAR(R_{i-35}) \neq VAR(R_{i-45}) \neq VAR(R_{i-55})$. L'HCT a une influence significative sur l'homogénéité. Les variances ne sont pas statistiquement égales.

Répétabilité inter-DBS :

La répétabilité inter-DBS correspond à la variation du dépôt de sang (homogénéité) entre les supports DBS. Celle-ci a été étudiée à 3 niveaux d'HCT (35, 45 et 55%) en triplicat sur 3 supports différents afin de vérifier l'impact de l'HCT sur la répétabilité inter-DBS. Au total, 3 DBS avec une même HCT ont été préparés avec du sang dopé à 800 ng/mL (voir Ch.II-A §3.5 p.60). Après séchage des supports, 1 branche de chaque DBS a été découpée et transférée dans un flacon en plastique. Ensuite le protocole d'extraction a été appliqué.

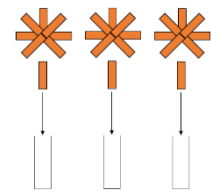


Figure 38 : Protocole pour étudier la répétabilité inter-DBS

Pour chaque molécule, les résultats sont sous la forme suivante : DBS_{j-HCT} avec j le DBS étudié ($j = 1, 2$ ou 3). Un test de Brown-Forsythe a été appliqué entre les différentes séries pour chaque pesticide. Les hypothèses sont les suivantes :

- H_0 : $VAR(DBS_{j-35}) = VAR(DBS_{j-45}) = VAR(DBS_{j-55})$. L'HCT n'a pas d'influence significative sur la répétabilité inter-DBS. Les variances sont statistiquement égales ;
- H_1 : $VAR(DBS_{j-35}) \neq VAR(DBS_{j-45}) \neq VAR(DBS_{j-55})$. L'HCT a une influence significative sur la répétabilité inter-DBS. Les variances ne sont pas statistiquement égales.

Résultats et conclusion :

La p-value a été calculée pour chaque pesticide et pour chacun des essais réalisés (répétabilité intra et inter-DBS). Les résultats détaillés sont présentés dans l'Annexe 7.

Pour les 160 pesticides détectés, l'HCT a une influence hautement non significative (p -values $> 0,10$) sur la répétabilité intra-DBS et sur la répétabilité inter-DBS.

En conclusion, les résultats pour les 160 pesticides montrent que l'HCT n'a pas d'influence sur la **variabilité** des résultats.

6.4. Influence du nombre de branches extraites sur le RE

L'augmentation du nombre de branches permet en théorie d'augmenter la quantité de sang analysé pour les échantillons et de diminuer la valeur de la LQ. La préparation des échantillons de sang est indépendante du nombre de branches analysées. Il faut donc vérifier que les conditions d'extraction permettent d'obtenir les mêmes rendements d'extraction avec 1 ou 4 branches. Par précaution, les analyses sont réalisées avec 4 branches maximum (sur 8), afin de pouvoir réaliser si nécessaire une seconde préparation. Pour ce test, l'HCT a été fixée à 45%.

Un DBS a été préparé avec du sang non dopé. Un nombre précis de branches (1 ou 4) du DBS a été découpé et transféré dans un flacon en plastique. Ensuite le protocole d'extraction a été appliqué. Avant l'étape d'évaporation, l'extrait a été dopé avec 10 ng de pesticides si 1 branche a été extraite. Si 4 branches ont été extraites, l'extrait a été dopé avec 40 ng de pesticides. Les résultats obtenus correspondent à $A_{\text{post-dopage}}$ (signal équivalent à un rendement de 100%).

En parallèle, un DBS a été préparé avec du sang dopé à 800 ng/mL (équivalent à 10 ng par branche). Un nombre précis de branches (1 ou 4) du DBS a été découpé et déposé dans 2 flacons en plastique. Ensuite le protocole d'extraction a été appliqué. Avant l'étape d'évaporation, un volume précis de méthanol a été ajouté à l'extrait afin d'obtenir le même volume total. Les résultats obtenus correspondent à $A_{\text{pré-dopage}}$.

Le ratio $A_{\text{pré-dopage}}/A_{\text{post-dopage}}$ correspond au rendement d'extraction (RE). Les essais ont été réalisés en triplicat.

Les tests statistiques pour comparer deux moyennes ont été réalisés (Student avec variances égales ou inégales et Wilcoxon-Mann-Whitney) afin de vérifier si les RE sont égaux. Les hypothèses sont les suivantes :

- $H_0 : m(\text{RE}_{1\text{br}}) = m(\text{RE}_{4\text{br}})$. Le nombre de branches n'a pas d'influence sur le RE. Les moyennes sont statistiquement égales ;
- $H_1 : m(\text{RE}_{1\text{br}}) \neq m(\text{RE}_{4\text{br}})$. Le nombre de branches a une influence sur le RE. Les moyennes sont statistiquement différentes.

La p-value a été calculée pour chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 39 et les détails dans l'Annexe 7.

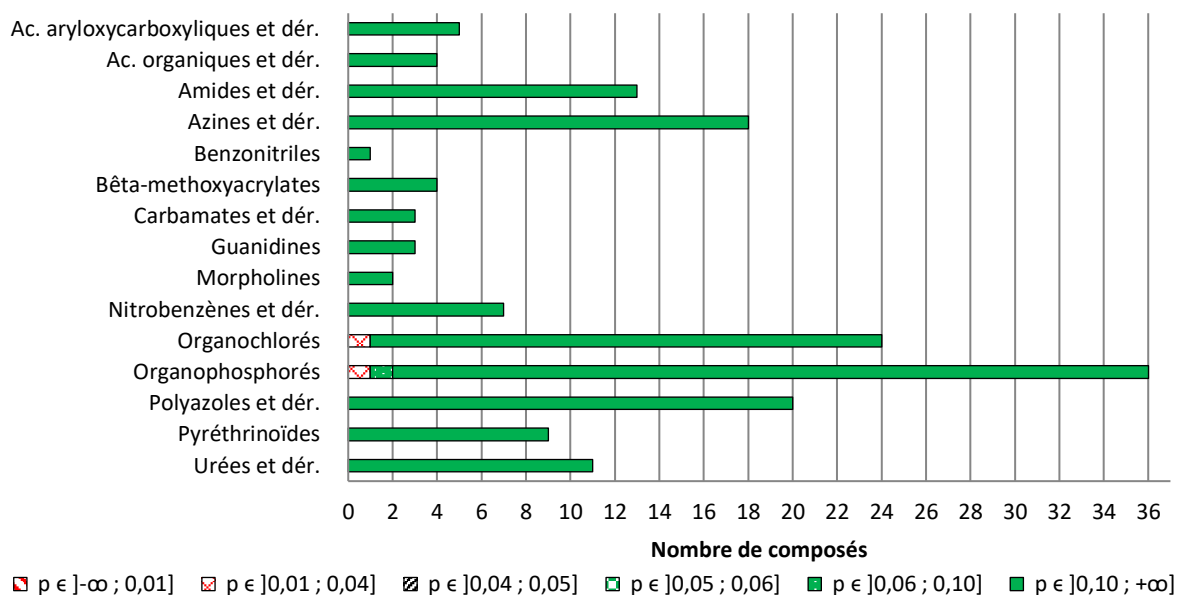


Figure 39 : p-values obtenues pour les tests statistiques permettant d'étudier l'influence du nombre de branches extraites sur le RE pour 160 pesticides - présentation par famille

Les résultats des p-values obtenus à partir des tests statistiques pour étudier l'influence du **nombre de branches analysées sur le RE** montrent que :

- L'influence est non significative (p-values > 0,06) pour l'ensemble des familles de pesticides hormis les organochlorés et organophosphorés ;
- L'influence est significative (p-values ≤ 0,04) pour 1 organophosphoré (chlorpyriphos-méthyl) et 1 organochloré (lindane).

En résumé, le **nombre de branches analysées n'a pas d'influence sur le RE** sauf pour 2 composés.

Lors de la validation de la méthode, le nombre de branches analysées pour l'étude du rendement d'extraction (et donc des échantillons) sera fixé à **4 branches**. Pour les 2 molécules dont le nombre de branches analysées à une influence sur le RE, il ne sera pas possible d'analyser ultérieurement un nombre de branches différent.

6.5. Influence du nombre de branches analysées sur le biais

L'augmentation du nombre de branches permet d'augmenter la quantité de sang analysée pour les échantillons et donc en théorie de diminuer la valeur de la LQ. La préparation des échantillons est indépendante du nombre de branches analysées. Il faut donc vérifier qu'il n'y a pas de différence significative sur les résultats quel que soit le nombre de branches analysées. L'influence du nombre de branches a été étudiée avec 4 lots de sangs différents.

Pour cela, 4 DBS ont été préparés avec 4 lots de sangs différents. Après séchage, 5 branches de chaque DBS sont découpées puis 1 et 4 branches sont déposées dans 2 flacons en plastique. Ensuite le protocole d'extraction a été appliqué en utilisant du méthanol dopé à 100 ng/mL lors de la première extraction.

Le biais entre la concentration théorique (100 ng/mL) et la concentration expérimentale (déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage) a été calculé (1 biais pour chaque lot de sang). Pour une molécule, la moyenne des 4 biais a été calculée. Les résultats sont présentés dans la Figure 41 et les détails dans l'Annexe 7.

Lorsque le biais est compris entre -20% et +20%, celui-ci est jugé acceptable (zone verte). Dans le cas contraire, le résultat n'a pas une justesse acceptable.

Les résultats des biais obtenus pour étudier l'influence du **nombre de branches analysées sur la justesse** montrent que :

- L'analyse de **1 branche** permet d'obtenir un biais acceptable pour 116 pesticides. 9 pesticides ont un biais inférieur à -20% et 35 ont un biais supérieur à +20% ;
- L'analyse de **4 branches** permet d'obtenir un biais acceptable pour 121 pesticides. 11 ont un biais inférieur à -20% et 28 ont un biais supérieur à +20%. L'analyse de 4 branches permet d'améliorer le biais de 36 pesticides ($|\text{Biais}| \rightarrow 0$).

Un important biais positif (biais $\geq +40\%$) ou négatif (biais $\leq -40\%$) a été observé pour plusieurs molécules. Il y a une forte suspicion d'effet matrice.

L'analyse de **4 branches** permet d'obtenir globalement **une meilleure justesse**. Le biais d'une méthode est pris en compte lors de sa validation. Par conséquent, les molécules dont le biais est trop important ne respecteront probablement pas les critères de validation. Pour inclure l'impact des différents sangs, il faudra utiliser plusieurs lots de sang lors de la validation.

L'analyse de 4 branches n'a pas d'influence sur le RE de la plupart des molécules et permet d'obtenir globalement de meilleurs biais que l'analyse d'une seule branche. Donc, 4 branches seront analysées systématiquement pour les échantillons afin d'augmenter la quantité de sang analysée et donc d'abaisser les limites de quantification.

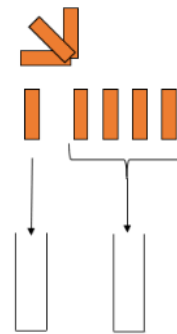


Figure 40 : Protocole pour étudier l'influence du nombre de branches sur le biais

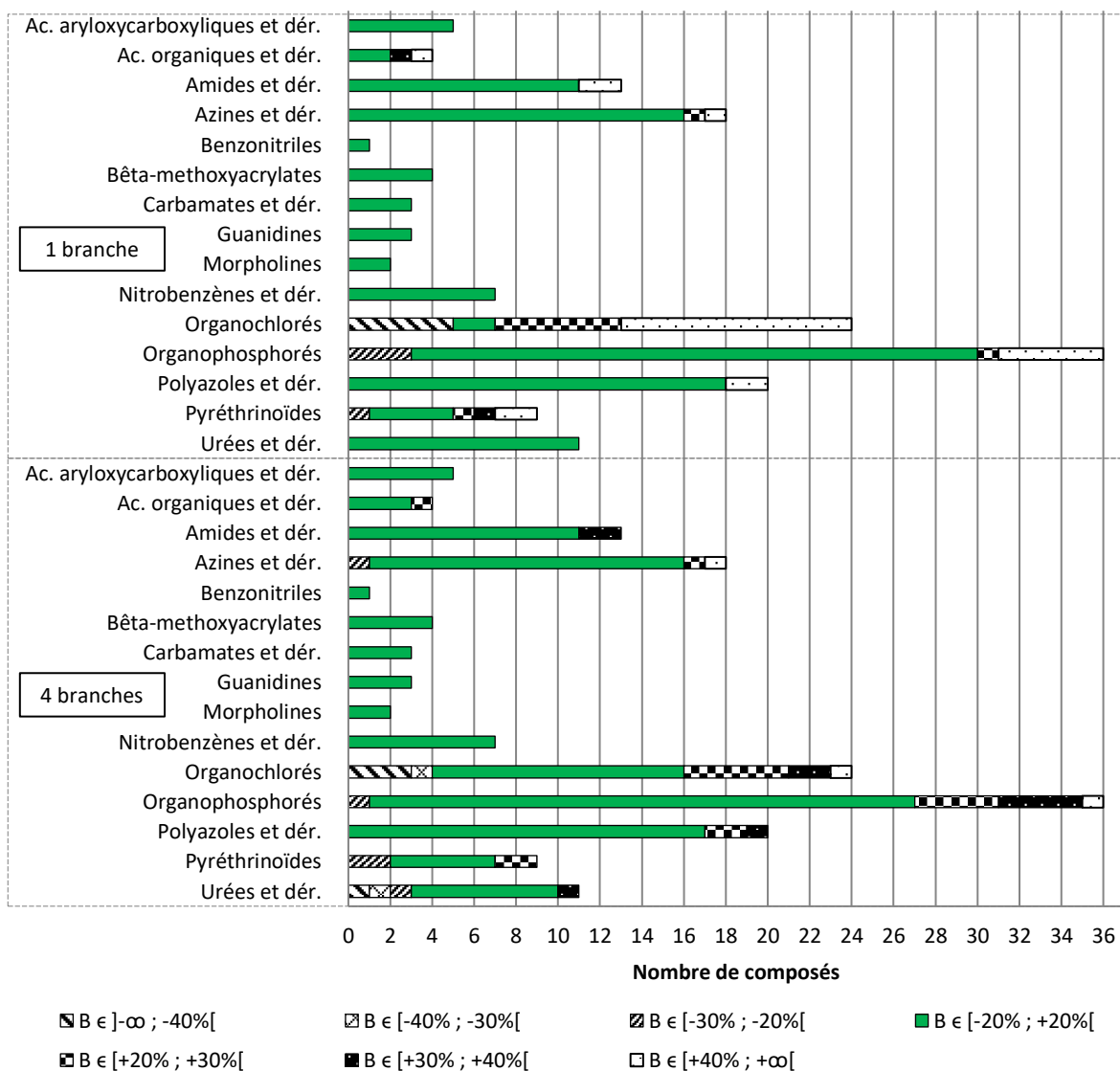


Figure 41 : Influence du nombre de branches analysées sur la justesse de 160 pesticides - présentation par famille

6.6. Influence de l'hématocrite sur le rendement d'extraction

La viscosité du sang peut avoir une influence sur le rendement d'extraction. Celle-ci a été étudiée à 3 niveaux d'HCT (35, 45 et 55%) en triplicat.

Un DBS pour une HCT donnée a été préparé avec du sang non dopé. Après séchage, 4 branches du DBS ont été découpées et transférées dans un flacon en plastique. Ensuite le protocole d'extraction a été appliqué. Avant l'étape d'évaporation, l'extrait a été dopé avec 40 ng de pesticides. Le résultat obtenu correspond à $A_{\text{post-dopage}}$.

En parallèle, trois DBS pour une HCT donnée ont été préparés avec du sang dopé à 800 ng/mL (équivalent à 10 ng par branche). Après séchage, 4 branches (équivalent à 40 ng de pesticides) de chaque DBS ont été découpées et transférées dans 3 flacons en plastique. Ensuite le protocole

d'extraction a été appliqué. Avant l'étape d'évaporation, un volume précis de méthanol a été ajouté à l'extrait pour avoir le même volume total. Le résultat obtenu correspond à $A_{\text{pré-dopage}}$.

Le ratio $A_{\text{pré-dopage}}/A_{\text{post-dopage}}$ correspond au rendement d'extraction.

Pour chaque molécule, les résultats sont sous la forme suivante : $RE_{i\text{-HCT}}$ avec i le réplicat ($i = 1, 2$ ou 3). Les tests statistiques pour comparer plusieurs moyennes ont été réalisés (ANOVA avec variances égales ou inégales et Kruskal-Wallis) afin de vérifier si les RE sont égaux. Les hypothèses sont les suivantes :

- $H_0 : m(RE_{\text{HCT}=35\%}) = m(RE_{\text{HCT}=45\%}) = m(RE_{\text{HCT}=55\%})$. L'HCT n'a pas d'influence significative sur le rendement d'extraction. Les moyennes sont statistiquement égales ;
- $H_1 : m(RE_{\text{HCT}=35\%}) \neq m(RE_{\text{HCT}=45\%}) \neq m(RE_{\text{HCT}=55\%})$. L'HCT a une influence significative sur le rendement d'extraction. Les moyennes sont statistiquement différentes.

La p-value a été calculée pour chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 42 et les détails dans l'Annexe 7.

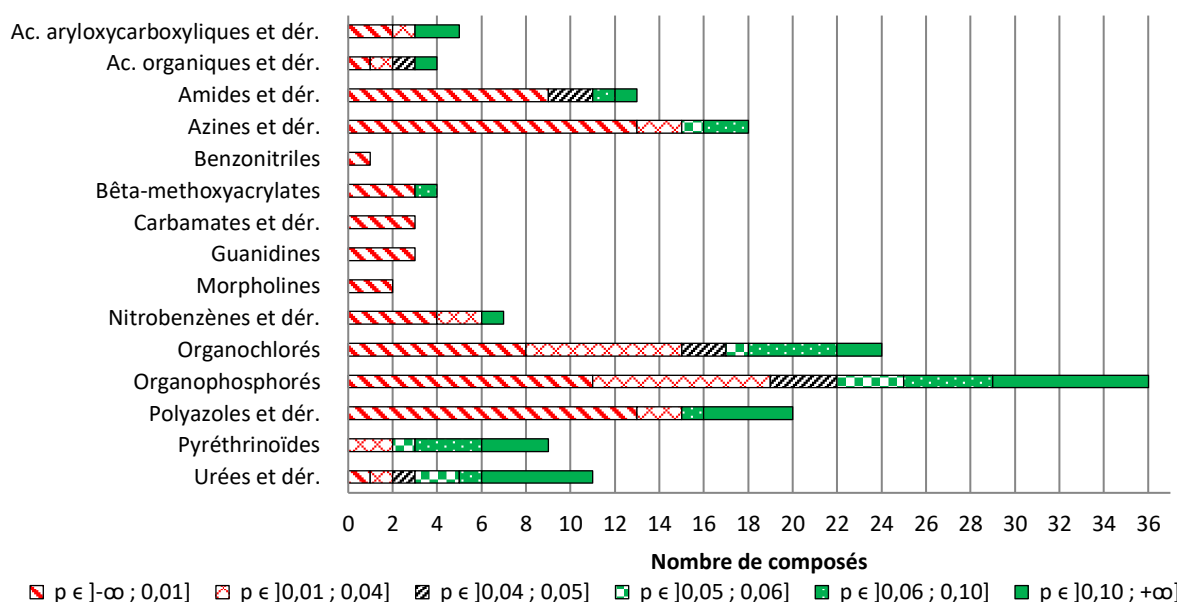


Figure 42 : p-values obtenues pour les tests statistiques permettant d'étudier l'influence de l'HCT sur le RE pour 173 pesticides - présentation par famille

Les résultats des p-values obtenues à partir des tests statistiques pour étudier l'influence de l'HCT sur le RE montrent que :

- L'influence est non significative ($p\text{-values} > 0,06$) pour 43 pesticides ;
- L'influence est significative ($p\text{-values} \leq 0,04$) pour 100 pesticides ;
- Il est impossible de conclure ($0,04 < p\text{-values} \leq 0,06$) pour 17 pesticides.

L'HCT a une influence significative sur le RE pour un nombre non négligeable de composés. Afin de prendre en compte la variabilité induit par l'HCT sur le RE, des lots de sang avec des HCT variables seront utilisés lors de la validation.

6.7. Influence de l'hématocrite sur le volume de sang

L'HCT peut avoir une influence sur le volume des gouttes de sang. Afin d'étudier cette influence, du sang avec une HCT de 35, 45 et 55% a été préparé.

Avec l'aide d'une pipette pasteur en verre, 3 gouttes de sang ont été pesées. L'opération a été répétée 10 fois pour chaque sang. La masse de 3 gouttes de sang a été convertie en volume (μL) à partir de la densité du sang déterminée expérimentalement.

Les résultats sont sous la forme suivante : $m(V_{\text{HCT}})$ avec HCT le taux HCT (HCT = 35, 45 ou 55). Un test ANOVA a permis de vérifier l'égalité des moyennes. Les hypothèses sont les suivantes :

- $H_0 : m(V_{\text{HCT}=35\%}) = m(V_{\text{HCT}=45\%}) = m(V_{\text{HCT}=55\%})$. L'HCT n'a pas d'influence significative sur le volume de sang. Les moyennes sont statistiquement égales ;
- $H_1 : m(V_{\text{HCT}=35\%}) \neq m(V_{\text{HCT}=45\%}) \neq m(V_{\text{HCT}=55\%})$. L'HCT a une influence significative sur le volume de sang. Les moyennes sont statistiquement différentes.

La p-value a été calculée pour le test. Les résultats sont présentés dans la Figure 43.

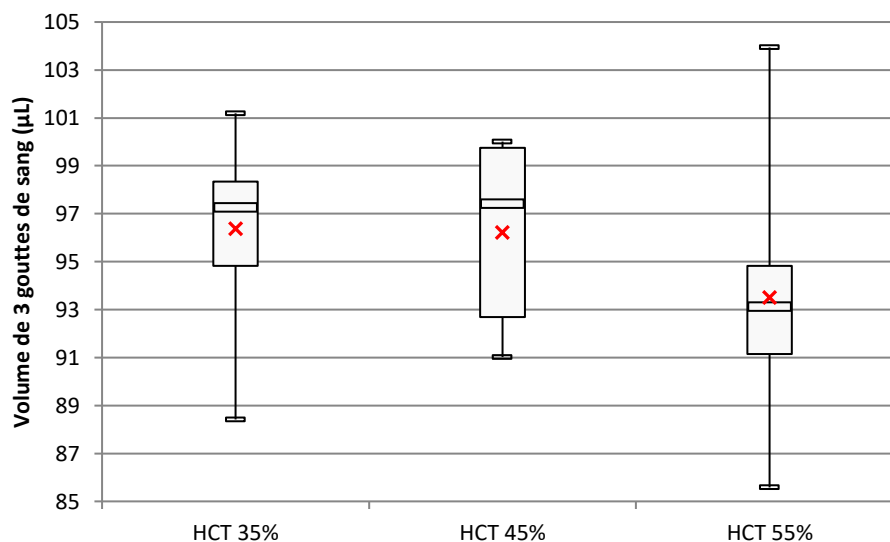


Figure 43 : Diagramme en boîte pour étudier l'influence de l'HCT sur le volume de sang

Les résultats des essais montrent que l'HCT n'a pas d'influence sur le volume de sang (p-value = 0,298).

6.8. Influence du volume de sang déposé sur la justesse

Lors de l'utilisation du DBS en condition réelle, le volume de sang déposé sur le dispositif sera variable dans une certaine limite. Le but de cet essai est de vérifier si une variation de volume de sang de +/- 50% a une influence sur la justesse.

Pour cette expérience, des supports DBS ont été préparés en triplicat avec 50, 75, 100, 125 et 150 μL de sang dopé à 800 ng/mL et une HCT de 45 %. Ensuite le protocole d'extraction a été appliqué en analysant 4 branches d'un support DBS. Les essais ont été réalisés en triplicat (3 DBS par volume).

La Figure 44 correspond aux photographies des DBS après le dépôt de sang. Avec un dépôt de 50 μL , le buvard du DBS n'est pas entièrement imbibé de sang, les extrémités sont encore blanches. De plus, la répartition entre les 8 branches n'est pas homogène, cela pourrait avoir un impact sur les résultats. Avec un dépôt de 150 μL , une quantité de sang trop importante est déposée : les extrémités des branches sont noircies par le trop plein de sang.

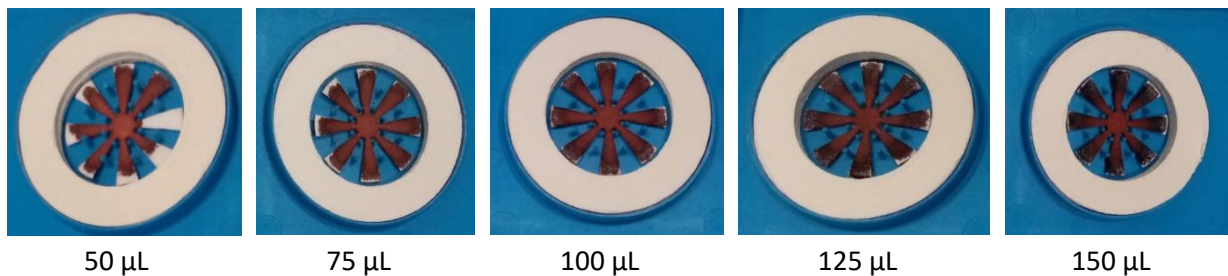


Figure 44 : Photographies des DBS après un dépôt de sang

Les tests statistiques pour comparer plusieurs moyennes ont été réalisés (ANOVA avec variances égales ou inégales et Kruskal-Wallis) afin de vérifier si le volume de sang a un impact sur la justesse des résultats. Les hypothèses sont les suivantes :

- $H_0 : m(50\mu\text{L}) = m(75\mu\text{L}) = m(100\mu\text{L}) = m(125\mu\text{L}) = m(150\mu\text{L})$. Le volume de sang déposé sur le DBS n'a pas d'influence significative sur la justesse des résultats. Les moyennes sont statistiquement égales ;
- $H_1 : m(50\mu\text{L}) \neq m(75\mu\text{L}) \neq m(100\mu\text{L}) \neq m(125\mu\text{L}) \neq m(150\mu\text{L})$. Le volume de sang déposé sur le DBS a une influence significative sur la justesse des résultats. Les moyennes sont statistiquement différentes.

La p-value a été calculée pour chaque pesticide. Les résultats sont présentés dans la Figure 45 et les détails dans l'Annexe 7.

Les résultats des p-values obtenues à partir des tests statistiques pour étudier l'influence du volume de sang sur la justesse avec une variation de +/- 50% du volume de sang montrent que :

- L'influence est non significative ($p\text{-values} > 0,06$) pour 6 pesticides ;
- L'influence est significative ($p\text{-values} \leq 0,04$) pour 152 pesticides ;
- Il est impossible de conclure ($0,04 < p\text{-values} \leq 0,06$) pour 2 pesticides.

Une variation de +/- 50% est visiblement trop importante. Une évaluation sur une étendue moins importante a été considérée. Les résultats des p-values obtenues à partir des tests statistiques pour étudier l'influence du volume de sang sur la justesse avec une variation de +/- 25% du volume de sang montrent que :

- L'influence est non significative ($p\text{-values} > 0,06$) pour 41 pesticides ;
- L'influence est significative ($p\text{-values} \leq 0,04$) pour 109 pesticides ;
- Il est impossible de conclure ($0,04 < p\text{-values} \leq 0,06$) pour 10 pesticides.

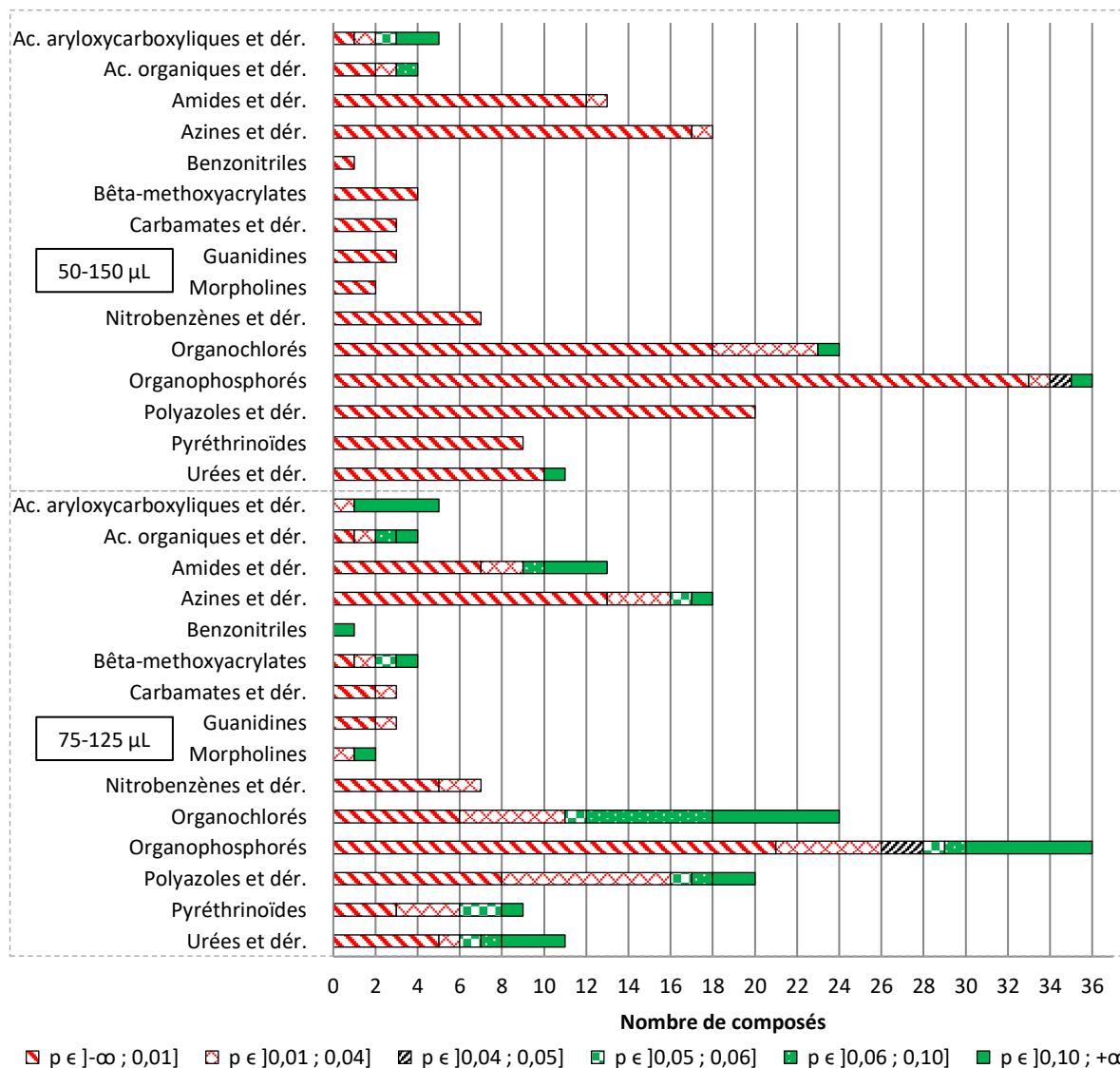


Figure 45 : p-values obtenues pour les tests statistiques permettant d'étudier l'influence du volume de sang sur la justesse pour 160 pesticides - présentation par famille

La diminution de la variation du volume (de 50% à 25%) permet d'améliorer les p-values, ce qui est logique car la variabilité est moins importante. Comme c'était prévisible, le **volume de sang déposé sur le support DBS a un impact important** sur le résultat. Cependant, il n'est pas possible de connaître ce volume afin de corriger les résultats. Un contrôle visuel du prélèvement à réception devrait permettre d'estimer si la quantité de sang déposée est conforme.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE ET COÛT DE REVIENT

Le protocole d'analyse décrit la préparation de la gamme d'étalonnage, des contrôles qualités (QC), des blancs analytiques et des échantillons réels. Ensuite, l'ensemble des échantillons est analysé avec les méthodes d'analyse pour déterminer la concentration des échantillons réels à partir de la gamme d'étalonnage.

Une série d'analyses est constituée :

- D'une gamme d'étalonnage constitué de 10 points de calibration. Elle permet de quantifier les échantillons ;
- De 3 QC à trois niveaux différents, pour contrôler la série ;
- De blancs analytiques pour déterminer une pollution du processus analytique (BLC ANA - blanc sans matrice sang), de la matrice (DBL BLC - blanc matrice sans IS), de la solution de standards internes (BLC IS - blanc matrice avec la solution d'IS) ;
- Les échantillons.

Le protocole d'extraction est détaillé ci-après.

7.1. Préparation de la série d'analyses

Le protocole d'extraction diffère entre la gamme, les contrôles qualités (QC), les blancs analytiques et les échantillons, notamment au niveau du nombre de branches extraites et du solvant utilisé lors de la première extraction.

Pour préparer les 10 points de gamme (CAL i), les QC et les blancs analytiques (DBL BLC et BLC IS), 2 DBS sont préparés en déposant 100 µL de sang. Après un séchage du support de 3h minimum, 15 branches sont découpées et transférées dans 15 flacons en plastique (1 branche par flacon).

Pour les échantillons, 4 branches sont découpées et transférées dans un flacon en plastique.

Ensuite un volume précis de solution d'IS et de solvant d'extraction sont ajoutés dans chaque flacon selon le Tableau 7.

Nom	Nombre de branches extraites	Solution d'extraction	Vol. du solv. d'extraction (µL)	Solution d'IS	Vol. solution IS (µL)
BLC ANA	0	Méthanol	500	Solution d'IS	50
DBL BLC	1	Méthanol	500	Méthanol	50
BLC IS	1	Méthanol	500	Solution d'IS	50
CAL i	1	Solution de calibration de niveau i	500	Solution d'IS	50
QC i	1	Solution de calibration de niveau i	500	Solution d'IS	50
Échantillon	4	Méthanol	500	Solution d'IS	50

i : niveau du point de calibration ou du QC, compris entre 1 et 10

Tableau 7 : Protocole de préparation des blancs analytiques, de la gamme, des QC et des échantillons

Les composés sont extraits pendant 15 minutes sur l'agitateur à bascule en position horizontale (60 osc/min). Le surnageant est prélevé et transféré dans un flacon en verre. Deux extractions supplémentaires successives de 15 minutes sont réalisées avec 500 µL de méthanol. Les surnageants sont combinés dans le flacon en verre et un volume de 20 µL d'octanol est ajouté à l'extrait avant l'étape d'évaporation à sec sous flux d'azote à 60°C. Ensuite l'extrait est reconstitué dans 500 µL d'un mélange ACN/MeOH (50/50, v/v) puis analysé en GC-MS/MS et LC-MS/MS.

7.2. Aspect économique de l'analyse

L'un des critères pour le développement de la méthode de dosage des pesticides dans le sang est le coût d'une analyse. Idéalement, celui-ci ne doit pas excéder 50€ par échantillon pour une série de 10 échantillons.

Le coût d'une analyse prend en compte le matériel utilisé (consommable, solvant), le temps de préparation et les frais d'analyse (contrat de maintenance, consommables). La Figure 46 donne le coût global d'une série constituée de 1, 10 et 50 échantillons. La Figure 47 indique le coût de revient d'un échantillon lorsqu'il est dans une série de 1, 10 et 50 échantillons.

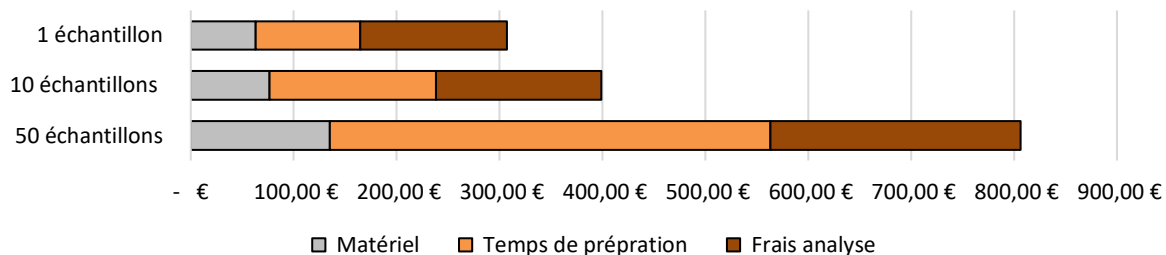


Figure 46 : Coût de revient d'une série d'analyses

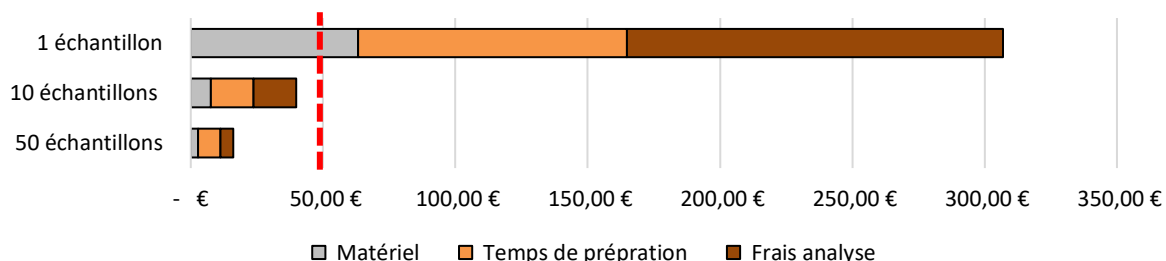


Figure 47 : Coût de revient d'un échantillon pour une série d'analyses donnée

Dans une série d'analyses, le prix dépend principalement du temps de préparation. C'est donc le point clef pour diminuer le coût d'une analyse. Plus le nombre d'échantillons dans une série augmente, plus le coût de revient par échantillon diminue. L'objectif était de ne pas excéder 50€ par échantillon pour une série de 10 échantillons. Le critère est atteint avec un coût de 40€ par échantillon. Un coût inférieur à 50€ est obtenu à partir de 8 échantillons.

PARTIE B : VALIDATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DE PESTICIDES DANS LE SANG

La validation d'une méthode permet de déterminer l'étendue du domaine d'étalonnage, le modèle de régression, la limite de quantification (LQ), la limite de détection (LD), l'exactitude, le rendement d'extraction, la contamination inter-échantillons et l'incertitude (U). Le protocole de validation utilisé est conforme à la norme NF T90-210 (Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire).

1. MODÈLE DE RÉGRESSION

La courbe d'étalonnage est une relation mathématique entre le signal observé pour un composé et sa concentration. Une courbe d'étalonnage peut être linéaire ($y=ax+b$) ou quadratique ($y=ax^2+bx+c$). L'équation de la courbe d'étalonnage est obtenue par régression avec la méthode des moindres carrés. Pour chaque niveau de la courbe d'étalonnage, le biais entre la donnée expérimentale et la valeur théorique est calculé. L'objectif est que le biais soit le plus faible possible afin de déterminer les paramètres a, b et c et ainsi de décrire le mieux possible les données expérimentales.

Cette régression peut être pondérée avec des facteurs de $1/x$ ou $1/x^2$ afin d'accorder plus de poids statistique aux faibles concentrations.

Afin d'évaluer le modèle de régression, une gamme d'étalonnage est préparée et analysée. L'opération est effectuée sur six jours différents afin de prendre en compte la fidélité intermédiaire. Il s'agit de l'étroitesse d'accord entre différentes mesures en faisant varier des paramètres comme l'opérateur, le jour ou l'équipement. L'adéquation du modèle est déterminée avec un test ANOVA.

Une fois le modèle défini pour chaque molécule, l'exactitude est évaluée en tenant compte du modèle de régression et du facteur de pondération défini.

2. EXACTITUDE

L'exactitude correspond à l'écart entre les résultats et la valeur cible. Elle prend en compte la justesse (erreur systématique aléatoire) et la fidélité (la variabilité des résultats). Afin de savoir si la méthode est exacte, un Écart Maximal Acceptable (EMA), exprimé en pourcent, est défini préalablement. Les limites d'acceptabilités sont calculées à partir de l'EMA et de la valeur de référence (x_{ref}) selon la formule suivante :

$$\text{Limite d'acceptabilité basse} = x_{ref} - \text{EMA} \times x_{ref} \quad (4)$$

$$\text{Limite d'acceptabilité haute} = x_{ref} + \text{EMA} \times x_{ref} \quad (5)$$

Au total, six séries à trois niveaux de concentration (LQ, niveau moyen QCM et niveau haut QCH) sont préparées en conditions de fidélité intermédiaire. Chaque niveau est injecté en duplicat. La concentration de chaque essai est calculée à partir de la courbe d'étalonnage avec le modèle de régression préalablement défini. À partir des données obtenues, des bornes expérimentales haute et basse sont calculées. Les détails des calculs sont présentés ci-dessous pour un niveau donné.

Soit les données suivantes :

- n : le nombre de séries ($n \leq 6$) ;
- $R_{i,j}$: la donnée expérimentale de la série i (compris en 1 et n) et du réplicat j (compris entre 1 et 2).

À partir de ces données, la moyenne (\bar{R}_i) et la variance (V_i) sont calculées pour chaque série.

Ensuite, la variance intra-série ($V_{\text{intra-série}}$), la variance des moyennes (V_{moy}) et la variance inter-séries ($V_{\text{inter-séries}}$) sont calculées :

$$V_{\text{intra-série}} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{6} \quad (6)$$

$$V_{\text{moy}} = \text{VAR}(\bar{R}_i) \quad (7)$$

$$V_{\text{inter-série}} = V_{\text{moy}} - \frac{V_{\text{intra-série}}}{2} \quad (8)$$

La variance intra-série traduit la variance entre les répétitions d'une même série. La variance des moyennes traduit la variance entre les moyennes des séries. La variance inter-séries traduit la variance entre les séries à la suite d'un changement de conditions. Ces variances permettent de calculer la variance de fidélité intermédiaire (V_{FI}) :

$$V_{FI} = V_{\text{intra-série}} + V_{\text{inter-série}} \quad (9)$$

La variance de fidélité intermédiaire traduit la variance de la méthode, tous paramètres confondus. Elle va permettre de calculer l'écart-type de fidélité intermédiaire (s_{FI}) :

$$s_{FI} = \sqrt{V_{FI}} \quad (10)$$

À partir de cet écart-type de fidélité intermédiaire (s_{FI}) et de la moyenne des 12 essais (\bar{x}), les bornes expérimentales sont calculées :

$$\text{Borne expérimentale basse} = \bar{x} - 2 \times s_{FI} \quad (11)$$

$$\text{Borne expérimentale haute} = \bar{x} + 2 \times s_{FI} \quad (12)$$

Pour que l'exactitude soit jugée acceptable, les inégalités suivantes doivent être respectées :

- Borne expérimentale basse \geq Limite d'acceptabilité basse soit

$$\bar{x} - 2 \times s_{FI} \geq x_{ref} - EMA \times x_{ref} \quad (13)$$

- Borne expérimentale haute \leq Limite d'acceptabilité haute soit

$$\bar{x} + 2 \times s_{FI} \leq x_{ref} + EMA \times x_{ref} \quad (14)$$

Ce paramètre est étudié à trois niveaux : la LQ, un niveau moyen (QCM) et un niveau haut (QCH) de la courbe de calibration.

L'exactitude peut être représentée visuellement par un profil d'exactitude avec en rouge les limites d'acceptabilité et en noir les valeurs expérimentales, exprimées en pourcent. Les valeurs expérimentales doivent être comprises entre les limites d'acceptabilité pour que l'exactitude soit considérée comme acceptable.

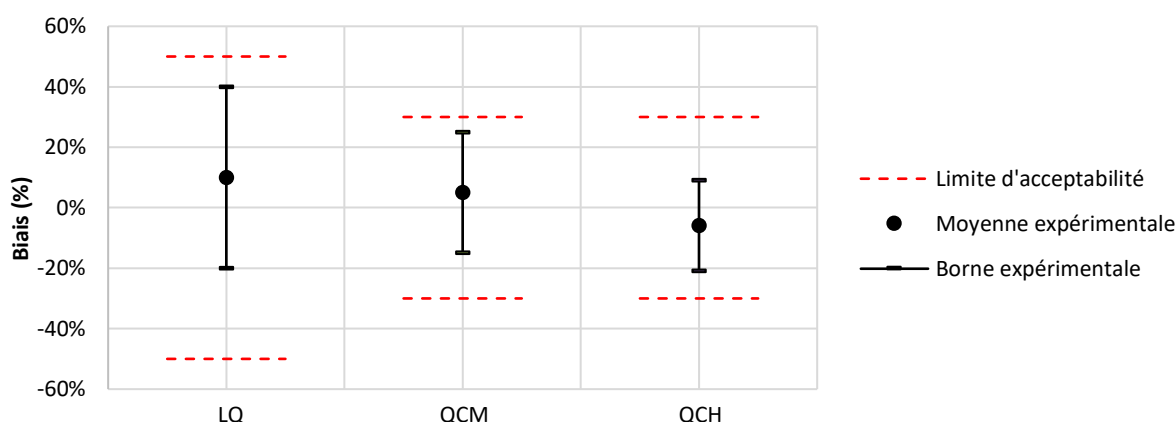


Figure 48 : Exemple d'un profil d'exactitude

Les EMA sont fixés de la manière suivante : 50 % à la LQ et 30% pour le niveau moyen (QCM) et le niveau haut (QCH).

3. RENDEMENT D'EXTRACTION

Le rendement d'extraction traduit la capacité d'une méthode à restituer le maximum d'un composé après son extraction. Le rendement d'extraction est évalué aux mêmes niveaux que pour l'exactitude : la LQ, un niveau moyen (QCM) et un niveau haut (QCH) de la courbe de calibration.

Au total, 6 essais pour chaque niveau sont préparés en condition de fidélité intermédiaire et injectés en duplicat. La concentration de chaque essai est calculée à partir de la courbe d'étalonnage avec le modèle de régression défini préalablement.

Soit les données suivantes :

- n : le nombre de séries ;
- C : le niveau de concentration étudié ;
- $R_{i,j}$: la donnée expérimentale de la série i (compris en 1 et n) et du réplicat j (compris entre 1 et 2).

À partir de ces données, le rendement d'extraction ($RE_{i,j} = R_{i,j}/C \times 100$), le rendement moyen (\overline{RE}_i) et la variance (V_i) sont calculés pour chaque série.

Ensuite, la moyenne des rendements (MOY) et l'écart-type de fidélité intermédiaire (S_{FI}) sont calculés (Ch.II-B §2 p.92).

Ainsi le coefficient de variation de fidélité intermédiaire est calculé :

$$CV_{FI} = \frac{S_{FI}}{MOY} \times 100 \quad (15)$$

Le coefficient de variation de fidélité intermédiaire correspond à la variation entre les 6 séries avec 2 répétitions. Plus celui-ci est élevé, plus la variation est importante. Le critère de CV_{FI} a été fixé à 25%.

4. CONTAMINATION INTER-ÉCHANTILLON

Dans le cas d'une injection d'un échantillon fortement concentré suivi d'une injection d'un échantillon avec une concentration inférieure à la LQ, il y a un risque d'effet mémoire (EM) (carry over en anglais). En effet, il peut y avoir des résidus de l'échantillon dans le système d'analyse qui apparaissent lors de l'injection suivante. Dans ce cas, il y a un risque de rendre un faux positif pour l'échantillon dont la concentration est inférieure à la LQ, suivant un échantillon fortement concentré.

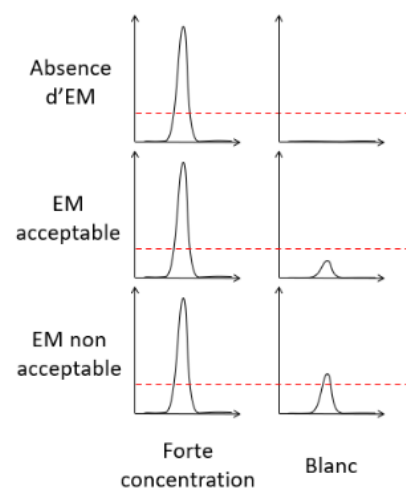


Figure 49 : Schéma d'un effet mémoire

Pour étudier cet effet, un blanc est injecté après chaque injection de CAL 10 (point de calibration le plus haut de la gamme). Cette étape est répétée trois fois afin de tester l'effet mémoire sur plusieurs injections. Un pourcentage de contamination entre échantillons est calculé à partir des valeurs obtenues. Ce pourcentage doit être inférieur ou égal à 1% de la CAL 10. De plus, la contamination doit être inférieure à 10% de la LQ.

Les échantillons analysés après des échantillons dont la concentration serait supérieure à celle de la CAL 10 devront obligatoirement être re-analysés pour exclure tout risque de contamination (sauf si le résultat est inférieur à la limite de détection).

5. INCERTITUDES

L'incertitude de la méthode prend en compte l'incertitude de la reproductibilité du laboratoire ($u_{Rw,rel}$) et l'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire ($u_{b,rel}$).

5.1. Calcul de l'incertitude associée à la reproductibilité du laboratoire ($u_{Rw,rel}$).

Cette incertitude comprend la composante sur l'étalon ($u_{Rw,etalon,rel}$) et la composante sur l'étendue ($u_{R,etendue,rel}$).

Soit les données suivantes :

- n : le nombre de séries ($n \leq 6$) ;
- $R_{i,j}$: la donnée expérimentale de la série i (compris en 1 et n) et du réplicat j (compris entre 1 et 2).

La composante sur l'étalon ($u_{Rw,etalon,rel}$) correspond à la reproductibilité intra-laboratoire de la méthode. Elle prend en compte l'écart-type (s) et la moyenne des valeurs (\bar{x}) selon la formule suivante :

$$u_{Rw,etalon,rel} = \frac{s}{\bar{x}} \quad (16)$$

La composante sur l'étendue ($u_{R,etendue,rel}$) compare dans un premier temps la différence intra-série des réponses avec la moyenne inter-séries (ΔR_i). Par la suite, la moyenne des étendues est comparée à un facteur d'étendue dépendant du nombre de valeurs ayant servi à calculer l'étendue.

Soit les données suivantes :

- E_i : l'étendue pour la série i ;
- d_2 : le facteur d'étendue. Il est déterminé à partir de table de facteur d'étendue.

$$E_i = |R_{i,1} - R_{i,2}| \quad (17)$$

$$u_{R,etendue,rel} = \frac{(\sum_{i=1}^n E_i)/n}{d_2} \quad (18)$$

L'incertitude de reproductibilité intra-laboratoire, correspondant à la fidélité, est calculée avec l'équation suivante :

$$u_{Rw,rel} = \sqrt{u_{Rw,etalon,rel}^2 + u_{R,etendue,rel}^2} \quad (19)$$

5.2. Calcul de l'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire ($u_{b,rel}$)

Cette incertitude correspond à la justesse de la méthode. Elle prend en compte la composante sur le rendement d'extraction ($b_{rms,rel}$) et la composante sur la concentration de l'analyte ajouté ($u_{ajout,rel}$).

Soit les données suivantes :

- n : le nombre de séries ;
- $RE_{i,j}$: le rendement d'extraction de la série i (compris en 1 et n) et du réplicat j (compris entre 1 et 2) ;
- \overline{RE} : le rendement d'extraction moyen

Dans un premier temps, le biais entre un rendement d'extraction ($RE_{i,j}$) et le rendement moyen (\overline{RE}) est calculé :

$$b_{i,j} = \frac{RE_{i,j} - \overline{RE}}{\overline{RE}} \quad (20)$$

La composante sur le rendement d'extraction est calculée à partir de la moyenne des biais ($\overline{b_{i,j}}$) et du nombre de séries (n) :

$$b_{rms,rel} = \sqrt{\frac{\sum \overline{b_{i,j}}^2}{n}} \quad (21)$$

La composante sur la concentration de l'analyte ajouté ($u_{ajout,rel}$) prend en compte l'incertitude sur la concentration de la solution étalon (u_{ref}) et l'incertitude sur le volume (u_{vol}). L'incertitude sur la solution étalon prend en compte l'incertitude lors de la préparation des solutions étalon (pesée, verrerie, pipetage...). L'incertitude sur le volume prend en compte l'incertitude lors de la préparation des points de calibration avec une pipette (erreur aléatoire et systématique). La composante sur la concentration en analyte ajouté se détermine de la manière suivante :

$$u_{ajout,rel} = \sqrt{u_{ref}^2 + u_{vol}^2} \quad (22)$$

La composante d'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire ($u_{b,ref}$) se calcule selon l'équation suivante :

$$u_{b,ref} = \sqrt{u_{ajout,rel}^2 + b_{rms,rel}^2} \quad (23)$$

6. CALCUL DE L'INCERTITUDE GLOBALE ÉLARGIE

Après avoir déterminé l'incertitude associée au biais de la méthode et du laboratoire ($u_{b,rel}$) et l'incertitude de reproductibilité intra-laboratoire ($u_{Rw,rel}$), l'incertitude globale de la méthode ($u_{c,rel}$)

peut être calculée. Un facteur d'élargissement de 2 correspondant à un intervalle de confiance de 95% est appliqué à l'incertitude globale afin de l'élargir.

$$u_{c,rel} = 2 \times \sqrt{u_{Rw,rel}^2 + u_{b,rel}^2} \quad (24)$$

L'ensemble des calculs d'incertitudes doit être effectué pour les 3 niveaux étudiés : la LQ, le niveau moyen (QCM) et le niveau haut (QCH).

Les résultats sont ensuite exprimés sous la forme suivante :

$$C_{réelle} = C \pm U_{c,abs} \quad (25)$$

$$U_{c,abs} = u_{c,rel} \times C \quad (26)$$

L'incertitude étant calculée à trois niveaux, il convient de prendre celle pour laquelle la concentration de l'échantillon testé (C) est la plus proche du QC (LQ, QCM ou QCH).

7. CONCLUSION DE LA VALIDATION

Sur les 160 pesticides étudiés, 142 ont pu être validés avec les critères définis préalablement :

- EMA fixée à 50% à la LQ et 30% pour les QCM et QCH ;
- CV_{FI} du rendement d'extraction inférieur à 25%. Si le rendement est inférieur à 75% un facteur de correction devra être appliqué.

Les limites de quantification, les rendements d'extractions, les incertitudes à la LQ et les incertitudes moyennes des QCM et QCH sont présentés dans la Figure 50 et les détails dans l'Annexe 8.

Au total, 108 pesticides présentent un rendement d'extraction supérieur à 75%. Pour les pesticides dont le RE est inférieur à 75%, un facteur de correction (FC) a été appliqué sur la concentration :

$$C_{corrigé} = C \times FC = C \times \frac{1}{RE} \quad (27)$$

Pour l'ensemble des composés, les incertitudes sont inférieures à 60% à la LQ et 40% pour les QCM et QCH.

Les données bibliographiques [75,93,130–133] (Annexe 2) indiquent que les limites de quantification dans le sérum sont de l'ordre de 10 pg/mL pour les organophosphorés et de 1 à 1 000 pg/mL pour les organochlorés. Les limites de quantification déterminées à partir du sang séché dans ce travail sont de l'ordre du ng/mL ou du mg/mL de sang. Un projet de biosurveillance humaine permettra d'évaluer si les performances de la méthode sont satisfaisantes en condition réelle d'utilisation. Le projet et ses résultats sont présentés dans le chapitre III.

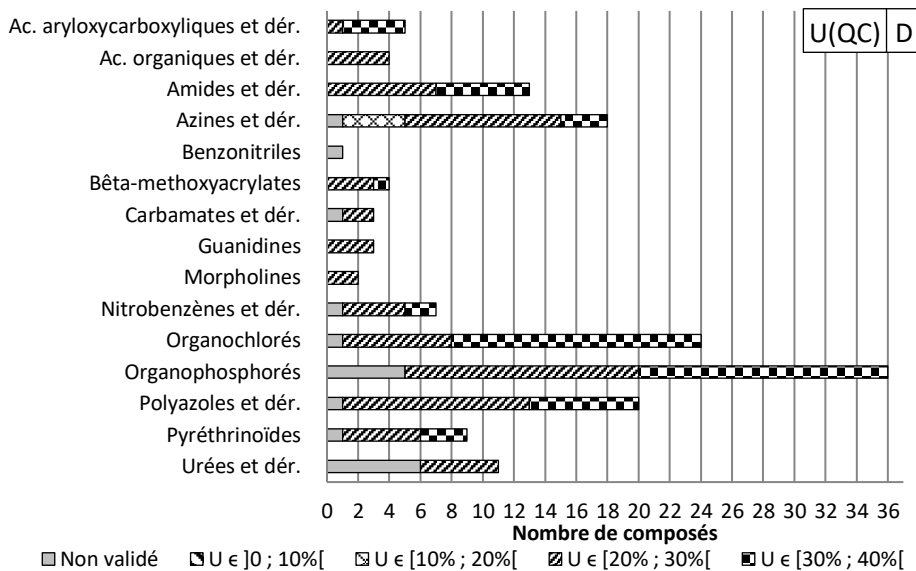
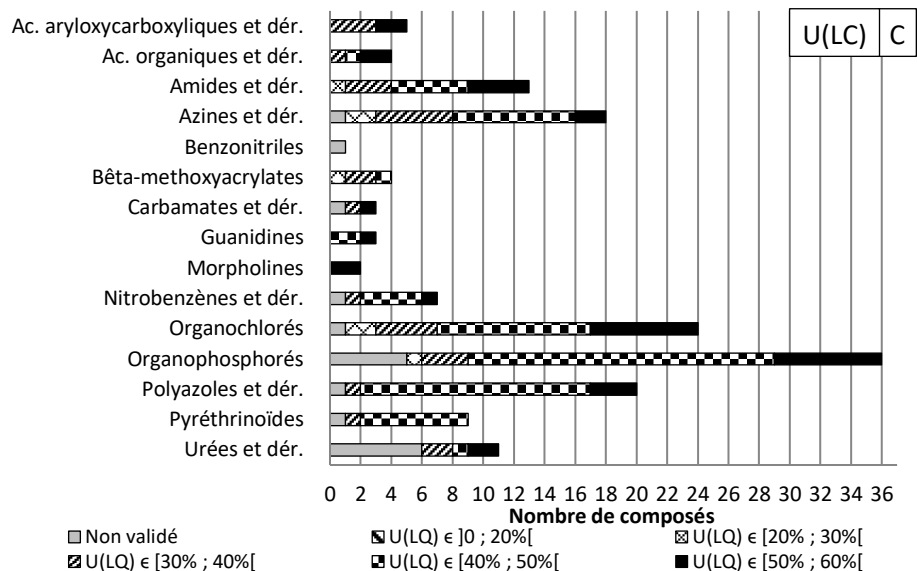
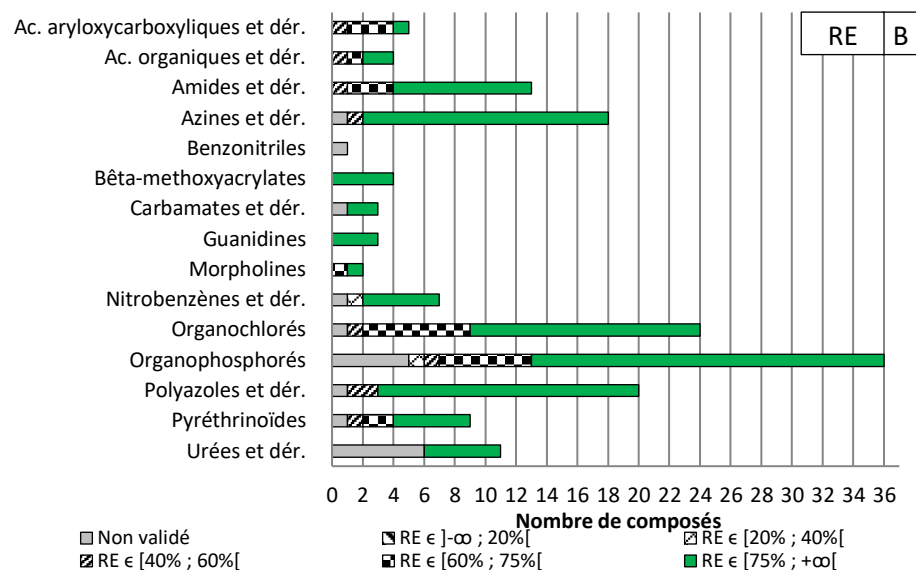
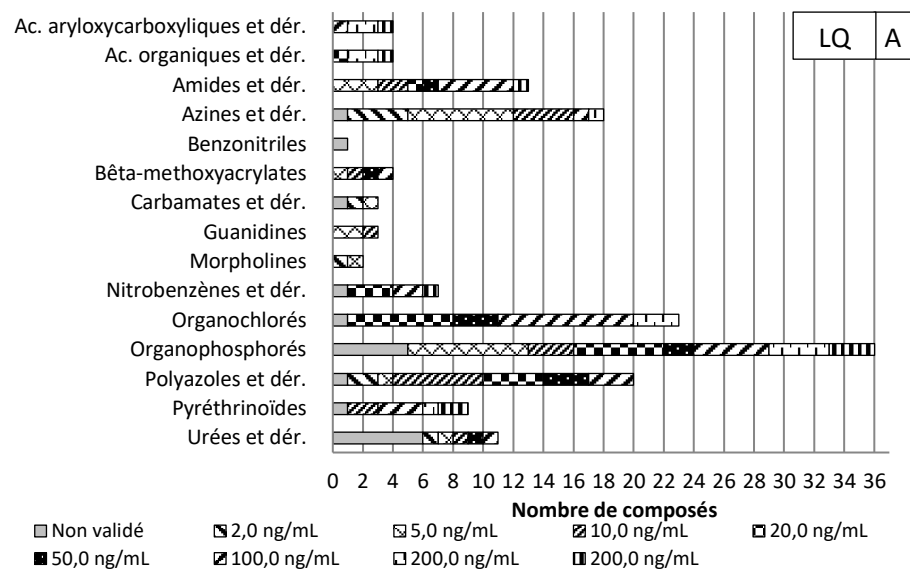


Figure 50 : Les limites de quantification (A), les rendements d'extraction (B), les incertitudes à la LQ (C) et les incertitudes moyennes des QCM et QCH (D) pour 142 pesticides après la validation - présentation par famille

PARTIE C : ÉTUDE DE LA STABILITÉ

Après avoir développé et validé la méthode de dosage des pesticides dans le sang séché, la stabilité des échantillons a été évaluée afin de garantir la validité des résultats des analyses d'échantillons. L'étude a porté sur la stabilité dans les conditions de transport et de stockage des échantillons. De plus, la stabilité des extraits a été évaluée.

1. STABILITÉ DANS LES CONDITIONS DE TRANSPORT

Il est nécessaire d'évaluer la stabilité des échantillons dans les conditions de transport pour établir la température et la durée maximale de transport. L'étude de stabilité a été menée à température ambiante (25°C - transport postal classique), à 5°C (transport postal réfrigéré) et à 40°C (transport postal durant de forte chaleur) sur une durée de 10 jours.

Au total, 24 DBS ont été préparés avec du sang dopé à 1500 ng/mL (équivalent à un QCH) selon un protocole défini. (Ch.II-A §3.5 p.60). Après une durée de séchage de 4 heures, 4 branches de 3 DBS ont été analysées. Les concentrations ont été déterminées pour chaque pesticide à partir d'une courbe d'étalonnage. La moyenne des concentrations correspond au T0, la valeur de référence où aucun pesticide n'a été dégradé.

Les 24 DBS (21 DBS entiers et 3 DBS entamés) ont été ensuite mis dans une pochette en aluminium avec un dessiccant afin de simuler les conditions de transport des échantillons. Ensuite, ils ont été divisés en 3 groupes égaux (7 DBS entiers et 1 DBS entamé) et stockés à température ambiante, au réfrigérateur (5°C) ou à l'étuve (40°C). Après une durée précise (1, 2, 4, 7 et 10 jours), 4 branches de 3 DBS ont été analysées et la moyenne des concentrations pour chaque pesticide a été calculée.

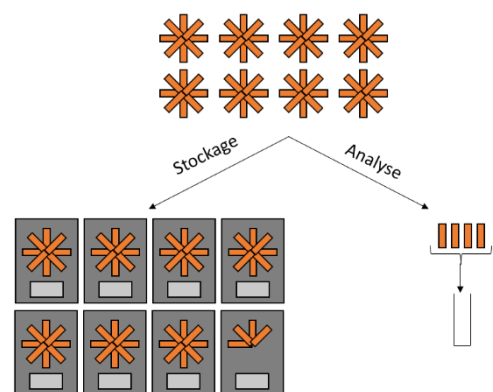


Figure 51 : Procédure pour étudier la stabilité des échantillons en condition de transport

Le biais entre la concentration moyenne à T0 et la concentration moyenne après stockage a été calculé pour chaque condition de stockage et chaque pesticide.

L'incertitude de la méthode est de 30% au niveau de concentration du QCH. Donc si le biais est supérieur à 30%, la molécule n'est pas considérée comme stable pour la durée étudiée.

Des exemples de résultats pour l'étude de la stabilité à TA sont présentés dans la Figure 52. Le 2,4,5-T est stable au moins 10 jours. Le Fenthion-sulfoxide a une durée de stabilité comprise entre 4 et 7 jours. Le malaoxon n'est pas stable à température ambiante.

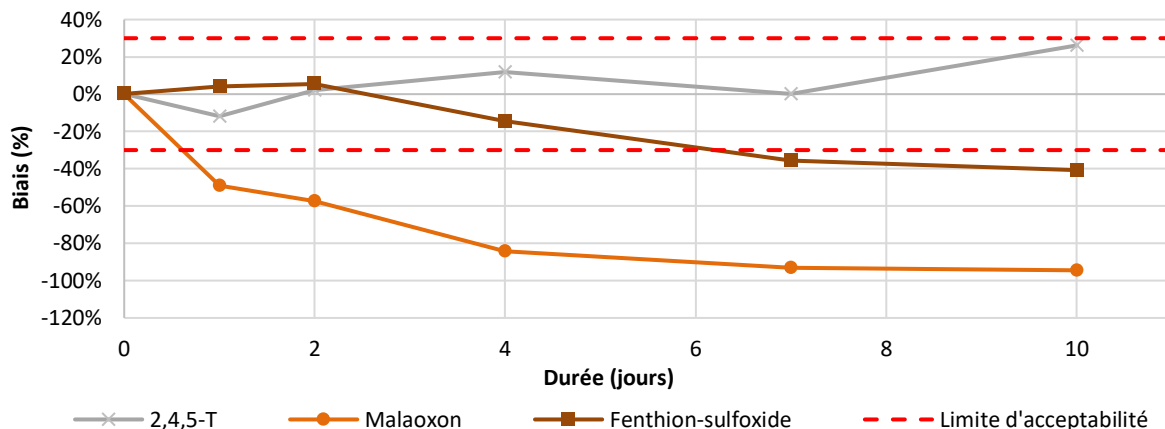


Figure 52 : Stabilité de 3 composés en condition de transport à température ambiante

Les résultats sont présentés dans la Figure 53 et les détails dans l'Annexe 9.

Les biais obtenus montrent que :

- À **température ambiante** (TA), 127 pesticides ont une stabilité supérieure à 7 jours, 13 ont une stabilité comprise entre 2 et 7 jours et 2 ont une stabilité inférieure à 2 jours ;
- À **5°C**, 140 pesticides ont une stabilité supérieure à 7 jours et 2 ont une stabilité comprise entre 2 et 7 jours ;
- À **40°C**, 117 pesticides ont une stabilité supérieure à 7 jours et 25 ont une stabilité inférieure à 2 jours.

Un transport réfrigéré (5°C) permet de mieux conserver les pesticides. Cependant, au niveau logistique, cela peut être coûteux et compliqué à mettre en œuvre. En France, les délais postaux sont de l'ordre de 2 jours ouvrés. Donc si l'envoi est réalisé à température ambiante (25°C), 140 pesticides ne seront pas dégradés lors du transport. Cependant, l'été les températures peuvent facilement atteindre 40°C. Dans ce cas 25 pesticides seront potentiellement dégradés lors du transport. Il faudra alors envisager de retourner les échantillons avec un pain de glace et un colis isotherme afin de maintenir une température inférieure à 25°C.

En conclusion, les échantillons seront par défaut transportés à **température ambiante**. Pour cette température, le malaoxon et l'ométhoate ont des stabilités inférieures à 2 jours, ils ne pourront donc pas être analysés si l'échantillon n'a pas été apporté dans les 24h au laboratoire.

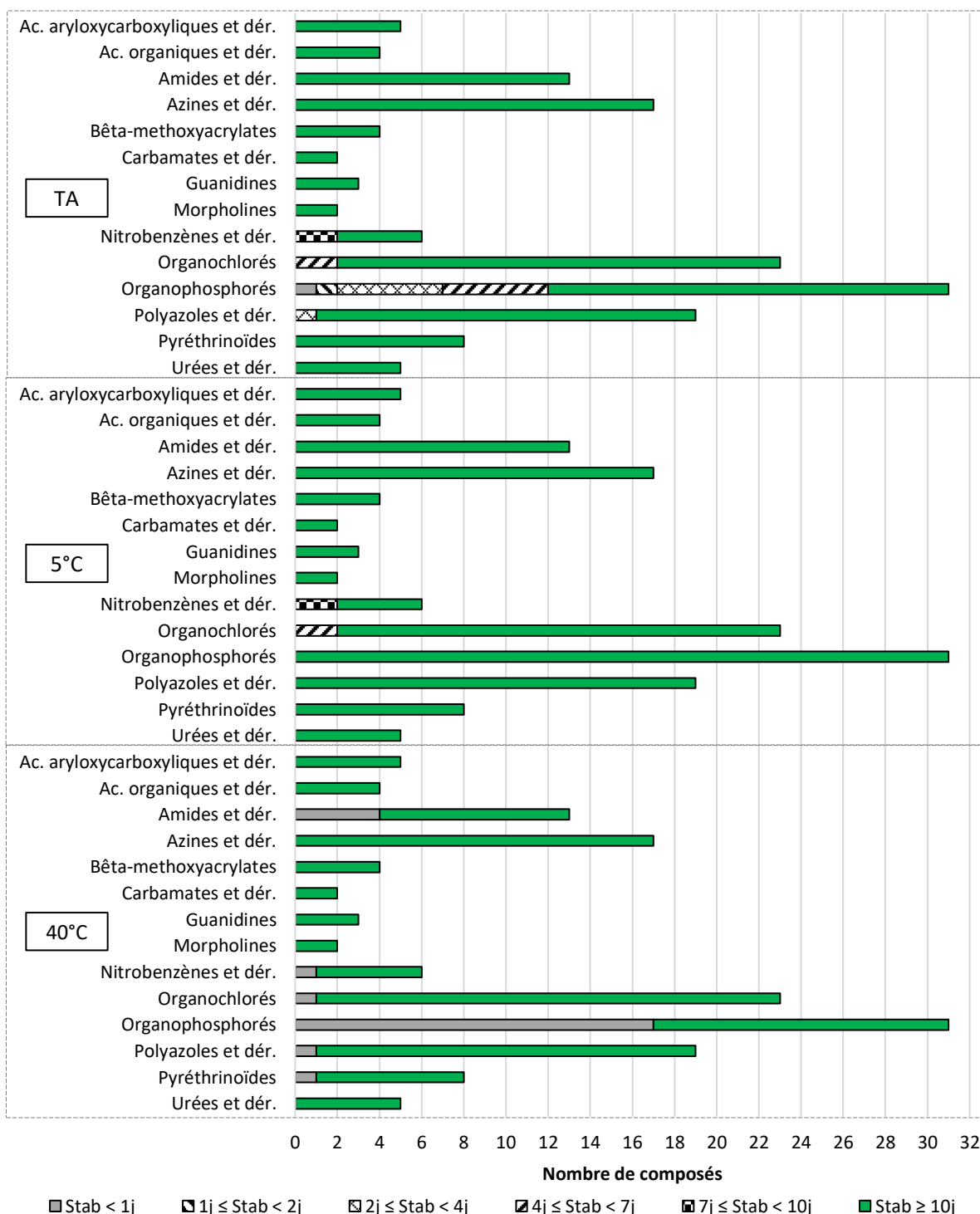


Figure 53 : Stabilité de 142 pesticides en fonction de la température de transport – présentation par famille

2. STABILITÉ DANS LES CONDITIONS DE STOCKAGE AU LABORATOIRE

Il est nécessaire d'évaluer la stabilité des échantillons dans les conditions de stockage au laboratoire pour établir la température et la durée maximale de stockage. L'étude de stabilité a été menée à 5°C et -18°C avec des durées de 15 et 43 jours. Une durée de stockage de 15 jours correspond au délai

d'analyse de l'IRES, soit la durée maximum de stockage d'un échantillon entre sa réception au laboratoire et son analyse.

Au total, 9 DBS ont été préparés avec du sang dopé à 1500 ng/mL (équivalent au QCH). Après une durée de séchage de 4h, 4 branches de 3 DBS ont été analysées. Les concentrations ont été déterminées pour chaque pesticide à partir d'une courbe d'étalonnage. La moyenne des concentrations correspond au T0, la valeur de référence où aucun pesticide n'a été dégradé.

Les 6 DBS (6 DBS entiers) sont ensuite divisés en 2 groupes égaux (3 DBS entiers) puis stockés au réfrigérateur ($5 \pm 3^{\circ}\text{C}$) ou au congélateur ($< -18^{\circ}\text{C}$). Après une durée précise (15 et 43 jours), 4 branches de 3 DBS ont été analysées et la moyenne des concentrations pour chaque pesticide a été calculée.

Le biais entre la concentration moyenne à T0 et la concentration moyenne après stockage a été calculé pour chaque condition de stockage et chaque pesticide.

L'incertitude de la méthode est de 30% au niveau de concentration du QCH. Donc si le biais est supérieur à 30%, la molécule n'est pas considérée comme stable pour la durée étudiée.

Des exemples de résultats pour l'étude de la stabilité à -18°C sont présentés dans la Figure 54. L'acétochlore est stable au moins 43 jours. L'oxadiazon a une durée de stabilité comprise entre 15 et 43 jours. L'heptachlore a une durée de stabilité inférieure à 15 jours.

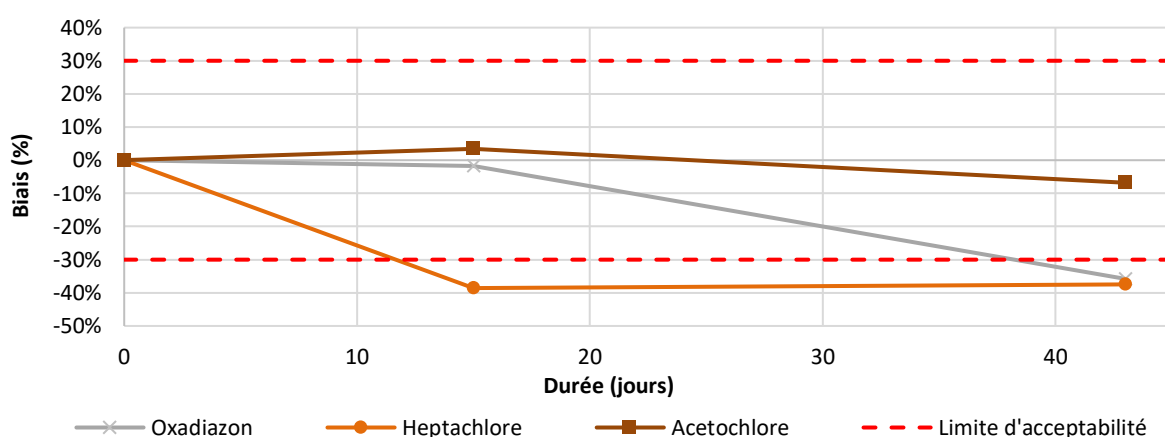


Figure 54 : Stabilité de 3 composés en condition de stockage à -18°C

Les résultats sont présentés dans la Figure 55 et les détails dans l'Annexe 9.

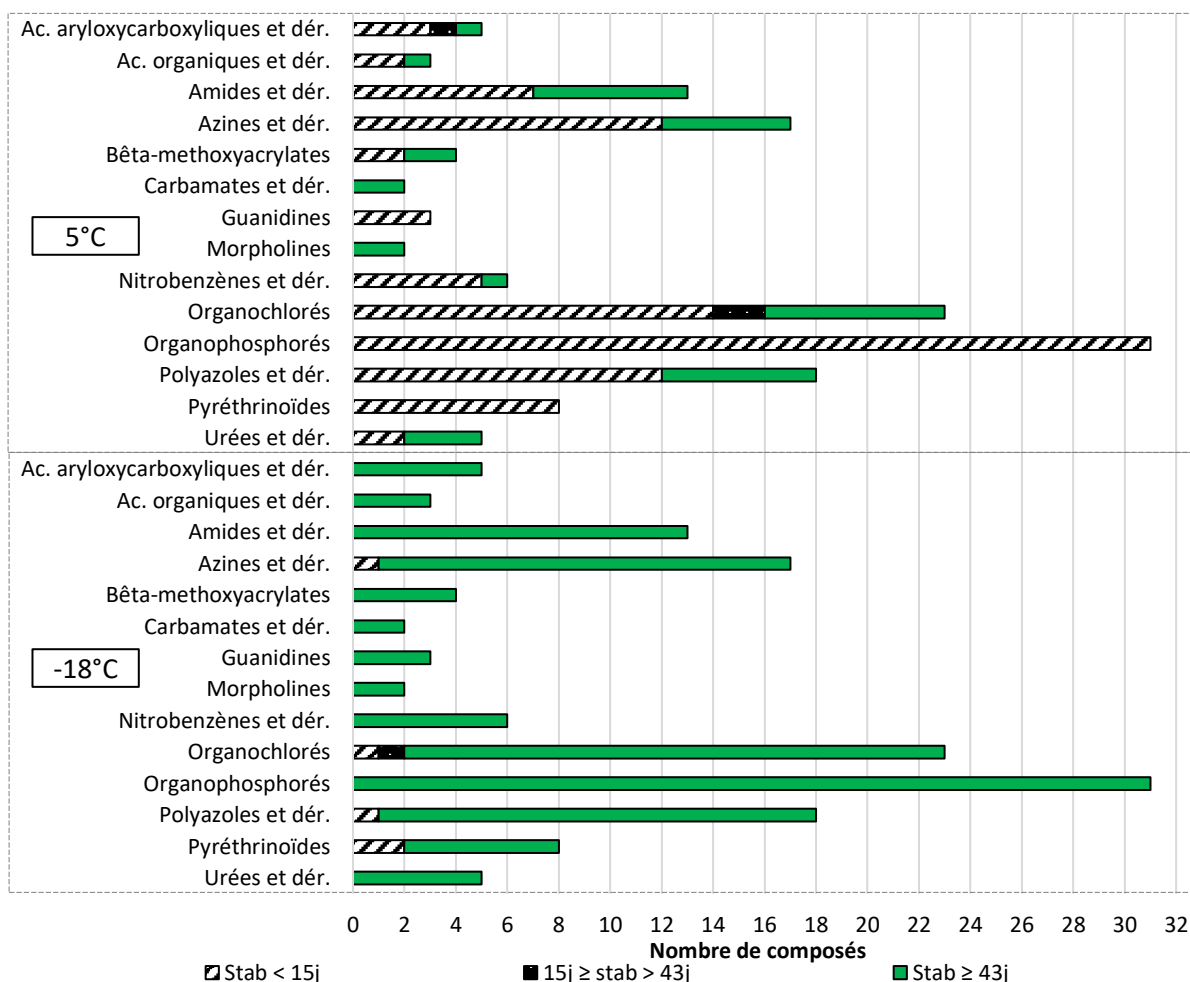


Figure 55 : Stabilité de 142 pesticides en fonction de la température de stockage – présentation par famille

Les biais obtenus montrent que :

- À **5°C**, 39 pesticides ont une stabilité supérieure à 15 jours dont 36 avec une stabilité supérieure à 43 jours ;
- À **-18°C**, 137 pesticides ont une stabilité supérieure à 15 jours dont 134 avec une stabilité supérieure à 43 jours.

En conclusion, un **stockage au congélateur (-18°C)** permet de mieux conserver les échantillons et d'éviter une dégradation des pesticides. Pour les 5 pesticides dont la durée de stockage au congélateur est inférieure à 15 jours, les résultats du test de stabilité dans les conditions de transport ont démontré une stabilité pour une durée supérieure à 10 jours à 5°C (Ch.II-C §1 p.100). Par conséquent, à une température de -18°C, les échantillons pourront être stockés pendant une durée de 10 jours, compatible avec les délais habituels de rendus des résultats du laboratoire.

3. ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES EXTRAITS

Il est nécessaire d'évaluer la stabilité des extraits d'échantillons afin de déterminer combien de temps ils peuvent être conservés.

Une gamme d'étalonnage et 3 niveaux de QC ont été préparés. Les extraits ont été conservés 1 mois à 5°C. Ils ont ensuite été analysés en LC-MS/MS et GC-MS/MS. Les limites de quantification et les QC étaient conformes.

Les extraits peuvent donc être conservés au moins 1 mois à $5 \pm 3^\circ\text{C}$.

CHAPITRE III :
LE PROJET DE BIOSURVEILLANCE
HUMAINE - LE PROJET CAMPOL

Après avoir développé et validé la méthode de dosage des pesticides dans le sang séché, il est nécessaire d'évaluer son efficacité sur le terrain lors d'une étude de biosurveillance humaine. Dans cet objectif, un projet de recherche sur la personne humaine a été mis en place : le projet CAMPOL (« Étude de l'exposition humaine aux polluants de l'environnement et comparaison de l'imprégnation des populations française, laotienne et péruvienne »). Ce projet a été mené en partenariat avec le Réseau Environnement Santé (RES - France), l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD - Pérou et Laos), l'Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas (INEN - Pérou) et la faculté de pharmacie de l'université des sciences de la santé de Vientiane (Laos).

Dans chaque pays, 50 volontaires ont été sélectionnés selon des critères d'âge, de sexe et de milieu de vie. Un prélèvement de cheveux et un prélèvement sanguin ont été effectués sur chaque participant.

L'un des objectifs secondaires du projet est d'évaluer la complémentarité entre une analyse sanguine et capillaire. Le sang permet d'évaluer une exposition récente (de quelques heures à quelques jours), les cheveux une exposition plus ancienne (moyenne sur 3 mois). La combinaison des deux doit permettre de mettre en avant une exposition aiguë (sang) et/ou une exposition chronique (cheveux). De plus, ce projet va permettre de valider d'utilisation sur le terrain du DBS avec un retour d'expérience des utilisateurs et en documentant la conformité à réception des échantillons.

PARTIE A : MISE EN PLACE ET LOGISTIQUE DU PROJET CAMPOL

Dans cette partie, les différentes étapes nécessaires à la mise en place du projet de recherche CAMPOL sont décrites.

1. CADRE RÉGLEMENTAIRE

Avant de pouvoir démarrer une campagne de biosurveillance humaine, il est nécessaire de connaître le cadre législatif et d'identifier les éléments procéduraux (comité scientifique d'approbation, aspect documentaire et gestion des données personnelles).

Les recherches de biosurveillance humaine (RBH) requièrent la réalisation de prélèvements biologiques. Il s'agit donc de « recherche impliquant la personne humaine » (RIPH) selon l'article L. 1121-1 du code de la santé publique (CSP).

Lors du projet CAMPOL, des prélèvements de sang séché et de cheveux ont été réalisés. Ce projet est donc considéré comme une recherche interventionnelle qui ne comporte que des risques et des contraintes minimales, selon le 2° de l'article L 1121-1 du CSP.

Au préalable du projet, la première étape consiste à obtenir un numéro IC-RCB. Ensuite, il faut rédiger un protocole de recherche incluant tous les éléments nécessaires pour que le Comité de Protection des Personnes (CPP) puisse rendre un avis éclairé sur le projet et donner son approbation.

2. NUMÉRO D'ENREGISTREMENT DE LA RECHERCHE IC-RCB

Chaque projet de recherche réalisé en France, à l'exception des recherches interventionnelles portant sur des médicaments à usage humain, est identifié avec un numéro ID-RCB. Ce numéro figurera sur le protocole de recherche transmis au CPP.

Le promoteur du projet, responsable du projet, effectue une demande auprès de l'ANSM (Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de la santé) en communiquant les informations sur le promoteur et le projet.

La demande pour le projet CAMPOL a été réalisée le 05/12/2019. L'accord a été obtenu le 05/12/2019. Le numéro IC-RCB pour le projet CAMPOL est le 2019-A03082-55.

3. COMITÉ DE PROTECTION DES PERSONNES

Une fois le numéro ID-RCB obtenu, le promoteur du projet doit déposer une demande auprès du CPP. Cette demande est composée d'une part d'un dossier administratif et d'autre part d'un dossier de présentation de la recherche.

Le dossier administratif est composé d'un courrier de demande d'avis, d'un formulaire de demande d'avis et d'un document additionnel à la demande d'avis au CPP.

Le dossier sur la recherche doit contenir les informations et documents suivants :

- Le **protocole de la recherche** (R. 1123-20 du CSP) : il doit décrire les objectifs, la conception (les modalités de recrutement, d'obtention du consentement et des échantillons, du traitement de données, d'envoi des résultats...), les traitements statistiques et l'organisation du projet ;
- Le résumé du protocole ;
- La **note d'information** destinée aux personnes qui se prêtent à la recherche (L1122-1 du CSP et Article 13 de la RGPD). Elle doit informer les participants, expliciter ce qu'ils devront effectuer (type, lieu du prélèvement, questionnaire...) avec les avantages et les inconvénients. Quand un rapport est destiné aux participants, les modalités pour récupérer ce rapport doivent être précisées. Elle leur fournit également les coordonnées des

personnes à contacter pour obtenir des renseignements ou en cas de problème. Pour finir, les modalités de traitement des données à caractère personnel doivent être indiquées ;

- Le **formulaire de recueil du consentement** des personnes se prêtant à la recherche (L1122-1-1 du CSP et Article 13 de la RGPD) ;
- La copie de l'**attestation d'assurance** (L. 1121-10 du CSP et R1121-9 du CSP). Elle doit comporter les mentions suivantes : références aux dispositions législatives et réglementaires applicables, la raison sociale de l'entreprise d'assurance, le numéro du contrat d'assurance, la dénomination et l'adresse du souscripteur du contrat, la dénomination précise de la recherche avec son numéro d'enregistrement, les dates prévisionnelles de début et de fin de la recherche ainsi que le nombre de personnes qu'il est prévu d'inclure et le nom du promoteur ;
- Une **justification de l'adéquation des moyens** humains, matériels et techniques au projet de recherche et de leur compatibilité avec les impératifs de sécurité des personnes qui s'y prêtent ;
- Les **curriculum vitae** des investigateurs (personnes qui surveillent la réalisation du projet dans les trois pays).

La demande auprès du CPP Sud-Est III pour le projet CAMPOL a été réalisée le 12/05/2020 par voie électronique. L'accord a été obtenu le 24/06/2020. Le numéro de dossier pour le projet CAMPOL est le 2020-043B.

4. COMITÉ D'ÉTHIQUE

Dans le cas d'un projet dont une partie est réalisée à l'étranger, il est obligatoire d'obtenir l'accord du comité d'éthique local. S'il n'existe pas de comité d'éthique, le projet doit respecter la législation du pays dans lequel est réalisée l'étude.

En fonction des pays, les procédures d'autorisation de projet de recherche sur la personne humaine peuvent différer et notamment sur les documents à joindre au dossier. Généralement ils sont similaires à ceux demandé par le CPP en France.

Dans le cadre de l'étude, le comité d'éthique du Laos a demandé le résumé du projet, la note d'information et le formulaire de consentement. De plus, un document spécifique précisant les responsabilités des acteurs a été fourni. L'ensemble des documents a dû être traduit en laotien avant d'être transmis au comité d'éthique. La demande pour le projet CAMPOL au Laos a été réalisée le 26/04/2020 par voie électronique. L'accord a été obtenu le 03/07/2020. Le numéro de dossier pour le projet CAMPOL est le 2020.49.MC.

Pour l'étude au Pérou, le projet a été rattaché à un projet déjà existant de l'INEN dont le numéro de dossier est le 113-2014-CIE/INEN.

5. ACCORD POUR L'IMPORTATION D'ÉCHANTILLONS BIOLOGIQUES HUMAINS

Si le projet de RBH nécessite l'importation d'échantillons biologiques, il est nécessaire d'avoir une autorisation (L. 1221-12 du CSP). Pour cela, un dossier est déposé au ministre chargé de la recherche (R. 1235-7 à R. 1235-11 du CSP).

La demande d'importation pour le projet CAMPOL a été réalisée le 12/02/2020 par voie électronique. L'accord a été obtenu le 20/05/2020. Le numéro de dossier est le IE-2020-1120.

6. TRAITEMENT DES DONNÉES À CARACTÈRE PERSONNEL

La Commission Nationale de l'Informatique et des Libertés (CNIL) définit les données personnelles comme « toute information se rapportant à une personne physique identifiée ou identifiable ». Par exemple, un nom, une photo, une empreinte, une adresse postale, une adresse mail, un numéro de téléphone, un numéro de sécurité sociale, un matricule interne, une adresse IP, un identifiant de connexion informatique, un enregistrement vocal, etc.

Dans un projet de RBH, il est parfois nécessaire de collecter des données à caractère personnel (DCP). Afin de traiter au mieux ces DCP, la CNIL a mis en place des méthodologies de référence (MR) dont l'objectif est de créer un cadre de protection des DCP des participants au projet.

Dans le cadre du projet CAMPOL, la MR-001 (appliquée aux recherches dans le domaine de la santé avec recueil de consentement) a été mise en place. Pour ce faire, un document interne a été rédigé en identifiant un responsable des traitements des DCP, en décrivant la gestion des données (obtention, stockage, archivage, destinataires...) et les mesures de sécurité mises en place pour protéger les DCP.

La déclaration auprès de la CNIL pour le projet CAMPOL a été réalisée le 02/10/2020 par voie électronique. Le numéro d'enregistrement est le 2219504.

7. ASPECTS LOGISTIQUES

7.1. Organisation du projet

Le projet a été organisé en 4 grandes étapes :

- **Recrutement des participants** : lors de cette étape, le projet a été présenté à la population soit par des articles (France) soit par les équipes de recrutement (Laos et Pérou). Les candidats sélectionnés ont ensuite reçu une note d'information et un formulaire de consentement éclairé. Au retour du formulaire de consentement signé, le candidat est devenu un participant et la collecte de ses données a pu être réalisée. En France, le recrutement a été réalisé par courriel. Au Pérou et au Laos, le recrutement a été réalisé lors de missions sur le terrain par une équipe en échangeant directement avec la population ;
- **Collecte des prélèvements et des données relatives au participant** : une fois le participant sélectionné, celui-ci a reçu un pack de prélèvement. Ce dernier contenait un kit de prélèvement sanguin, un kit de prélèvement capillaire et un questionnaire de prélèvement. Après utilisation, le participant a retourné les prélèvements et le questionnaire. En France, l'envoi et le retour des prélèvements a été réalisé par la poste. Au Pérou et au Laos, l'équipe a transmis le pack et récupéré les prélèvements. Elle a ensuite transmis les échantillons et les questionnaires à l'IRES par transporteur ;
- **Collecte des données** : à réception des prélèvements, l'IRES a traité les échantillons (conformité à réception, analyse) et enregistré les données du questionnaire sous format numérique ;
- **Interprétation des données** : l'ensemble des données a ensuite été interprété en réalisant des statistiques descriptives.

7.2. Critère de sélection des participants

Afin d'évaluer l'exposition des échantillons de populations aux substances chimiques, 50 volontaires ont été sélectionnés par pays selon les critères suivants : âge (21 à 40 ans), sexe (50% femme / 50 % homme) et le milieu de vie (50% urbain / 50% rural). Afin de pouvoir utiliser le dispositif de prélèvement sanguin en toute sécurité, les participants ne doivent pas être hémophiles ou prendre de traitement anticoagulant.

7.3. Collecte des données

Deux types de données ont été collectées durant le projet :

- Les données d'analyse, issues des analyses des prélèvements sanguins et capillaires ;
- Les informations sur les participants

Pour ce faire, chaque participant a réceptionné un pack contenant un kit de prélèvement capillaire, un kit de prélèvement sanguin et un questionnaire de prélèvement.

7.3.1. Les données d'analyse

Les données d'analyse ont été obtenues à partir des résultats issus de l'analyse des cheveux et du sang des participants. Au total, 172 pesticides ont été recherchés et quantifiés dans les échantillons dont 170 dans les cheveux, et 139 dans le sang. Un ensemble de 137 pesticides est recherché dans les deux matrices, 2 pesticides sont recherchés uniquement dans le sang et 33 uniquement dans les cheveux. La liste exhaustive est détaillée dans l'Annexe 10.

Préparation et analyse des échantillons :

Les échantillons de cheveux ont été coupés de manière à conserver 3 cm du segment proximal lorsque la longueur est supérieure à 3 cm. Dans le cas d'un segment inférieur à 3 cm, la totalité du segment a été conservée. Le segment sectionné a été découpé grossièrement avec des ciseaux en acier inoxydable puis broyé avec un vibro-broyeur Retsch MM400 dans des godets en acier pour obtenir une poudre fine. Une masse précise de ca. 50 mg de poudre de cheveux a été pesée dans un tube à essais en verre. Un volume précis de 50 µL de la solution d'IS et 1 mL d'un mélange ACN/MeOH (50/50 v/v) ont été rajoutés. La suspension a été incubée dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. Après centrifugation de la suspension, le surnageant a été recueilli dans un flacon de chromatographie en verre.

Pour les échantillons sanguins, le dispositif HemaSpot a été ouvert et 4 branches de l'échantillon ont été découpées et transférées dans un flacon en plastique. Des volumes précis de 50 µL de la solution d'IS et de 500 µL de méthanol ont été rajoutés. Les composés ont été extraits pendant 15 minutes sur l'agitateur à bascule. Le surnageant a été prélevé et transféré dans un flacon de chromatographie en verre. Deux extractions supplémentaires successives ont été réalisées avec 500 µL de méthanol et une agitation de 15 min. Les surnageants ont été combinés dans le flacon en verre et un volume de 20 µL d'octanol a été rajouté avant une évaporation à sec sous flux d'azote à 60°C. Ensuite, l'extrait a été reconstitué dans 500 µL d'un mélange ACN/MeOH (50/50 v/v).

Les extraits de cheveux et de sang ont été analysés par GC-MS/MS et LC-MS/MS.

Retraitement des données :

Les données ont été retraitées avec le logiciel MasseHunter de Agilent. Pour les données issues de la LC, la version B.07.01.SP02/Build 7.1.524.2 a été utilisée. Pour les données issues de la GC, la version B.05.00.SP02/Build 5.0.291.4 a été utilisée. Les données ont ensuite été extraites sous format de tableaux Excel.

7.3.2. Les informations sur les participants

Chaque participant a complété un questionnaire permettant d'obtenir les informations suivantes :

- Dates des prélèvements sanguins et capillaires ;
- Sexe, âge, profession ;
- Milieu de vie (rural ou urbain) et proximité de cultures agricoles ;
- Utilisation domestique et/ou professionnelle de pesticides.

L'ensemble des données a été enregistré dans un fichier Excel.

PARTIE B : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS POUR LES TROIS PAYS

Dans le cadre du projet CAMPOL, l'imprégnation aux pesticides de 3 échantillons de populations a été étudiée : les populations française, péruvienne et laotienne. Ces 3 pays ont une consommation et une utilisation différentes de pesticides. En 2018 la France a utilisé plus de 85 000 tonnes de pesticides à des fins agricoles, le Pérou environ 4 800 tonnes et le Laos 3 tonnes [134]. En théorie, cette différence devrait se refléter dans le niveau d'exposition des individus. La campagne internationale permettra donc d'évaluer l'imprégnation des populations et de les comparer. Pour cette étude, deux matrices biologiques seront utilisées : les cheveux et le sang.

Dans un premier temps, les résultats pour chaque pays et chaque matrice ont été étudiés. Ensuite une comparaison des données entre les 3 pays a été réalisée.

1. HYPOTHÈSE D'INTERPRÉTATION

Les résultats des analyses de cheveux ont été interprétés avec les hypothèses suivantes :

- Les cheveux poussent en moyenne de 1 cm par mois et chaque centimètre de cheveux analysé renseigne sur l'exposition moyenne durant la période correspondante.
- La présence de résidus de pesticides dans les cheveux atteste, avec une très forte probabilité, de l'exposition de la personne à la substance détectée sur la période d'évaluation considérée.
- L'analyse de cheveux ne permet pas de distinguer l'origine de l'exposition : inhalation, ingestion ou contact cutané, ou s'il s'agit d'une exposition aiguë ou chronique.
- Même s'il n'existe pas de relation établie entre la concentration mesurée dans les cheveux et la dose à laquelle la personne a été exposée, les concentrations mesurées dans les cheveux sont considérées comme proportionnelles à l'intensité de l'exposition [42].

Les résultats des analyses de sang ont été interprétés avec les hypothèses suivantes :

- La présence de résidus de pesticides dans le sang atteste, avec une très forte probabilité, de l'exposition de la personne à la substance détectée sur les heures ou jours précédant le prélèvement, soit une exposition récente (la toxicocinétique de la plupart des pesticides n'est pas connue chez l'Homme) ;
- L'analyse de sang ne permet pas de distinguer l'origine de l'exposition : inhalation, ingestion ou contact cutané, ou s'il s'agit d'une exposition aiguë ou chronique.

2. TERMINOLOGIE

Les notions et les termes suivants sont utilisés dans la suite du mémoire :

- **< LQ** : La substance a été détectée dans l'échantillon, sa concentration est supérieure à la limite de détection (LD) mais inférieure à la limite de quantification (LQ) de la méthode d'analyse ;
- **Concentration moyenne quantifiée d'un pesticide** : concentration moyenne d'un pesticide en prenant en compte uniquement les valeurs où le pesticide est quantifié (>LQ) ;

Exemple : Soit i participants (i compris entre 1 et 4), ayant une concentration du pesticide j de $C_{i,j}$. Soit n , le nombre d'échantillons où le pesticide j est quantifié.

	Participant 1	Participant 2	Participant 3	Participant 4
$C_{i,j}$	1,1	< LQ	N.D.	2,4

$$\bar{C}_j = \frac{\sum_{i=1}^4 C_{i,j}}{n} = \frac{1,1+2,4}{2} = 1,75 \quad (28)$$

- **Concentration moyenne d'un pesticide** : concentration moyenne en prenant en compte toutes les concentrations du pesticides selon la méthodologie suivante :
 - ND : concentration = 0,
 - < LQ : concentration = $LQ/\sqrt{2}$,
 - > LQ : concentration ;

Exemple : Soit i participants (i compris entre 1 et 4), ayant une concentration du pesticide j de $C_{i,j}$. Soit $C'_{i,j}$, la concentration convertie du pesticide j pour le participant i .

	Participant 1	Participant 2	Participant 3	Participant 4
LQ	1,0	1,0	1,0	1,0
$C_{i,j}$	1,1	< LQ	N.D.	2,4
$C'_{i,j}$	1,1	$\frac{LQ}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71$	0	2,4

$$\bar{C}'_j = \frac{\sum_{i=1}^4 C'_{i,j}}{i} = \frac{1,1+0,71+0+2,4}{4} = 1,05 \quad (29)$$

- **Minimum (min.)** : la valeur minimum observée au sein d'une population ;
- **Minimum quantifié** : la valeur minimum quantifiée au sein d'une population ;
- **Maximum (max.)** : la valeur maximum observée au sein d'une population ;
- **Maximum quantifié** : la valeur maximum quantifiée au sein d'une population ;
- **ND** : La substance n'a pas été détectée dans l'échantillon (< LD) ;
- **Occurrence exprimée en %** : nombre d'échantillons contenant la substance divisé par le nombre total d'échantillons analysés :
 - %D : occurrence pour la substance détectée,
 - %Q : occurrence pour la substance quantifiée,

- **%D+Q** : occurrence pour la substance détectée et/ou quantifiée ;
- **PXX** : XX^{ème} percentile. Indique que XX% des résultats sont inférieurs à la valeur indiquée ;
- **Somme quantifiée d'un participant** : somme de toutes les concentrations pour toutes les substances quantifiées ;

Exemple : Soit le participant 1, ayant j pesticides de concentration C_j .

	Pesticide 1	Pesticide 2	Pesticide 3	Pesticide 4
C_j	1,1	< LQ	N.D.	2,4

$$S_1 = \sum_{j=1}^4 C_j = 1,1 + 2,4 = 3,5 \quad (30)$$

- **Somme des pesticides détectés et/ou quantifiés d'un participant** : somme de toutes les concentrations pour toutes les substances détectées ($< LQ$: concentration = $LQ/\sqrt{2}$) et/ou quantifiées.

Exemple : Soit le participant 1, ayant j pesticides de concentration C_j . Soit $C'_{i,j}$, la concentration convertie du pesticide j pour le participant 1.

	Pesticide 1	Pesticide 2	Pesticide 3	Pesticide 4
LQ	1,0	1,0	1,0	1,0
$C_{1,j}$	1,1	< LQ	N.D.	2,4
$C'_{1,j}$	1,1	0,71	0	2,4

$$S_1 = \sum_{j=1}^4 C_j = 1,1 + 0,71 + 0 + 2,4 = 4,21 \quad (31)$$

3. ÉTUDE SUR UN ÉCHANTILLON DE LA POPULATION FRANÇAISE

3.1. Aspects logistiques

Recrutement et envoi des kits de prélèvement :

En France, le projet CAMPOL a été réalisé en partenariat avec le Réseau Environnement Santé (RES). Le RES a été chargé du recrutement des participants (sélection, envoi des formulaires de consentement et des notes d'information) et de l'envoi des kits de prélèvement.

Les kits de prélèvement, préparés par l'IRES, ont été envoyés au RES en juillet 2020. Le recrutement des participants a été réalisé entre le 07/08/2020 et le 10/09/2020. L'envoi des kits de prélèvement aux participants a été réalisé entre le 10/09/2020 et le 06/11/2020. La réception des échantillons à l'IRES a été réalisée entre le 29/09/2020 et le 07/01/2021.

Conditions de stockage des prélèvements chez les participants :

Il n'est pas possible d'estimer la durée de stockage des prélèvements chez les participants. En théorie, s'ils ont suivi les recommandations, ils ont posté leurs prélèvements 24 h maximum après le prélèvement sanguin.

Durée de transport :

Il n'est pas possible de connaître précisément la durée de transport de chaque prélèvement. Cependant en comparant la date de prélèvement des échantillons sanguins et la date de réception au laboratoire, il est possible d'estimer une durée moyenne en partant du principe que les participants ont posté leurs prélèvements le jour ou le lendemain de leurs réalisations.

La durée moyenne de transport est de 3,3 jours, avec un minimum de 1 jour et un maximum de 9 jours. Les prélèvements ont été réalisés entre fin septembre et début janvier. À cette période les températures sont généralement inférieures à 20°C en moyenne. Dans ces conditions, la durée de stabilité des échantillons de sang est supérieure à 10 jours pour 90% des pesticides. Les pesticides potentiellement dégradés lors du transport sont présentés dans l'Annexe 11. Les échantillons capillaires sont considérés comme stables pour une durée supérieure à 30 jours.

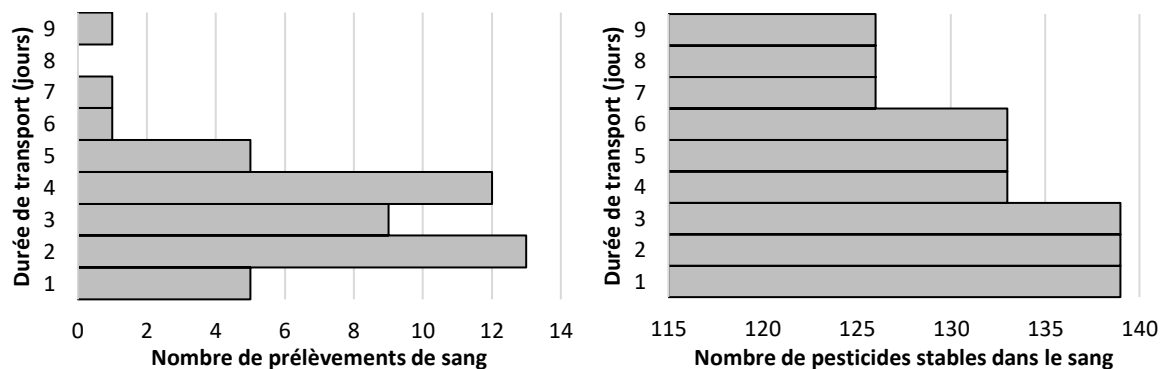


Figure 56 : Durée de transport des prélèvements sanguins français

3.2. Description de la population étudiée

La population étudiée est constituée de 47 participants, répartis dans toute la France. Les caractéristiques de la population sont décrites dans le Tableau 8.

La majorité des participants fait partie de la liste de contacts du réseau du RES. Ils sont donc sensibles à la problématique des pesticides, notamment sur leur usage domestique.

	Urbain	Rural	Total (N=47)
Description générale			
Homme (âge moyen)	11 (31,5 ans)	13 (33,9 ans)	24 (32,8 ans)
Femme (âge moyen)	12 (32,2 ans)	11 (32,6 ans)	23 (32,4 ans)
Total (âge moyen)	23 (31,9 ans)	24 (33,3 ans)	47 (32,6 ans)
Exposition à des pesticides			
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 3 Non : 20	Oui : 22 Non : 2	Oui : 25 Non : 21
Usage domestique de pesticides	Oui : 1 Non : 22	Oui : 2 Non : 22	Oui : 3 Non : 44
Usage professionnel de pesticides	Oui : 1 Non : 22	Oui : 0 Non : 24	Oui : 1 Non : 46
Date de prélèvement – début ; fin (moyenne)			
Cheveux	26/09/20 ; 01/12/20 (16/10/20)	27/09/20 ; 15/12/20 (29/10/20)	26/09/20 ; 15/12/20 (24/10/20)
Sang	26/09/20 ; 01/12/20 (20/10/20)	27/09/20 ; 06/01/21 (01/11/20)	26/09/20 ; 06/01/21 (26/10/20)
Période d'exposition moyenne			
Cheveux	De mi-juillet 2020 à début octobre 2020	Fin juillet 2020 à mi-octobre 2020	Fin juillet 2020 à début octobre 2020
Sang	Mi-octobre 2020	Début novembre 2020	Fin octobre 2020

Tableau 8 : Informations sur l'échantillon de la population française étudiée

3.3. Résultats et interprétations des analyses de cheveux

3.3.1. Résultats

Dans les 47 échantillons de cheveux, 170 pesticides ont été recherchés et quantifiés. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans l'Annexe 12.

Sur l'ensemble des pesticides recherchés, 121 n'ont jamais été détectés dans les échantillons. Pour des raisons de clarté, seules les statistiques descriptives des pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés sont présentées dans le Tableau 9. Les statistiques descriptives des échantillons sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 1/2 Nom	Occurrence (N=47)			Répartition statistique (pg/mg)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
2,4-DDE ⁽¹⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
2,4-DDT	6%	4%	11%	ND	ND	ND	ND	<LQ	18,6
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol ⁽²⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol ⁽³⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
3-méthyl-4-nitrophénol ⁽⁴⁾	6%	0%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
4,4-DDE ⁽¹⁾	32%	2%	34%	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	5,7
4,4-DDT	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	20,6
4-nitrophénol ⁽⁵⁾	9%	2%	11%	ND	ND	ND	ND	<LQ	20,5
Acéphate	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Alachlore	6%	0%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Aldrine	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Alpha-HCH	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Azoxystrobine	15%	11%	26%	ND	ND	ND	<LQ	9,9	69,8
Bêta-HCH ⁽⁶⁾	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	26,4
Chlorpyrifos-éthyl	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Cyanazine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Cyperméthrine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Cyproconazole	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Cyprodinil	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Delta-HCH ⁽⁶⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diazinon	4%	6%	11%	ND	ND	ND	ND	<LQ	7,0
Diéthylphosphate ⁽³⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Difénoconazole	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diméthomorphe	9%	0%	9%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diuron	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	7,0
Époxiconazole	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Fenhexamid	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Fipronil	11%	30%	40%	ND	ND	ND	6,2	26,8	61,1
Fipronil sulfone ⁽⁷⁾	15%	23%	38%	ND	ND	ND	<LQ	9,1	15,3
Fluroxypyr	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Flusilazole	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Hexazinone	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Imidaclopride	6%	4%	11%	ND	ND	ND	ND	<LQ	423,5
Lindane	19%	13%	32%	ND	ND	ND	<LQ	24,4	73,1
Méthomyl	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Myclobutanil	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	11,4

Tableau 2/2 Nom	Occurrence (N=47)			Répartition statistique (pg/mg)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
Pendiméthaline	9%	0%	9%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Pentachloroanisole⁽⁸⁾	4%	9%	13%	ND	ND	ND	ND	<LQ	88,6
Perméthrine	28%	13%	40%	ND	ND	ND	<LQ	135,4	387,3
Pipéronyl butoxide	4%	2%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	108,5
Procymidone	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Propiconazole	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	27,5
Propoxur	13%	0%	13%	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
Pyriméthanil	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	5,0
Quinoxifène	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Simazine	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Tébuconazole	9%	2%	11%	ND	ND	ND	ND	<LQ	6,6
Tétraméthrine	15%	0%	15%	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
Transfluthrine	9%	6%	15%	ND	ND	ND	ND	<LQ	315,4

Les pesticides détectés ou quantifiés dans plus de 10% des échantillons sont en gras.

(1) métabolite du 4,4 DDT (I)

(5) métabolite du parathion (I)

(2) métabolite du pyrimiphos-methyl (I)

(6) métabolite du lindane (I)

(3) métabolite du diazinon (I)

(7) métabolite du fipronil (I)

(4) métabolite du fénitrotion (I)

(8) métabolite du pentachlorophénol (F)

Tableau 9 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans les cheveux des participants français

Synthèse (N=47)	P10	P25	P50	P75	P90	Min.	Max.	Moy.
Nb détecté ou quantifié (unité)	1	1	4	7	8	0	16	4
Nombre détecté (unité)	0	1	2	5	6	0	8	3
Nombre quantifié (unité)	0	0	1	2	4	0	8	1
Somme quantifié (pg/mg)	9	25	80	175	374	4	525	137

Tableau 10 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de cheveux des participants français

En moyenne, 4 résidus de pesticides ont été détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français. La médiane est de 4 et l'étendue est comprise entre 0 et 16.

En moyenne, 3 pesticides ont été détectés dans les cheveux des participants français. La médiane est de 2 et l'étendue est comprise entre 0 et 8.

En moyenne, 1 pesticide a été quantifié dans les cheveux des participants français. La médiane est de 1 et l'étendue est comprise entre 0 et 8.

En moyenne, les participants français ont 136 pg de pesticides quantifiés par mg de cheveux. La médiane est de 80 pg pesticides quantifiés par mg de cheveux et l'étendue est comprise entre 4 et 526 pg de pesticides quantifiés par mg de cheveux.

3.3.2. Occurrence et concentration moyenne de chaque pesticide

Au total, 49 pesticides ont été détectés au moins une fois dans les cheveux. La Figure 57 présente les occurrences de ces pesticides en mettant en évidence leurs utilisations. Pour rappel, la période d'exposition moyenne est comprise entre fin juillet et début octobre.

Parmi ces 49 pesticides :

- 51% (25/49) sont interdits d'utilisation en France dont 9 POPs. L'exposition à ces substances est probablement issue de l'environnement domestique (traitement du bois...) ou de l'alimentation (eau, poissons, fruits, légumes...). Il y a de fortes probabilités pour que l'exposition soit chronique ;
- 20,5% (10/49) sont autorisés uniquement en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;
- 6% (3/49) sont autorisés uniquement comme biocide. L'exposition est donc probablement issue de l'environnement domestique ;
- 2% (1/49) sont autorisés pour un usage vétérinaire. L'exposition est donc probablement d'origine domestique (traitement des animaux domestiques) ou alimentaire (viandes, poissons...).
- 20,5% (10/49) ont un usage commun. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition.

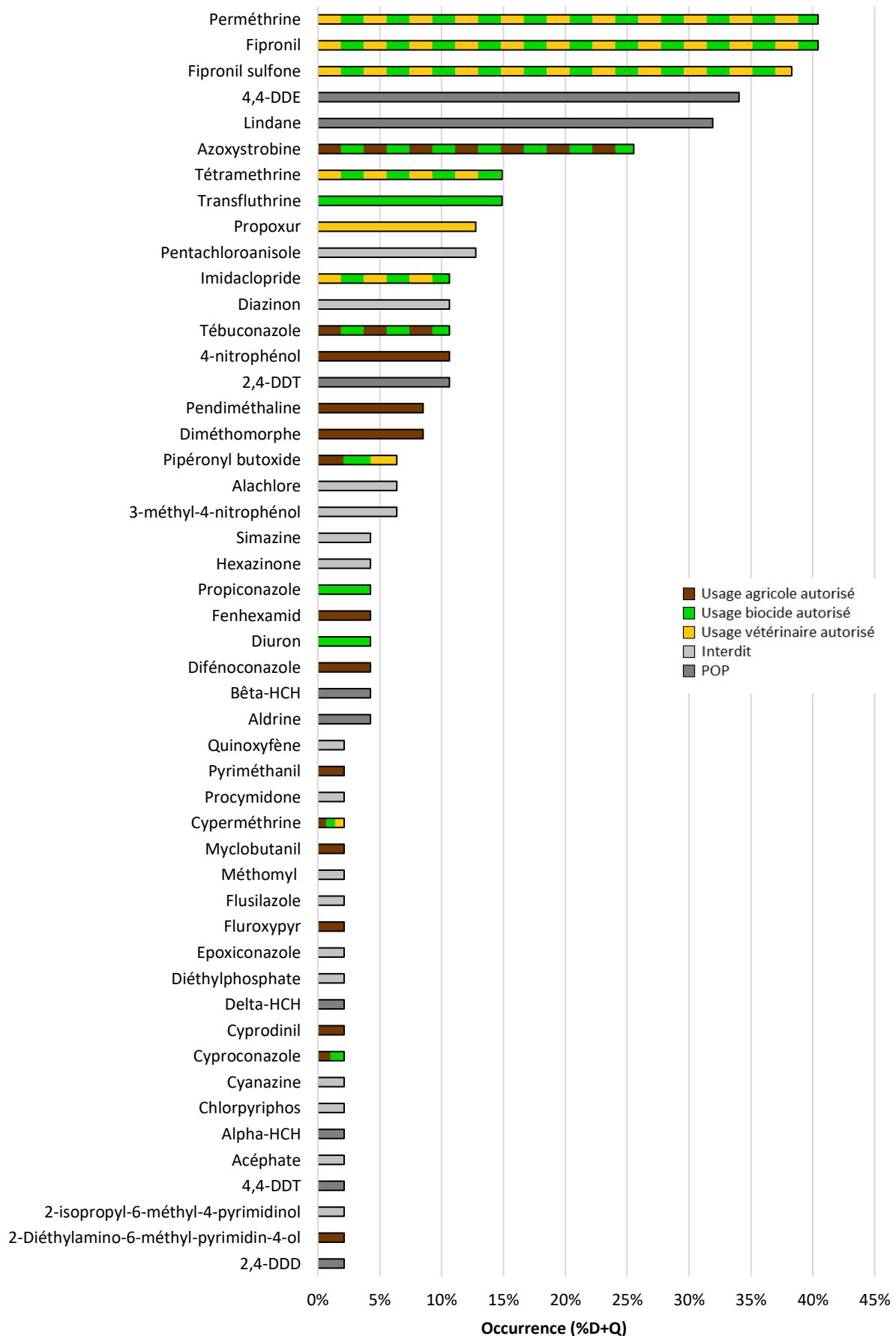


Figure 57 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français

Au total, 20 pesticides ont été quantifiés au moins une fois dans les cheveux. Pour chacun de ces pesticides, la concentration moyenne quantifiée en pg/mg a été calculée. La Figure 58 présente les concentrations moyennes quantifiées en pg/mg de ces pesticides en mettant en évidence leurs utilisations.

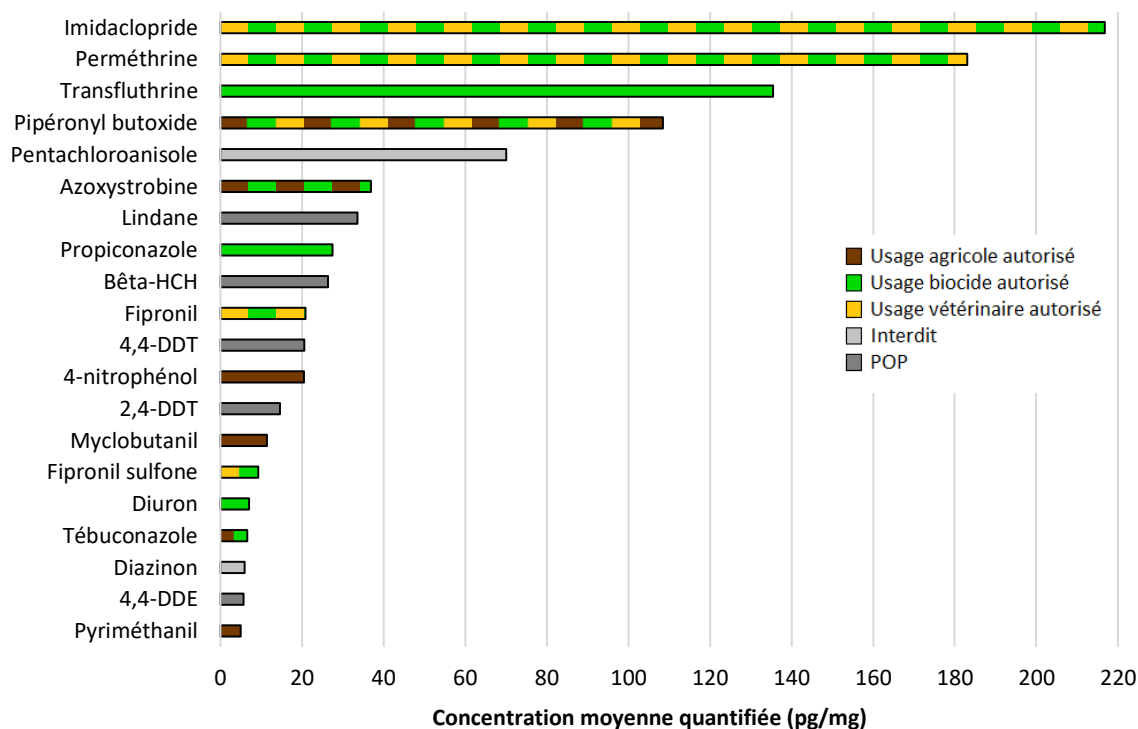


Figure 58 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans les cheveux des participants français

Parmi ces 20 pesticides :

- 35% (7/20) sont interdits d'utilisation en France dont 4 POPs. L'exposition à ces substances est probablement issue de l'environnement domestique (traitement du bois...) ou de l'alimentation (eau, poissons, fruits, légumes...). Il y a de fortes probabilités pour que l'exposition soit chronique ;
- 15% (3/20) sont autorisés uniquement en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;
- 15% (3/20) sont autorisés uniquement comme biocide. L'exposition est donc probablement issue de l'environnement domestique ;
- 35% (7/20) ont un usage commun. Il n'est pas possible de déterminer avec précision l'origine de l'exposition.

Beaucoup de pesticides interdits sont présents dans les cheveux (25/49). Cependant, seulement 7 d'entre eux sont quantifiés dans les cheveux.

La majorité des produits quantifiés est autorisée comme biocide et/ou pour des usages vétérinaires, quelques-uns sont d'usage agricole.

La période d'exposition moyenne est comprise entre fin juillet et début octobre, soit en grande partie hors des périodes de traitements des cultures. Cela peut expliquer le faible nombre de pesticides à usage exclusivement agricole détectés et/ou quantifiés. Globalement, la population étudiée a plutôt été exposée à des pesticides d'usage domestique ou présents dans l'environnement intérieur (POPs).

3.3.3. Comparaison avec les données de la littérature

Comparaison avec les données de vente de pesticides

Les quantités de pesticides à usage agricole vendues en France en 2019 (données obtenues à partir de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques -BNVD) ont été comparées avec l'occurrence et la concentration moyenne dans les cheveux des participants français.

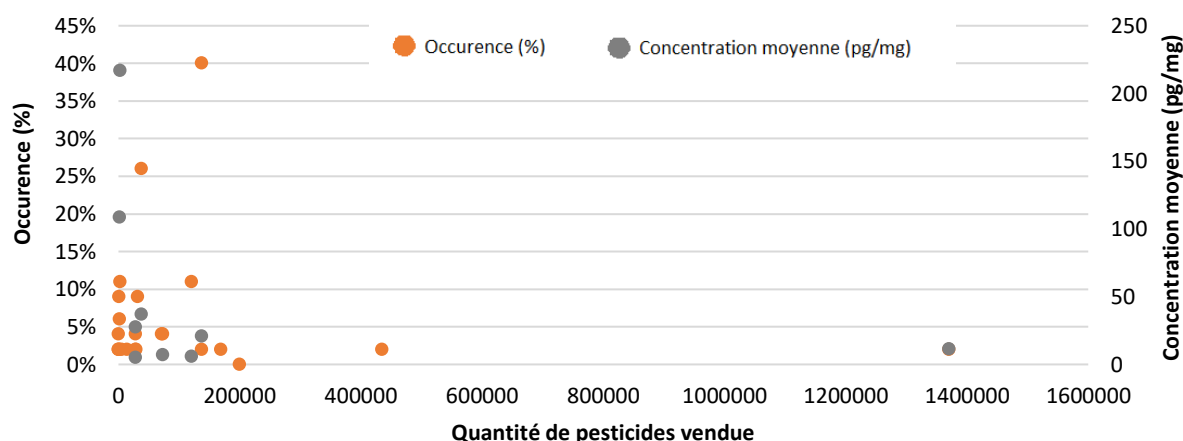


Figure 59 : Comparaison entre la quantité de pesticides vendue en France et l'occurrence ou la concentration moyenne dans les cheveux des participants français (échelle logarithmique)

Il ne semble pas y avoir de corrélation entre les données. Cela semble cohérent car la période d'évaluation ne correspond pas aux fortes périodes de traitements.

Comparaison avec des études réalisées en France

La Tableau 11 compare les résultats des participants français avec ceux d'études réalisées en France [135–137]. Globalement, les limites de quantification sont plus élevées dans le projet CAMPOL, d'où des occurrences plus faibles. Cette différence de LQ rend les résultats difficilement comparables. Pour quelques molécules comme le 4-nitrophénol, le fipronil et la perméthrine, les résultats sont relativement similaires (P75).

Tableau 1/3	Projet CAMPOL					Études réalisées en France						
	Nom	LQ (pg/mg)	Occ. (N=47)	P50	P75	Max.	LQ (pg/mg)	N	Occ.	P50	P75	Max.
2,4-DDD	10,0	2%	ND	ND	<LQ	5	311	4%	ND	ND	-	[135]
						-	150	0	ND	ND	<LOD	[136]
2,4-DDT	10,0	11%	ND	ND	18,6	5	311	3%	ND	ND	-	[135]
						18,38	150	1	<18,38	<18,38	29,18	[136]
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	20,0	2%	ND	ND	<LQ	0,4	311	97%	0,66	1,36	-	[135]
3-méthyl-4-nitrophénol	20,0	6%	ND	ND	<LQ	0,3	311	82%	0,65	1,25	-	[135]
4,4-DDE	4,0	34%	ND	<LQ	5,7	5	311	9%	ND	ND	-	[135]
						0,39	150	10	<0,39	<0,39	9,69	[136]
4,4-DDT	10,0	2%	ND	ND	20,6	2	311	10%	ND	ND	-	[135]
						0,66	150	7	<0,66	<0,66	109,3	[136]
4-nitrophénol	20,0	11%	ND	ND	20,5	5	311	100%	13,18	20,66	-	[135]
						100	8,2	13,05	65,9	100	8,2	[136]
Alachlore	20,0	6%	ND	ND	<LQ	0,5	311	0%	ND	ND	-	[135]
Aldrine	20,0	4%	ND	ND	<LQ	0,2	311	10%	ND	ND	-	[135]
						0,49	150	1	<0,46	<0,46	0,46	[136]
Alpha-HCH	20,0	2%	ND	ND	<LQ	0,2	311	51%	0,03	0,09	-	[135]
						0,04	150	52%	0,05	0,16	3,0	[136]
Azoxystrobine	4,0	26%	ND	<LQ	69,8	0,2	311	65%	0,16	0,62	-	[135]
Bêta-HCH	20,0	4%	ND	ND	26,4	1	311	49%	ND	0,42	-	[135]
						0,17	150	15%	<LQ	<LQ	2,64	[136]
Chlorpyriphos-éthyl	20,0	2%	ND	ND	<LQ	0,01	16	63%	0,04	0,16	22,3	[137]

Tableau 2/3 Nom	Projet CAMPOL					Études réalisées en France						
	LQ (pg/mg)	Occ. (N=47)	P50	P75	Max.	LQ (pg/mg)	N	Occ.	P50	P75	Max.	Source
Cyperméthrine	100,0	2%	ND	ND	<LQ	0,4	311	83%	1,09	2,86	-	[135]
						0,07	150	74	0,82	2,16	171,63	[136]
Cyproconazole	20,0	2%	ND	ND	<LQ	0,5	311	4%	ND	ND	-	[135]
Cyprodinil	4,0	2%	ND	ND	<LQ	0,5	311	1%	ND	ND	-	[135]
Delta-HCH	20,0	2%	ND	ND	<LQ	1	311	2%	ND	ND	-	[135]
						0,28	150	10	<0,28	<0,28	2,93	[136]
Diazinon	4,0	11%	ND	ND	7,0	0,02	16	71%	0,12	0,16	1,35	[137]
Diéthylphosphate	20,0	2%	ND	ND	<LQ	5	311	98%	7,46	23,47	-	[135]
Difénoconazole	4,0	4%	ND	ND	<LQ	0,1	311	8%	ND	ND	-	[135]
Diuron	4,0	4%	ND	ND	7,0	0,5	311	46%	ND	0,28	-	[135]
Époxiconazole	10,0	2%	ND	ND	<LQ	0,1	311	2%	ND	ND	-	[135]
Fenhexamid	100,0	4%	ND	ND	<LQ	5	311	15%	ND	ND	-	[135]
Fipronil	4,0	40%	ND	6,2	61,1	0,5	311	87%	1,62	9,5	-	[135]
						0,01	150	98	0,3	2,85	113,99	[136]
Fipronil sulfone	4,0	38%	ND	<LQ	15,3	0,5	311	99%	2,25	10,51	-	[135]
						0,03	150	75	0,19	0,98	17,19	[136]
Flusilazole	4,0	2%	ND	ND	<LQ	0,1	311	15%	ND	ND	-	[135]
Imidaclopride	10,0	11%	ND	ND	423,5	0,5	311	43%	ND	<LQ	-	[135]
Lindane	10,0	32%	ND	<LQ	73,1	0,2	311	100%	1,58	2,20	-	[135]
Méthomyl	4,0	2%	ND	ND	<LQ	0,1	311	<1%	ND	ND	-	[135]
Myclobutanil	10,0	2%	ND	ND	11,4	0,5	311	26%	ND	0,02	-	[135]
Pendiméthaline	40,0	9%	ND	ND	<LQ	2	311	1%	ND	ND	-	[135]

Tableau 3/3 Nom	Projet CAMPOL					Études réalisées en France						
	LQ (pg/mg)	Occ. (N=47)	P50	P75	Max.	LQ (pg/mg)	N	Occ.	P50	P75	Max.	Source
Perméthrine	100,0	40%	ND	<LQ	387,3	10	311	95%	37,93	91,61	-	[135]
						1,31	150	87	27,67	100,55	5149,08	[136]
Propiconazole	20,0	4%	ND	ND	27,5	0,5	311	71%	0,67	1,44	-	[135]
						0,36	150	15	<0,36	0,59	23,39	[136]
Propoxur	4,0	13%	ND	ND	<LQ	0,3	311	45%	ND	0,77	-	[135]
Pyriméthanil	4,0	2%	ND	ND	5,0	0,2	311	11%	ND	ND	-	[135]
Simazine	4,0	4%	ND	ND	<LQ	0,5	311	<1%	ND	ND	-	[135]
Tébuconazole	4,0	11%	ND	ND	6,6	0,5	311	47%	ND	0,62	-	[135]

Tableau 11 : Comparaison des résultats de l'échantillon de la population française étudiée avec d'autres études réalisées en France

3.3.4. Étude de la population

Au moins un résidu de pesticides a été détecté chez 42 participants soit 89% des participants.

Comparaison des groupes selon le milieu de vie :

La population étudiée est constituée de 23 participants vivant en milieu urbain et 24 en milieu rural. La Figure 60 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le milieu de vie des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

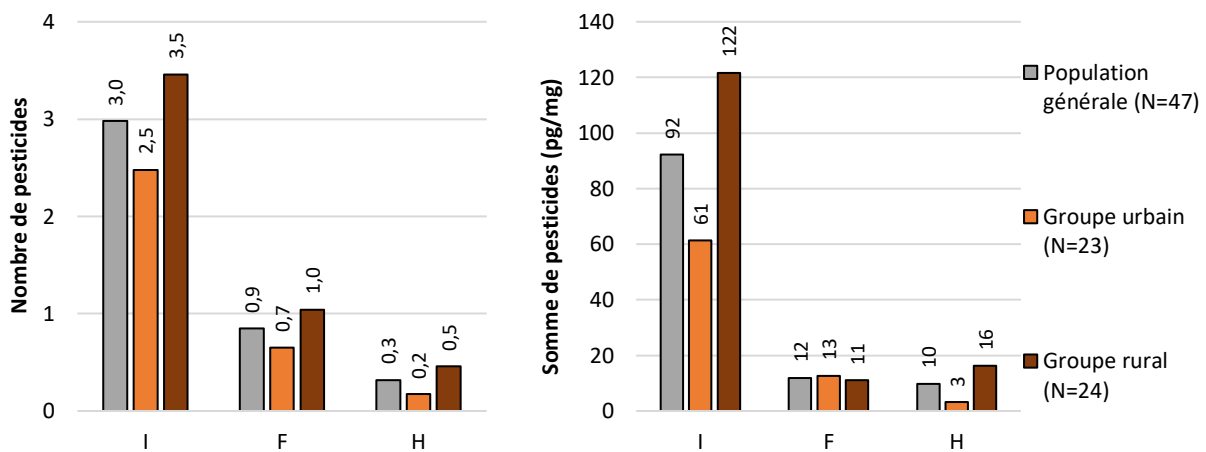


Figure 60 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en différenciant le milieu de vie

Quel que soit leur milieu de vie (urbain ou rural), les participants ont tendance à être exposés à un nombre plus important d'insecticides que d'herbicides (ratio I/H = 10) ou de fongicides (ratio I/F = 3,3). Le groupe rural présente une tendance à être exposé à un plus grand nombre d'herbicides (ratio $H_{rural}/H_{urbain} = 2,5$) que le groupe urbain.

Au niveau des sommes moyennes en pesticides dans les cheveux, la population générale a tendance à être exposée à de plus fortes quantités d'insecticides que d'herbicides (ratio I/H = 9,2) et de fongicides (ratio I/F = 7,7). Le groupe rural est plus exposé que le groupe urbain aux insecticides (ratio $I_{rural}/I_{urbain} = 2,0$). De la même manière, le groupe rural a tendance à être exposé à des quantités plus importantes d'herbicides que le groupe urbain (ratio $H_{rural}/H_{urbain} = 5,3$). Au niveau des fongicides, les deux groupes ont tendance à être exposés à des quantités proches (ratio $F_{urbain}/F_{rural} = 1,2$).

Afin d'identifier les sources potentielles d'exposition qui peuvent expliquer les différences observées, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 12.

Population (N=47)	Urbain (N=23)	Rural (N=24)
Description générale		
Age (moyenne)	24-38 ans (31,9)	23-40 ans (33,3)
Sexe	F : 12 (52%) H : 11 (48%)	F : 11 (46%) H : 13 (54%)
Profession	Agriculture : 0 (0%) Autre : 23 (100%)	Agriculture : 1 (4%) Autre : 23 (96%)
Exposition à des pesticides		
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 3 (13%) Non : 20 (87%)	Oui : 22 (92%) Non : 2 (8%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 1 (4%) Non : 22 (96%)	Oui : 2 (8%) Non : 22 (92%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 1 (4%) Non : 22 (96%)	Oui : 0 (0%) Non : 24 (100%)

Tableau 12 : Informations sur les participants français en fonction de leur milieu de vie (F : femme, H : homme)

Les groupes ont des effectifs similaires au niveau du sexe et de l'usage de pesticides. En revanche, il y a plus de participants du groupe rural qui sont domiciliés à proximité de cultures agricoles.

La période d'exposition moyenne est comprise entre fin juillet et début octobre. À cette période, les traitements sont principalement des insecticides et des herbicides [138]. Ces substances sont surtout présentes en nombre et en quantité dans le groupe rural. La majorité des participants de ce groupe est domicilié à proximité de cultures agricoles. Ces résultats suggèrent que l'exposition du groupe rural résulte de traitements agricoles.

La Figure 61 présente la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants. Les sommes ont été calculées en différenciant les autorisations d'usage des pesticides.

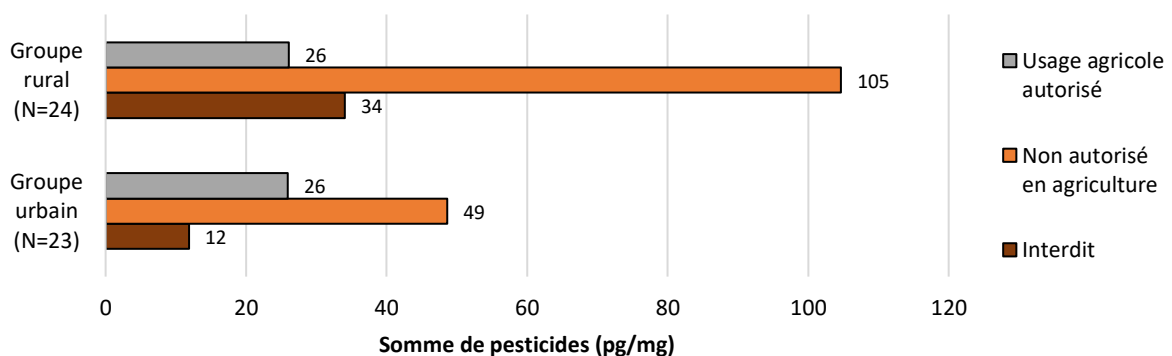


Figure 61 : Somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en fonction de leur milieu de vie et de l'usage des pesticides (agricole ou non)

Parmi les substances détectées dans les cheveux, 15 sont autorisées en agriculture. En comparant les sommes moyennes dans les deux groupes, il s'avère que celles-ci sont proches. L'hypothèse selon

laquelle le groupe rural est plus exposé aux pesticides car leur domicile est proche de cultures agricoles est donc peu probable.

La différence entre les deux groupes provient principalement de pesticides à usage non agricole (usage biocide et/ou vétérinaire) et de pesticides interdits d'utilisation. Il est possible que l'exposition aux insecticides provienne des résidus de traitements réalisés pendant l'été au domicile (moustiques, mouches...). Les pesticides interdits sont des POPs, ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, sol, eau, alimentation, poussières domestiques...), d'où l'exposition générale de la population.

Comparaison des groupes selon le sexe :

La population étudiée est constituée de 24 hommes et 23 femmes. La Figure 62 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le sexe des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

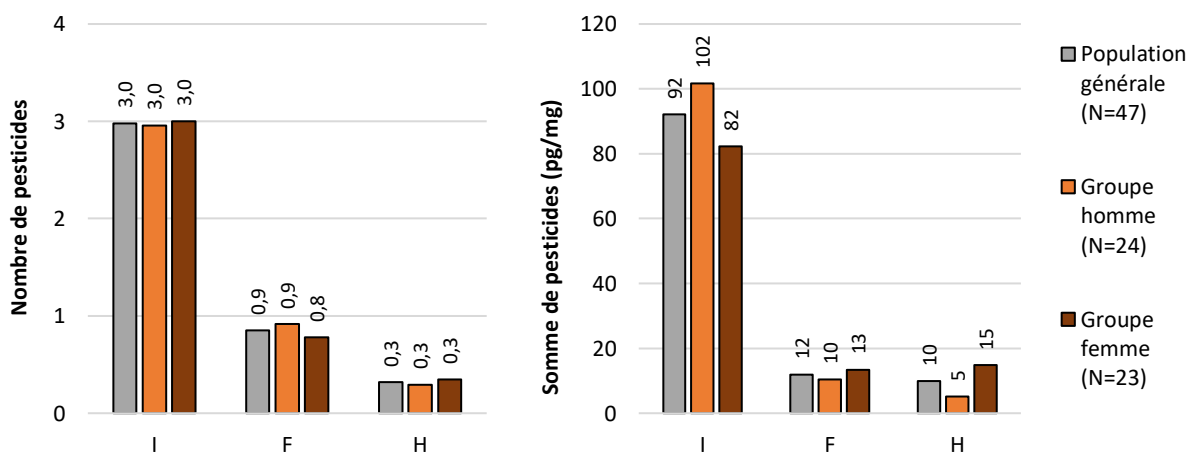


Figure 62 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en différenciant le sexe

Les hommes et les femmes ont tendance à être exposés à un nombre similaire de pesticides (ratio $I_{\text{homme}}/I_{\text{femme}} = 1,0$; ratio $F_{\text{homme}}/F_{\text{femme}} = 1,1$; ratio $H_{\text{homme}}/H_{\text{femme}} = 1,0$).

Au niveau des sommes moyennes en pesticides dans les cheveux, les femmes ont tendance à être exposées à une quantité plus importante d'herbicides (ratio $H_{\text{femme}}/H_{\text{homme}} = 3,0$). Il y a peu de différence entre les deux groupes pour les fongicides (ratio $F_{\text{homme}}/F_{\text{femme}} = 0,8$) et les insecticides (ratio $I_{\text{homme}}/I_{\text{femme}} = 1,2$).

Afin d'identifier les sources potentielles d'exposition qui peuvent expliquer les différences observées, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 13.

Population (N=47)	Homme (N=24)	Femme (N=23)
Description générale		
Age (moyenne)	23-40 ans (32,8)	23-38 ans (32,4)
Milieu de vie	U : 11 (46%) R : 13 (54%)	U : 12 (52%) R : 11 (48%)
Profession	Agriculture : 1 (4%) Autre : 23 (96%)	Agriculture : 0 (0%) Autre : 23 (100%)
Exposition à des pesticides		
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 12 (50%) Non : 12 (50%)	Oui : 13 (56%) Non : 10 (44%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 0 (0%) Non : 24 (100%)	Oui : 3 (13%) Non : 20 (87%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 1 (4%) Non : 23 (96%)	Oui : 0 (0%) Non : 23 (100%)

Tableau 13 : Informations sur les participants français en fonction de leur sexe (U : urbain ; R : rural)

Les groupes ont des effectifs relativement similaires sauf pour l'utilisation de pesticides domestiques. Les femmes rapportent utiliser légèrement plus de pesticides à usage domestique que les hommes.

Le peu de différences entre les effectifs des deux groupes ne permet pas d'émettre d'hypothèse sur le fait que les femmes ont tendance à être exposées à des quantités plus importantes d'herbicides et les hommes d'insecticides.

Comparaison des groupes selon l'âge :

La population peut être divisée en 3 groupes en fonction de l'âge, comme indiqué dans la Figure 63. Afin d'avoir une homogénéité de taille entre les groupes, les classes d'âge sont les suivantes : 23-30 ans, 31-35 ans et 36-40 ans.

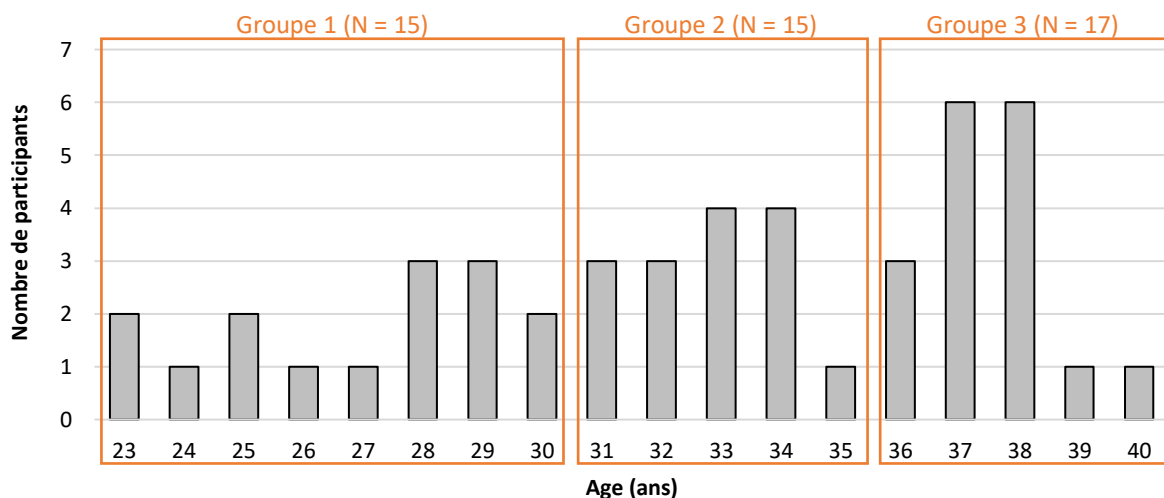


Figure 63 : Répartition de l'échantillon de la population française étudiée en fonction de l'âge des participants

La Figure 64 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant l'âge des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

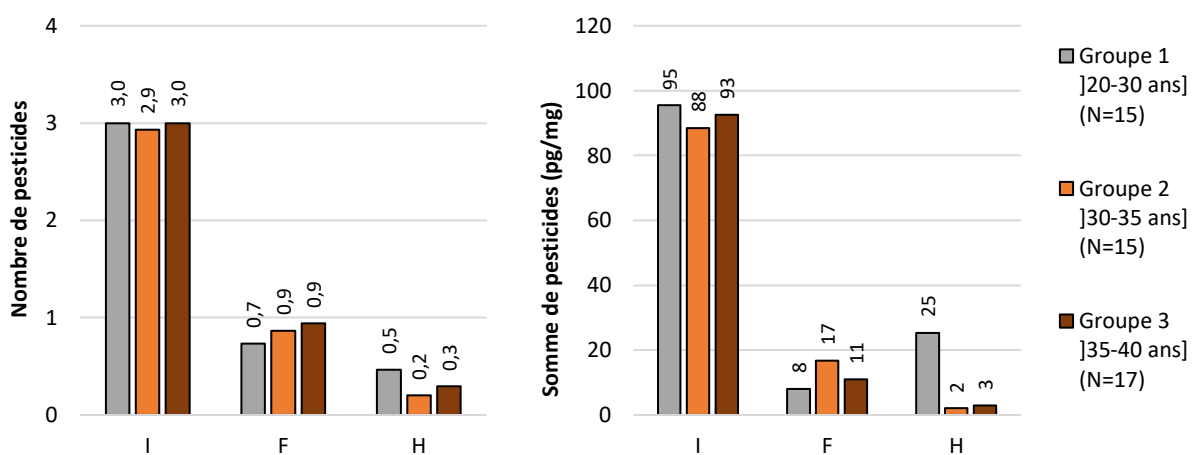


Figure 64 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants français en différenciant l'âge

Quel que soit l'âge des participants, les nombres moyens d'insecticides et de fongicides détectés dans les cheveux sont proches ($\text{ratio } I_{G2}/I_{G1} = I_{G2}/I_{G3} = 1,0$; $F_{G2}/F_{G1} = 1,3$; $F_{G2}/F_{G3} = 1,0$). Les participants du groupe 1 ont tendance à être exposés à un nombre plus important d'herbicides ($\text{ratio } H_{G1}/H_{G2} = 2,5$; $H_{G1}/H_{G3} = 1,7$).

Au niveau des sommes moyennes d'insecticides dans les cheveux, les 3 groupes ont tendance à avoir des niveaux d'exposition en insecticides proches ($I_{G1}/I_{G2} = 1,1$; $I_{G1}/I_{G3} = 1,0$). Les participants du groupe 2 ont tendance à être exposés à des quantités plus importantes de fongicides par rapport aux autres groupes ($F_{G2}/F_{G1} = 2,1$; $F_{G2}/F_{G3} = 1,5$). Les participants du groupe 1 ont tendance à être exposés à des quantités d'herbicides nettement supérieures aux autres groupes ($H_{G1}/H_{G2} = 12,5$; $H_{G1}/H_{G3} = 8,3$).

Afin d'identifier les sources potentielles d'exposition qui peuvent expliquer les différences observées, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 14.

Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du sexe, de la profession et de l'usage de pesticides domestiques et agricoles. En revanche, le groupe 3 possède plus de participants domiciliés en milieu rural et proches de cultures agricoles que les deux autres groupes.

Population (N=47)	Groupe 1 (N=15)	Groupe 2 (N=15)	Groupe 3 (N=17)
Description générale			
Age (moyenne)	23-30 ans (26,9)	31-35 ans (32,8)	36-40 ans (37,5)
Sexe	F : 7 (47%) H : 8 (53%)	F : 8 (53%) H : 7 (47%)	F : 8 (47%) H : 9 (53%)
Milieu de vie	U : 9 (60%) R : 6 (40%)	U : 9 (60%) R : 6 (40%)	U : 5 (29%) R : 12 (71%)
Profession	Agriculture : 0 (0%) Autre : 15 (100%)	Agriculture : 0 (0%) Autre : 15 (100%)	Agriculture : 1 (6%) Autre : 16 (94%)
Exposition à des pesticides			
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 5 (33%) Non : 10 (67%)	Oui : 7 (47%) Non : 8 (53%)	Oui : 13 (76%) Non : 4 (24%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 2 (13%) Non : 13 (87%)	Oui : 0 (0%) Non : 15 (100%)	Oui : 1 (6%) Non : 16 (94%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 0 (0%) Non : 15 (100%)	Oui : 0 (0%) Non : 15 (100%)	Oui : 1 (6%) Non : 16 (94%)

Tableau 14 : Informations sur les participants français en fonction de leur âge (F : femme ; H : homme ; U : urbain ; R : rural)

Ces différences ne permettent pas d'émettre d'hypothèse sur les différences d'exposition. En effet, précédemment, il a été constaté que le groupe rural est plus exposé que le groupe urbain, notamment aux insecticides et aux herbicides. Le groupe 3 est constitué à 71% de participants vivant en milieu rural, or il ne présente pas la même tendance.

3.4. Résultats et interprétations des analyses de sang

3.4.1. Résultats

Dans les 47 échantillons de sang, 139 pesticides ont été recherchés et quantifiés. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans l'Annexe 12.

Sur l'ensemble des pesticides recherchés, 128 n'ont jamais été détectés dans les échantillons. Pour des raisons de clarté, seules les statistiques descriptives des pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés sont présentées dans le Tableau 15. Les statistiques descriptives des échantillons sont présentées dans le Tableau 16.

Nom	Occurrence (N=47)			Répartition statistique (ng/mL)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol ⁽¹⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
4-nitrophénol ⁽²⁾	19%	2%	21%	ND	ND	ND	ND	<LQ	32,7
Bifenthrine	4%	2%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	10,1
Cyanazine	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diflufénican	6%	0%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Etrimfos	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Fipronil sulfone ⁽³⁾	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	5,5
Imidaclopride	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Pyriméthanil	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Spiroxamine	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	2,8
Terbuméton	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ

Les pesticides détectés ou quantifiés dans plus de 10% des échantillons sont en gras.

(1) métabolite du Pyrimiphos-méthyl (I)

(3) métabolite du fipronil (I)

(2) métabolite du parathion

Tableau 15 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans le sang des participants français

Synthèse (N=47)	P10	P25	P50	P75	P90	Min.	Max.	Moy.
Nb détecté ou quantifié (unité)	0	0	0	1	2	0	5	1
Nombre détecté (unité)	0	0	0	1	1	0	4	0
Nombre quantifié (unité)	0	0	0	0	0	0	1	0
Somme quantifié (ng/mL)	4	5	8	16	26	3	33	13

Tableau 16 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de sang des participants français

En moyenne, 1 résidu de pesticides a été détecté et/ou quantifié dans le sang des participants français. La médiane est de 0 et l'étendue est comprise entre 0 et 5.

En moyenne, aucun pesticide n'a été détecté dans le sang des participants français. La médiane est de 0 et l'étendue est comprise entre 0 et 4.

En moyenne, aucun pesticide n'a été quantifié dans le sang des participants français. La médiane est de 0 et l'étendue est comprise entre 0 et 1.

En moyenne, les participants français ont 13 ng/mL de pesticides quantifiés dans le sang. La médiane est de 8 ng/mL de pesticides et l'étendue est comprise entre 3 et 33 ng/mL.

3.4.2. Occurrence et concentration moyenne de chaque pesticide

Au total, 11 pesticides ont été détectés au moins une fois dans le sang. La Figure 65 présente les occurrences de ces pesticides en mettant en évidence leurs utilisations. Pour rappel, la période d'exposition moyenne est fin octobre. Parmi ces 11 pesticides :

- 27% (3/11) sont interdits d'utilisation en France. L'exposition à ces substances est probablement issue de l'environnement domestique (traitement du bois...) ou de l'alimentation (eau, poissons, fruits, légumes...). Il y a de fortes probabilités pour que l'exposition soit chronique ;
- 46% (5/11) sont autorisés uniquement en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;
- 9% (1/11) sont autorisés uniquement comme biocide. L'exposition est donc probablement issue de l'environnement domestique ;
- 18% (2/11) ont un usage commun. Il n'est pas possible de déterminer avec précision l'origine de l'exposition.

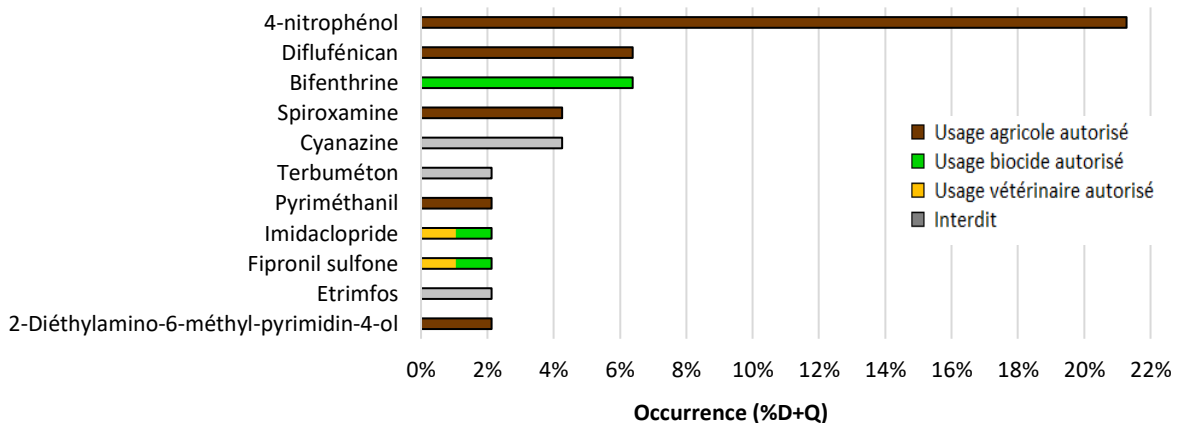


Figure 65 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants français

Au total, 4 pesticides ont été quantifiés au moins une fois dans le sang. Pour chacun de ces pesticides, la concentration moyenne quantifiée en ng/mL a été calculée. La Figure 66 présente les moyennes en ng/mL de ces pesticides en mettant en évidence leurs utilisations. Parmi ces 4 pesticides :

- 50% (2/4) sont autorisés uniquement en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;
- 25% (1/4) sont autorisés uniquement comme biocide. L'exposition est donc probablement issue de l'environnement domestique ;

- 25% (1/4) ont un usage commun. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition.

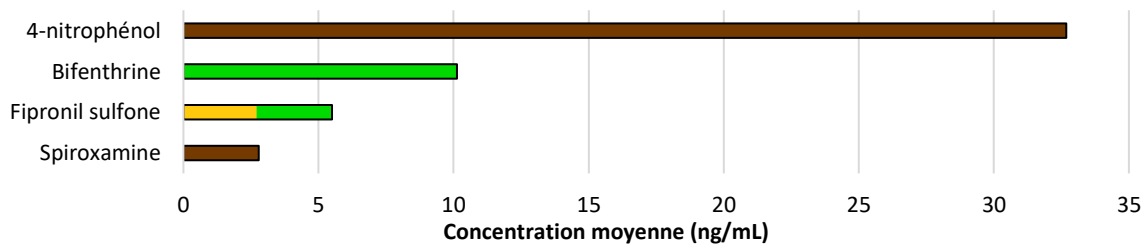


Figure 66 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans le sang des participants français

La majorité des pesticides détectés dans le sang est autorisée en agriculture uniquement. La période d'exposition étant en octobre-novembre, il est peu probable que la présence de ces pesticides soit liée à un traitement agricole. Il est plus probable que l'exposition résulte de l'alimentation. Ne connaissant pas la durée entre le dernier repas et l'heure de prélèvement, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

3.4.3. Comparaison avec les données de la littérature

Les résultats des participants français ont été comparés avec ceux de l'étude ENNS réalisée en France [75] (Annexe 2). Dans cette étude, des pesticides organochlorés ont été analysés dans le sang : le 4,4'-DDT, le 4,4'-DDE, l' α -HCH, le β -HCH et l'HCB. Aucun de ces pesticides n'a été détecté dans le sang des participants du projet CAMPOL. Ces pesticides, qui sont interdits d'utilisation, sont présents à de faibles concentrations dans le sérum des participants de l'étude ENNS (maximum 14,55 ng/mL de sérum). Or les limites de quantification de ces pesticides dans le sang séché (avec le dispositif DBS) sont comprises entre 20 et 100 ng/mL de sang total, d'où le fait qu'ils ne soient pas détectés.

3.4.4. Étude de la population

Au moins un résidu de pesticides a été détecté chez 16 participants soit 34% des participants. La Figure 67 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le milieu de vie des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

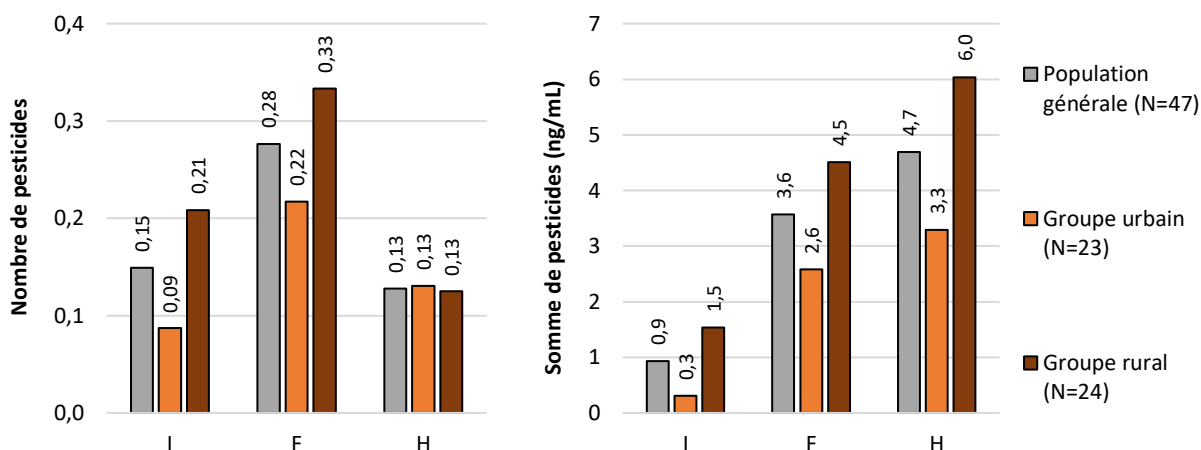


Figure 67 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants français en différenciant le milieu de vie

Cependant, seulement 34% des participants présentent au moins un résidu de pesticides dans le sang. Ce faible pourcentage ne permet pas de réaliser une interprétation robuste des résultats, notamment pour la comparaison de groupes (urbain/rural, homme/femme, âge).

3.5. Conclusion

Les résultats de l'analyse de cheveux montrent que 89% des participants français présentent au moins un résidu de pesticides dans les cheveux. Les participants ont principalement été exposés à des insecticides, que ce soit en nombre ou en quantité. La comparaison entre le groupe urbain et le groupe rural a mis en évidence une exposition du groupe rural à des quantités plus importantes d'insecticides et d'herbicides que le groupe urbain. En étudiant les utilisations des pesticides (usage agricole ou non), il s'est avéré que les deux groupes ont des sommes de pesticides à usage agricole proches. Les différences d'exposition sont probablement d'origine alimentaire ou liées à l'environnement intérieur.

L'analyse de sang permet de mettre en évidence une exposition récente. Les résultats montrent que 34% des participants présentent au moins un résidu de pesticides dans le sang. Ce faible pourcentage ne permet pas de réaliser une interprétation robuste des résultats. Ces résultats montrent que les participants n'ont pas été exposés à des doses importantes de pesticides dans les heures précédant le prélèvement.

Initialement, la campagne de prélèvement devait être réalisée au printemps 2020. En raison des mesures sanitaires mises en place pour limiter la propagation de la COVID et le délai d'obtention des autorisations administratives, la campagne de prélèvement n'a pu être réalisée qu'en automne 2020. Durant cette période, peu de pesticides sont utilisés en agriculture. Il aurait été plus pertinent de réaliser les analyses de sang soit durant la période en printemps/été (utilisation de pesticides agricoles plus importante), soit dans le cadre d'une exposition professionnelle, soit lors d'une

exposition aiguë à des pesticides. Les prélèvements de cheveux ont permis d'évaluer l'exposition moyenne sur fin de l'été et l'automne. Des traitements agricoles sont encore réalisés en fin d'été mais très peu en automne. Cela peut expliquer que peu de pesticides agricoles ont été détectés.

4. ÉTUDE SUR UN ÉCHANTILLON DE LA POPULATION PÉRUVIENNE

4.1. Aspects logistiques

Recrutement des participants et collecte des prélèvements :

Au Pérou, le projet CAMPOL a été réalisé en partenariat avec l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD) et l'Instituto Nacional de Enfermedades Neoplásicas (INEN).

Une équipe de l'INEN est partie en mission sur le terrain (Figure 68). Elle a présenté le projet aux péruviens, recruté les participants et réalisé les prélèvements. La mission a été réalisée entre le 12/12/2020 et le 18/12/2020. [139]



Figure 68 : Zone de recrutement au Pérou, issue de [134]

Conditions de stockage des prélèvements au Pérou :

Pendant la mission sur le terrain, les prélèvements ont été stockés dans une glacière avec des pains de glace (température d'environ 5°C). À la fin de la mission le 18/12/2020, les prélèvements ont été stockés à l'INEN à -18°C jusqu'à l'expédition du colis, le 25/01/2021. Les prélèvements ont donc été stockés 6 jours à 5°C environ puis 7 jours à -18°C. La totalité des pesticides étudiés sont stables dans le sang au moins 7 jours à 5°C et 90% pendant au moins 7 jours à -18°C.

Durée de transport :

Le colis contenant les prélèvements et des pains de glace a été expédié le 25/01/2021 de l'INEN et réceptionné le 01/02/2021 à l'IRES, soit 7 jours de transport à environ 5°C. À cette période, les températures sont inférieures à 20°C en moyenne, la durée de stabilité des échantillons de sang est supérieure à 10 jours pour 90% des pesticides. Les échantillons capillaires sont considérés comme stables plus de 30 jours.

Cependant, avec la durée de stockage au Pérou, les prélèvements ont été conservés 20 jours. Il y a un risque non négligeable que plusieurs composés se soient dégradés dans le sang. Afin de limiter le risque, les échantillons de sang ont été extraits le lendemain de leur arrivée à l'IRES. Les pesticides potentiellement dégradés lors du stockage et/ou du transport sont présentés dans l'Annexe 11.

4.2. Description de la population étudiée

La population étudiée est constituée de 50 participants. Les caractéristiques de la population sont décrites dans le Tableau 17.

	Urbain	Rural	Total (N=50)
Description générale			
Homme (âge moyen)	13 (43,8 ans)	12 (46,8 ans)	25 (45,2 ans)
Femme (âge moyen)	12 (31,7 ans)	13 (53,1 ans)	23 (42,9 ans)
Total (âge moyen)	25 (38,3 ans)	25 (50,1 ans)	50 (44,1 ans)
Exposition à des pesticides			
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 10 Non : 15	Oui : 24 Non : 1	Oui : 34 Non : 16
Usage domestique de pesticides	Oui : 5 Non : 20	Oui : 6 Non : 19	Oui : 11 Non : 39
Usage professionnel de pesticides	Oui : 1 Non : 24	Oui : 18 Non : 7	Oui : 19 Non : 31
Date de prélèvement – début ; fin (moyenne)			
Cheveux	12/12/20 ; 19/12/20 (15/12/20)	12/12/20 ; 16/12/20 (13/12/20)	12/12/20 ; 19/12/20 (14/12/20)
Sang	12/12/20 ; 19/12/20 (15/12/20)	12/12/20 ; 16/12/20 (13/12/20)	12/12/20 ; 19/12/20 (14/12/20)
Période d'exposition moyenne			
Cheveux	De fin août 2020 à fin novembre 2020	De fin août 2020 à fin novembre 2020	De fin août 2020 à fin novembre 2020
Sang	Mi-décembre 2020	Mi-décembre 2020	Mi-décembre 2020

Tableau 17 : Informations sur l'échantillon de la population péruvienne étudiée

Initialement, les participants devaient avoir entre 21 et 40 ans. Cependant, il était difficile de respecter ce critère au Pérou. Par conséquent, beaucoup de participants ont plus de 40 ans.

4.3. Résultats et interprétations des analyses de cheveux

4.3.1. Résultats

Dans les 50 échantillons de cheveux, 170 pesticides ont été recherchés et quantifiés. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans l'Annexe 13.

Sur l'ensemble des pesticides recherchés, 103 n'ont jamais été détectés dans les échantillons. Pour des raisons de clarté, seules les statistiques descriptives des pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés sont présentées dans le Tableau 18. Les statistiques descriptives des échantillons sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 1/2 Nom	Occurrence (N=50)			Répartition statistique (pg/mg)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
2,4-D	0%	4%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	2 918,6
2,4-DDE ⁽¹⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
2,4-DDT ⁽¹⁾	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol ⁽²⁾	6%	0%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol ⁽³⁾	0%	4%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	57,3
3-méthyl-4-nitrophénol ⁽⁴⁾	12%	4%	16%	ND	ND	ND	ND	<LQ	48,6
4,4-DDE ⁽¹⁾	30%	46%	76%	ND	<LQ	<LQ	13,3	26,7	87,8
4,4-DDT	0%	4%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	103,3
4-nitrophénol ⁽⁵⁾	30%	34%	64%	ND	ND	<LQ	24,0	52,4	888,5
Acéphate	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	666,6
Acétamipride	2%	8%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	11,6
Aclonifène	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Alachlore	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Atrazine	8%	22%	30%	ND	ND	ND	<LQ	5,4	1 081,9
Atrazine-déséthyl ⁽⁶⁾	6%	2%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	8,8
Azoxystrobine	14%	30%	44%	ND	ND	ND	4,9	85,2	4 720,2
Bêta-Cyfluthrine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Bêta-HCH ⁽⁷⁾	6%	2%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	41,5
Boscalid	0%	6%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	1051,9
Chlorfenvinphos	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Chlorpyriphos	16%	34%	50%	ND	ND	ND	29,3	160,0	4 941,8
Cyperméthrine	22%	6%	28%	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	275,2
Cyprodinil	6%	6%	12%	ND	ND	ND	ND	<LQ	34,2
Diazinon	6%	4%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	37,6
Dicofol	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	25,5
Diéthylphosphate ⁽³⁾	4%	4%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	44,6
Diéthylthiophosphate ⁽⁸⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Difénoconazole	22%	28%	50%	ND	ND	ND	5,5	121,5	1 064,0
Diméthoate	8%	0%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diméthomorphe	4%	14%	18%	ND	ND	ND	ND	31,2	244,9
Diuron	2%	30%	32%	ND	ND	ND	5,4	11,6	63,3
Époxiconazole	0%	10%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	35,0
Fenhexamid	12%	2%	14%	ND	ND	ND	ND	<LQ	111,8
Fipronil	16%	44%	60%	ND	ND	<LQ	15,7	53,6	861,0
Fipronil sulfone ⁽⁹⁾	30%	70%	100%	<LQ	<LQ	6,0	11,7	20,1	104,3
Imidaclopride	24%	18%	42%	ND	ND	ND	<LQ	72,7	3 426,5

Tableau 2/2		Occurrence (N=50)			Répartition statistique (pg/mg)					
Nom	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.	
Lambda-cyhalothrine	14%	2%	16%	ND	ND	ND	ND	<LQ	43,7	
Linuron	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	5 380,6	
Malathion	4%	6%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	171,6	
Métalaxyl	16%	20%	36%	ND	ND	ND	<LQ	22,4	338,2	
Méthamidophos ⁽¹⁰⁾	4%	8%	12%	ND	ND	ND	ND	<LQ	1 636,6	
Méthomyl ⁽¹¹⁾	10%	60%	70%	ND	ND	4,7	10,8	30,0	2 572,8	
Métribuzine	4%	4%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	319,7	
Myclobutanil	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	10,4	
Pendiméthaline	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	
Pentachloroanisole ⁽¹²⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	
Perméthrine	12%	0%	12%	ND	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	
Pipéronyl butoxide	6%	26%	32%	ND	ND	ND	109,1	421,5	4 246,3	
Procymidone	2%	8%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	124,7	
Profénofos	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	
Propiconazole	2%	8%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	43,4	
Propoxur	18%	6%	24%	ND	ND	ND	ND	<LQ	7,8	
Propylène thiourea ⁽¹³⁾	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	105,2	
Pyraclostrobine	4%	22%	26%	ND	ND	ND	<LQ	16,7	93,8	
Pyriméthanol	12%	4%	16%	ND	ND	ND	ND	<LQ	6,7	
Pyrimiphos-méthyl	2%	4%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	6,8	
Quinoxifène	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	
S421	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	
Simazine	2%	4%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	22,6	
Spiroxamine	2%	6%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	33,2	
Tébuconazole	16%	38%	54%	ND	ND	<LQ	10,1	78,1	172,9	
Tébufénozide	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ	
Terbutylazine	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	4,2	
Tétraméthrine	4%	14%	18%	ND	ND	ND	ND	94,6	353,1	
Transfluthrine	4%	2%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	51,8	
Triadimérol ⁽¹⁴⁾	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	43,5	
Trifloxystrobine	10%	8%	18%	ND	ND	ND	ND	<LQ	22,8	

Les pesticides détectés ou quantifiés dans plus de 10% des échantillons sont en gras.

- | | |
|---|--|
| (1) métabolite du 4,4 DDT (I) | (8) métabolite du coumaphos et du chlorethoxyfos (I) |
| (2) métabolite du pyrimiphos-méthyl (I) | (9) métabolite du fipronil (I) |
| (3) métabolite du diazinon (I) | (10) métabolite de l'acéphate (I) |
| (4) métabolite du fénitrothion (I) | (11) métabolite de thiodicarb (I) |
| (5) métabolite du parathion (I) | (12) métabolite du pentachlorophénol (F) |
| (6) métabolite de l'atrazine(H) | (13) métabolite de Propined (F) |
| (7) métabolite du lindane (I) | (14) métabolite de Tradimefon (F) |

Tableau 18 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans les cheveux des participants péruviens

Synthèse (N=50)	P10	P25	P50	P75	P90	Min.	Max.	Moy.
Nb détecté ou quantifié (unité)	5	7	11	16	21	3	27	12
Nombre détecté (unité)	2	3	4	6	8	1	11	5
Nombre quantifié (unité)	1	3	7	9	13	1	21	7
Somme quantifié (pg/mg)	16	102	213	911	4 918	4	12 016	1 419

Tableau 19 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de cheveux des participants péruviens

En moyenne, 12 résidus de pesticides ont été détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens. La médiane est de 11 et l'étendue est comprise entre 3 et 27.

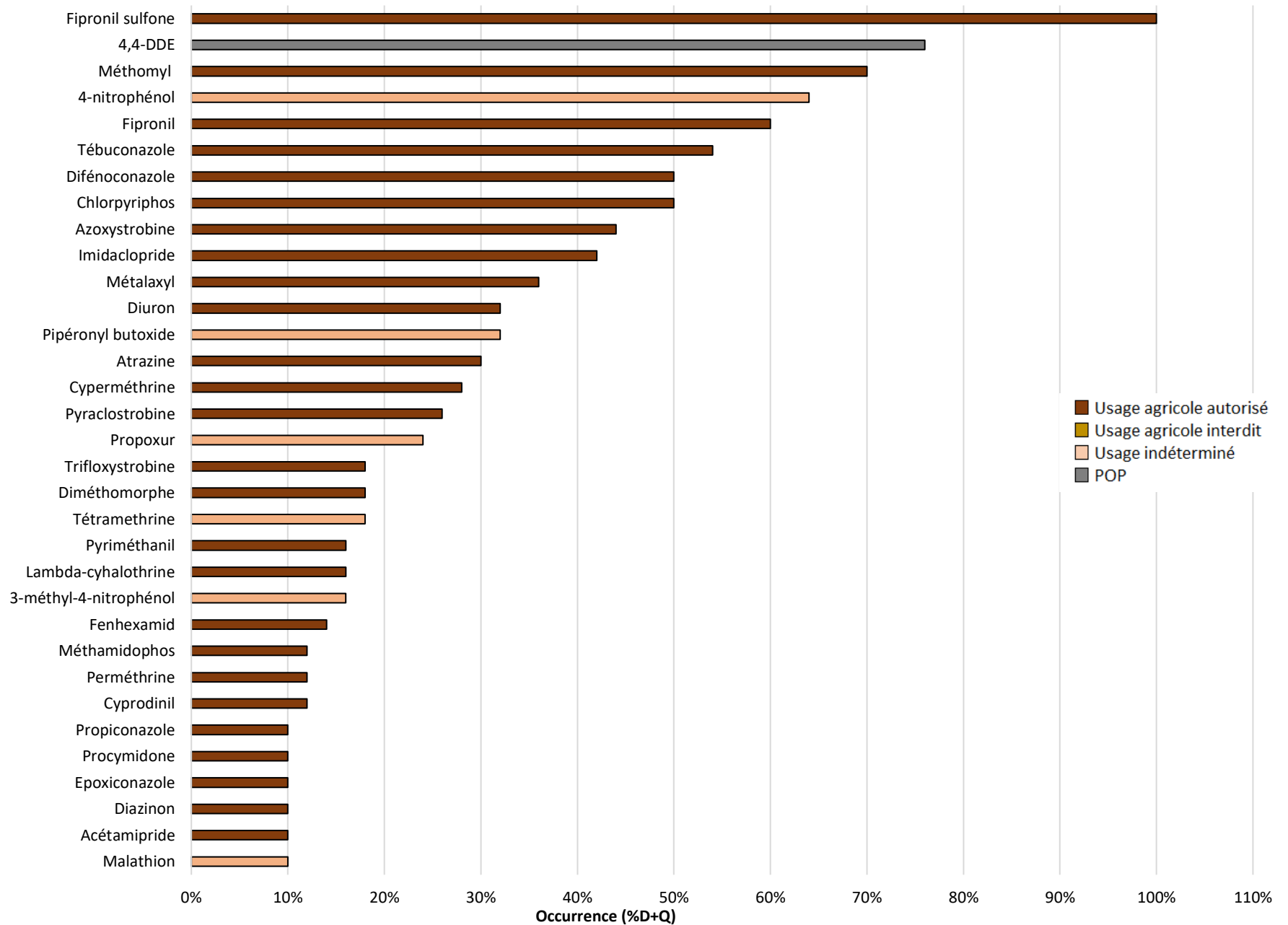
En moyenne, 5 pesticides ont été détectés dans les cheveux des participants péruviens. La médiane est de 4 et l'étendue est comprise entre 1 et 11.

En moyenne, 21 pesticides ont été quantifiés dans les cheveux des participants péruviens. La médiane est de 7 et l'étendue est comprise entre 1 et 21.

En moyenne, les participants péruviens ont 1419 mg/pg de pesticides quantifiés dans les cheveux. La médiane est de 213 pg/mg de pesticides et l'étendue est comprise entre 4 et 12016 pg/mg.

4.3.2. Occurrence et concentration moyenne de chaque pesticide

Au total, 67 pesticides ont été détectés au moins une fois dans les cheveux. La Figure 69 présente les occurrences de ces pesticides en mettant en évidence leurs autorisations dans le domaine agricole au Pérou. Les pesticides peuvent être autorisés en agriculture [140], interdits [141] ou de statut indéterminé (absence dans les deux listes). Aucun renseignement n'a pu être obtenu sur une utilisation autre qu'agricole. Pour rappel, la période d'exposition moyenne étudiée est comprise entre fin août et fin novembre.



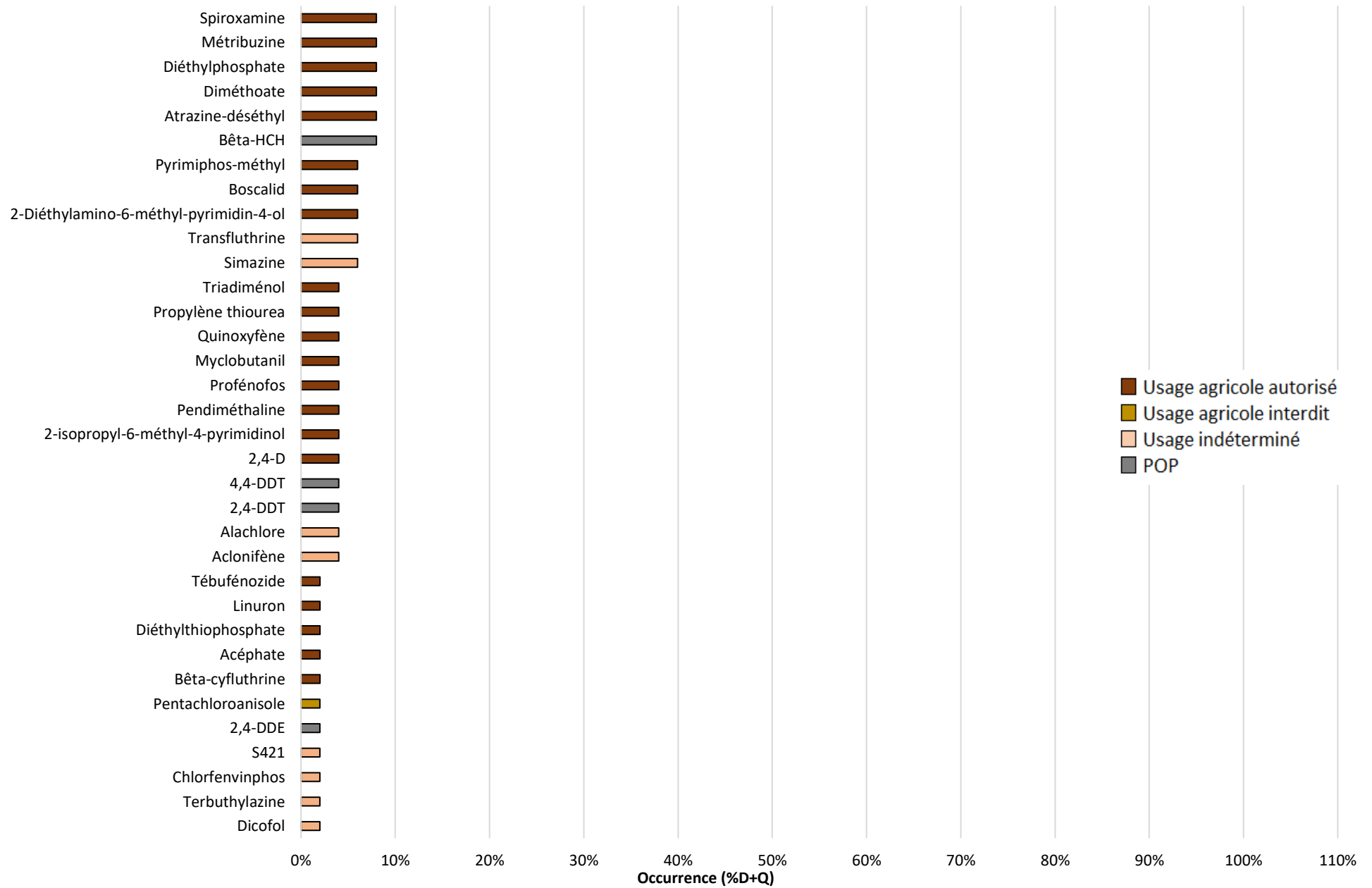
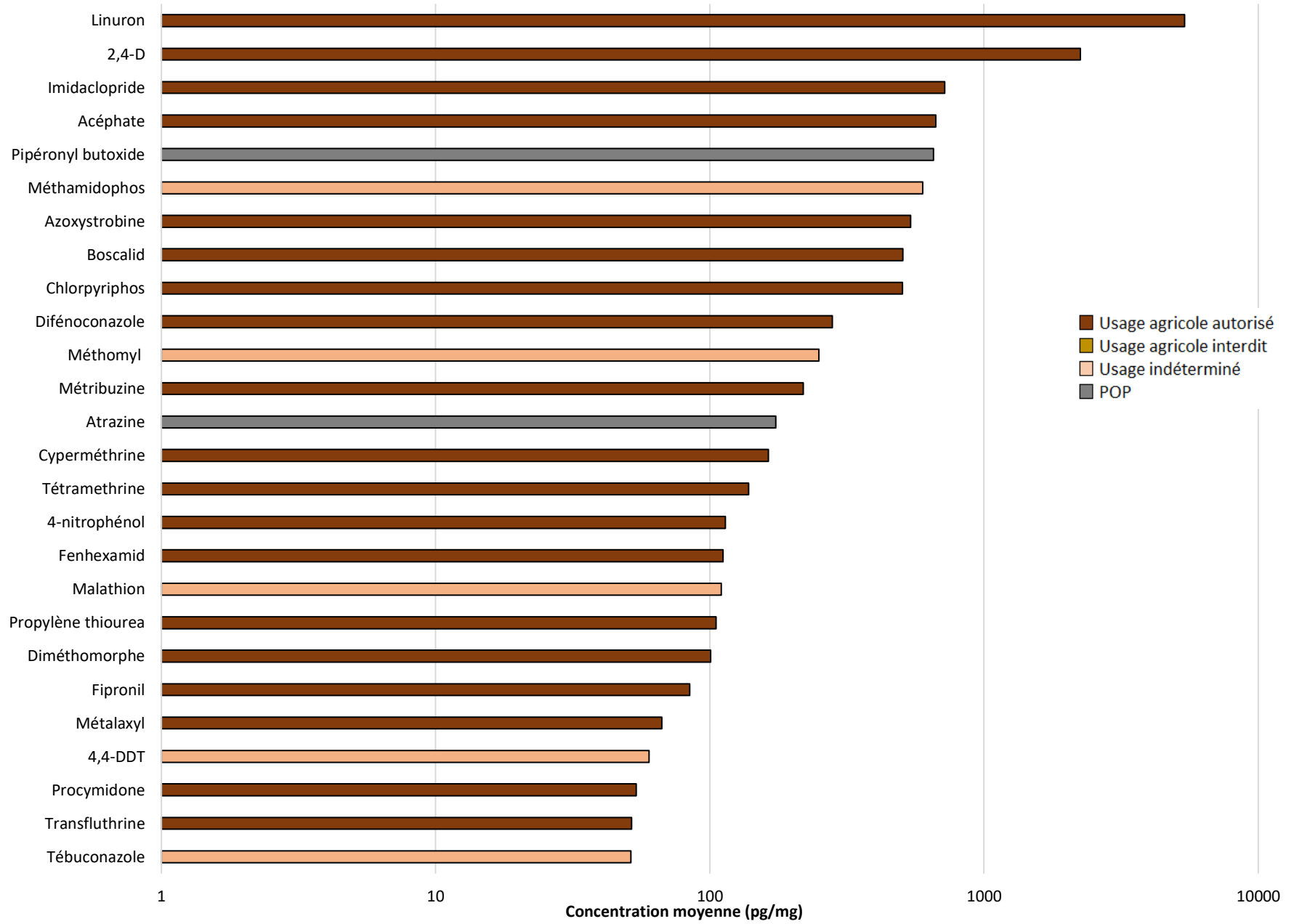


Figure 69 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens



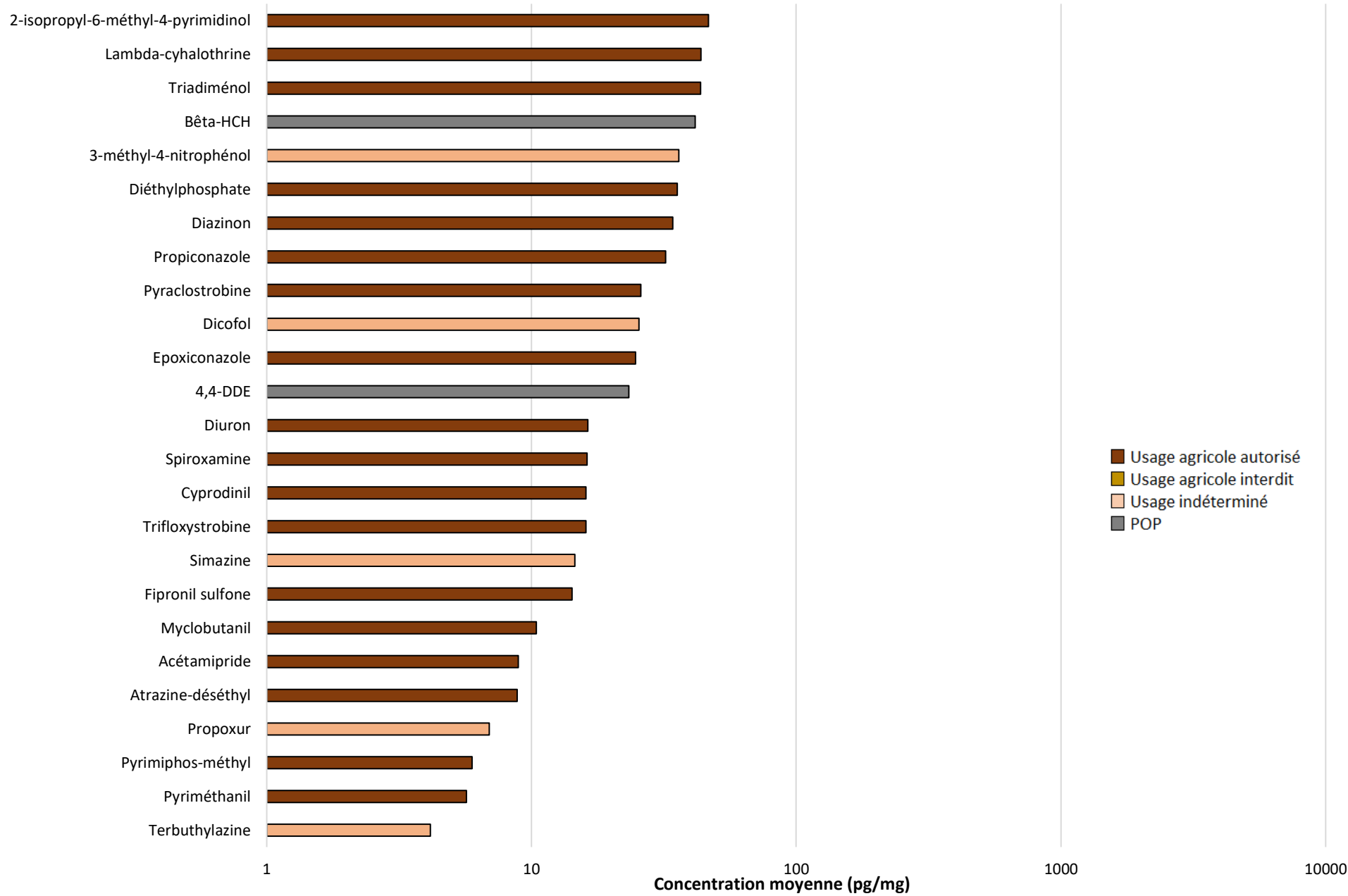


Figure 70 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans les cheveux des participants péruviens (échelle logarithmique)

Parmi ces 67 pesticides :

- 47/67 sont autorisés en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;
- 1/67 est interdit en agriculture. L'exposition à cette substance est d'origine non agricole. Elle peut être issue de l'environnement domestique (traitement du bois, usage domestique...) ou de l'alimentation (eau, poissons, fruits, légumes...) ;
- 14/67 ont un statut indéterminé. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 5/67 sont des POPs. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, sol, eau, alimentation, poussières domestiques...).

Au total, 51 pesticides ont été quantifiés au moins une fois dans les cheveux. Pour chacun de ces pesticides, la concentration moyenne en pg/mg a été calculée. La Figure 70 présente les moyennes en pg/mg de ces pesticides en mettant en évidence leurs autorisations dans le domaine agricole.

Parmi ces 51 pesticides :

- 38/51 sont autorisés en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;
- 10/51 ont un statut indéterminé. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 3/51 sont des POPs. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, sol, eau, alimentation, poussières domestiques...).

Les participants péruviens sont majoritairement exposés à des pesticides autorisés en agriculture. La période d'exposition moyenne est comprise entre fin août et fin novembre, soit en théorie la fin de la saison sèche et le début de la saison des pluies en Sierra (arrière-pays) et la saison sèche en Costa (littoral). Cependant, durant la mission, le temps était sec à cause d'un phénomène climatique affectant les précipitations (El-Niño) [142]. La saison des pluies n'avait donc pas débuté en Sierra. Durant la saison sèche, les cultures sont traitées avec des pesticides. Cela peut expliquer les résultats observés.

4.3.3. Étude de la population

Au moins un résidu de pesticides a été détecté chez tous les participants.

Comparaison des groupes selon le milieu de vie :

La population étudiée est constituée de 25 participants vivant en milieu urbain et 25 en milieu rural. La Figure 71 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés

et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le milieu de vie des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

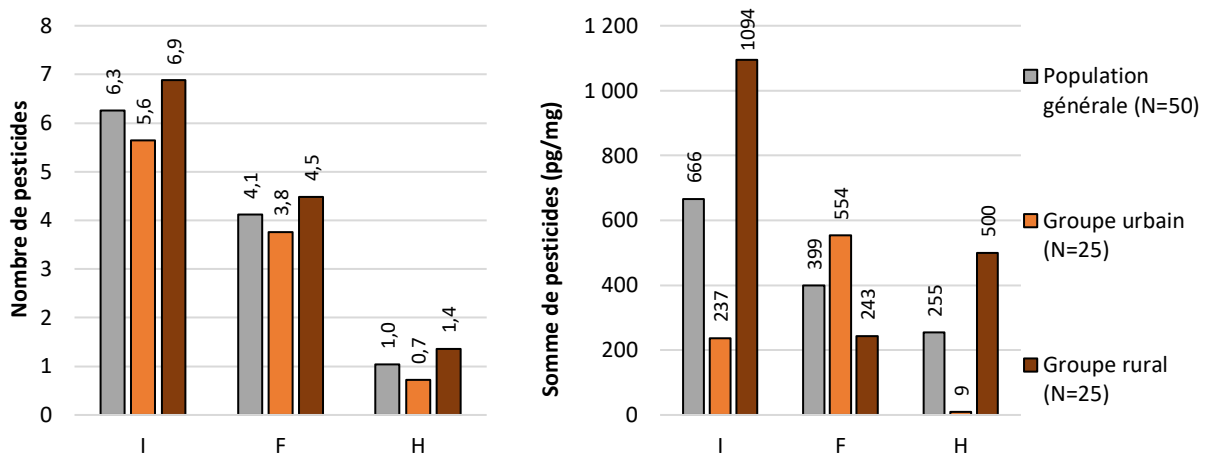


Figure 71 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en différenciant le milieu de vie

Les participants ont tendance à être exposés à un nombre plus important d'insecticides que d'herbicides (ratio I/H = 6,3) ou fongicides (ratio I/F = 1,5). Le groupe rural a tendance à être exposé à un nombre plus important d'herbicides que le groupe urbain (ratio $H_{rural}/H_{urbain} = 2,0$). Les nombres d'insecticides et de fongicides sont proches entre les deux groupes (ratio $I_{rural}/I_{urbain} = F_{rural}/F_{urbain} = 1,2$).

Au niveau des sommes moyennes de pesticides, le groupe urbain a tendance à être exposé à des quantités de fongicides plus importantes que le groupe rural (ratio $F_{urbain}/F_{rural} = 2,4$). Néanmoins, le groupe rural a tendance à être exposé à de plus fortes quantités d'insecticides et d'herbicides que le groupe urbain (ratio $I_{rural}/I_{urbain} = 4,6$; ratio $F_{rural}/F_{urbain} = 55,6$).

La quantité élevée en fongicides observée dans le groupe urbain est due à deux participants (PE-41 et PE-49) qui ont des concentrations en azoxystrobine, boscalid et difénoconazole très élevées dans les cheveux par rapport aux autres participants, entraînant un biais sur la moyenne. En éliminant ces participants, la somme moyenne en fongicides du groupe urbain est inférieure à celle du groupe rural.

Afin d'identifier les sources potentielles d'exposition qui peuvent expliquer les différences observées, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 20.

Population (N=50)	Urbain (N=25)	Rural (N=25)
Description générale		
Age (moyenne)	19-68 ans (38,3)	26-69 ans (50,1)
Sexe	F : 13 (52%) H : 12 (48%)	F : 12 (48%) H : 13 (52%)
Profession	Agriculture : 0 (0%) Autre : 25 (100%)	Agriculture : 19 (76%) Autre : 6 (24%)
Exposition à des pesticides		
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 10 (40%) Non : 15 (60%)	Oui : 24 (96%) Non : 1 (4%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 5 (20%) Non : 20 (80%)	Oui : 6 (24%) Non : 19 (76%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 1 (4%) Non : 24 (96%)	Oui : 18 (72%) Non : 7 (28%)

Tableau 20 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur milieu de vie (F : femme ; H : homme)

Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du sexe et de l'usage de pesticides domestiques. En revanche, il y a plus de participants du groupe rural travaillant dans l'agriculture, domiciliés à proximité de cultures et utilisant des pesticides dans leur travail. Cela suggère que le groupe rural est plus exposé aux pesticides agricoles que le groupe urbain.

La période d'exposition étudiée s'étend de fin août à fin novembre, soit la saison sèche. Durant cette saison, les cultures sont généralement traitées avec des herbicides et des insecticides. À cela s'ajoutent les différences constatées précédemment entre les deux groupes (profession, domicile et utilisation de pesticides). Ces arguments pourraient expliquer l'exposition plus importante aux insecticides et aux herbicides du groupe rural, à condition que ces pesticides soient d'usage agricole.

La Figure 72 présente la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants. Les sommes ont été calculées en différenciant les autorisations d'usage des pesticides.

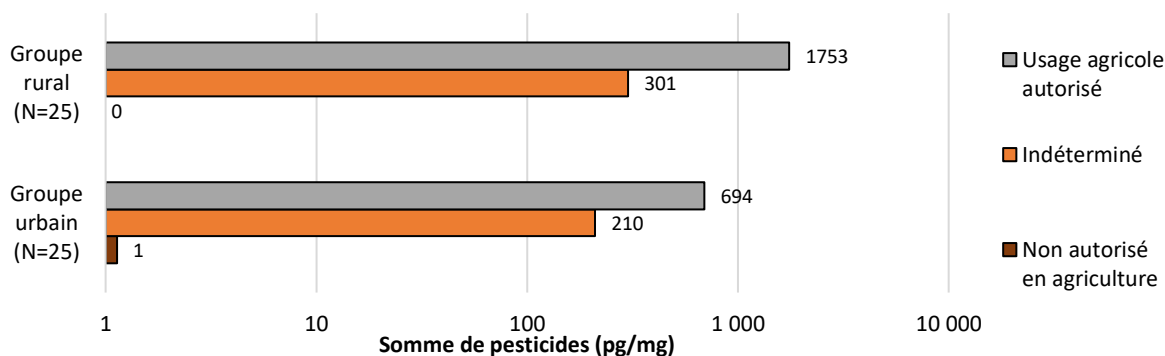


Figure 72 : Somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en fonction de leur milieu de vie et de l'usage des pesticides (agricole ou non) – échelle logarithmique

Parmi les substances détectées dans les cheveux, 47 sont autorisées en agriculture. Comme cela était prévisible, le groupe rural a tendance à être exposé à de plus fortes quantités de pesticides à usage agricole ($R_{\text{usage agricole}}/U_{\text{usage agricole}} = 2,5$). L'hypothèse selon laquelle le groupe rural est plus exposé aux pesticides à usage agricole semble confirmée. Les équipements de protection individuelle (EPI) sont peu répandus au Pérou, entraînant probablement une exposition plus importante des agriculteurs lors des traitements. Les deux groupes ont des sommes de pesticides non autorisés en agriculture ou de statut indéterminé proches ($R_{\text{indéterminé}}/U_{\text{indéterminé}} = 1,4$).

Comparaison des groupes selon le sexe :

La population étudiée est constituée de 25 hommes et 25 femmes. La Figure 73 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le sexe des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

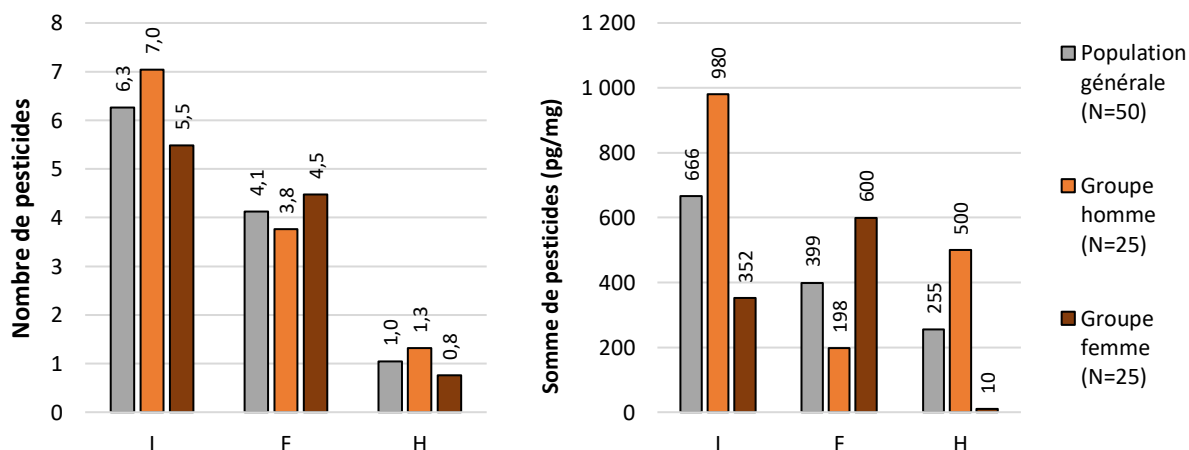


Figure 73 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en différenciant le sexe

Les hommes et les femmes ont tendance à être exposés à un nombre proche d'insecticides et de fongicides (ratio $I_{\text{homme}}/I_{\text{femme}} = 1,3$; ratio $F_{\text{homme}}/F_{\text{femme}} = 0,8$). Les hommes ont tendance à être légèrement plus exposés aux herbicides que les femmes (ratio $H_{\text{homme}}/H_{\text{femme}} = 1,6$).

Au niveau des sommes en pesticides dans les cheveux, les femmes ont tendance à être exposées à des quantités plus importantes de fongicides que les hommes (ratio $F_{\text{femme}}/F_{\text{homme}} = 3,0$). Les hommes ont tendance à être exposés à des quantités plus importantes d'insecticides (ratio $I_{\text{homme}}/I_{\text{femme}} = 2,8$) et d'herbicides (ratio $H_{\text{homme}}/H_{\text{femme}} = 50$).

La somme élevée en fongicides, observée chez les femmes, est due à deux participantes (PE-41 et PE-49) qui ont des concentrations en azoxystrobine, boscalid et difénoconazole très élevées dans les cheveux par rapport aux autres participantes, entraînant un biais sur les résultats. En éliminant ces participantes, les sommes moyennes en fongicides entre les deux groupes sont similaires.

Afin d'identifier les sources potentielles d'exposition qui peuvent expliquer les différences observées, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 21.

Population (N=50)	Homme (N=25)	Femme (N=25)
Description générale		
Age (moyenne)	24-68 ans (45,2)	19-69 ans (42,9)
Milieu de vie	U : 13 (52%) R : 12 (48%)	U : 12 (48%) R : 13 (52%)
Profession	Agriculture : 8 (32%) Autre : 17 (68%)	Agriculture : 11 (44%) Autre : 14 (56%)
Exposition à des pesticides		
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 15 (60%) Non : 10 (40%)	Oui : 19 (76%) Non : 6 (24%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 5 (20%) Non : 20 (80%)	Oui : 6 (24%) Non : 19 (76%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 7 (28%) Non : 18 (72%)	Oui : 12 (48%) Non : 13 (52%)

Tableau 21 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur sexe (U : urbain ; R : rural)

Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du milieu de vie et de l'usage de pesticides domestiques. En revanche, il y a un peu plus de femmes vivant proche de cultures, travaillant dans le milieu agricole et utilisant des pesticides dans leurs activités professionnelles.

Les réponses aux questionnaires ne permettent pas d'expliquer l'exposition plus importante des hommes par rapport aux femmes. Cependant, dans le milieu rural de la Sierra (arrière-pays), les hommes s'occupent plutôt de la culture et les femmes de la récolte. Cela pourrait expliquer les fortes sommes en insecticides et herbicides observées chez les hommes, qui appliquent ces produits.

Comparaison des groupes selon l'âge :

La population peut être divisée en 3 groupes en fonction de l'âge, comme le montre la Figure 74. Afin d'avoir une homogénéité de taille entre les groupes, les classes d'âge sont les suivantes : 19-35 ans, 36-51 ans et 52-69 ans. Les participants PE-06, PE-49 et PE-50 n'ont pas renseigné leur âge dans le questionnaire. Ils n'ont donc pas été pris en compte dans cette partie.

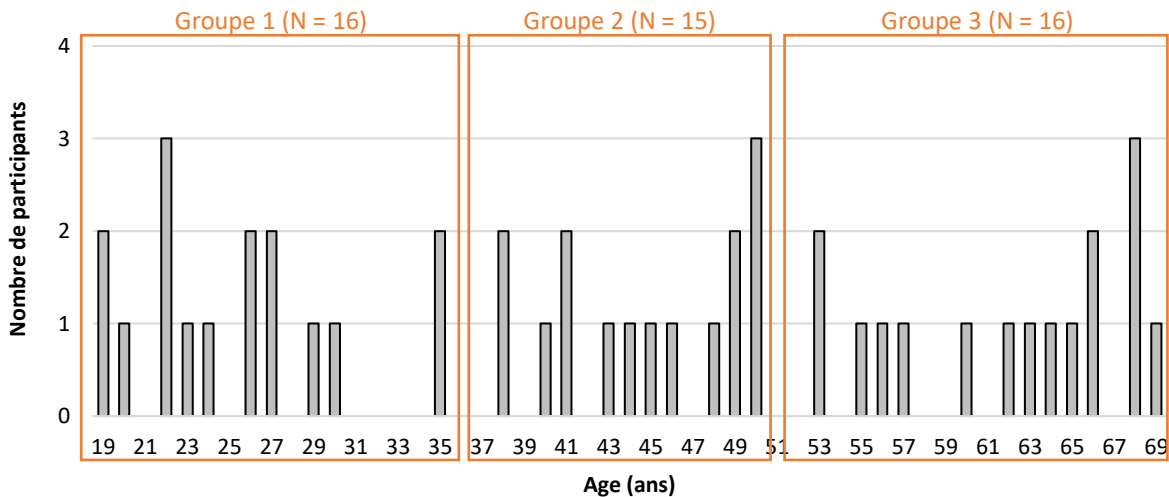


Figure 74 : Répartition de l'échantillon de la population péruvienne étudiée en fonction de l'âge des participants

La Figure 75 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant l'âge des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

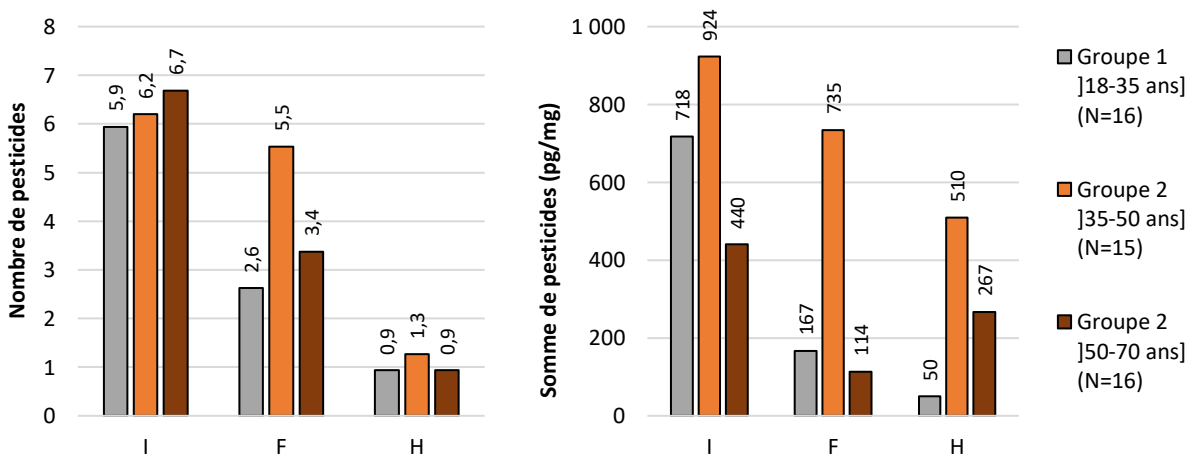


Figure 75 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants péruviens en différenciant l'âge

Quel que soit l'âge des participants, le nombre moyen d'insecticides et d'herbicides détectés dans les cheveux est proche (ratio $I_{G2}/I_{G1} = 1,1$; ratio $I_{G2}/I_{G3} = 0,9$; ratio $H_{G2}/H_{G1} = H_{G2}/H_{G3} = 1,4$). Les

participants du groupe 2 ont tendance à être exposés à un nombre plus important de fongicides que les groupes 1 et 3 (ratio $F_{G2}/F_{G1} = 2,1$; ratio $F_{G2}/F_{G3} = 1,6$).

Au niveau des sommes de pesticides dans les cheveux, les participants du groupe 2 ont tendance à être exposés à des quantités plus importantes de pesticides que les autres groupes. Cette différence est notamment marquée pour les fongicides (ratio $F_{G2}/F_{G1} = 4,4$; ratio $F_{G2}/F_{G3} = 6,4$). Pour les insecticides, la différence est surtout marquée avec le groupe 3 (ratio $I_{G2}/I_{G1} = 1,3$; ratio $I_{G2}/I_{G3} = 2,1$). Pour les herbicides, la différence est très marquée entre les groupes 2 et 1 (ratio $H_{G2}/H_{G1} = 10$), peu entre les groupes 2 et 3 (ratio $H_{G2}/H_{G3} = 1,9$).

La somme importante de fongicides, observée dans le groupe 2, est due à un participant (PE-41) qui a des concentrations en azoxystrobine, boscalid et difénoconazole très élevées dans les cheveux par rapport aux autres participants, entraînant un biais sur les résultats. Sans ce participant, le groupe 2 reste toutefois le plus exposé aux fongicides mais les différences entre les groupes sont moins marquées.

Afin d'identifier les sources potentielles d'exposition qui peuvent expliquer les différences observées, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 22.

Population (N=47)	Groupe 1 (N=16)	Groupe 2 (N=15)	Groupe 3 (N=16)
Description générale			
Age (moyenne)	19-35 ans (25,4)	36-50 ans (44,8)	51-69 ans (62,1)
Sexe	F : 7 (44%) H : 9 (56%)	F : 8 (53%) H : 7 (47%)	F : 8 (50%) H : 8 (50%)
Milieu de vie	U : 12 (75%) R : 4 (25%)	U : 8 (53%) R : 7 (47%)	U : 4 (25%) R : 12 (75%)
Profession	Agriculture : 2 (12,5%) Autre : 14 (87,5%)	Agriculture : 6 (40%) Autre : 9 (60%)	Agriculture : 9 (56%) Autre : 7 (44%)
Exposition à des pesticides			
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 9 (56%) Non : 7 (44%)	Oui : 9 (60%) Non : 6 (40%)	Oui : 13 (81%) Non : 3 (19%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 2 (12,5%) Non : 14 (87,5%)	Oui : 3 (20%) Non : 12 (80%)	Oui : 4 (25%) Non : 12 (75%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 2 (12,5%) Non : 14 (87,5%)	Oui : 6 (40%) Non : 9 (60%)	Oui : 9 (56%) Non : 7 (44%)

Tableau 22 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur âge (F : femme ; H : homme ; U : urbain ; R : rural)

Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du sexe. En revanche, plus l'âge augmente, plus le pourcentage de participants vivant en milieu rural, proche de cultures, travaillant dans le domaine agricole et utilisant des pesticides (professionnels ou domestiques) augmente.

Les données du questionnaire suggèrent que l'exposition aux pesticides augmente avec l'âge, or ce n'est pas le cas car le groupe 2 est le plus exposé. De plus, la comparaison entre le groupe urbain et le groupe rural a montré que le groupe rural était plus exposé que le groupe urbain aux insecticides et aux fongicides. Cela devrait aussi être le cas du groupe 3, qui possède le plus de participants vivant en milieu rural, or ce n'est pas le cas. Il est possible que les quantités de pesticides utilisés par les participants permettent d'expliquer les différences entre les trois groupes.

4.4. Résultats et interprétations des analyses de sang

4.4.1. Résultats

Dans les 50 échantillons de sang, 139 pesticides ont été recherchés et quantifiés. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans l'Annexe 13.

Sur l'ensemble des pesticides recherchés, 117 n'ont jamais été détectés dans les échantillons. Pour des raisons de clarté, seules les statistiques descriptives des pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés sont présentées dans le Tableau 23. Les statistiques descriptives des échantillons sont présentées dans le Tableau 24.

Tableau 1/2 Nom	Occurrence (N=50)			Répartition statistique (ng/mL)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
2,4-DDD ⁽¹⁾	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
4-nitrophénol⁽²⁾	30%	2%	32%	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	26,0
Alpha-HCH	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Atrazine	6%	8%	14%	ND	ND	ND	ND	<LQ	110,3
Atrazine-déséthyl ⁽³⁾	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Azoxystrobine	2%	8%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	181,9
Bromopropylate	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Chlorpyrifos	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diéthylphosphate ⁽⁴⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Difénoconazole	4%	6%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	342,3
Diméthomorphe	2%	4%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	7,3
Diuron	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Fenprothrin	4%	0%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Fipronil sulfone⁽⁵⁾	8%	2%	10%	ND	ND	ND	ND	ND	7,6

Tableau 2/2 Nom	Occurrence (N=50)			Répartition statistique (ng/mL)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
Imidaclopride	6%	6%	12%	ND	ND	ND	ND	<LQ	111,4
Linuron	0%	4%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	386,3
Métalaxyl	0%	8%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	159,2
Méthamidophos ⁽⁶⁾	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	15,0
Métribuzine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Spiroxamine	0%	6%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	5,7
Tébuconazole	8%	6%	14%	ND	ND	ND	ND	<LQ	37,5
Triadimérol ⁽⁷⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ

Les pesticides détectés ou quantifiés dans plus de 10% des échantillons sont en gras.

(1) métabolite du 4,4 DDT (I)

(5) métabolite du fipronil (I)

(2) métabolite du parathion (I)

(6) métabolite de l'acéphate (I)

(3) métabolite de l'atrazine(H)

(7) métabolite de Tradimefon (F)

(4) métabolite du diazinon (I)

Tableau 23 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans le sang des participants péruviens

Synthèse (N=50)	P10	P25	P50	P75	P90	Min.	Max.	Moy.
Nb détecté ou quantifié (unité)	0	0	1	1	3	0	15	2
Nombre détecté (unité)	0	0	1	1	2	0	7	1
Nombre quantifié (unité)	0	0	0	0	2	0	8	1
Somme quantifié (ng/mL)	8	17	27	100	165	8	386	81

Tableau 24 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de sang des participants péruviens

En moyenne, 2 résidus de pesticides ont été détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens. La médiane est de 1 et l'étendue est comprise entre 0 et 15.

En moyenne, 1 pesticide a été détecté dans le sang des participants péruviens. La médiane est de 1 et l'étendue est comprise entre 0 et 7.

En moyenne, 1 pesticide a été quantifié dans le sang des participants péruviens. La médiane est de 0 et l'étendue est comprise entre 0 et 8.

En moyenne, les participants péruviens ont 81 ng/mL de pesticides quantifiés dans le sang. La médiane est de 27 ng/mL de pesticides et l'étendue est comprise entre 8 et 386 ng/mL.

4.4.2. Occurrence et concentration moyenne de chaque pesticide

Au total, 22 pesticides ont été détectés au moins une fois dans le sang. La Figure 76 présente les occurrences de ces pesticides en mettant en évidence leur autorisation pour un usage agricole. Pour rappel, la période d'exposition étudiée est mi-décembre. Parmi ces 22 pesticides :

- 18/22 sont autorisés en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;

- 2/22 ont un statut indéterminé. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 2/22 sont des POPs. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, sol, eau, alimentation, poussières domestiques...).

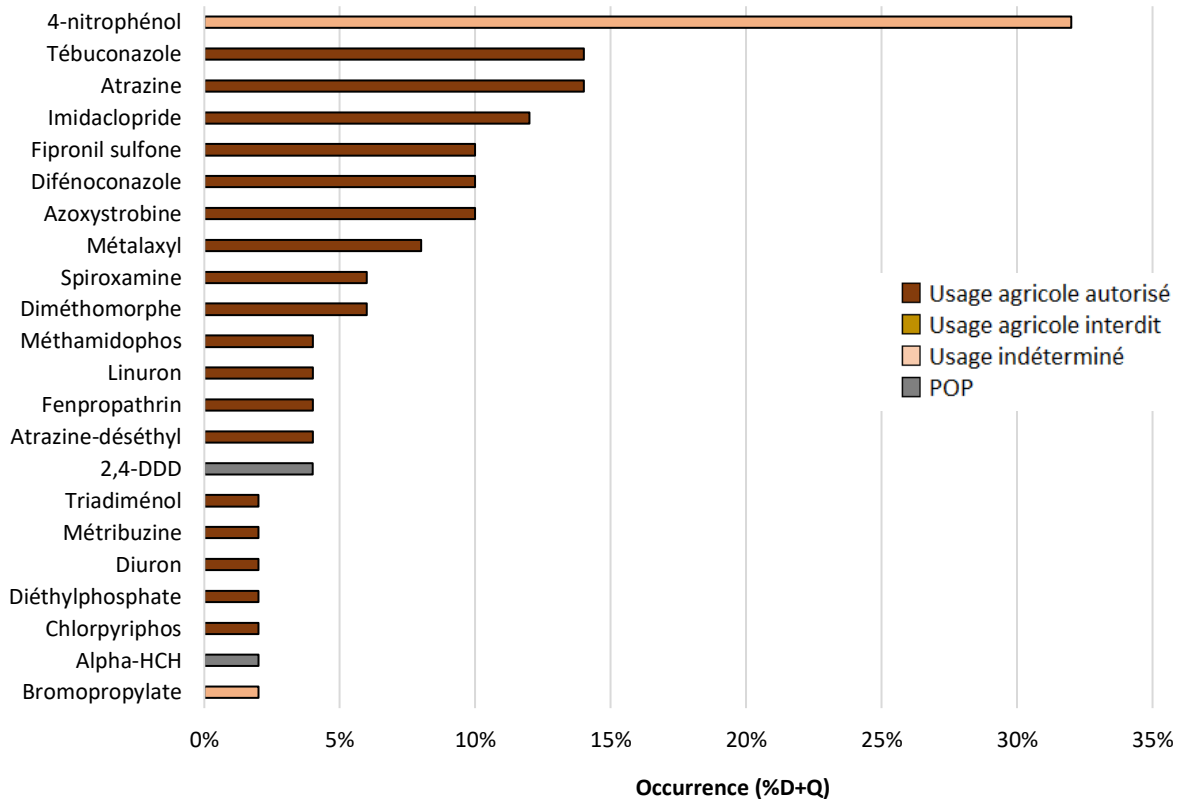


Figure 76 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens

Au total, 12 pesticides ont été quantifiés au moins une fois dans le sang. Pour chacun de ces pesticides, la concentration moyenne quantifiée exprimée en ng/mL a été calculée. La Figure 77 présente les moyennes en ng/mL de ces pesticides. Parmi ces 12 pesticides :

- 11/12 sont autorisés en agriculture. L'exposition peut être d'origine alimentaire, professionnelle ou issue de l'environnement domestique (proximité avec des cultures) ;
- 1/12 ont un statut indéterminé. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition.

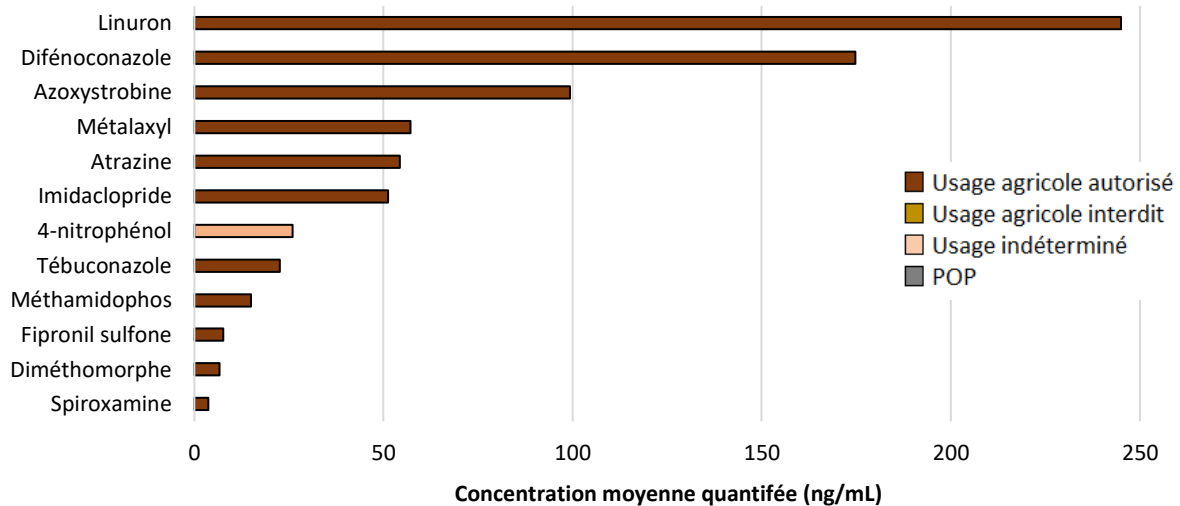


Figure 77 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans le sang des participants péruviens

Les participants péruviens sont principalement exposés à des pesticides d'usage agricole. La période d'exposition (mi-décembre) correspond à la saison sèche. Durant cette saison, les cultures sont traitées avec des pesticides. Cela peut expliquer les résultats observés.

4.4.3. Étude de la population

Au moins un résidu de pesticides a été détecté chez 66% des participants (33/50).

Comparaison des groupes selon le milieu de vie :

La population étudiée est constituée de 25 participants vivant en milieu urbain et 25 en milieu rural. La Figure 78 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le milieu de vie des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

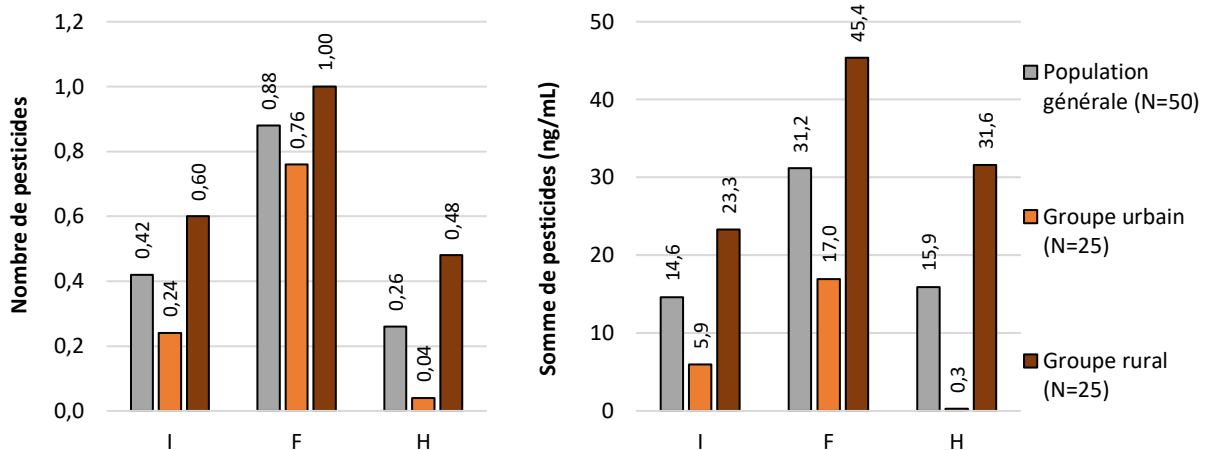


Figure 78 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en différenciant le milieu de vie

La population générale a tendance à être exposée à un nombre plus important de fongicides que d'insecticides (ratio F/I = 2,1) ou d'herbicides (ratio F/H = 3,4). La même tendance s'applique au groupe rural et au groupe urbain avec une exposition à un nombre de pesticides plus élevé pour le groupe rural, hormis pour les fongicides (ratio $I_{\text{rural}}/I_{\text{urbain}} = 2,5$; ratio $F_{\text{rural}}/F_{\text{urbain}} = 1,3$; ratio $H_{\text{rural}}/H_{\text{urbain}} = 12$).

Au niveau des sommes de pesticides dans le sang, le groupe urbain est peu exposé aux herbicides et aux insecticides. Le groupe rural a tendance à être exposé à de plus fortes quantités de pesticides, notamment en herbicides (ratio $I_{\text{rural}}/I_{\text{urbain}} = 4,0$; ratio $F_{\text{rural}}/F_{\text{urbain}} = 2,7$; ratio $H_{\text{rural}}/H_{\text{urbain}} = 105$).

Afin d'identifier les sources potentielles de contamination qui peuvent expliquer les différences d'exposition, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 20 (p. 150). Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du sexe et de l'usage de pesticides domestiques. En revanche, il y a plus de participants du groupe rural travaillant dans l'agriculture, domiciliés proche de cultures et utilisant des pesticides dans leurs activités professionnelles. Cela suggère que le groupe rural est plus exposé aux pesticides que le groupe urbain, notamment pour les pesticides à usage agricole.

La Figure 79 présente la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants. Les sommes ont été calculées en différenciant l'utilisation des pesticides.

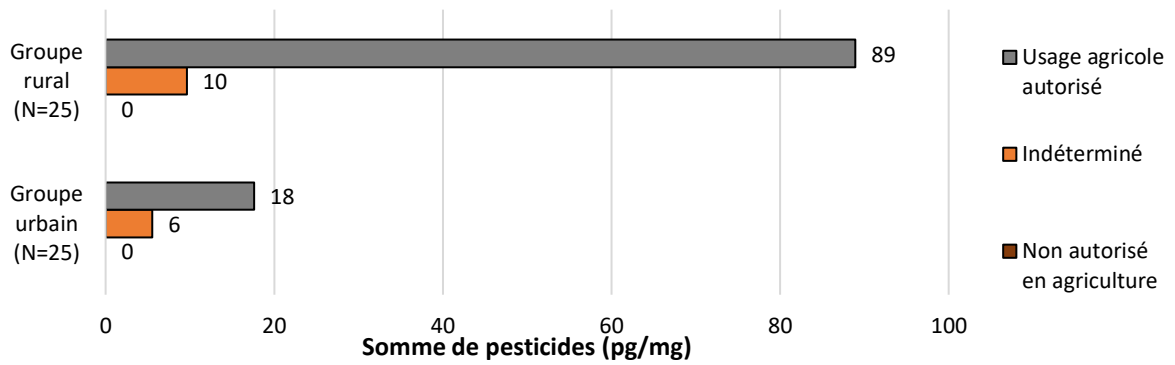


Figure 79 : Somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en fonction de leur milieu de vie et de l'usage des pesticides (agricole ou non)

Parmi les substances détectées dans le sang, 18 sont autorisées en agriculture. En comparant les sommes dans les deux groupes, il s'avère que le groupe rural a tendance à être exposé à de plus fortes quantités de pesticides à usage agricole. L'hypothèse que le groupe rural est plus exposé aux pesticides à usage agricole est confirmée. Il est fort probable que les participants du groupe rural ont réalisé des traitements agricoles peu de temps avant le prélèvement. En outre, les EPI sont peu répandus au Pérou, entraînant une exposition plus importante des agriculteurs lors de traitements.

Comparaison des groupes selon le sexe :

La population étudiée est constituée de 25 hommes et 25 femmes. La Figure 73 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le sexe des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

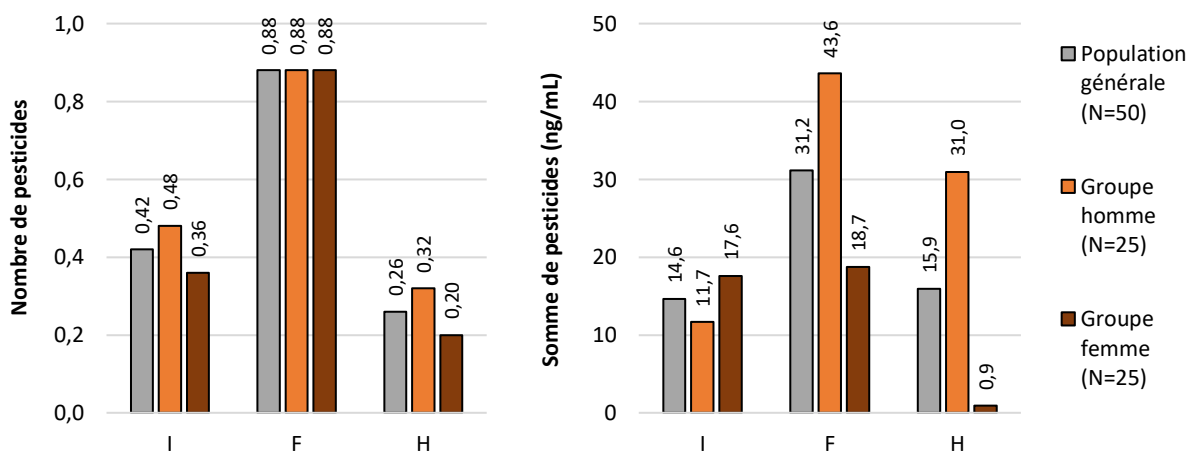


Figure 80 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en différenciant le sexe

Les hommes et les femmes ont tendance à être exposés à un nombre similaire d'insecticides et de fongicides (ratio $I_{\text{homme}}/I_{\text{femme}} = 1,3$; ratio $F_{\text{homme}}/F_{\text{femme}} = 1,0$). Les hommes ont tendance à être légèrement plus exposés aux herbicides que les femmes (ratio $H_{\text{homme}}/H_{\text{femme}} = 1,6$).

Au niveau des sommes en pesticides dans le sang, les femmes ont tendance à être exposées à une quantité légèrement plus importante d'insecticides (ratio $I_{\text{femme}}/I_{\text{homme}} = 1,5$). Les hommes ont tendance à être exposés à une quantité plus importante de fongicides (ratio $F_{\text{homme}}/F_{\text{femme}} = 2,3$) et d'herbicides que les femmes (ratio $H_{\text{homme}}/H_{\text{femme}} = 34$).

Afin d'identifier les potentielles sources de contamination qui peuvent expliquer les différences d'exposition, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 21 (p.152). Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du milieu de vie et de l'usage de pesticides domestiques. En revanche, il y a légèrement plus de femmes vivant à proximité de cultures, travaillant dans le milieu agricole et utilisant des pesticides professionnels.

Les réponses aux questionnaires ne permettent pas d'expliquer l'exposition plus importante des hommes par rapport aux femmes. Cependant, dans le milieu rural de la Sierra (arrière-pays), les hommes s'occupent plutôt de la culture et les femmes de la récolte. Cela pourrait expliquer les fortes concentrations en insecticides et herbicides des hommes, qui appliquent ces produits.

Comparaison des groupes selon l'âge :

La population a été divisée en 3 groupes en fonction de l'âge, comme pour les cheveux. La Figure 81 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant l'âge des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

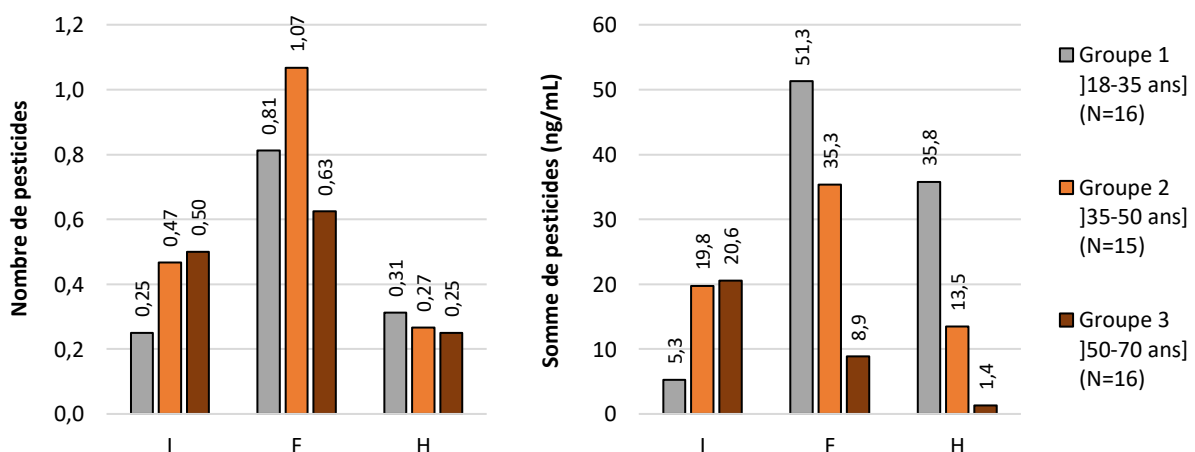


Figure 81 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants péruviens en différenciant l'âge

Quel que soit l'âge des participants, le nombre moyen d'herbicides détectés dans le sang est similaire (ratio $H_{G1}/H_{G2} = H_{G1}/H_{G3} = 1,2$). Les groupes 2 et 3 ont un nombre moyen d'insecticides détectés dans le sang proche, mais supérieur à celui du groupe 1 (ratio $I_{G2}/I_{G3} = 1,1$; ratio $I_{G2}/H_{G1} = 1,9$). Les groupes 1 et 2 ont un nombre moyen de fongicides détectés dans le sang proche, mais légèrement supérieur à celui du groupe 3 (ratio $F_{G2}/F_{G3} = 1,7$; ratio $F_{G2}/F_{G1} = 1,3$).

Au niveau des sommes de pesticides dans le sang, les résultats montrent que les quantités de fongicides et d'herbicides diminuent avec l'âge (ratio $F_{G1}/F_{G2} = 1,5$; ratio $F_{G1}/F_{G3} = 5,8$; ratio $H_{G1}/H_{G2} = 2,7$; ratio $H_{G1}/H_{G3} = 26$). A l'inverse, les quantités en insecticides augmentent entre les groupes 1 et 2 (ratio $I_{G2}/I_{G1} = 3,7$) puis sont proche entre les groupes 2 et 3 (ratio $I_{G2}/I_{G3} = 1,0$).

Afin d'identifier les potentielles sources de contamination qui peuvent expliquer les différences d'exposition, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 22 (p.154). Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du sexe. En revanche, plus l'âge augmente, plus le pourcentage de participants vivant en milieu rural, proche de cultures, travaillant dans le domaine agricole et utilisant des pesticides (professionnels ou domestiques) augmente.

Les réponses au questionnaire suggèrent que l'exposition aux pesticides augmente avec l'âge. Or, ce n'est pas le cas, le contraire est observé. Les réponses aux questionnaires ne permettent pas d'expliquer l'exposition plus importante du groupe 2. Peut-être que la différence est liée à la quantité de pesticides utilisée lors de traitements agricoles.

4.5. Conclusion

L'analyse des cheveux permet de mettre en évidence une exposition moyenne. Les résultats de l'analyse de cheveux montrent que tous les participants présentent au moins un résidu de pesticides dans les cheveux. Le groupe urbain et le groupe rural diffèrent au niveau des sommes moyennes dans les cheveux : le groupe rural est plus exposé aux pesticides que le groupe urbain.

L'analyse de sang permet de mettre en évidence une exposition récente. Les résultats montrent que 66% de la population étudiée présente au moins un résidu de pesticides dans le sang. Le groupe rural présente de plus grandes quantités de pesticides dans le sang que le groupe urbain. Il est probable qu'ils aient réalisés des traitements agricoles peu de temps avant le prélèvement sanguin.

5. ÉTUDE SUR UN ÉCHANTILLON DE LA POPULATION LAOTIENNE

5.1. Aspects logistiques

Recrutement des participants et collecte des prélèvements :

Au Laos, le projet CAMPOL a été réalisé en partenariat avec l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD) et la faculté de pharmacie de l'université des sciences de la santé de Vientiane.

Une équipe de la faculté de pharmacie s'est déplacée dans les districts de Sangthong et de Sisattanak de Vientiane (Figure 82). Elle a présenté le projet aux laotiens, recruté les participants et réalisé les prélèvements. La mission a été conduite entre le 11/03/2021 et le 19/03/2021. [143,144]

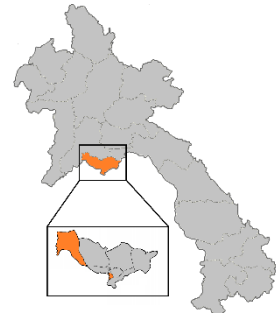


Figure 82: Zone de recrutement au Laos, issue de [138,139]

Condition de stockage des prélèvements au Laos :

Pendant les déplacements, les prélèvements ont été stockés à température ambiante (entre 25 et 37°C). À partir du 16/03/2021, les prélèvements de sang ont été stockés à -18°C jusqu'à l'expédition du colis, le 19/03/2021. Les prélèvements sanguins ont donc été stockés 5 jours maximum à température ambiante (entre 25 et 37°C) puis 3 jours maximum à -18°C. Les prélèvements de cheveux ont été stockés à température ambiante (entre 25 et 37°C). La stabilité des composés dans le sang séché à 25 et 40°C a été étudiée (Ch.II-C §1 p.100). Les résultats sont présentés dans la Figure 83.

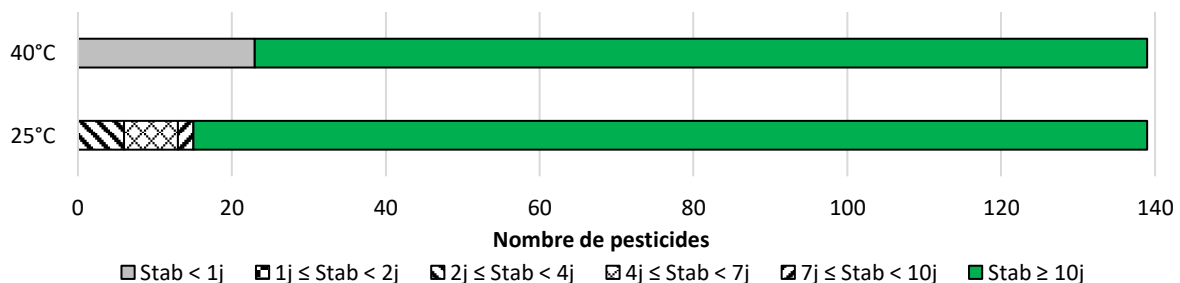


Figure 83 : Stabilité des pesticides à 25 et 40°C dans un prélèvement sanguin

Au total, 133 pesticides sont stables plus de 4 jours à 25°C et 116 à 40°C. Pour ces pesticides, il est probable qu'ils se soient dégradés avant d'être stockés à -18°C.

Durée de transport :

Le colis contenant les prélèvements a été expédié le 19/03/2021 et réceptionné le 22/03/2021 à l'IRES, soit 3 jours de transport. Le colis contenait des pains de glace pour maintenir une température

basse. Il est peu probable que des composés se soit dégradés lors du transport. Cependant, afin de limiter le risque, les échantillons de sang ont été extraits le lendemain de leur arrivée à l'IRES. Les pesticides potentiellement dégradés lors du stockage et/ou du transport sont présentés dans l'Annexe 11.

5.2. Description de la population étudiée

La population étudiée est constituée de 50 participants. Les caractéristiques de la population sont décrites dans le Tableau 25.

	Urbain	Rural	Total (N=50)
Description générale			
Homme (âge moyen)	12 (28,3 ans)	12 (31,4 ans)	24 (30,3 ans)
Femme (âge moyen)	13 (30,3 ans)	13 (36,0 ans)	26 (33,2 ans)
Total (âge moyen)	25 (29,3 ans)	25 (33,8 ans)	50 (31,6 ans)
Exposition à des pesticides			
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 1 Non : 24	Oui : 0 Non : 25	Oui : 1 Non : 49
Usage domestique de pesticides	Oui : 1 Non : 24	Oui : 6 Non : 19	Oui : 7 Non : 43
Usage professionnel de pesticides	Oui : 0 Non : 24 Non renseigné : 1	Oui : 6 Non : 19	Oui : 6 Non : 43 Non renseigné : 1
Date de prélèvement – début ; fin (moyenne)			
Cheveux	17/03/21 ; 19/03/21 (17/03/21)	11/03/21 ; 13/03/21 (12/03/21)	11/03/21 ; 17/03/21 (14/03/21)
Sang	17/03/21 ; 19/03/21 (17/03/21)	11/03/21 ; 13/03/21 (12/03/21)	11/03/21 ; 17/03/21 (14/03/21)
Période d'exposition moyenne			
Cheveux	De fin novembre 2020 à début mars 2021	De fin novembre 2020 à fin février 2021	De fin novembre 2020 à fin février 2021
Sang	Mi-mars 2021	Mi-mars 2021	Mi-mars 2021

Tableau 25 : Informations sur l'échantillon de la population laotienne étudiée

5.3. Résultats et interprétations des analyses de cheveux

5.3.1. Résultats

Dans les 50 échantillons de cheveux, 170 pesticides ont été recherchés et quantifiés. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans l'Annexe 14.

Sur l'ensemble des pesticides recherchés, 150 n'ont jamais été détectés dans les échantillons. Pour des raisons de clarté, seules les statistiques descriptives des pesticides qui ont été détectés et/ou

quantifiés sont présentées dans le Tableau 26. Les statistiques descriptives des échantillons sont présentées dans le Tableau 27.

Nom	Occurrence (N=50)			Répartition statistique (pg/mg)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
3-méthyl-4-nitrophénol ⁽¹⁾	6%	26%	32%	ND	ND	ND	17,9	58,3	134,1
4,4-DDE ⁽²⁾	30%	34%	64%	ND	ND	<LQ	5,2	9,7	134,4
4,4-DDT	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	29,4
4-nitrophénol ⁽³⁾	16%	70%	86%	ND	<LQ	42,9	108,8	267,0	526,8
Acéphate	6%	2%	8%	ND	ND	ND	ND	ND	108,8
Alachlore	4%	2%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	37,5
Atrazine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Bifenthrine	2%	2%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	37,0
Cyperméthrine	0%	4%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	244,9
Difénoconazole	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diuron	4%	22%	26%	ND	ND	ND	<LQ	15,8	226,0
Fipronil	10%	8%	18%	ND	ND	ND	ND	<LQ	9,1
Fipronil sulfone ⁽⁴⁾	34%	6%	40%	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	9,4
Fluroxypyr	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Métalaxyl	2%	4%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	53,2
Perméthrine	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	115,6
Pyraclostrobine	0%	4%	4%	ND	ND	ND	ND	ND	4,4
Tébuconazole	6%	0%	6%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Tétraméthrine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Transfluthrine	0%	2%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	117,8

Les pesticides détectés ou quantifiés dans plus de 10% des échantillons sont en gras.

(1) métabolite du fénitrothion (I)

(3) métabolite du parathion (I)

(2) métabolite du 4,4 DDT (I)

(4) métabolite du fipronil (I)

Tableau 26 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans les cheveux des participants laotiens

Synthèse (N=50)	P10	P25	P50	P75	P90	Min.	Max.	Moy.
Nb détecté ou quantifié (unité)	1	2	3	4	5	1	7	3
Nombre détecté (unité)	0	1	1	2	3	0	3	1
Nombre quantifié (unité)	1	1	2	2	4	0	6	2
Somme quantifié (pg/mg)	17	28	82	211	416	4	704	149

Tableau 27 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de cheveux des participants laotiens

En moyenne, 3 résidus de pesticides ont été détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens. La médiane est de 3 et l'étendue est comprise entre 1 et 7.

En moyenne, 1 pesticide a été détecté dans les cheveux des participants laotiens. La médiane est de 1 et l'étendue est comprise entre 0 et 3.

En moyenne, 2 pesticides ont été quantifiés dans les cheveux des participants laotiens. La médiane est de 2 et l'étendue est comprise entre 0 et 6.

En moyenne, les participants laotiens ont 149 mg/pg de pesticides quantifiés dans les cheveux. La médiane est de 82 pg/mg de pesticides et l'étendue est comprise entre 4 et 704 pg/mg.

5.3.2. Occurrence et concentration moyenne de chaque pesticide

Au total, 20 pesticides ont été détectés au moins une fois dans les cheveux. La Figure 84 présente les occurrences de ces pesticides en mettant en évidence leurs autorisations au Laos [145]. Parmi ces 20 pesticides :

- 6/20 sont autorisés au Laos dont 3 insecticides et 3 herbicides. Ne connaissant pas l'utilisation de ces pesticides, il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 12/20 sont de statut indéterminé (ni autorisés ni interdits explicitement) dont 5 fongicides, 1 herbicides et 6 insecticides. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 2/20 sont des POPs ou des métabolites de POPs. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, sol, eau, alimentation, poussières domestiques...).

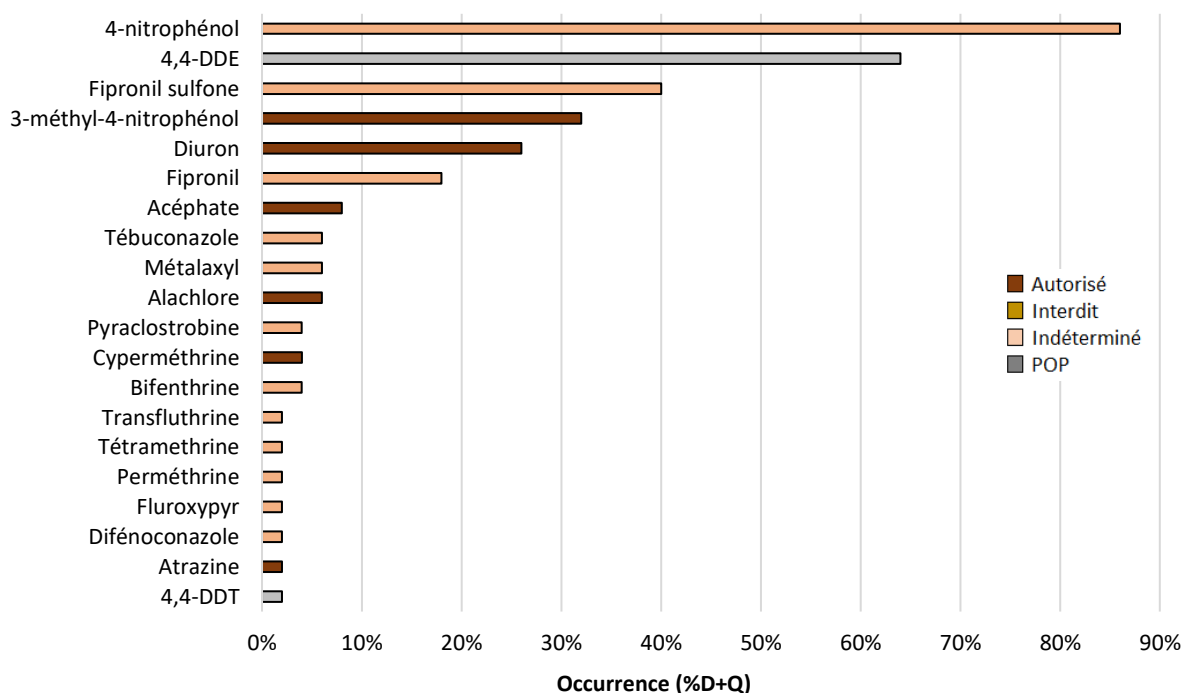


Figure 84 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens

Au total, 15 pesticides ont été quantifiés au moins une fois dans les cheveux. Pour chacun de ces pesticides, la concentration moyenne en pg/mg a été calculée. La Figure 85 présente les concentrations moyennes en pg/mg de ces pesticides. Parmi ces 15 pesticides :

- 5/15 sont autorisés au Laos dont 3 insecticides et 2 herbicides. Ne connaissant pas l'utilisation de ces pesticides, il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 8/15 sont de statut indéterminé (ni autorisés ni interdits explicitement) dont 3 fongicides et 5 insecticides. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 2/15 sont des POPs ou des métabolites de POPs. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, sol, eau, alimentation, poussières domestiques...).

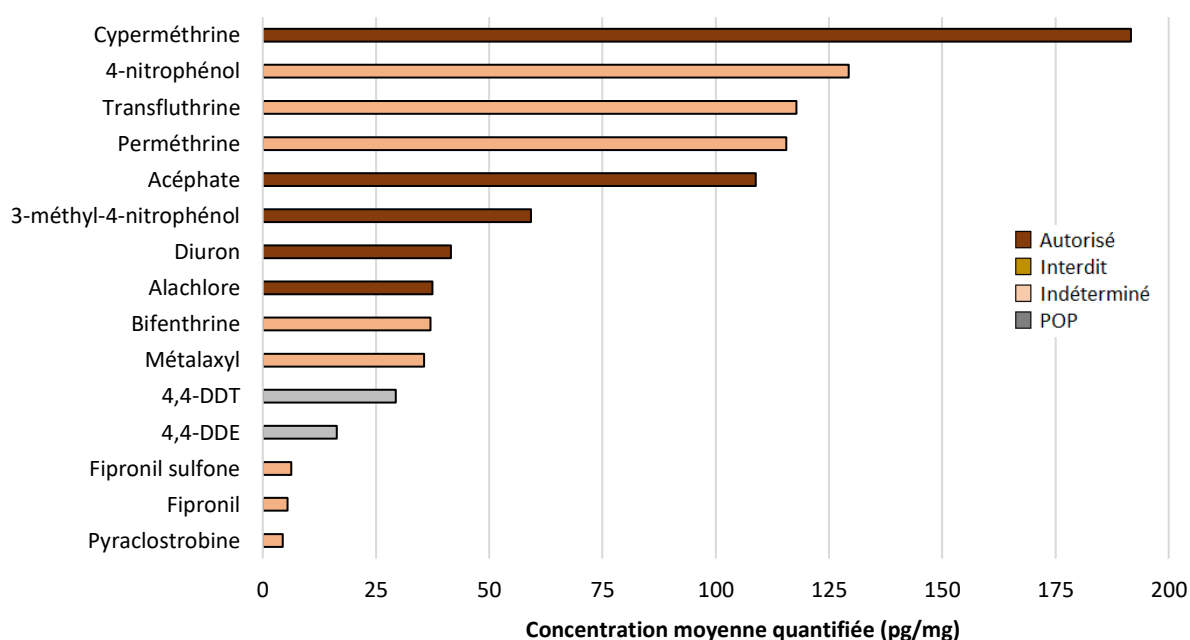


Figure 85 : Concentrations moyennes des pesticides quantifiés dans les cheveux des participants laotiens

Le Laos est un pays situé en zone tropicale avec un nombre important d'insectes vecteurs de maladies (dengue [146], paludisme [147]). Il y a donc potentiellement une utilisation d'insecticides à usage domestique ou intégrés dans des moustiquaires.

Bien que peu d'insecticides pyréthrinoïdes soient présents dans les échantillons, les concentrations moyennes quantifiées sont élevées. Les LQ pour ces composés, notamment celles de la perméthrine et de la cyperméthrine, sont élevées. Cela explique les occurrences faibles mais les concentrations moyennes importantes.

5.3.3. Étude de la population

Au moins un résidu de pesticides a été détecté chez tous les participants.

Comparaison des groupes selon le milieu de vie :

La population étudiée est constituée de 25 participants vivant en milieu urbain et 25 en milieu rural. La Figure 86 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le milieu de vie des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

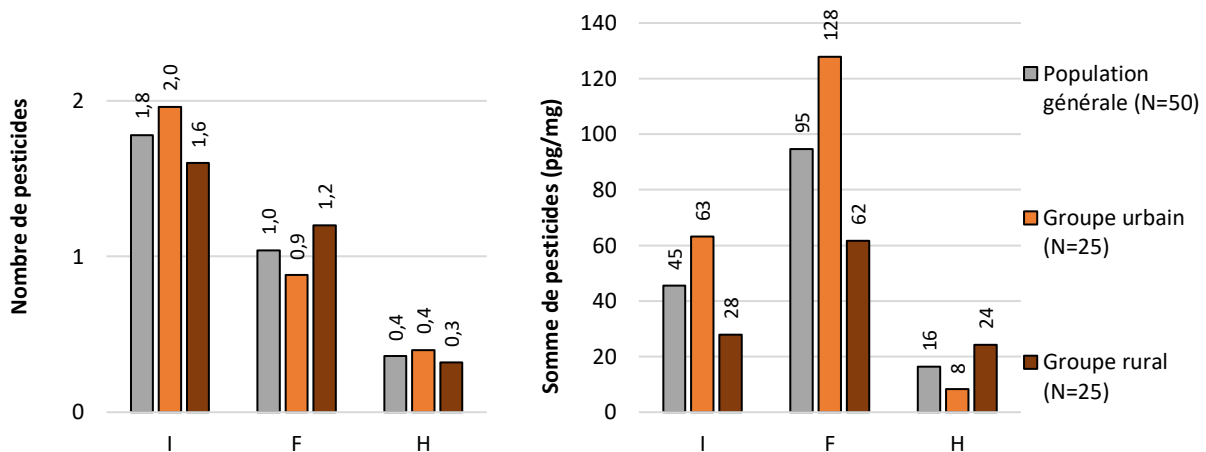


Figure 86 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens en différenciant le milieu de vie

Les participants ont tendance à être exposés à un nombre plus important d'insecticides que d'herbicides (ratio I/H = 4,5) ou de fongicides (ratio I/F = 1,8). Les deux groupes ont tendance à être exposés au même nombre de pesticides (ratio $I_{urbain}/I_{rural} = F_{rural}/F_{urbain} = H_{urbain}/H_{rural} = 1,3$).

Au niveau des sommes de pesticides dans les cheveux, la population a tendance à être exposée à de plus fortes quantités de fongicides que d'insecticides (ratio F/I = 2,1) et d'herbicides (ratio F/H = 5,9). Le groupe urbain a tendance à être exposé à des quantités plus importantes d'insecticides (ratio $I_{urbain}/I_{rural} = 2,3$) et de fongicides (ratio $F_{urbain}/F_{rural} = 2,1$) que le groupe rural. Le groupe rural a tendance à être exposé à des quantités plus importantes d'herbicides (ratio $H_{rural}/H_{urbain} = 3,0$).

Afin d'identifier les sources potentielles d'exposition qui peuvent expliquer les différences observées, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 28.

Les groupes ont des effectifs relativement similaires au niveau du sexe et de la proximité du domicile avec des cultures. En revanche, il y a plus de participants du groupe rural travaillant dans l'agriculture, et utilisant des pesticides professionnels et domestiques.

Population (N=50)	Urbain (N=25)	Rural (N=25)
Description générale		
Age (moyenne)	21-39 ans (29,3)	25-40 ans (33,8)
Sexe	F : 13 (52%) H : 12 (48%)	F : 13 (52%) H : 12 (48%)
Profession	Agriculture : 0 (0%) Autre : 25 (100%)	Agriculture : 23 (92%) Autre : 2 (8%)
Exposition à des pesticides		
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 1 (4%) Non : 24 (96%)	Oui : 0 (0%) Non : 25 (100%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 1 (4%) Non : 24 (96%)	Oui : 6 (24%) Non : 19 (76%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 0 (0%) Non : 24 (96%) Non renseigné : 1 (4%)	Oui : 6 (24%) Non : 19 (76%)

Tableau 28 : Informations sur les participants laotiens en fonction de leur milieu de vie (F : femme ; H : homme)

Le groupe rural est plus exposé aux herbicides que le groupe urbain mais moins aux insecticides et aux fongicides. Il est possible que cette exposition ne soit pas d'origine agricole.

Comparaison des groupes selon le sexe :

La population étudiée est constituée de 24 hommes et 26 femmes. La Figure 87 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant le sexe des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

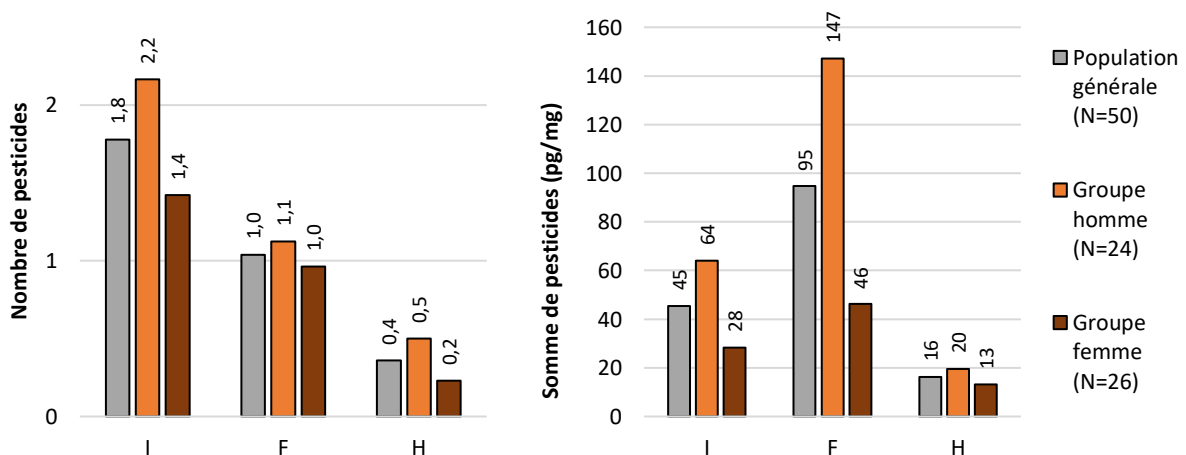


Figure 87 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens en différenciant le sexe

Les hommes ont tendance à être exposés à un nombre plus important d’herbicides et d’insecticides que les femmes (ratio $H_{\text{homme}}/H_{\text{femme}} = 2,5$; ratio $I_{\text{homme}}/I_{\text{femme}} = 1,6$). Les deux groupes ont tendance à être exposés à un nombre proche de fongicides (ratio $F_{\text{homme}}/F_{\text{femme}} = 1,1$).

Au niveau des sommes moyennes en pesticides dans les cheveux, les hommes ont tendance à être exposés à des quantités plus importantes d’insecticides et de fongicides que les femmes (ratio $I_{\text{homme}}/I_{\text{femme}} = 2,3$; $F_{\text{homme}}/F_{\text{femme}} = 3,2$). Les sommes moyennes d’herbicides sont proches entre les deux sexes (ratio $H_{\text{homme}}/H_{\text{femme}} = 1,5$).

Afin d’identifier les potentielles sources de contamination qui peuvent expliquer les différences d’exposition, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 29.

Population (N=50)	Homme (N=24)	Femme (N=26)
Description générale		
Age (moyenne)	21-40 ans (29,8)	21-40 ans (33,2)
Milieu de vie	U : 12 (50%) R : 12 (50%)	U : 13 (50%) R : 13 (50%)
Profession	Agriculture : 10 (42%) Autre : 14 (58%)	Agriculture : 13 (50%) Autre : 13 (50%)
Exposition à des pesticides		
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 1(4%) Non : 23 (96%)	Oui : 0 (0%) Non : 26 (100%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 4 (17%) Non : 20 (83%)	Oui : 3 (12%) Non : 23 (88%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 3 (13%) Non : 20 (83%) Non renseigné : 1 (4%)	Oui : 3 (12%) Non : 23 (88%)

Tableau 29 : Informations sur les participants péruviens en fonction de leur sexe (U : urbain ; R : rural)

Les groupes ont des effectifs relativement similaires dans tous les domaines.

Les réponses aux questionnaires ne permettent pas d’expliquer l’exposition plus importante des hommes par rapport aux femmes.

Précédemment, il a été suggéré que l’exposition des participants ne soit pas d’origine agricole, donc pas liée au milieu de vie, à la profession agricole ni à la proximité de cultures agricoles. Il est possible que les rôles des hommes et des femmes au sein de la société laotienne soient différents, entraînant une exposition aux pesticides différente.

Comparaison des groupes selon l'âge :

La population a été divisée en 3 groupes en fonction de l'âge, comme le montre la Figure 88. Afin d'avoir une homogénéité de taille entre les groupes, les classes d'âge sont les suivantes : 21-28 ans, 29-34 ans et 35-40 ans.

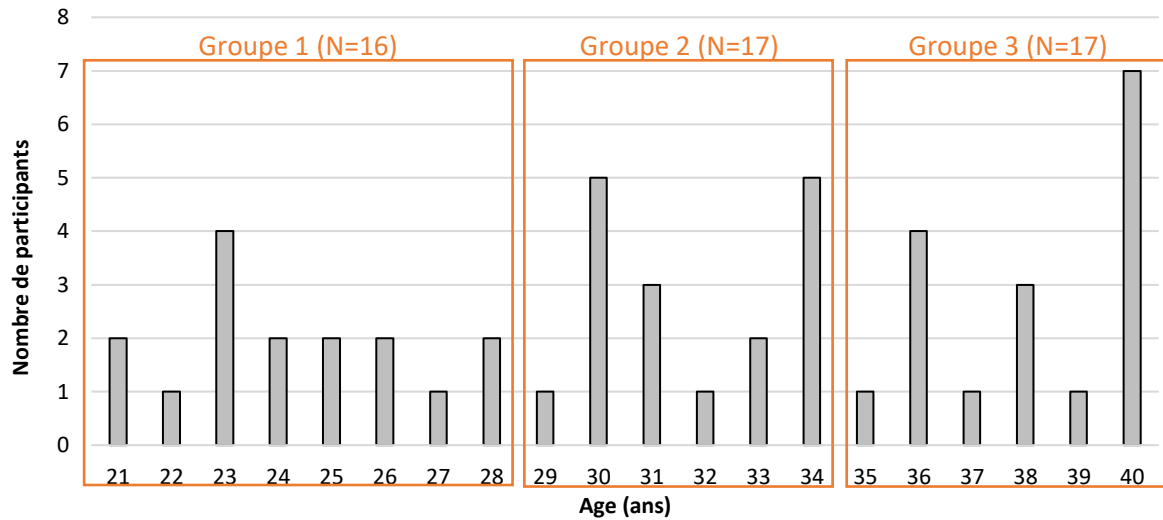


Figure 88 : Répartition de l'échantillon de la population laotienne étudiée en fonction de l'âge des participants

La Figure 89 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différenciant l'âge des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

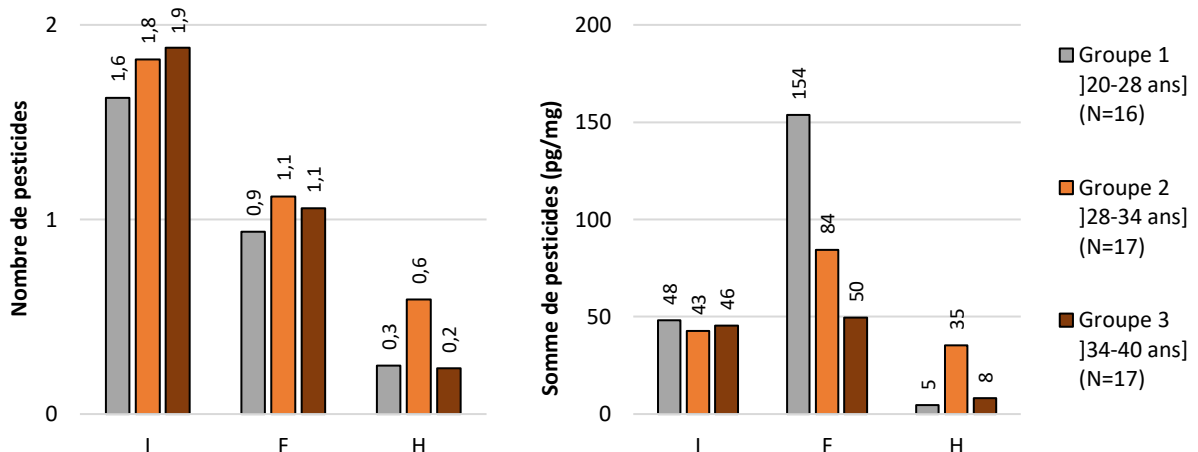


Figure 89 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants laotiens en différenciant l'âge

Quel que soit l'âge des participants, le nombre moyen d'insecticides et de fongicides détectés dans les cheveux est proche (ratio $I_{G2}/I_{G1} = 1,1$; ratio $I_{G2}/I_{G3} = 0,9$; ratio $F_{G2}/F_{G1} = 1,2$; ratio $F_{G2}/F_{G3} = 1,0$).

Les participants du groupe 2 ont tendance à être exposés à un nombre plus important d'herbicides que les autres groupes (ratio $H_{G2}/H_{G1} = 2,0$; $H_{G2}/H_{G3} = 3,0$).

Au niveau des sommes moyennes de pesticides dans les cheveux, les participants des trois groupes ont tendance à être exposés à des quantités proches d'insecticides (ratio $I_{G1}/I_{G2} = 1,1$; ratio $I_{G1}/I_{G3} = 1,0$). L'exposition aux fongicides a tendance à diminuer avec l'âge (ratio $F_{G1}/F_{G2} = 1,8$; $F_{G2}/F_{G3} = 1,7$). Le groupe 2 a tendance à être le plus exposé aux herbicides (ratio $H_{G2}/H_{G1} = 7,0$; $H_{G2}/H_{G3} = 4,4$).

Afin d'identifier les potentielles sources de contamination qui peuvent expliquer les différences d'exposition, les informations sur les groupes sont présentées dans le Tableau 30.

Population (N=47)	Groupe 1 (N=16)	Groupe 2 (N=17)	Groupe 3 (N=17)
Description générale			
Age (moyenne)	21-28 ans (24,3)	29-34 ans (31,8)	35-40 ans (38,2)
Sexe	F : 6 (38%) H : 10 (62%)	F : 7 (41%) H : 10 (59%)	F : 13 (76%) H : 4 (24%)
Milieu de vie	U : 12 (75%) R : 4 (25%)	U : 7 (41%) R : 10 (59%)	U : 6 (35%) R : 11 (65%)
Profession	Agriculture : 4 (25%) Autre : 12 (75%)	Agriculture : 8 (47%) Autre : 9 (53%)	Agriculture : 11 (65%) Autre : 6 (35%)
Exposition à des pesticides			
Domicile à proximité de cultures agricoles	Oui : 0 (0%) Non : 16 (100%)	Oui : 1 (6%) Non : 16 (94%)	Oui : 0 (0%) Non : 17 (100%)
Usage domestique de pesticides	Oui : 0 (0%) Non : 16 (100%)	Oui : 3 (18%) Non : 14 (82%)	Oui : 4 (24%) Non : 13 (76%)
Usage professionnel de pesticides	Oui : 0 (0%) Non : 16 (100%)	Oui : 3 (18%) Non : 14 (82%)	Oui : 3 (18%) Non : 13 (76%) Non renseigné : 1 (6%)

Tableau 30 : Informations sur les participants laotiens en fonction de leur âge (F : femme ; H : homme ; U : urbain ; R : rural)

Les trois groupes ont des effectifs relativement similaires pour la proximité du domicile avec des cultures agricoles ($G1 \approx G2 \approx G3$). Le nombre de participants travaillant dans l'agriculture augmente avec l'âge ($G1 < G2 < G3$). Le groupe 3 a un effectif plus important de femmes et de participants domiciliés en milieu rural que les autres groupes ($G3 > G2 \approx G1$). Le groupe 1 est celui qui possède le moins de participants utilisant des pesticides à usages professionnels ou domestiques ($G1 < G2 \approx G3$).

Les réponses aux questionnaires ne permettent pas d'expliquer les différences d'exposition entre les trois groupes.

5.4. Résultats et interprétations des analyses de sang

5.4.1. Résultats

Dans les 50 échantillons de sang, 139 pesticides ont été recherchés et quantifiés. Les résultats pour chaque échantillon sont présentés dans l'Annexe 14.

Sur l'ensemble des pesticides recherchés, 131 n'ont jamais été détectés dans les échantillons. Pour des raisons de clarté, seules les statistiques descriptives des pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés sont présentées dans le Tableau 31. Les statistiques descriptives des échantillons sont présentées dans le Tableau 32.

Nom	Occurrence (N=50)			Répartition statistique (ng/mL)					
	%D	%Q	%D+Q	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
4-nitrophénol ⁽¹⁾	26%	0%	26%	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ
Atrazine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diflufénican	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Diméthomorphe	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Paraoxon-éthyl ⁽¹⁾	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Prothiofos	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Transfluthrine	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Trifluraline	2%	0%	2%	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ

Les pesticides détectés ou quantifiés dans plus de 10% des échantillons sont en gras.

(1) métabolite du parathion (I)

Tableau 31 : Synthèse des résultats des analyses de pesticides dans le sang des participants laotiens

Synthèse (N=50)	P10	P25	P50	P75	P90	Min.	Max.	Moy.
Nb détecté ou quantifié (unité)	0	0	0	1	1	0	2	0
Nombre détecté (unité)	0	0	0	1	1	0	2	0
Nombre quantifié (unité)	0	0	0	0	0	0	0	0
Somme quantifié (ng/mL)	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 32 : Statistiques pour l'ensemble des échantillons de sang des participants laotiens

En moyenne, aucun pesticide n'a été détecté et/ou quantifié dans le sang des participants laotiens. La médiane est de 0 et l'étendue est comprise entre 0 et 2.

En moyenne, aucun pesticide n'a été détecté dans le sang des participants laotiens. La médiane est de 0 et l'étendue est comprise entre 0 et 2.

Aucun pesticide n'a été quantifié dans le sang des participants laotiens.

5.4.2. Occurrence et concentration moyenne de chaque pesticide

Au total, 8 pesticides ont été détectés au moins une fois dans le sang. La Figure 90 présente les occurrences de ces pesticides. Parmi ces 8 pesticides :

- 1/8 est autorisé au Laos, il s'agit d'un herbicide. Ne connaissant pas l'utilisation de ce pesticide, il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition ;
- 7/20 sont de statut indéterminé (ni autorisés ni interdits explicitement) dont 2 fongicides, 2 herbicides et 3 insecticides. Il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'origine de l'exposition.

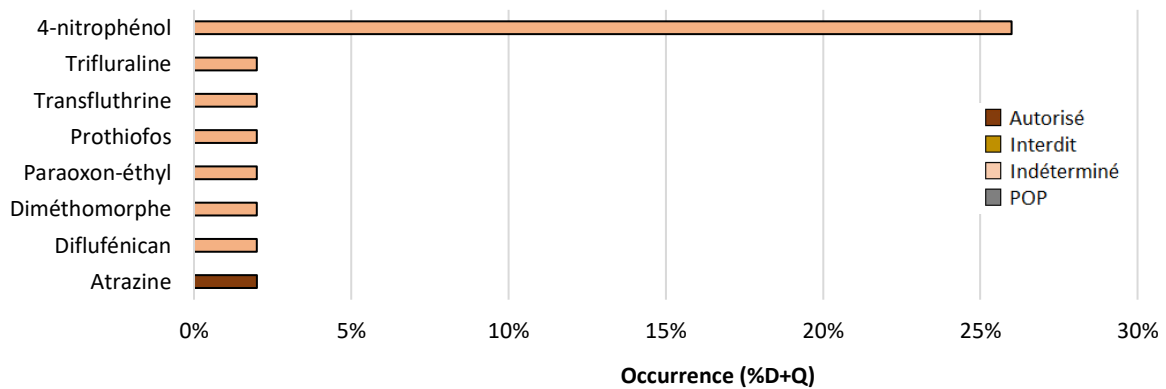


Figure 90 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants laotiens

Aucun pesticide n'a été quantifié dans le sang.

5.4.3. Étude de la population

Au moins un résidu de pesticides a été détecté chez 38% participants (19/50). La Figure 91 présente graphiquement le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang en fonction de leur type (fongicide, herbicide, insecticide) et en différencie le milieu de vie des participants. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

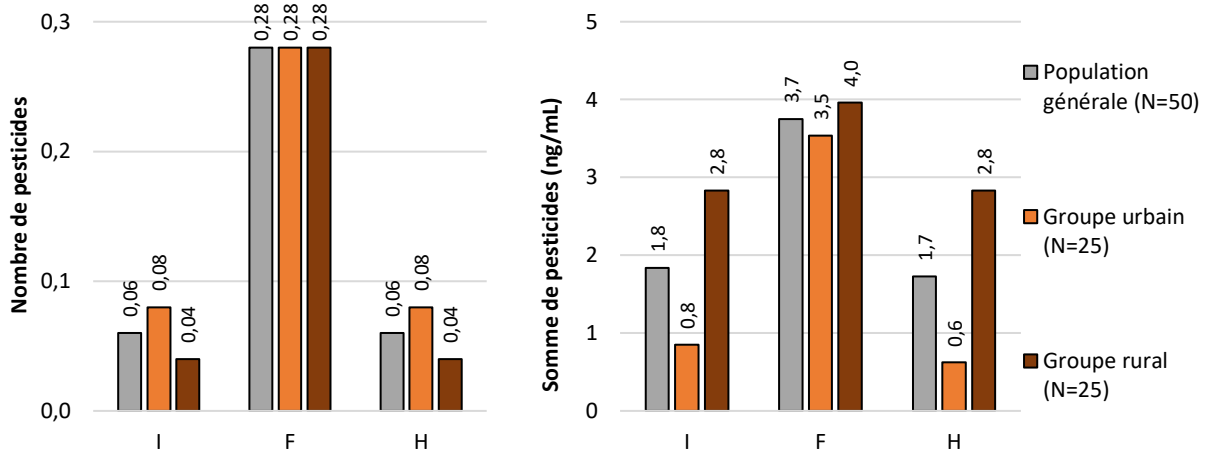


Figure 91 : Nombre moyen et somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants laotiens en différenciant le milieu de vie

La population générale étudiée a tendance à être plus exposée aux fongicides en termes de nombre et de somme qu'aux insecticides et herbicides.

Cependant, seulement 38% de la population présentent au moins un résidu de pesticides dans le sang. Ce faible pourcentage ne permet pas de réaliser une interprétation robuste des résultats, notamment pour comparer des groupes (urbain/rural, homme/femme, âge).

5.5. Conclusion

Les résultats de l'analyse de cheveux montrent que la totalité des participants laotiens présente au moins un résidu de pesticides dans les cheveux. La comparaison entre le groupe urbain et le groupe rural a mis en évidence une exposition du groupe urbain à des quantités plus importantes d'insecticides et de fongicides que le groupe rural. Il est possible que l'exposition des participants ne résulte pas de pesticides à usage agricole. Les différences d'exposition sont probablement d'origine alimentaire ou liées à l'environnement intérieur avec l'utilisation d'insecticides pour lutter contre les moustiques vecteurs de maladies. Néanmoins, seuls 6 pesticides ont une occurrence supérieure à 10%. La faible exposition de l'échantillon de la population laotienne ne permet probablement pas de réaliser une interprétation robuste des résultats.

L'analyse de sang permet de mettre en évidence une exposition récente. Les résultats montrent que 38% des participants présentent au moins un résidu de pesticides dans le sang. Ce faible pourcentage ne permet pas de réaliser une interprétation robuste des résultats. Ces résultats montrent que les participants n'ont pas été exposés à des doses importantes de pesticides dans les heures précédant le prélèvement.

6. COMPARAISON DES RÉSULTATS ENTRE LA FRANCE, LE PÉROU ET LE LAOS

L'échantillon de la population française est constitué de 47 participants, ceux du Pérou et du Laos sont constitués de 50 participants chacun.

Les résultats obtenus pour les trois pays et pour chaque matrice ont été comparés en étudiant les profils d'exposition, le nombre moyen et la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés chez les participants. De plus, les occurrences et les concentrations moyennes des pesticides communs entre les trois pays ont été étudiées.

6.1. Comparaison des résultats de l'analyse de cheveux

6.1.1. Profils d'exposition, nombre et concentration de pesticides

Pour rappel, les périodes d'exposition moyenne étudiées avec les prélèvements de cheveux sont de fin juillet à fin octobre pour les participants français, de fin août à fin novembre pour les participants péruviens et de fin novembre à fin février pour les participants laotiens.

Par ailleurs, 89% des participants français et la totalité des participants péruviens et laotiens présentent au moins un résidu de pesticides dans les cheveux.

Les profils d'exposition :

Les profils d'exposition des trois échantillons de populations sont présentés dans la Figure 92. Afin de comparer, pour une même population, le nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés et la somme moyenne, les données sont présentées sur un même graphique.

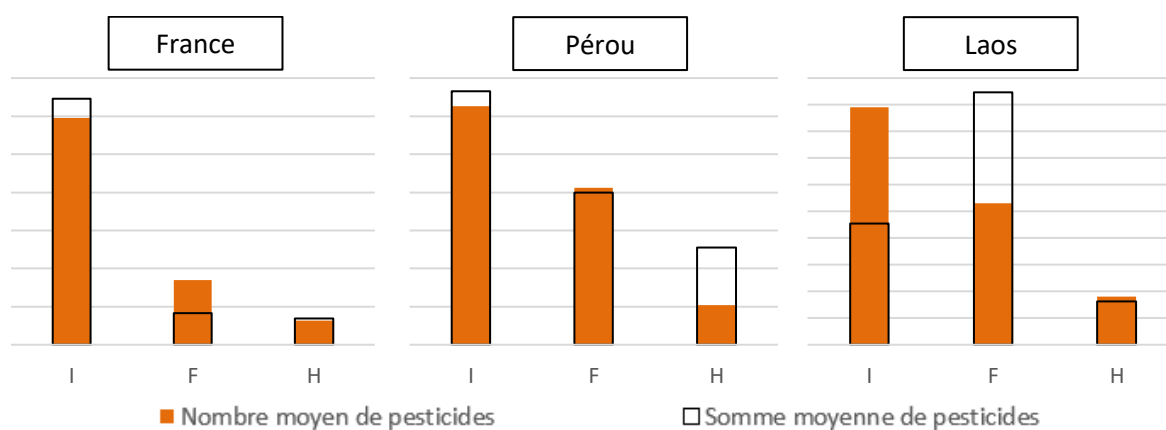


Figure 92 : Profils des nombres et des sommes de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des trois pays en fonction du type (insecticide, fongicide, herbicide)

Au niveau du nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux, les trois échantillons de population suivent la même tendance : insecticides > fongicides > herbicides.

Au niveau des sommes moyennes, deux profils se distinguent :

- Soit l'échantillon de la population est exposé à des quantités plus importantes d'insecticides et à des quantités moindres mais proches de fongicides et d'herbicides comme c'est le cas pour les échantillons des populations française et péruvienne ;
- Soit l'échantillon de la population est exposée à de fortes quantités de fongicides et à des quantités moindres d'insecticides et d'herbicides comme c'est le cas pour l'échantillon de la population laotienne.

Les données d'utilisations de pesticides issus de la FAO de chaque population en 2018 sont présentées dans le Tableau 33.

	France	Laos	Pérou
Insecticides (tonnes)	6180	0	705
Fongicides (tonnes)	39112	1	1189
Herbicides (tonnes)	34392	2	1886

Tableau 33 : Utilisation de pesticides en agriculture en 2018 pour chaque pays en fonction du type (insecticide, fongicide, herbicide), issue de [134]

D'après ces données, les pays utilisent en agriculture majoritairement des herbicides et des fongicides et peu d'insecticides. Cependant, cela ne coïncide pas avec les profils de concentration observés dans les cheveux. Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- Les données de la FAO ne prennent pas en compte les pesticides à usage biocide et vétérinaire ;
- Les périodes d'exposition étudiées et les périodes de traitements sont différents entre les pays. En France, l'étude a été menée hors période de traitements agricoles. Au Laos et au Pérou, l'étude a été menée en période de traitement ;
- La concentration dans les cheveux reflète la dose d'exposition. Néanmoins, l'incorporation des pesticides dépend de plusieurs paramètres dont la durée de vie dans l'organisme. Donc pour des mêmes doses d'exposition, deux pesticides peuvent avoir des concentrations dans les cheveux différentes ;
- Il est possible que des pesticides très utilisés n'aient pas été recherchés dans ce projet.
- Les limites de quantification des herbicides dans les cheveux ont tendance à être plus fortes que celles des autres composés. Par conséquent, ils sont moins souvent détectés. Cela peut expliquer pourquoi ils sont peu présents dans les échantillons.

Nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés :

Les nombres moyens de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants des trois pays sont présentés dans la Figure 93.

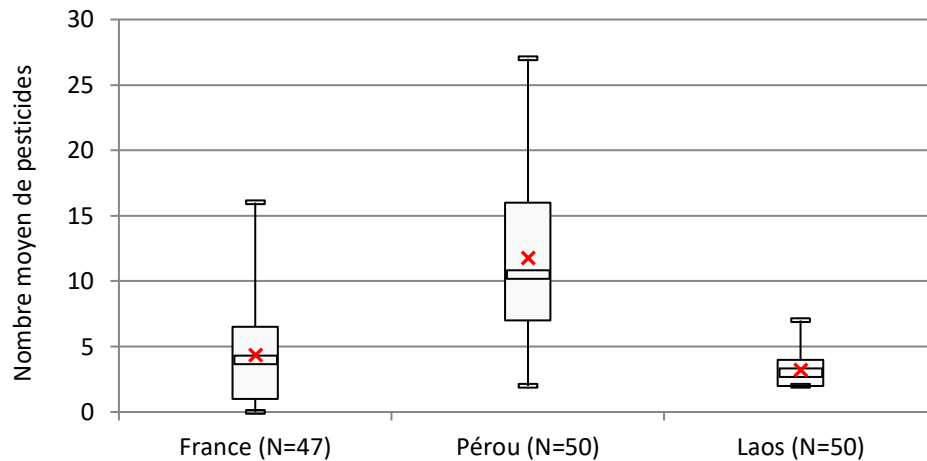


Figure 93 : Nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des trois pays

Les participants de la France présentent en moyenne 4,3 résidus de pesticides dans les cheveux. Le diagramme présente une asymétrie dans la partie supérieure, 75% des participants présentent moins de 6,5 résidus de pesticides dans les cheveux. L'étendue des résultats est comprise entre 0 et 16.

Les participants du Pérou présentent en moyenne 11,8 résidus de pesticides dans les cheveux. Le diagramme présente une asymétrie dans la partie supérieure, 75% des participants présentent moins de 16 résidus de pesticides dans les cheveux. Les résultats sont relativement dispersés avec une étendue allant de 2 à 27 pesticides.

Les participants du Laos présentent en moyenne 3,2 résidus de pesticides dans les cheveux. Comme pour la France et le Pérou, le diagramme présente une asymétrie dans la partie supérieure, 75% des participants présentent moins de 4 résidus de pesticides dans les cheveux. Les résultats sont peu dispersés avec une étendue allant de 2 à 7 pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux.

En conclusion, l'échantillon de la population péruvienne est exposé à un nombre plus important de pesticides que les deux autres échantillons de population. L'échantillon de la population française arrive en deuxième position et celui de la population laotienne en troisième.

Le Pérou et le Laos étaient en période de traitements agricoles durant la période d'exposition étudiée. Le Laos utilisant moins de pesticides à des fins agricoles que le Pérou (Tableau 33 p.177), il est logique que les participants laotiens soient exposés à un nombre plus restreint de pesticides que

les participants péruviens. La France était hors période de traitements agricoles durant la période d'exposition étudiée. Les participants français sont exposés à un nombre moins important de pesticides que les péruviens. Cela est cohérent avec les périodes d'exposition. Les participants laotiens, malgré la période de traitement, ont tendance à être moins exposés que les participants français (hors période de traitement). Cela est probablement lié au fait que le Laos utilise nettement moins de pesticides que la France.

Somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés :

Les moyennes des sommes de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants des trois pays sont présentées dans la Figure 94. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$.

Les participants de la France ont en moyenne 126 pg/mg de pesticides dans les cheveux avec un minimum de 0 pg/mg et un maximum de 610 pg/mg. La médiane est de 81 pg/mg de pesticides dans les cheveux. 75% des participants présentent moins de 157 pg/mg de pesticides dans les cheveux.

Les participants du Pérou ont en moyenne 1496 pg/mg de pesticides dans les cheveux avec un minimum de 29 pg/mg et un maximum de 12 111 pg/mg. La médiane est de 349 pg/mg de pesticides dans les cheveux. 75% des participants présentent moins de 997 pg/mg de pesticides dans les cheveux.

Les participants du Laos ont en moyenne 158 pg/mg de pesticides dans les cheveux avec un minimum de 3 pg/mg et un maximum de 704 pg/mg. La médiane est de 105 pg/mg de pesticides dans les cheveux. 75% des participants présentent moins de 219 pg/mg de pesticides dans les cheveux.

Les participants de la France et du Laos ont tendance à avoir des quantités en pesticides dans les cheveux relativement proches. Les participants du Pérou ont tendance à avoir une quantité moyenne de pesticides dans les cheveux nettement supérieure à celle des autres participants. Comme pour le nombre de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux, la différence est liée aux périodes d'exposition (hors ou pendant la période de traitements agricoles) et la quantité de pesticides agricoles utilisés dans chaque pays.

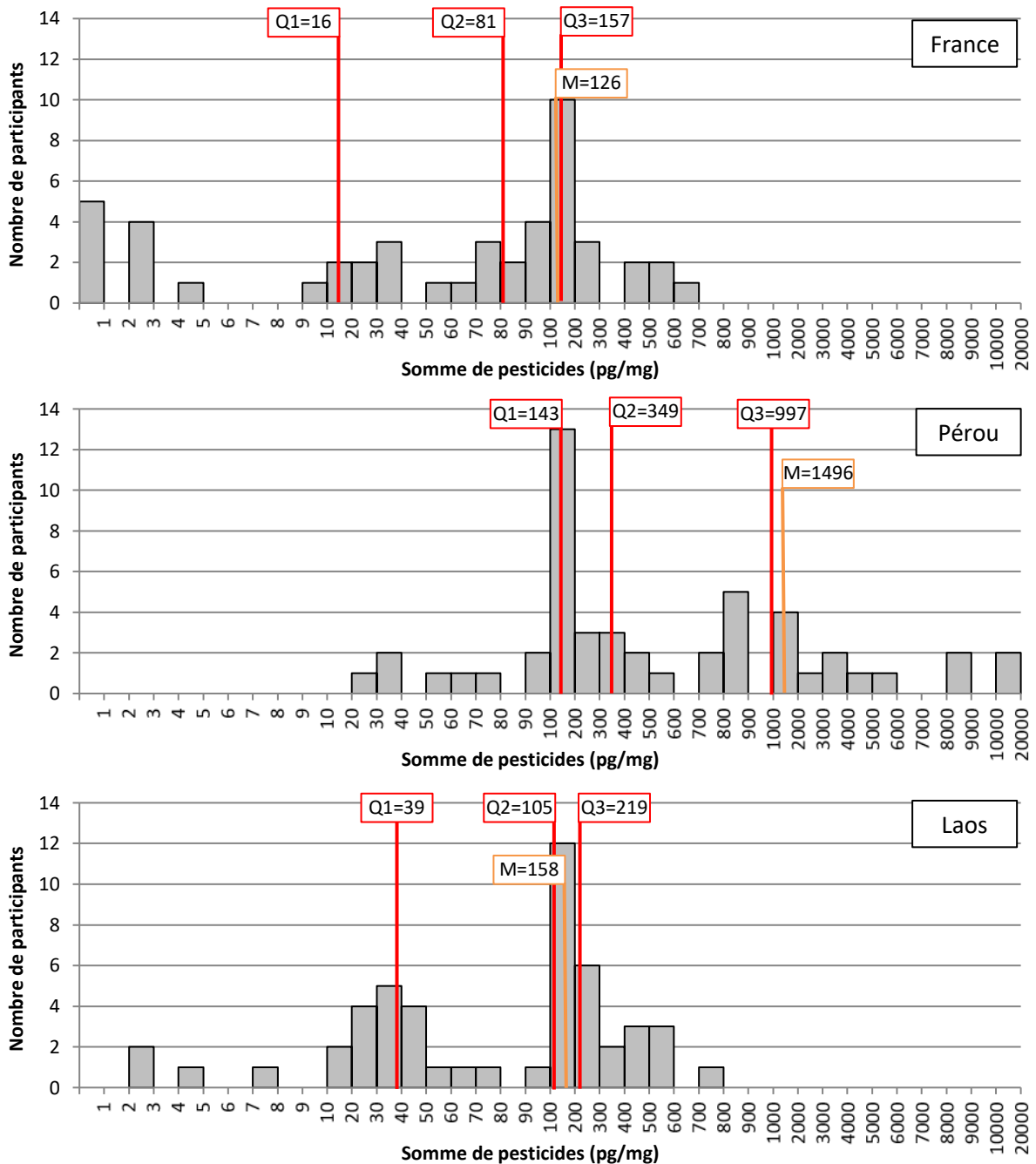


Figure 94 : Répartition de la somme de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des trois pays (échelle logarithmique)

Conclusion :

Les participants du Pérou ont tendance à être plus exposés que les autres participants, que ce soit en nombre de pesticides détectés et en moyenne des concentrations.

En France, les prélèvements de cheveux ont permis d'évaluer l'exposition moyenne sur une période comprise entre la fin de l'été et l'automne. Des traitements agricoles sont encore réalisés en fin d'été mais très peu en automne. Au Laos et au Pérou, les prélèvements de cheveux ont permis d'évaluer l'exposition moyenne sur la saison sèche, période où la majorité des traitements agricoles est

réalisée. Les périodes d'exposition suggèrent que les participants français ont été peu exposés aux pesticides alors que les participants péruviens et laotiens le sont plus. Cette hypothèse n'est pas vérifiée pour le Laos. Néanmoins, en 2018, la France a utilisé plus de 85 000 tonnes de pesticides à des fins agricoles, le Pérou environ 4800 tonnes et le Laos 3 tonnes [134]. Le Laos ayant utilisé peu de pesticides par rapport au Pérou, il est logique que l'échantillon de la population étudiée soit moins exposé que celui du Pérou.

6.1.2. Étude des pesticides communs entre les pays

Au total, 49 pesticides ont été détectés et/ou quantifiés chez les participants français, 20 chez les participants laotiens et 67 chez les participants péruviens. La Figure 95 présente les pesticides spécifiques ou communs entre les pays.

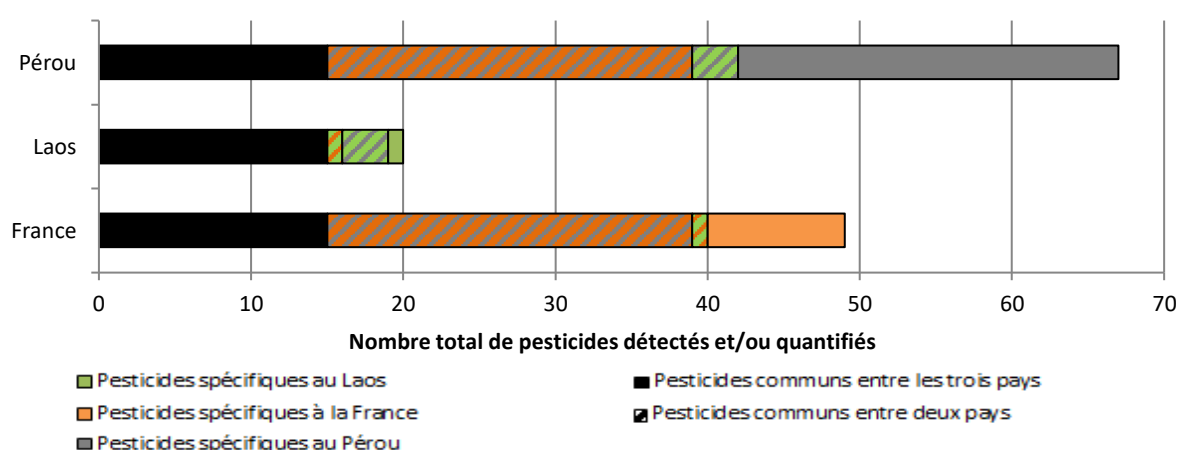


Figure 95 : Pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants issus des 3 pays

Au total, 15 résidus de pesticides ont été retrouvés dans les cheveux des participants des trois pays. Parmi ces 15 pesticides, 10 sont des insecticides, 3 des fongicides et 2 des herbicides. Une étude plus approfondie de ces pesticides a été réalisée, notamment au niveau des occurrences et des concentrations.

Occurrences :

Les occurrences de ces 15 pesticides dans les trois pays sont présentées dans la Figure 96.

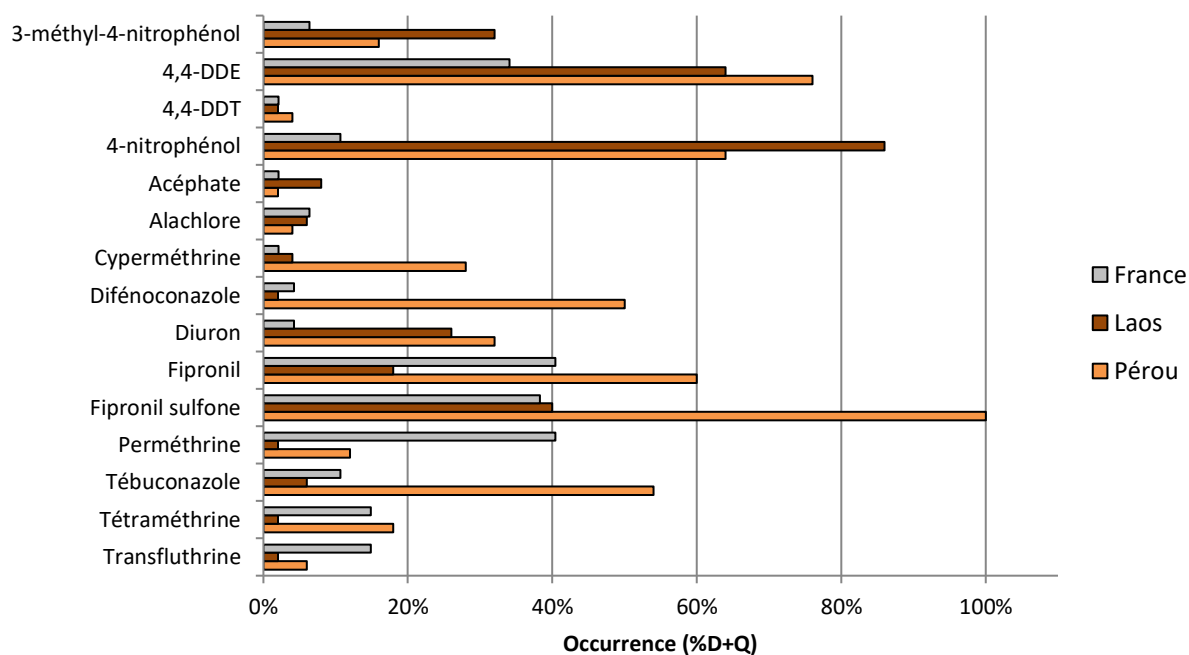


Figure 96 : Occurrences des pesticides détectés et/ou quantifiés communs entre les participants issus des 3 pays

Pour 5 pesticides, la fréquence de détection est relativement faible (< 20 %) pour les trois pays. Il s'agit du 4,4-DDT, de l'acéphate, de l'alachlore, de la tétraméthrine et de la transfluthrine.

Trois pesticides ont une occurrence moyenne (20-40 %) dans au moins un échantillon de population et une occurrence faible dans au moins un échantillon. Il s'agit de du 3-méthyl-4-nitrophénol, de la cyperméthrine et du diuron.

Trois pesticides ont une occurrence forte (> 40 %) dans un échantillon de population et faible dans les autres (< 20%). C'est le cas de la perméthrine dans l'échantillon de la population française et du difénoconazole et du tébuconazole dans l'échantillon de la population péruvienne.

Deux pesticides ont une occurrence forte dans deux échantillons de population (> 40%) et faible dans l'autre (< 20 %). C'est le cas du 4-nitrophénol, présent dans les échantillons des populations péruvienne et laotienne. Le fipronil, quant à lui, est principalement présent dans les échantillons des populations péruviennes et françaises.

Le 4,4-DDE, un insecticide organochloré, est très présent dans les échantillons des populations péruviennes et laotiennes (> 60 %) et moyennement présent dans l'échantillon de la population française (20-40 %).

Le fipronil sulfone, un métabolite de l'insecticide fipronil, est omniprésent dans l'échantillon de la population péruvienne et moyennement présent (20-40 %) dans les échantillons des populations françaises et laotiennes.

Globalement, l'échantillon de la population péruvienne a tendance à avoir de plus fortes occurrences pour ces 15 pesticides, notamment pour 9 pesticides. Parmi ces 9 pesticides, le DDT et son métabolite le DDE sont des POPs dont l'utilisation est interdite en France et au Pérou, mais autorisée au Laos. Les autres sont tous autorisés.

Les différences d'occurrences peuvent être liées aux périodes d'exposition étudiées : période de traitement au Pérou et au Laos et hors période de traitement en France. Le Laos utilise nettement moins de pesticides à des fins agricoles que les autres pays, donc malgré la période de traitement, il est logique que les fréquences de détection soient plus faibles qu'au Pérou.

Concentration moyenne des pesticides détectés et/ou quantifiés :

Les concentrations moyennes en pesticides pour les trois pays sont présentées dans la Figure 97. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) dans le calcul de la concentration, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$. Lorsque le pesticide est non détecté (ND), sa concentration compte pour 0.

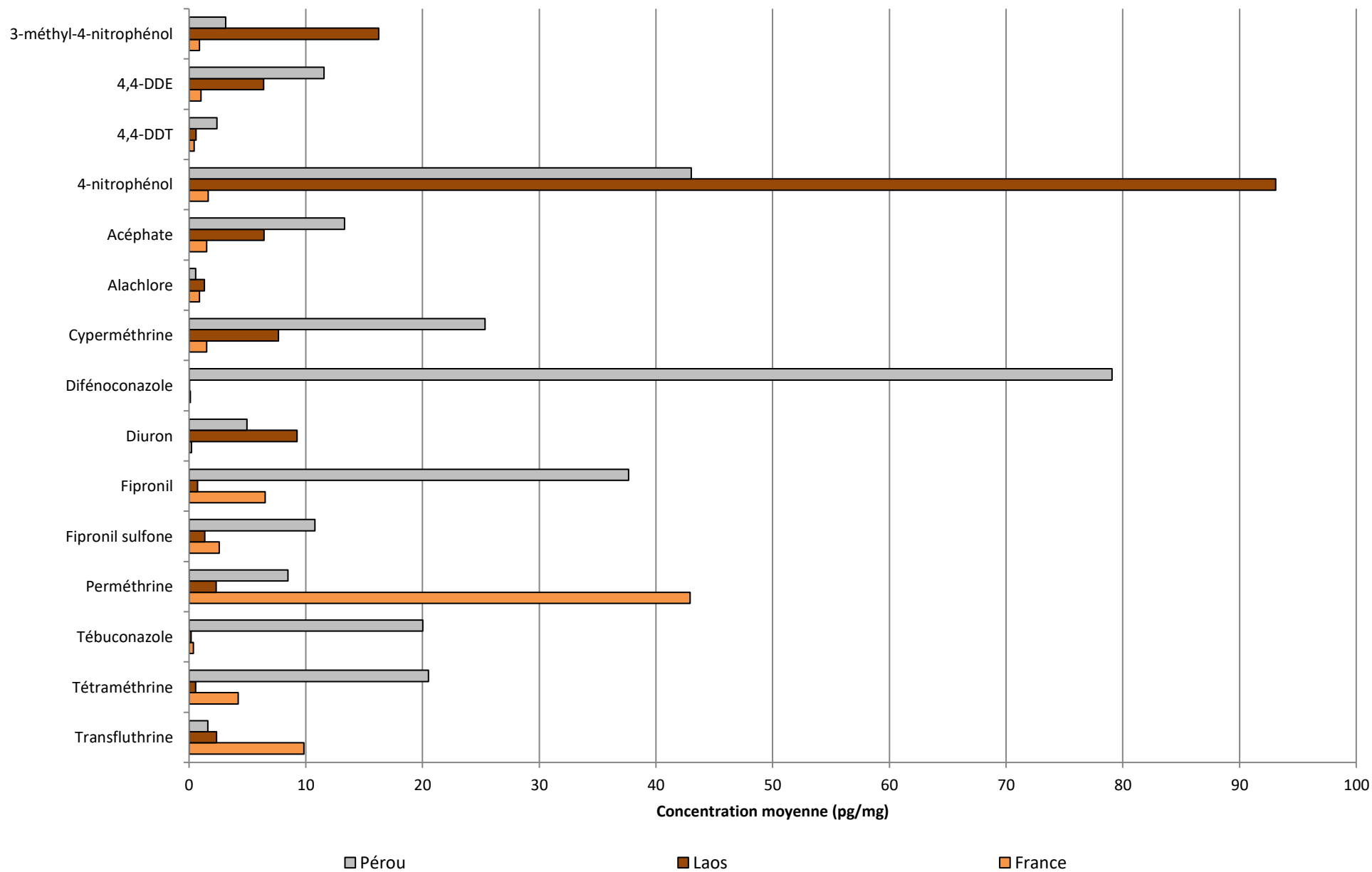


Figure 97 : Concentrations moyennes des pesticides détectés et/ou quantifiés communs entre les participants issus des 3 pays

Sept pesticides ont des concentrations moyennes nettement supérieures (ratio P/L ou P/F > 2,5) dans l'échantillon de la population péruvienne que dans les autres. Il s'agit du 4,4-DDT, de la cyperméthrine, du difénoconazole, du fipronil, du fipronil sulfone, du tébuconazole et de la tétraméthrine. Parmi ces pesticides, 5 ont des fréquences de détection plus importantes dans l'échantillon de la population péruvienne que dans les autres.

Deux pesticides ont des concentrations moyennes nettement supérieures (ratio F/L ou F/P > 2,5) dans l'échantillon de la population française que dans les autres. Il s'agit de la perméthrine et de la transfluthrine. Ces deux pesticides ont des occurrences plus importantes dans l'échantillon de la population française que dans les autres.

Le 3-méthyl-4-nitrophénol a une concentration moyenne nettement supérieure (ratio L/F ou L/P > 2,5) dans l'échantillon de la population laotienne que dans les autres. Ce pesticide a une occurrence plus importante dans l'échantillon de la population laotienne que dans les autres.

Cinq pesticides ont des concentrations moyennes croissantes (ratio > 1,5) entre les pays. Le 4,4-DDE et l'acéphate suivent la tendance suivante : $C_{\text{Pérou}} > C_{\text{Laos}} > C_{\text{France}}$. Le 4-nitrophénol et le diuron suivent la tendance suivante : $C_{\text{Laos}} > C_{\text{Pérou}} > C_{\text{France}}$. L'alachlore suit la tendance suivante : $C_{\text{France}} > C_{\text{Laos}} > C_{\text{Pérou}}$. Parmi ces pesticides, 2 ont une occurrence qui suit la même tendance.

Globalement, l'échantillon de la population péruvienne a tendance à avoir de plus fortes concentrations moyennes pour ces 15 pesticides, notamment pour 9 pesticides. Parmi ces 9 pesticides, le DDT et son métabolite de DDE sont interdits d'utilisation dans les trois pays. Les autres sont autorisés, hormis l'Acéphate en France. Comme pour les occurrences, la différence de concentration peut être liée aux périodes d'exposition étudiées et à la quantité de pesticides utilisée dans chaque pays.

De plus, pour 10 pesticides, les occurrences et les concentrations moyennes suivent les mêmes tendances : plus le pesticide est présent dans l'échantillon de population et plus sa concentration moyenne est importante.

Conclusion :

Au total, 15 pesticides ont été détectés dans les populations péruviennes, françaises et laotiennes. Les participants péruviens ont tendance à avoir des concentrations plus élevées pour ces pesticides par rapport aux autres participants. La majorité de ces pesticides est autorisée en agriculture dans les trois pays. Les différences d'exposition sont donc probablement liées aux périodes d'exposition

étudiées : période de traitement au Pérou et au Laos et hors période de traitement en France. De plus, l'utilisation d'EPI est peu répandue au Pérou, exposant plus les agriculteurs aux pesticides.

6.2. Comparaison des résultats de l'analyse de sang

6.2.1. Profils d'exposition, nombre et concentration de pesticides

Pour rappel, les périodes d'exposition étudiées avec les prélèvements de sang sont fin octobre pour les participants français, mi-décembre pour les participants péruviens et mi-mars pour les participants laotiens.

Par ailleurs, 34% des participants français, 66% des participants péruviens et 38% des participants laotiens présentent au moins un résidu de pesticides dans le sang.

Les profils d'exposition :

Les profils d'exposition des trois échantillons de populations sont présentés dans la Figure 98. Afin de comparer, pour une même population, le nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés et la somme moyenne, les données sont présentées sur un même graphique.

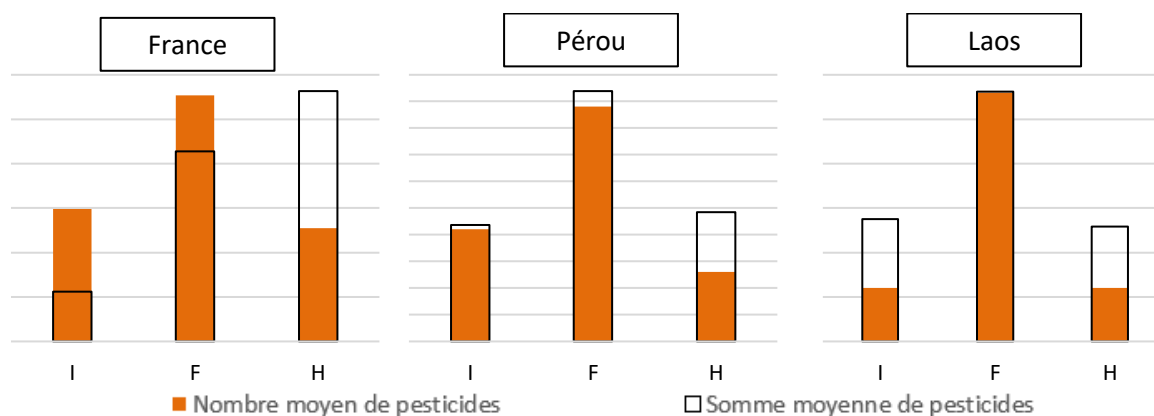


Figure 98 : Profils des nombres et des sommes de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants issus des 3 pays en fonction du type (insecticide, fongicide, herbicide)

Au niveau du nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux, les trois échantillons de populations suivent la même tendance : fongicides > insecticides = herbicides.

Au niveau des concentrations moyennes, deux profils se distinguent :

- Soit l'échantillon de la population est exposé à des quantités décroissantes d'herbicides, de fongicides et d'insecticides (herbicides > fongicides > insecticides) comme c'est le cas pour l'échantillon de la population française ;

- Soit l'échantillon de la population est exposé à de fortes quantités de fongicides et à des quantités moindres mais proches d'insecticides et d'herbicides comme c'est le cas pour les échantillons des populations péruviennes et laotiennes.

D'après les données issues de la FAO (Tableau 33 p.177), les pays utilisent en agriculture majoritairement des herbicides et des fongicides et peu d'insecticides.

Pour la France, les participants présentent, effectivement, peu d'insecticides dans le sang (en termes de nombres et de quantités). Cependant, les prélèvements sanguins ont été réalisés hors période de traitements agricoles, ils ne sont donc pas représentatifs des données de la FAO suggérant ainsi une exposition d'origine alimentaire ou environnementale (POP).

Pour le Pérou et le Laos, les profils ne coïncident pas avec l'utilisation de pesticides rapportée par la FAO.

Nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés :

Les nombres moyens de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux des participants des trois pays sont présentés dans la Figure 99.

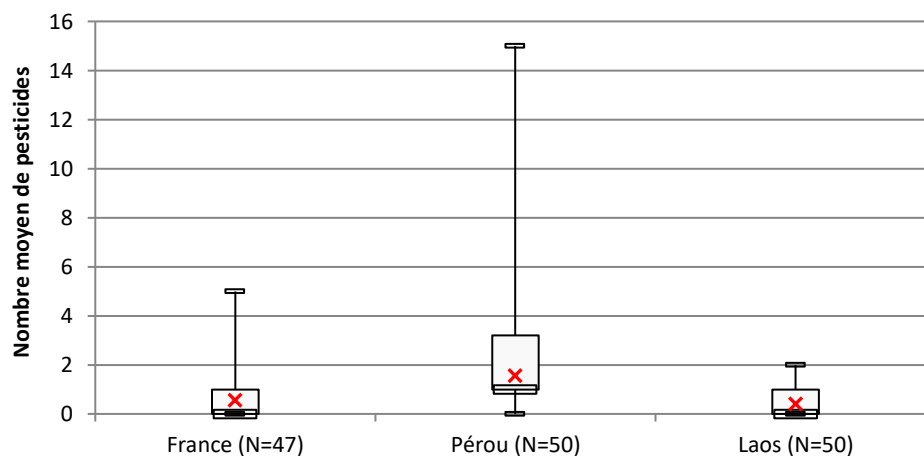


Figure 99 : Nombre moyen de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants issus des 3 pays

Les participants de la France présentent en moyenne 0,6 résidu de pesticides dans le sang. Le diagramme présente une asymétrie dans la partie supérieure, 75% des participants présentent moins de 1,0 résidu de pesticides dans le sang. L'étendue des résultats est comprise entre 0 et 5.

Les participants du Pérou présentent en moyenne 1,6 résidu de pesticides dans le sang. Le diagramme présente une asymétrie dans la partie supérieure, 75% des participants présentent moins

de 3,2 résidus de pesticides dans le sang. Les résultats sont relativement dispersés avec une étendue allant de 1 à 15 pesticides.

Les participants du Laos présentent en moyenne 0,4 résidu de pesticides dans le sang. Comme pour la France et le Pérou, le diagramme présente une asymétrie dans la partie supérieure, 75% des participants présentent moins de 1,0 résidu de pesticides dans le sang. Les résultats sont peu dispersés avec une étendue allant de 0 à 2 pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang.

En conclusion, l'échantillon de la population péruvienne est exposé à un nombre plus important de pesticides que les deux autres échantillons de population. Les échantillons des populations françaises et laotiennes présentent un nombre proche de pesticides dans le sang. Concernant les pays en périodes de traitements agricoles, le nombre moyen de pesticides présents dans le sang des participants peut être corrélé avec les périodes d'exposition.

Somme moyenne des pesticides détectés et/ou quantifiés :

Les moyennes des sommes de pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants des trois pays sont présentées dans la Figure 100. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la somme, les concentrations de ces pesticides ont été fixées à $LQ/\sqrt{2}$.

Les participants de la France ont en moyenne 9 ng/mL de pesticides dans le sang avec un minimum de 0 ng/mL et un maximum de 76 ng/mL. La médiane est de 0 ng/mL de pesticide dans le sang. 75% des participants présentent moins de 14 ng/mL de pesticides dans le sang.

Les participants du Pérou ont en moyenne 62 ng/mL de pesticides dans le sang avec un minimum de 0 ng/mL et un maximum de 1367 ng/mL. La médiane est de 14 ng/mL de pesticides dans le sang. 75% des participants présentent moins de 25 ng/mL de pesticides dans le sang.

Les participants du Laos ont en moyenne 7 ng/mL de pesticides dans le sang avec un minimum de 0 ng/mL et un maximum de 71 ng/mL. La médiane est de 0 ng/mL de pesticide dans le sang. 75% des participants présentent moins de 14 ng/mL de pesticides dans le sang.

Les participants de la France et du Laos ont des sommes moyennes de pesticides dans le sang relativement proches. Les participants péruviens ont tendance à avoir des sommes de pesticides dans le sang plus élevées par rapport aux autres pays. Ces différences sont probablement liées aux périodes de traitements combinées aux quantités de pesticides à usage agricole utilisés (Tableau 33

p.177). En effet, durant la période d'exposition étudiée, le Laos et le Pérou étaient en période de traitement tandis que la France non.

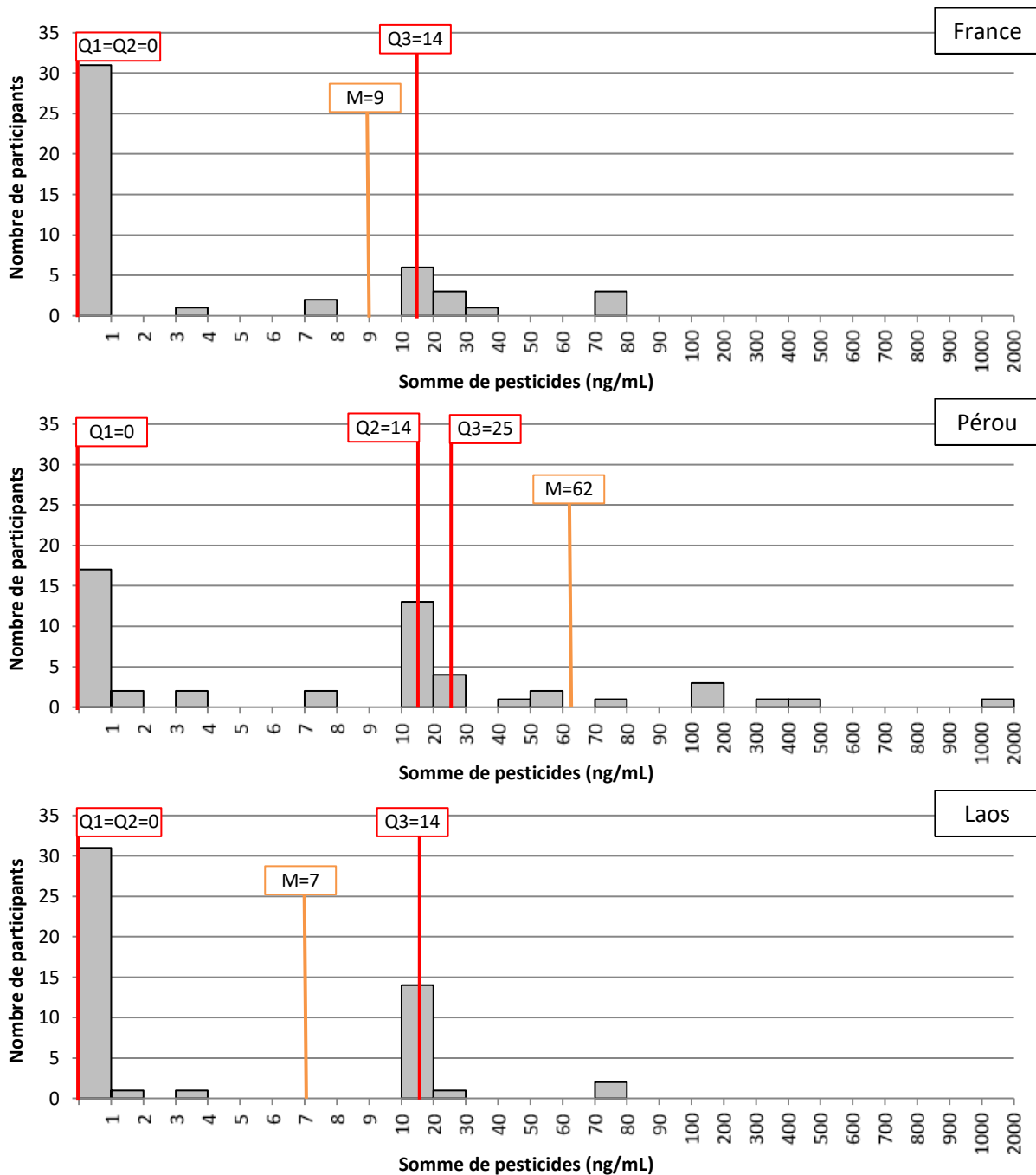


Figure 100 : Répartition de la somme de pesticides dans le sang des participants issus des 3 pays

Conclusion :

En France, les prélèvements de sang ont été réalisés entre fin septembre et début janvier, soit hors période de traitements agricoles. Au Pérou et au Laos les prélèvements de sang ont été réalisés respectivement en décembre et mars, soit en période de traitements agricoles. Les périodes d'exposition et la consommation de pesticides agricoles de chaque pays font que les participants du

Pérou ont tendance à être plus exposés que les autres participants, que ce soit en nombre et en somme des concentrations. Les participants du Laos et de la France ont tendance à avoir une exposition similaire aux pesticides, en termes de nombre et de quantité. Cela signifie que les participants français, hors période de traitements agricoles, sont autant exposés que les participants laotiens en période de traitements.

6.2.2. Étude des pesticides communs entre les pays

Au total, 11 pesticides ont été détectés et/ou quantifiés chez les participants français, 8 chez les participants laotiens et 22 chez les participants péruviens. La Figure 101 présente les pesticides spécifiques ou communs entre les pays.

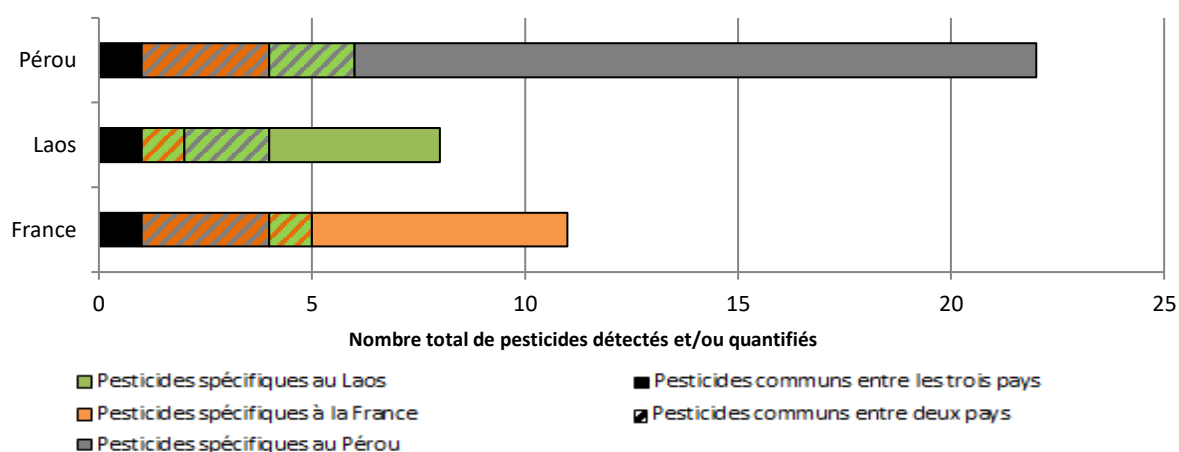


Figure 101 : Pesticides détectés et/ou quantifiés dans le sang des participants issus des 3 pays

Seul le 4-nitrophénol est détecté dans le sang des participants des trois pays. Une étude plus approfondie de cette substance a été réalisée, notamment au niveau des occurrences et des concentrations.

Occurrence du 4-nitrophénol :

Les occurrences du 4-nitrophénol dans les trois pays sont présentées dans la Figure 102.

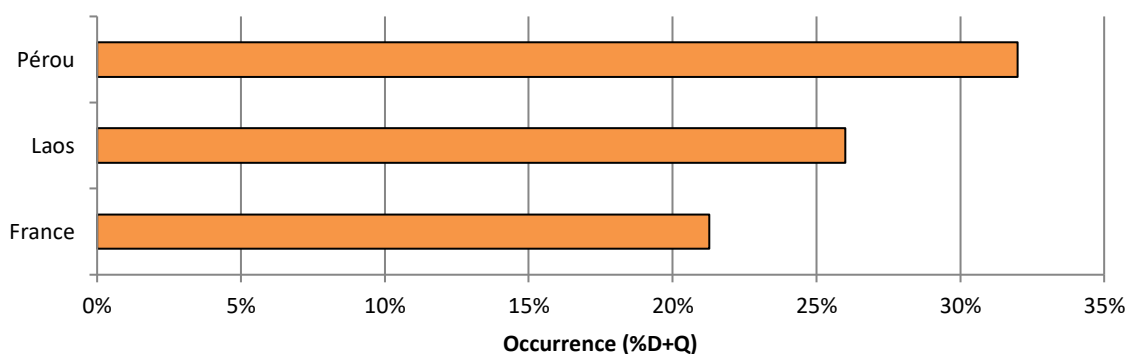


Figure 102 : Occurrences du 4-nitrophénol chez les participants issus des 3 pays

L'occurrence de détection du 4-nitrophénol est relativement similaire entre les trois pays allant de 21% pour la France à 32% pour le Pérou.

Concentration moyenne du 4-nitrophénol :

Les concentrations moyennes du 4-nitrophénol pour les trois pays sont présentées dans la Figure 103. Afin de prendre en compte les pesticides détectés mais non quantifiés (< LQ) dans le calcul de la concentration, la concentration de ces pesticides a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$. Lorsque le pesticide est non détecté (ND), sa concentration compte pour 0.

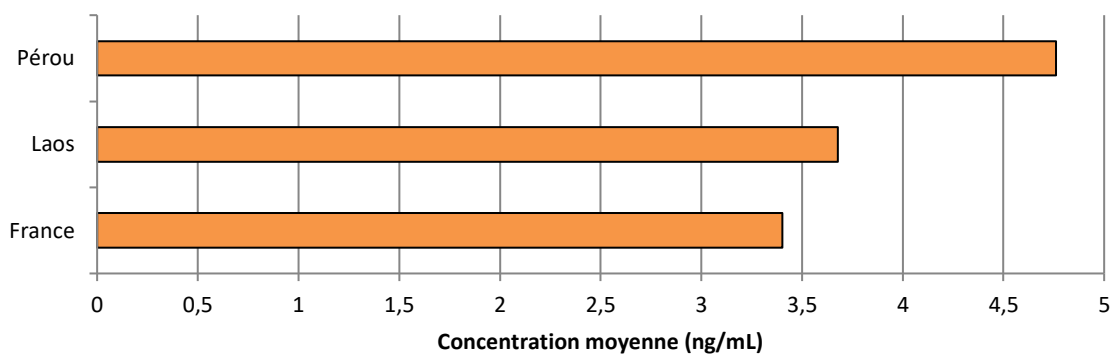


Figure 103 : Concentrations moyennes du 4-nitrophénol chez les participants issus des 3 pays

Les participants du Pérou ont tendance à avoir une concentration plus forte en 4-nitrophénol que ceux du Laos et de la France mais globalement, les niveaux de concentrations moyens restent proches.

Conclusion :

L'occurrence et la concentration moyenne du 4-nitrophénol est similaire entre les trois pays. Plusieurs origines peuvent expliquer cette exposition, le 4-nitrophénol est :

- Un métabolite du parathion, du parathion méthyl, du nitrobenzène et du paraoxon [148]. Pour étudier l'exposition à un des composés parents, le 4-nitrophénol est recherché dans l'urine. Dans le cadre du projet CAMPOL, le parathion, le parathion méthyl et le paraoxon ont été recherchés dans le sang des participants. Seul le paraoxon-éthyl a été détecté chez un participant, qui ne présentait pas de 4-nitrophénol dans le sang. Ces composés ont des limites de quantification élevées, d'où la faible occurrence ;
- Un intermédiaire de synthèse et un métabolite du paracétamol ;
- Utilisé comme produit phytosanitaire ;
- Utilisé comme intermédiaire pour la fabrication de colorant, de matière plastique ou de pesticides [149].

Les multiples sources d'exposition au 4-nitrophénol ne permettent pas de conclure avec certitude sur son origine, ni sur sa présence dans les trois échantillons de populations étudiées.

6.3. Conclusion

La comparaison des analyses de cheveux et de sang a mis en évidence une exposition plus importante de l'échantillon de la population péruvienne par rapport aux autres échantillons de populations. De plus, l'exposition des participants français et laotiens a tendance à être similaire. Cela est probablement lié à la combinaison de plusieurs facteurs :

- Les périodes d'exposition étudiées : le Pérou et le Laos étaient en période de traitements agricoles alors que la France non. Cela suggère une exposition plus importante des participants péruviens et laotiens par rapport aux participants français ;
- La quantité de pesticides à des fins agricoles utilisés dans les pays : la France utilise plus de produits phytosanitaires (85 000 tonnes en 2018) que le Pérou (4 800 tonnes en 2018) et le Laos (3 tonnes en 2018). Ces données suggèrent que les participants du Laos sont nettement moins exposés que les autres participants en période de traitements agricoles.
- L'utilisation d'EPI : l'utilisation d'EPI est peu répandue au Pérou et au Laos, par rapport à la France, entraînant une exposition plus importante aux pesticides lors des traitements.

La comparaison des analyses de sang a mis en évidence une exposition similaire au 4-nitrophénol entre participants des trois pays. Ce produit est issu de multiples sources (utilisation comme produit intermédiaire de fabrication et comme pesticide, métabolite), ce qui rend difficile toutes conclusions avec certitude sur l'origine de l'exposition.

PARTIE C : ÉVALUATION DU DISPOSITIF DBS

Les objectifs secondaires du projet CAMPOL étaient dans un premier temps l'évaluation de la complémentarité entre les analyses sanguines et capillaires et dans un second temps l'évaluation de l'utilisation du dispositif DBS sur le terrain.

1. CORRÉLATION ENTRE LES ANALYSES SANGUINES ET CAPILLAIRES

1.1. Étude des profils

L'étude des profils du nombre de composés détectés et/ou quantifiés et des sommes permettra de visualiser si la proportion d'insecticides, de fongicides et d'herbicides est la même dans les cheveux et le sang. Les profils sont présentés dans la Figure 104.

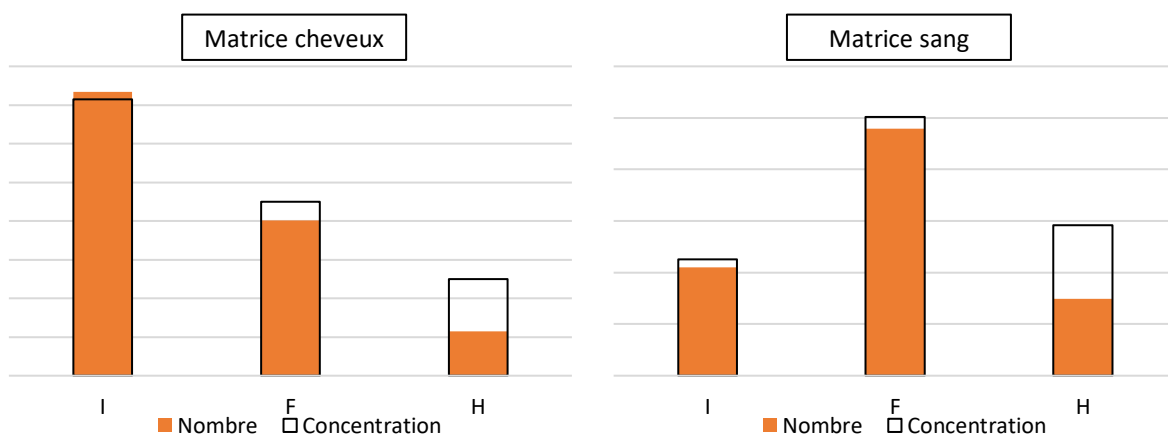


Figure 104: Profil du nombre moyen et de la somme moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux et le sang

Au niveau du nombre de pesticides détectés et/ou quantifiés dans les cheveux et le sang, la matrice sanguine montre plus de fongicides que d'insecticides et d'herbicides. Les résultats pour la matrice cheveux montrent un nombre plus important d'insecticides que de fongicides et d'herbicides.

Au niveau de la concentration moyenne de pesticides détectés et/ou quantifiés, les mêmes profils sont observés.

Que ce soit en termes de nombre ou de somme de pesticides, les profils observés pour le sang et les cheveux sont différents. Le sang permet d'évaluer une exposition récente (quelques heures à quelques jours) tandis que les cheveux permettent d'évaluer une exposition plus ancienne (de deux semaines à plusieurs mois). Les périodes d'exposition étudiées avec ces deux matrices ne sont donc pas les mêmes et peuvent expliquer les différences observées.

Néanmoins, lorsqu'un pesticide est présent dans le sang et les cheveux d'un même participant, cela suggère fortement que le participant est exposé chroniquement à cette substance. Quand un pesticide est présent uniquement dans les cheveux, l'exposition est ancienne et il n'est pas possible de connaître le type d'exposition (aigüe ou chronique). Quand un pesticide est présent dans le sang, l'exposition est récente mais il n'est pas possible d'identifier le type d'exposition.

1.2. Corrélation entre la concentration sanguine et capillaire

Une corrélation entre la concentration sanguine et capillaire pour l'ensemble des pesticides détectés dans les deux matrices pour chaque participant a été réalisée. Afin de prendre en compte tous les pesticides qui ont été détectés dans au moins une des matrices, la concentration des pesticides détectés mais non quantifiés ($< LQ$) a été fixée à $LQ/\sqrt{2}$. Lorsque le pesticide est non détecté (ND), sa concentration compte pour 0. La représentation graphique de la corrélation est présentée dans la Figure 105.

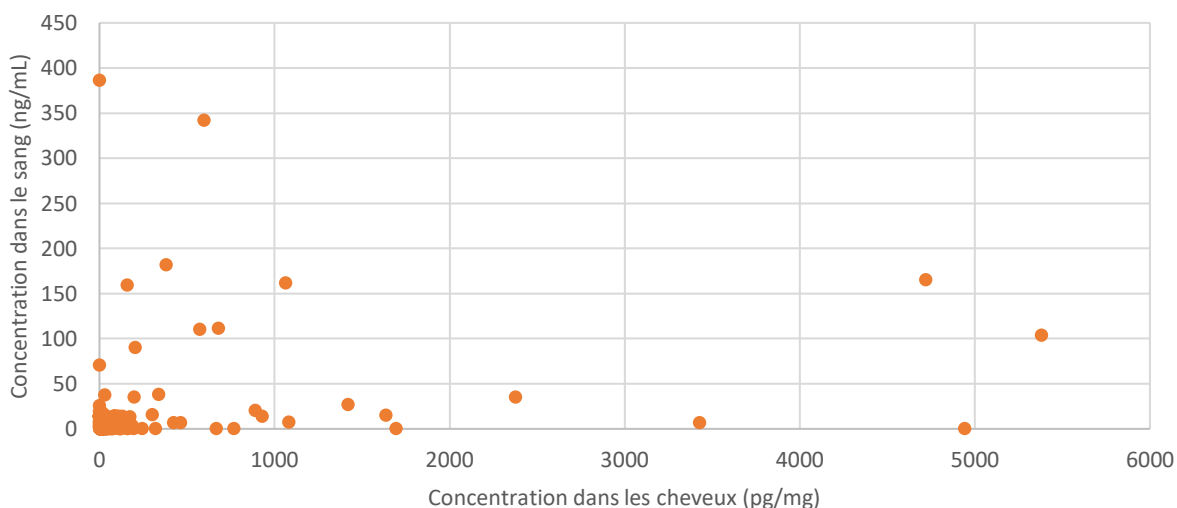


Figure 105 : Corrélation entre la concentration d'un pesticide dans les cheveux et/ou le sang

Les résultats ne montrent pas de corrélation évidente entre la concentration sanguine et la concentration capillaire.

1.3. Conclusion

Les matrices capillaires et sanguines présentent des profils d'exposition différents. Le fait que les périodes d'exposition étudiées ne soient pas les mêmes a probablement une incidence sur les profils.

Même s'il n'y a pas de corrélation entre les concentrations sanguines et capillaires, la présence d'un même pesticide dans les échantillons de sang et de cheveux d'un même participant suggère, avec une forte probabilité, que le participant est exposé chroniquement à cette substance.

Les analyses de sang et de cheveux sont donc complémentaires et permettent de distinguer une exposition chronique d'une exposition aiguë, ce qui n'est pas réalisable en analysant qu'une seule matrice.

2. VALIDATION DE TERRAIN DU DISPOSITIF DBS

Afin de valider l'utilisation du dispositif DBS, le taux de prélèvements non-conformes à réception et le retour d'expérience des participants ont été étudiés.

2.1. Taux de non-conformité à réception

Lors de la réception d'un prélèvement de sang, un contrôle visuel est réalisé pour déterminer si la quantité de sang présente sur le support est suffisante pour réaliser une analyse dans les conditions optimales. La Figure 106 fournit les critères d'acceptation visuelle pour évaluer la conformité d'un prélèvement.



Figure 106: Contrôle à réception visuel des prélèvements sanguins (échantillons réels)

Idéalement, le sang doit remplir toutes les branches du dispositif DBS. Si ce n'est pas le cas, le prélèvement est considéré comme non conforme. Cependant, si au moins 4 branches sont remplies de sang, celui-ci peut quand même être analysé. Dans le cas contraire, l'échantillon n'est pas exploitable.

Les résultats des contrôles à réception des prélèvements de sang sont présentés dans la Figure 107.

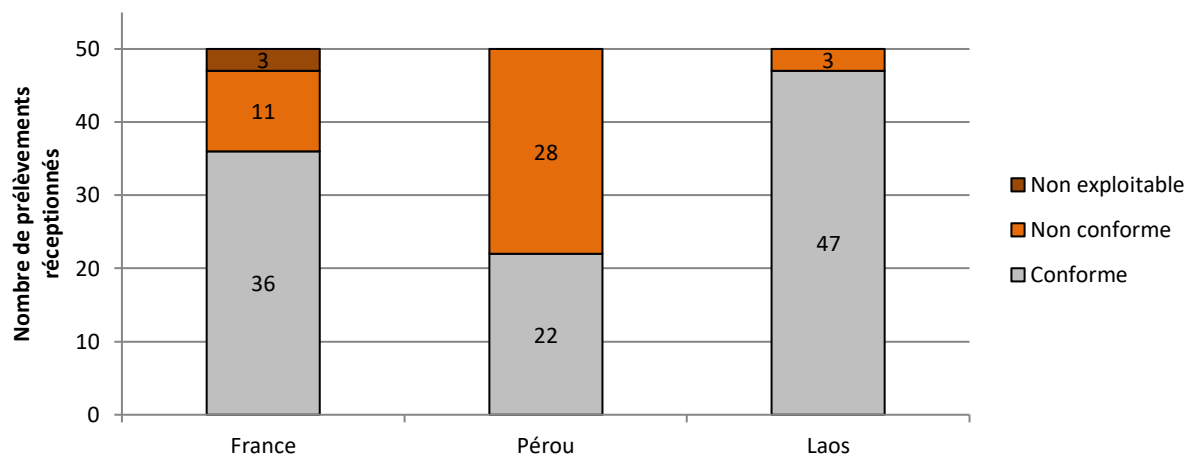


Figure 107: Contrôle à réception des prélèvements sanguins

En France, 3 prélèvements étaient non exploitables. Après une prise de contact avec les participants, ceux-ci ont renvoyé de nouveaux prélèvements dont 2 étaient conformes et 1 non conforme. Les prélèvements étaient réalisés par les participants eux-mêmes. Globalement, à la première réception, 72% (34/47) des prélèvements étaient conformes à réception.

Pour les échantillons provenant du Pérou, le nombre de prélèvements non conformes était très important. Les prélèvements ont été réalisés par une équipe de l'INEN, lors d'une mission sur le terrain. Une partie des participants vit en altitude, par conséquent, les extrémités (doigts) sont moins irriguées par la circulation sanguine. Pour des considérations de confort, une seule piqûre a été réalisée. Parmi les 28 prélèvements non conformes analysés, 21 présentaient au moins un résidu de pesticides. En conclusion, même si les concentrations sanguines sont sous-estimées, il est quand même possible d'évaluer l'exposition des individus.

Au Laos, la majorité des prélèvements de sang était conforme. Les prélèvements ont été réalisés par une équipe de la faculté de pharmacie de Vientiane dans les locaux des districts.

En conclusion, le taux de non-conformité à réception est satisfaisant et valide l'approche terrain du dispositif DBS pour une utilisation par des particuliers et à l'international.

2.2. Retour d'expérience des utilisateurs

Dans le questionnaire de prélèvement, les participants pouvaient indiquer s'ils avaient rencontré des difficultés lors de leur prélèvement. Seuls 10 participants français ont apporté des commentaires. Ils ont été classés en deux catégories :

- 9/10 concernaient un problème lié à l'écoulement du sang ;

- 2/10 concernaient un problème au niveau du kit de prélèvement : une lingette alcoolisée était sèche (donc non utilisable) et la surface d'application d'un support DBS s'était déboitée.

À partir de ces retours, le mode d'emploi du kit de prélèvement DBS a été modifié en ajoutant une partie sur les techniques pour améliorer la circulation sanguine et une partie avec des photographies de prélèvement conforme/non conforme (Figure 106 p195).

Les kits contiennent deux lingettes alcoolisées, donc il est toujours possible de désinfecter la partie incisée.

Enfin, concernant le support DBS, une note a été envoyée au fabricant pour l'informer de la situation afin qu'il mette en place un contrôle qualité adapté.

2.3. Conclusions

Le taux de prélèvements conformes à réception et les retours d'expérience des utilisateurs font du support DBS HemaSpot HF de Spot On Sciences un outil simple d'utilisation et accessible à tous.

Il permettra de faciliter la mise en place de campagnes de biosurveillance humaine à grande échelle et permettra aux utilisateurs d'évaluer leur exposition aiguë aux pesticides.

Après cette expérience de terrain positive, des kits d'analyse de pesticides dans le sang pourront être commercialisés.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les pesticides sont présents dans notre environnement (air, eau, sol, alimentation) et la population y est exposée par ingestion, inhalation et contact cutané. La biosurveillance humaine est un outil indispensable pour évaluer l'exposition à ces substances chimiques, potentiellement nocives pour l'Homme.

Pour réaliser cette biosurveillance, il est nécessaire d'étudier les concentrations des pesticides et/ou de leurs métabolites dans des matrices biologiques comme le sang, l'urine et les cheveux.

Le sang, qui est une des matrices de référence en biosurveillance humaine, permet d'étudier une exposition récente aux pesticides de l'ordre de quelques heures à quelques jours. Afin de limiter les contraintes liées aux prélèvements de sang par ponction veineuse (prélèvement, transport, stockage, risques biologiques), le sang peut être utilisé sous forme séchée en utilisant un dispositif de prélèvement « Dried Blood Spot » (DBS). L'utilisateur fait une petite incision dans un doigt et une ou plusieurs gouttes de sang sont déposées sur le papier absorbant du dispositif. Après séchage, le sang sous forme séchée peut être transporté dans des conditions de température moins contraignantes que le sang liquide (température ambiante). De plus, le risque biologique devient minime.

Une méthode d'extraction adaptée au dispositif DBS Hemaspot HF de Spot on Sciences a été développée en sélectionnant le solvant d'extraction, en étudiant la cinétique, les conditions d'extraction et l'influence de la quantité de sang analysée (nombre de branches). Les performances de la méthode ont été évaluées selon les recommandations de l'European Bioanalysis Forum (EBF), en incluant d'une part l'influence de l'hématocrite sur la répétabilité et sur le rendement d'extraction et d'autre part l'impact du volume de sang déposé sur le support sur la justesse des résultats. Les résultats ont montré que l'HCT a une influence sur le rendement d'extraction et comme il était prévisible, le volume de sang déposé sur le support influence la justesse des résultats. En revanche, l'HCT n'a pas d'influence sur la répétabilité. À l'issue du développement, la méthode a été validée pour 142 pesticides selon la norme NF T90-210. En fonction de la substance, les limites de quantification sont comprises entre 2 et 1000 ng/mL.

La stabilité des échantillons de sang séché dans les conditions de transport et de stockage en laboratoire a également été évaluée. Ils seront, par défaut, transportés à température ambiante. En effet, 140 pesticides ont une durée de stabilité supérieure à 2 jours dont 127 avec une durée supérieure à 7 jours. La totalité des pesticides sont stables dans le sang au moins 10 jours à -18°C,

dont 134 sont stables plus de 43 jours. Les prélèvements seront donc stockés à -18°C au laboratoire, avant analyse.

Le projet CAMPOL, un projet de biosurveillance humaine, a été réalisé afin d'étudier l'exposition humaine aux pesticides et de comparer l'imprégnation des populations française, laotienne et péruvienne. Dans chaque pays, 50 volontaires ont été sélectionnés selon des critères d'âge (21 et 40 ans), de sexe (50% femme / 50 % homme) et de milieu de vie (50% urbain / 50% rural). Un prélèvement de sang et un prélèvement de cheveux ont été réalisés sur chaque participant.

L'étude des résultats a mis en évidence une faible exposition aux pesticides à usage agricole des participants français et laotiens. A l'inverse, les participants péruviens sont fortement exposés à des pesticides d'usage agricole. La comparaison des échantillons de population a mis en évidence une exposition plus importante des participants péruviens par rapport aux autres participants. L'exposition entre les échantillons de population français et laotienne a tendance à être similaire. Ces différences d'exposition sont probablement liées à l'utilisation de pesticides agricoles (France > Pérou > Laos) combinée aux périodes d'exposition étudiées (période de traitement au Laos et au Pérou, hors période de traitement en France).

Les analyses de sang ont mis en évidence une exposition similaire entre les trois pays au 4-nitrophénol. Cette substance est la plus détectée dans le sang. Cependant, il est difficile de définir avec certitude l'origine de l'exposition. En effet, le 4-nitrophénol a de multiples usages (pesticide, intermédiaire de synthèse) et est le métabolite de plusieurs pesticides organophosphorés. Le 4-nitrophénol est aussi très présent dans les échantillons de cheveux, mais à des niveaux variables entre les trois échantillons de population étudiées : les participants laotiens sont les plus exposés, puis les participants péruviens et enfin les participants français. Les participants sont donc exposés chroniquement à cette substance toxique [86]. Il serait intéressant d'approfondir les recherches et d'en déterminer l'origine exacte.

Ce projet a également permis de valider l'approche terrain du dispositif DBS et a démontré que l'analyse de sang séché est un outil innovant et fiable de biosurveillance de l'exposition humaine aux pesticides. Sa facilité d'utilisation et la simplicité des conditions de transport le rendent accessible à tous et économiquement acceptable pour les particuliers et les professionnels. Des kits d'analyse pour la mesure de pesticides dans le sang seront commercialisés.

De plus, les résultats ont mis en évidence la complémentarité entre une analyse capillaire et sanguine. En effet, pour plusieurs participants, des résidus des mêmes pesticides étaient présents dans les cheveux et le sang. Leur présence simultanée dans les deux matrices suggère fortement que

les participants sont exposés chroniquement à ces substances, ce qu'il n'est pas possible d'évaluer en étudiant qu'une seule matrice.

L'utilisation des DBS offre aujourd'hui la possibilité de réaliser des campagnes de mesures de l'exposition humaine aux pesticides à grande échelle et à des niveaux nationaux et internationaux.

Par ailleurs, l'utilisation de dispositifs DBS permet notamment d'envisager :

- La mise en place de la surveillance de l'exposition professionnelle aux pesticides (ACD Agents Chimiques Dangereux et CMR Cancérogènes Mutagènes et Reprotoxiques) ;
- L'évaluation de l'efficacité des Équipements de Protection Individuelle (EPI) utilisés par les professionnels ;
- L'étude de la toxicocinétique des pesticides en réalisant plusieurs prélèvements successifs (ces données n'étant généralement pas disponibles pour l'exposition humaine) ;
- La mise en évidence d'intoxications aiguës ;
- Un nouvel outil pour les études toxicocinétiques chez l'animal (après validation de la méthode pour chaque type de sang).

Enfin, les résultats concluants des analyses de pesticides dans le sang séché permettent d'envisager l'élargissement du panel de substances analysées à de nouveaux pesticides, aux retardateurs de flamme, aux plastifiants, aux composés perfluorés ou à tout autre micropolluant organique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CNESST. *Figure 4. Cheminement d'un produit dans l'organisme*. [référence du 14 janvier 2021], <https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/toxicologie/notions-toxicologie/Pages/04-quel-est-cheminement-toxique-dans-organisme.aspx>
- [2] MELQUIOT P. *1.001 mots et abréviations de l'Environnement et du Développement Durable*. Lyon : Recyconsult, 2003, 190p. ISBN : 2-9520542-0-7
- [3] KINTZ P. *Toxicologie et pharmacologie médicolégales*. Nancy : Elsevier Masson, 1998, 719p. ISBN : 2-84299-037-4
- [4] GÉRIN M. et autres. *Toxicologie Environnement et santé publique - Fondements et pratiques*. [en ligne], Québec : Edisem, 2003. [référence du 04 mars 2020], <https://espum.umontreal.ca/lespum/departement-de-sante-environnementale-et-sante-au-travail/production-scientifique/livres/environnement-et-sante-publique-fondements-et-pratiques/>
- [5] LAUWERYS R. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. Paris : Masson, 2003, 961p. ISBN : 2-294-01391-3
- [6] Slideshare. *Absorption of drugs* [référence du 21 août 2020], <https://www.slideshare.net/DanishKurien/absorption-of-drugs>
- [7] *Chapitre III - La membrane plasmique b/ la perméabilité cellulaire*. [référence du 21 août 2020], [http://coursdemedecinealger.weebly.com/uploads/5/5/1/9/55195041/cytologie_-_chapitre_3_-_membrane_plasmique_\(3\)_-_perm%C3%A9abilit%C3%A9_cellulaire_\(diapositives\).pdf](http://coursdemedecinealger.weebly.com/uploads/5/5/1/9/55195041/cytologie_-_chapitre_3_-_membrane_plasmique_(3)_-_perm%C3%A9abilit%C3%A9_cellulaire_(diapositives).pdf)
- [8] CANOREL F. *Initiation à la toxicologie*. [référence du 04 mars 2020], http://www.ssents.uvsq.fr/IMG/pdf/INITIATION_A_LA_TOXICOLOGIE__V2_.pdf
- [9] Paramed prépa. *Figure l'appareil respiratoire*. [référence du 14 janvier 2021], <http://www.paramed-prepa.com/appareil-respiratoire-respiration-poumons-thorax-ta17.html>
- [10] Vive les SVT. *Figure l'appareil respiratoire humain*. [référence 14 janvier 2021], <http://www.vivelessvt.com/college/respiration/>

- [11] LAPOINTE G. *Notions de toxicologie*. [en ligne] Québec : CSST, 2004, [référence du 04 mars 2020]. <https://numerique.banq.qc.ca/patrimoine/details/52327/1984161>
- [12] INRS. *Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France*. [en ligne] Paris : INRS, 2016, [15 février 2021]. <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%206254>
- [13] Originaloe. *Figure coupe de la peau*. [référence du 14 janvier 2021], <http://www.originaloe.com/pages/dossiers/la-peau.html>
- [14] The dermatology specialists. *Figure skin anatomy*. [référence du 14 janvier 2021], <https://www.thedermspecs.com/blog/skin-anatomy-101/>
- [15] *Métabolisme : les biotransformation*. [référence du 08 septembre 2020], http://pharmtox.free.fr/pharmacie/chimie/cours_metab/Biotransformations.pdf
- [16] GAGNÉ M. et autres. *Réflexions sur l'élaboration d'une stratégie de biosurveillance en appui aux actions de santé publique au Québec: rapport synthèse*. [en ligne], Québec : Institut national de santé publique du Québec, 2014, [référence du 15 novembre 2020]. https://www.inspq.qc.ca/sites/default/files/publications/1882_elaboration_strategie_biosurveillance.pdf
- [17] APPENZELLER B.M.R. et TSATSAKIS A.M. Hair analysis for biomonitoring of environmental and occupational exposure to organic pollutants: State of the art, critical review and future needs. *Toxicol. Lett*, [en ligne], 2012, 210, [référence du 22 septembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378427411015967>
- [18] ANGERER J. et autres. Human biomonitoring: State of the art. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, [en ligne], 2007, 210, [référence du 22 septembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1438463907000338>
- [19] Futura Science. *Quelle est la composition du sang* [référence du 09 février 2018], <https://www.futura-sciences.com/sante/questions-reponses/corps-humain-composition-sang-1995/>
- [20] Etablissement Français du Sang (EFS). *Le sang et ses composants* [référence du 09 février 2018], <https://dondesang.efs.sante.fr/comprendre-quest-ce-que-le-sang/le-sang-et-ses-composants>

- [21] Greiner Bio-One. *Guide préanalytique VACUETTE* [référence du 05 avril 2018], https://www.gbo.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Brochures/Brochures_Preanalytics/French/980186_Preanalytikfibel_108x190_f_rev04_08_2012_lowres.pdf
- [22] LONDHE V. et RAJADHYAKSHA M. Opportunities and obstacles for microsampling techniques in bioanalysis: Special focus on DBS and VAMS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, [en ligne], 2020, 182, [référence du 13 décembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708519324124>
- [23] BALASHOVA E. et autres. Application of dried blood spot for analysis of low molecular weight fraction (metabolome) of blood. *Health and Primary Care*, [en ligne], 2018, 2, [référence du 13 décembre 2020]. <https://www.oatext.com/application-of-dried-blood-spot-for-analysis-of-low-molecular-weight-fraction-metabolome-of-blood.php>
- [24] SCRIVER C.R. A Simple Phenylalanine Method for Detecting Phenylketonuria in Large Populations of Newborn Infants. *Pediatrics*, [en ligne], 1998, 102, [référence du 13 décembre 2020]. https://pediatrics.aappublications.org/content/102/Supplement_1/236
- [25] TIMMERMAN P. et autres. EBF recommendation on the validation of bioanalytical methods for dried blood spots. *Bioanalysis*, [en ligne], 2011, 3, [référence du 16 mai 2018]. <https://www.future-science.com/doi/10.4155/bio.11.132>
- [26] KOSTER R.A. et autres. The influence of the dried blood spot drying time on the recoveries of six immunosuppressants. *Journal of Applied Bioanalysis*, [en ligne], 2015, 1, [référence du 18 mai 2018]. <http://www.betasciencepress.com/index.php/jab15019>
- [27] VU D.H. et autres . Determination of moxifloxacin in dried blood spots using LC–MS/MS and the impact of the hematocrit and blood volume. *Journal of Chromatography B*, [en ligne], 2011, 879, [référence du 16 mai 2018]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023211001644>
- [28] JUNGERS P. REIN. *Encyclopædia Universalis*, [en ligne], [référence du 15 novembre 2020]. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/rein/>
- [29] SONNETTE A. *Développement d'un système de prélèvement de poussières pour la mise en place d'un outil alternatif de caractérisation de l'exposition humaine aux polluants organiques et aux métaux à la place du biomonitoring*. PhD Thesis, Université de Strasbourg, 2018, 166 p.

- [30] VERSTRAETE A. G. Fenêtres de détection des xénobiotiques dans le sang, les urines, la salive et les cheveux. *Annales de Toxicologie Analytique*, [en ligne], 2002, 14, [référence du 08 février 2018]. <http://www.ata-journal.org/10.1051/ata/2002006>
- [31] MUSTIELES V. et autres. Bisphenol A and its analogues: A comprehensive review to identify and prioritize effect biomarkers for human biomonitoring. *Environment International*, [en ligne], 2020, 114, [référence du 22 septembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412020317669>
- [32] PAUSTENBACH D. et GALBRAITH D. Biomonitoring and Biomarkers: Exposure Assessment Will Never Be the Same. *Environmental Health Perspectives*, [en ligne], 2006, 114, [référence du 16 novembre 2020]. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1552022/>
- [33] CARVER Z. A. Evaluation of non-invasive biomonitoring of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in saliva. *Toxicology*, [en ligne], 2018, 410, [référence du 22 septembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300483X18302324>
- [34] TREMBLAY M. et BERTRAND C. *Dangers et risques associés aux agents infectieux*. [en ligne]. [référence du 13 décembre 2020]. <http://www.santeautravail.qc.ca/documents/67467/65b543be-7a22-40f6-a43f-a5c65374ad9e>
- [35] Teintures Cheveux. *Figure la structure du cheveu*. [référence du 14 janvier 2021], <https://teinturescheveux.wordpress.com/le-cheveu/>
- [36] TPE Les cheveux et la coloration. *Schéma représentant le follicule pileux d'un cheveu*. [référence du 14 janvier 2021], <https://sites.google.com/site/tpecheveuxetcoloration/le-cheveu>
- [37] HARKEY M.R. Harkey. *Forensic Science International*, [en ligne], 1993, 63, [référence du 08 janvier 2021]. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/8138238/>
- [38] Cheveurama. *Le bulbe, la racine et la tige des cheveux* [référence du 12 décembre 2017], <http://www.cheveurama.com/tige-racine-bulbe-cheveux/>
- [39] CNRS. *La chimie dans le cheveu humain* [référence du 12 décembre 2017], http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/cheveux/voir_chim_chev_hum.html
- [40] DESMOND J.T. *Hair in Toxicology - An Important Bio-Monitor*. Londres : RSC Publishing, 2005, 378 p. ISBN : 978-0-12-801700-5

- [41] SCHRAMM K-W. Hair-biomonitoring of organic pollutants. *Chemosphere*, [en ligne], 2008, 78, [référence du 22 septembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508004815>
- [42] APPENZELLER B. M. R. et autres. Hair analysis for the biomonitoring of pesticide exposure: comparison with blood and urine in a rat model. *Archives of Toxicology*, [en ligne], 2017, 91, [référence du 13 décembre 2020]. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5515982/>
- [43] CHOJNACKA K. et autres. The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, [en ligne], 2006, 22, [référence du 22 septembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138266890500205X>
- [44] BERNIER J-J. et autres. DIGESTIF APPAREIL. *Encyclopædia Universalis*, [en ligne], [référence du 15 novembre 2020]. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/appareil-digestif/>
- [45] CAPOROSSI L. et autres. Saliva as an analytical matrix: state of the art and application for biomonitoring. *Biomarkers*, [en ligne], 2010, 15, [référence du 22 septembre 2020]. <https://doi.org/10.3109/1354750X.2010.481364>
- [46] ZHANG W. et autres. Direct analysis of trichloropyridinol in human saliva using an Au nanoparticles-based immunochromatographic test strip for biomonitoring of exposure to chlorpyrifos. *Talanta*, [en ligne], 2013, 114, [référence du 22 septembre 2020]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013005122>
- [47] ROMERA-GARCÍA E. et autres. Saliva-induced coacervation of inverted aggregates of hexanol for simplifying human biomonitoring: Application to the determination of free bisphenols. *Talanta*, [en ligne], 2019, 204, [référence du 22 septembre 2019]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991401930668X>
- [48] REALE M. et autres. Saliva, an easily accessible fluid as diagnostic tool and potent stem cell source for Alzheimer's Disease: Present and future applications. *Brain Research*, [en ligne], 2020, 1727, [référence du 13 décembre 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000689931930589X>
- [49] Larousse. *Dictionnaire de français* [référence du 30 septembre 2019], <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais-monolingue>

- [50] SLIMANI K. et autres. Enjeux métrologiques associés aux données de biosurveillance. *Santé et environnement : données de biosurveillance et études d'imprégnation*, [en ligne], 2020, , [référence du 15 novembre 2020]. http://beh.santepubliquefrance.fr/beh/2020/18-19/pdf/2020_18-19_5.pdf
- [51] ANTUNES M. V. et autres. Dried blood spots analysis with mass spectrometry: Potentials and pitfalls in therapeutic drug monitoring. *Clinical Biochemistry*, [en ligne], 2016, 49, [référence du 16 mai 2018]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009912016300509>
- [52] RHODEN L. et autres. Simple procedure for determination of valproic acid in dried blood spots by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, [en ligne], 2014, 96, [référence du 16 mai 2018]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S073170851400171X>
- [53] SALINES G. Biosurveillance humaine, biomarqueurs et biosurveillance environnementale. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, [en ligne], 2012, 70, [référence du 15 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003450912000533>
- [54] Vincens F. Indicateurs biologiques d'effets précoces. Leur utilisation dans la prévention du risque chimique en santé au travail. *Références en santé au travail*, [en ligne], 2015, 141, [référence du 20 décembre 2020]. <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=TC%20149>
- [55] *Biomarkers & human biomonitoring*. Children's Health and the Environment [référence du 16 novembre 2020], <https://www.who.int/ceh/capacity/biomarkers.pdf>
- [56] ROUESSAC F. et ROUESSAC A. *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*. Paris : Elsevier Masson, 1997, 384. ISBN : 2225854459
- [57] Agilent. *Guide de sélection des colonnes Zorbax Agilent pour la CLPH* [référence du 08 février 2018], <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5989-5992FRlowres.pdf>
- [58] MPdoc. *Schéma de principe d'une source electrospray*. [référence du 14 janvier 2021], <http://mpdoc.iutlan.univ-rennes1.fr/CHIMIE/SPECMAS/specmas2.htm>
- [59] Laboratoire de mesure physiques. *Schéma d'un analyseur de type quadripôle (2)*. [référence du 14 janvier 2021], https://www.fed-chimiebalard.cnrs.fr/IMG/pdf/La_quantification_en_spectrometrie_de_masse_triple_quadripoles.pdf

- [60] ResearchGate. *Figure II - ToF-SIMS analysis of organic multilayers for organic electronic applications*. [référence du 13 janvier 2021], https://www.researchgate.net/figure/a-Schema-dune-source-a-ionisation-par-impact-electronique-b-Diagramme-denergie_fig39_303008280
- [61] Dataviz. *Les Produits Phytosanitaires en France* [référence du 16 février 2021], http://dataviz.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/produits_phytopharmaceutiques/
- [62] Institut de Jaeger. *Place, intérêt et danger des produits phytosanitaires : les pesticides / Institut de Jaeger* [référence du 16 février 2021], <https://www.institutdejaeger.com/communications-et-publications/place-interet-et-danger-des-produits-phytosanitaires-les-pesticides>
- [63] Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales (CNRTL). *Définition pesticide* [référence du 30 septembre 2019], <https://www.cnrtl.fr/etymologie/pesticide>
- [64] BLOGOWSKI A. PESTICIDES. *Encyclopædia Universalis*, [en ligne], [référence du 06 septembre 2019]. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/pesticides/>
- [65] Grand dictionnaire latin. [référence du 30 septembre 2019], <https://www.grand-dictionnaire-latin.com/>
- [66] BALDI I. et autres. *1-Notions générales sur les pesticides et leurs utilisations en France*. [en ligne], issue de *Pesticides – effets sur la santé*, Inserm, [référence du 30 septembre 2019]. URL : <https://docplayer.fr/22911068-1-notions-generales-sur-les-pesticides-et-leurs-utilisations-en-france.html>
- [67] FOURNIER J. Pesticides: fonctions et premiers développements. *Techniques de l'ingénieur*, [en ligne], 2012, AF6815 V2, [référence du 30 septembre 2019]. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/chimie-organique-et-minerale-42108210/pesticides-fonctions-et-premiers-developpements-af6815/>
- [68] FILLATRE Y. *Produits phytosanitaires: Développement d'une méthode d'analyse multi-résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse en mode tandem*. PhD Thesis, Université d'Angers, 2011, 290 p.
- [69] BENKIMOUN P. L'OMS relance l'utilisation du DDT pour lutter contre le paludisme. *Le Monde*, [en ligne], 2006, [référence du 31 août 2020]. <https://www.lemonde.fr/planete/article/2006/09/19/l-oms-relance-l-utilisation-du-ddt-pour-lutter-contre-le->

paludisme_814440_3244.html#:~:text=Plus%20connu%20sous%20le%20sigle,moustique%20v
ecteur%20de%20la%20maladie.

- [70] DELBECQ D. et GUILHEM A. Le DDT, de l'invention providentielle au polluant mortel. *Le temps*, [en ligne], 2018, [référence du 01 septembre 2020]. <https://www.letemps.ch/sciences/ddt-linvention-providentielle-polluant-mortel>
- [71] DHANANJAYAN V. et MURALIDHARAN S. Levels of Organochlorine Pesticide Residues in Blood Plasma of Various Species of Birds from India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, [en ligne], 2010, 85, [référence du 01 septembre 2020]. <http://link.springer.com/10.1007/s00128-010-0045-6>
- [72] HELA D. G. et autres. Persistent Organochlorine Contaminants in Liver and Fat of Birds of Prey from Greece. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, [en ligne], 2006, 50, [référence du 01 septembre 2019]. <http://link.springer.com/10.1007/s00244-005-0101-0>
- [73] Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC) [référence du 03 octobre 2019], www.iarc.fr/
- [74] EUR-Lex. *Parer aux menaces liées aux substances chimiques (convention de Stockholm)* [référence du 01 septembre 2020], <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=LEGISSUM:I21279>
- [75] FRÉRY N. Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement - partie 2. *Institut de veille sanitaire (InVS)*, [en ligne], 2013, 2, [référence du 30 septembre 2019]. <https://www.santepubliquefrance.fr/determinants-de-sante/exposition-a-des-substances-chimiques/pesticides/documents/rapport-synthese/exposition-de-la-population-francaise-aux-substances-chimiques-de-l-environnement.-tome-2-polychlorobiphenyles-pcb-ndl.-pesticides>
- [76] Ministère de l'agriculture et de l'alimentation. *Le plan Écophyto, qu'est-ce que c'est ?* [référence du 31 août 2020], <https://agriculture.gouv.fr/ecophyto>
- [77] EUR-Lex. *Règlement (CE) no 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil* [référence du 01 septembre 2020], <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050:FR:PDF>

- [78] EUR-Lex. *Directive 2004/28/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mars 2004 modifiant la directive 2001/82/CE instituant un code communautaire relatif aux médicaments vétérinaires* [référence du 01 septembre 2020], <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:136:0058:0084:FR:PDF>
- [79] EUR-Lex. *Directive 2004/27/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mars 2004 modifiant la directive 2001/83/CE instituant un code communautaire relatif aux médicaments à usage humain* [référence du 01 septembre 2020], <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:136:0034:0057:FR:PDF>
- [80] EUR-Lex. *Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides* [référence du 01 septembre 2020], <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX%3A31998L0008>
- [81] DION S. Guide de classement des ingrédients actifs par groupes chimiques. *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs*. [en ligne], Québec : Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 2007, [référence du 30 septembre 2019]. URL : <https://www.environnement.gouv.qc.ca/pesticides/guide/guideclassement.pdf>
- [82] Insecticide Resistance Action Committee (IRAC). *The IRAC mode of action classification* [référence du 06 septembre 2019], <https://www.irac-online.org/modes-of-action/>
- [83] PAN Pesticide Database. *Chemical classification* [référence du 07 septembre 2019], http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref_general3.html
- [84] THE PPDB Pesticide Properties Database [référence du 10 janvier 2020], <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- [85] PAN Pesticide Database [référence du 09 janvier 2020], <http://www.pesticideinfo.org/>
- [86] European chemicals agency (ECHA) [référence du 03 octobre 2019], <https://echa.europa.eu/fr/home>
- [87] Toxicology data network (TOXNET) [référence du 03 octobre 2019], <https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/index.html>
- [88] The Endocrine Disruption Exchange (TEDX) [référence du 03 octobre 2019], www.endocrinedisruption.org

- [89] INERIS [référence du 03 octobre 2019], www.ineris.fr
- [90] FREIRE C. et autres. Serum levels of organochlorine pesticides in blood donors: A biomonitoring survey in the North of Brazil, 2010–2011. *Science of The Total Environment*, [en ligne], 2017, 598, [référence du 30 septembre 2019]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971730966X>
- [91] BRIGNON J-M. *Pentachlorophénol*. INERIS,2005, [référence du 30 septembre 2019], IRES-DCR-MECO-Version n°1-mai 05
- [92] THOMAS A . et autres. Concentration of organochlorine pesticides in pooled human serum by age and gender. *Environmental Research*, [en ligne], 2017, 154, [référence du 30 septembre 2019]. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27992738/>
- [93] JING F. et autres Concentrations of organochlorine pesticides in cord serum of newborns in Wuhan, China. *Science of The Total Environment*, [en ligne], 2018, 636, [référence du 30 septembre 2019]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971831516X>
- [94] ALIGON D. et autres. Estimation des expositions de la population générale aux insecticides : les Organochlorés, les Organophosphorés et les Pyréthriinoïdes. *École des Hautes Études en Santé Publique*, [en ligne], 2010, [référence du 30 septembre 2019]. https://documentation.ehesp.fr/memoires/2010/persan_igs/insecticides.pdf
- [95] KUMAR S. et autres. Microbial Degradation of Organophosphate Pesticides: A Review. *Pedosphere*, [en ligne], 2018, 28, [référence du 30 septembre 2019]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002016018600177>
- [96] ROUSSEAU J-M. et autres. Intoxications aiguës par neurotoxiques organophosphorés : insecticides et armes chimiques. *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation*, [en ligne], 2000, 19, [référence du 21 septembre 2019]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0750765800002641>
- [97] Cancer environnement. *Vol.112: Cancérogénicité du trétrachlorvinphos, du parathion, du malation, du diazinon et du glyphosate* [référence du 30 septembre 2019], <https://www.cancer-environnement.fr/426-Vol112--Cancerogenicité-du-tetrachlorvinphos.ce.aspx>

- [98] SHAOQIN L. et autres. Recent Advances in Nanosensors for Organophosphate Pesticide Detection. *Advanced Powder Technology*, [en ligne], 2008, 19, [référence du 30 septembre 2019]. <http://booksandjournals.brillonline.com/content/journals/10.1163/156855208x336684>
- [99] FOURNIER J. Pesticides d'aujourd'hui: problèmes et diversification. *Techniques de l'ingénieur*, [en ligne], 2009, AF6816 V1, [référence du 30 septembre 2019]. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/chimie-organique-et-minerale-42108210/pesticides-d-aujourd-hui-problemes-et-diversification-af6816/nouveaux-modes-d-action-af6816niv10003.html>
- [100] PARK J. et autres. Environmental pyrethroid exposure and diabetes in U.S. adults. *Environmental Research*, [en ligne], 2019, 172, [référence du 30 septembre 2019]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935118306790>
- [101] HU Y. et autres. Environmental pyrethroid exposure and thyroid hormones of pregnant women in Shandong, China. *Chemosphere*, [en ligne], 219, 234, [référence du 30 septembre 2019]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519313396>
- [102] TEKIN Z et autres. A novel determination method for diuron in seaweed samples: Combination of quadruple isotope dilution strategy with liquid chromatography - quadrupole time of flight - tandem mass spectrometry for superior accuracy and precision. *Journal of Chromatography A*, [en ligne], 2019, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967319310209>
- [103] SILVA MORETTO J. A. et autres. Alternative biodegradation pathway of the herbicide diuron. *International Biodeterioration & Biodegradation*, [en ligne], 2019, 143, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830518315245>
- [104] ZENG S. et autres. Degradation of the herbicide isoproturon by laccase-mediator systems. *Biochemical Engineering Journal*, [en ligne], 2017, 119, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X16303527>
- [105] TAO H. et autres. A carbon dots-CdTe quantum dots fluorescence resonance energy transfer system for the analysis of ultra-trace chlortoluron in water. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [en ligne], 2015, 136, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142514015169>

- [106] KUNENE P. N. et MAHLAMBI P. N. Optimization and application of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction followed by solid phase extraction for the determination of triazine pesticides in soil and sediment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [en ligne], 2020, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343720300130>
- [107] LI L. et autres. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of the herbicide simazine: A case study. *Chemosphere*, [en ligne], 2018, 204, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653518306477>
- [108] FLORES C. et autres. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. *Chemosphere*, [en ligne], 2009, 74, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508013854>
- [109] SUO F. et autres. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. *Chemosphere*, [en ligne], 2019, 235, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519313992>
- [110] LI P. et autres. Simultaneous determination of 19 triazine pesticides and degradation products in processed cereal samples from Chinese total diet study by isotope dilution–high performance liquid chromatography–linear ion trap mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, [en ligne], 2013, 781, [référence du 10 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267013005382>
- [111] MAUMENÉ C. Le mode d'action des triazoles. *Perspectives agricoles*, [en ligne], 2008, 345, [référence du 15 janvier 2020]. https://www.perspectives-agricoles.com/file/galleryelement/pj/4a/77/10/69/345_7176603166871463674.pdf
- [112] VERDIER M-C. *Pharmacologie des anti-infectieux*. Issy les Moulineaux: Elsevier Masson, 2018, 224. ISBN : 978-2-294-75300-8
- [113] PIMENTÃO A-R. et autres. Fungistatic effect of agrochemical and pharmaceutical fungicides on non-target aquatic decomposers does not translate into decreased fungi- or invertebrate-mediated decomposition. *Science of The Total Environment*, [en ligne], 2019, [référence du 15 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719356712>
- [114] MURILLO-ZAMORA S. et autres. Elimination of fungicides in biopurification systems: Effect of fungal bioaugmentation on removal performance and microbial community structure.

- Chemosphere*, [en ligne], 2017, 186, [référence du 15 janvier 2020].
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517312122>
- [115] ASSRESS H-A. et autres. Occurrence and risk assessment of azole antifungal drugs in water and wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, [en ligne], 2020, 187, [référence du 15 janvier 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651319311996>
- [116] BATTISTONI M. et autres. Quantitative AOP based teratogenicity prediction for mixtures of azole fungicides. *Computational Toxicology*, [en ligne], 2019, 11, [référence du 15 janvier 2020]. URL
- [117] VIEIRA M-L. et autres. Chronic exposure to the fungicide propiconazole: Behavioral and reproductive evaluation of F1 and F2 generations of male rats. *Toxicology*, [en ligne], 2017, 389, [référence du 15 janvier 2020].
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300483X17302019>
- [118] POUCHIEU C. et autres. Pesticide use in agriculture and Parkinson's disease in the AGRICAN cohort study. *International Journal of Epidemiology*, [en ligne], 2018, 47, [référence du 02 juillet 2021]. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29136149/>
- [119] CHUBILLEAU C. et autres. Étude écologique du lien entre territoires et mortalité en Poitou-Charentes entre 2003 et 2007. Observatoire Régional de la Santé (ORS), [en ligne], 2011, [référence du 27 avril 2018]. <http://www.ors-poitou-charentes.org/pdf/kvUUK4Pesticides11.pdf>
- [120] RANI L. et autres. An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*, [en lligne], 2021, [référence du 02 juillet 2021]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620347016>
- [121] INSERM. *Publication de l'expertise collective Inserm - « Pesticides et effets sur la santé : Nouvelles données »*. [référence du 02 juillet 2021]. <https://presse.inserm.fr/publication-de-l'expertise-collective-inserm-pesticides-et-effets-sur-la-sante-nouvelles-donnees/43303/>
- [122] ADEME. Les polluants organiques persistantes (POP) [référence du 02 juillet 2021]. <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/polluants-organiques-persistants-pop/definition-sources-demission-impacts>

- [123] Spot on Sciences. *Hemaspot HF Capillary Blood Collection Device | No Punching Required* [référence du 04 avril 2021], <https://www.spotonsciences.com/hemaspot-hf>
- [124] Rakotomalala R. *Comparaison de populations*. [référence du 23 janvier 2021], https://eric.univ-lyon2.fr/~ricco/cours/cours/Comp_Pop_Tests_Parametriques.pdf
- [125] Hypotheses. *Test, valeur critique et p-value* [référence du 24 janvier 2021], <https://freakonometrics.hypotheses.org/2462>
- [126] BIAU D-J. et autres. P Value and the Theory of Hypothesis Testing: An Explanation for New Researchers. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, [en ligne], 2010, 468, [référence du 24 janvier 2021]. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2816758/>
- [127] BESANÇON L. et DRAGICEVIC P. La Différence significative entre valeurs p et intervalles de confiance. [en ligne], 2017, [référence du 24 janvier 2021]. <https://hal.inria.fr/hal-01562281v2>
- [128] CHARPENTIER A. *Introduction to data science & artificial intelligence (INF7100)* [référence du 24 janvier 2021], https://www.youtube.com/watch?v=eSbgjCofHDQ&list=PLCrFTE7Gu_3T56FoAJrSMHNTKXn9P2gDQ&index=17&t=2346s
- [129] Bioinfo-fr.net. *Figure Analyses univariées* . [référence du 31 janvier 2021], <https://bioinfo-fr.net/tests-statistiques-suivez-iguide>
- [130] BEDI J-S. et autres. Evaluation of pesticide residues in human blood samples from Punjab (India). *Veterinary World*, [en ligne], 2015, 8, [référence du 18 mai 2018]. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4777814/>
- [131] Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, volume 1. [en ligne], [référence du 17 novembre 2020]. https://www.cdc.gov/exposurereport/pdf/FourthReport_UpdatedTables_Volume1_Mar2021-508.pdf
- [132] POLANCO RODRÍGUEZ Á-G et autres. Monitoring of organochlorine pesticides in blood of women with uterine cervix cancer. *Environmental Pollution*, [en ligne], 2017, 220, [référence du 22 mai 2018]. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116319054>
- [133] HUEN K. et autres. Organophosphate pesticide levels in blood and urine of women and newborns living in an agricultural community. *Environmental Research*, [en ligne], 2012, 117,

- [référence du 22 novembre 2020].
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935112001740>
- [134] FAOSTAT. Données d'utilisation de pesticides en 2018 [référence du 17 avril 2021],
<http://www.fao.org/faostat/fr/#data/RP>
- [135] BÉRANGER R. et autres. Multiple pesticide analysis in hair samples of pregnant French women: Results from the ELFE national birth cohort. *Environment International*, [en ligne], 2018, 120, [référence du 26 novembre 2019].
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412018304471>
- [136] IGLESIAS-GONZÁLEZ A. et autres. Cumulative exposure to organic pollutants of French children assessed by hair analysis. *Environment International*, [en ligne], 2020, 134, [référence du 16 avril 2021]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019327229>
- [137] FÄYS F. et autres. Biomonitoring of fast-elimination endocrine disruptors – Results from a 6-month follow up on human volunteers with repeated urine and hair collection. *Science of The Total Environment*, [en ligne], 2021, 778, [référence du 31 mars 2021].
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972101398X>
- [138] Agricultures & Territoires. *Calendrier des périodes de traitement des principales grandes cultures en Saône et Loire*. [référence du 05 avril 2021],
[https://bourgognefranche-comte.chambres-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/Bourgogne-Franche-Comte/CA71/71AGRI_Techniques/71Environnement/Utilisable_CA71_Calendrier_traitement_GC.pdf](https://bourgognefranche-comte.chambres-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/Bourgogne-Franche-Comte/061_Inst-Bourgogne-Franche-Comte/CA71/71AGRI_Techniques/71Environnement/Utilisable_CA71_Calendrier_traitement_GC.pdf)
- [139] AnnaCarte. *Carte Pérou* [référence du 05 avril 2021], <https://annacarte.com/perou/>
- [140] SENASA SIGIA. [référence du 13 avril 2021],
https://servicios.senasa.gob.pe/SIGIAWeb/sigia_consulta_producto.html
- [141] SENASA SIGIA. *Plaguicidas Restringidos y Prohibidos en el Perú* [référence du 13 avril 2021],
<https://www.senasa.gob.pe/senasa/plaguicidas-restringidos-y-prohibidos-en-el-peru/>
- [142] Météo France. *Phénomène El Niño : définition, conséquences sur le climat, la Niña* [référence du 13 avril 2021], <http://www.meteofrance.fr/climat-passe-et-futur/comprendre-le-climat-mondial/el-ninola-nina>

- [143] Wikipédia. *Subdivisions du Laos*. [référence du 12 avril 2021], https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Subdivisions_du_Laos&oldid=155884366
- [144] MOBILLION V. Idéologie et pouvoirs en République Démocratique Populaire Lao. Enseignements tirés d'une lecture géographique du système de soins. *OpenEdition Journals*, [en ligne], 2018, [référence du 12 avril 2021]. <http://journals.openedition.org/cybergeogeo/29097>
- [145] FAO. *Lao people's democratic republic* [référence du 23 avril 2021], <http://www.fao.org/3/af340e/af340e0c.htm#bm12>
- [146] Institut Pasteur. *Dengue* [référence du 17 avril 2021], <https://www.pasteur.fr/fr/centre-medical/fiches-maladies/dengue>
- [147] Institut Pasteur. *Paludisme* [référence du 17 avril 2021], <https://www.pasteur.fr/fr/centre-medical/fiches-maladies/paludisme>
- [148] INRS. *Base de données Biotox - Publications et outils* - [référence du 22 novembre 2020], <https://www.inrs.fr/publications/bdd/biotox.html>
- [149] Caractérisation des dangers et des expositions du 4-nitrophénol. *Avis de l'Anses, rapports d'expertise collective*, [en ligne], 2015, [référence du 25 avril 2021]. <https://www.anses.fr/fr/system/files/SUBCHIM2009SA0331-108.pdf>
- [150] COVACI A. et autres. Organochlorine contaminants in hair of adolescents from Iassy, Romania. *Chemosphere*, [en ligne], 2008, 72, [référence du 17 novembre 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508002725>
- [151] TSATSAKIS A.M. et autres. Pesticide levels in head hair samples of Cretan population as an indicator of present and past exposure. *Forensic Science International*, [en ligne], 2008, 176, [référence du 17 novembre 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379073807007608>
- [152] PENG F-J. et autres. Exposure to multiclass pesticides among female adult population in two Chinese cities revealed by hair analysis. *Environment International*, [en ligne], 2020, 138, [référence du 17 novembre 2020]. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412019348056>
- [153] COVACI A. et autres. Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants. *Chemosphere*, [en ligne], 2002, 46, [référence

du 17 novembre 2020].

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653501000650>

- [154] ZHANG H. et autres. Human hair as a potential biomonitor for assessing persistent organic pollutants. *Environment International*, [en ligne], 2007, 33, [référence du 17 novembre 2020].
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412007000207>

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	222
Guide de classement des ingrédients actifs par groupes chimiques	222
Annexe 2	231
Concentrations de pesticides dans le sang et les cheveux	231
Annexe 3	241
Liste des pesticides étudiés	241
Annexe 4	246
Transitions MRM en LC-MS/MS et GC-MS/MS.....	246
Annexe 5	250
Rendements d'extraction obtenus lors du développement de la méthode d'extraction	250
Annexe 6	260
Les tests statistiques	260
Annexe 7	267
Résultats obtenus lors de l'étude de la robustesse de la méthode	267
Annexe 8	282
Résultats issus de la validation de la méthode de dosage des pesticides dans le sang séché	282
Annexe 9	287
Résultats obtenus lors des études de stabilité	287
Annexe 10	290
Pesticides étudiés dans le projet CAMPOL	290
Annexe 11	294
Pesticides potentiellement dégradés durant le transport des échantillons de sang	294
Annexe 12	297
Résultats des analyses du projet CAMPOL pour la France	297
Annexe 13	306
Résultats des analyses du projet CAMPOL pour le Pérou.....	306
Annexe 14	318
Résultats des analyses du projet CAMPOL pour le Laos	318

Annexe 1

Guide de classement des ingrédients actifs par groupes chimiques

Le tableau ci-dessous reprend les différents groupes chimiques décrits par « le guide de classement des ingrédients actifs par groupes chimiques » du ministère canadien du développement durable, de l'environnement et des parcs. Les groupes chimiques sont classés par ordre de priorité.

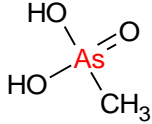
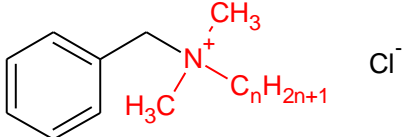
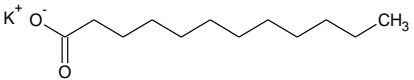
Tableau 1/9		
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
1	Bacillus Thuringiensis : ce groupe renferme les 34 sous-espèces du <i>Bacillus thuringiensis</i> existantes.	
2	Organométalliques : nom donné aux molécules possédant au moins une liaison métal-carbone. Les composés qui ont un lien carbone-arsenic et qui sont dérivés des acides arsoniques (H_3AsO_3) et de l'arsine (AsH_3) sont aussi inclus dans ce groupe même si l'arsenic n'est pas un métal.	 Acide méthanearsonique
3	Inorganiques : nom donné aux molécules qui ne possèdent pas d'atomes de carbone. Certains composés inorganiques peuvent contenir du carbone sous forme de monoxyde (CO), de dioxyde (CO_2), de disulfure (CS_2) ou de phosgène ($COCl_2$). Les <i>carbonates</i> , les <i>bicarbonates</i> et les <i>acétates</i> font également partie des composés inorganiques lorsqu'ils sont accompagnés d'un métal ou d'un ion <i>ammonium</i> .	$[Cu(OH)_2]_x$, $CaSO_4$
4	Huiles minérales et végétales : nom donné aux produits visqueux d'origine animale, minérale ou végétale constitués principalement de carbone et d'hydrogène (hydrocarbures à longues chaînes).	Huile de paraffine
5	Ammoniums quaternaires : nom donné aux molécules possédant au moins un cation ammonium (NH_4^+) et dont les quatre substituants sont des atomes de carbone (tétraalkylammonium). L'azote quaternaire peut aussi faire partie d'un noyau aromatique (pyridinium).	 Chlorure de benzalkonium
6	Acides gras et surfactants : Acide gras : nom donné aux molécules constituées d'une longue chaîne hydrocarbonée ($\geq C_9$) qui se termine par une fonction <i>acide carboxylique</i> , <i>sulfonique</i> , <i>phosphonique</i> , <i>boronique</i> , etc. (CO_2H , SO_3H , SO_4H , PO_3H etc.). Surfactant : nom donné aux molécules qui ont des propriétés tensio-actives. Ces propriétés sont rencontrées dans les sels d'acides gras. Il y a trois types de surfactants : les <i>anioniques</i> , les <i>cationiques</i> ou les <i>non ioniques</i> .	 Sel de potassium d'acide gras

Tableau 2/9

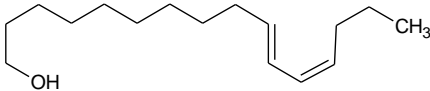
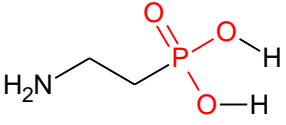
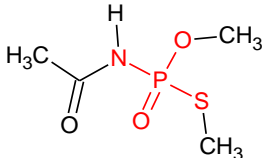
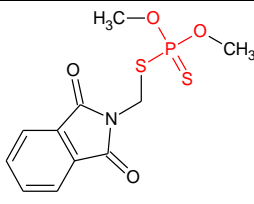
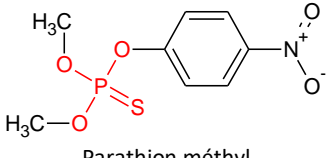
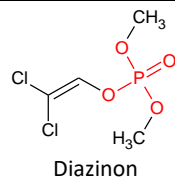
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
7	Phéromones : nom donné aux molécules ayant des propriétés insecticides et qui sont constituées d'une chaîne partiellement insaturée d'au moins 12 carbones. L'insaturation doit être sp^2 (lien double) et elle peut être de configuration E ou Z. Il peut y avoir plus d'une insaturation qui est soit conjuguée ou non conjuguée. La chaîne ainsi que les insaturations peuvent aussi être substituées par d'autres chaînes hydrocarbonées ou oxygénées, par exemple. Le carbone terminal de la chaîne principale peut être fonctionnalisé d'un alcool, d'un acétate ou d'un ester.	 <p>Bombykol</p>
8	Acides phosphoniques et dérivés : nom donné aux molécules organiques ayant une fonction <i>acide phosphonique</i> (ou <i>acide phosphoreux</i> , H_3PO_3) ou une fonction <i>dérivée</i> (les sels et les esters). L'atome de phosphore doit être lié à au moins un atome d'hydrogène ou à un atome de carbone. Lorsqu'il y a deux liaisons carbone-phosphore ou hydrogène-phosphore les dérivés se nomment acides phosphiniques (H_3PO_2) et sont aussi inclus dans le groupe des <i>acides phosphoniques et dérivées</i> . Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène peuvent être substitués par un autre atome, des chaînes ou des cycles et former des sels ou des esters. Les atomes d'oxygène formant la fonction <i>acide</i> peuvent être remplacés par des atomes de soufre.	 <p>Acide phosphonique</p>
9	Phosphoramidothioates : nom donné aux molécules organiques dérivées de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et dont deux des atomes d'oxygène ont été substitués par un atome d'azote et un atome de soufre. L'un des radicaux R doit être une chaîne hydrocarbonée.	 <p>Acéphate</p>
10	Dithiophosphates : nom donné aux molécules organiques dérivées de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et dont l'atome de phosphore a deux atomes d'oxygène et deux atomes de soufre comme substituants. L'un des trois radicaux R doit être une chaîne hydrocarbonée.	 <p>Phosmet</p>
11	Thiophosphates : nom donné aux molécules organiques dérivées de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et dont l'atome de phosphore a trois atomes d'oxygène et un atome de soufre comme substituants. L'un des trois radicaux R doit être une chaîne hydrocarbonée.	 <p>Parathion méthyl</p>
12	Phosphates : nom donné aux molécules organiques dérivées de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et dont l'atome de phosphore a quatre atomes d'oxygène comme substituants. L'un des trois radicaux R doit être une chaîne hydrocarbonée.	 <p>Diazinon</p>

Tableau 3/9

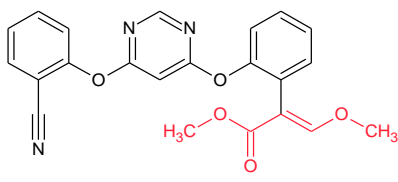
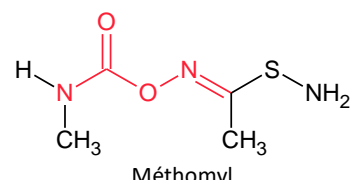
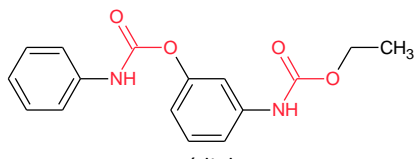
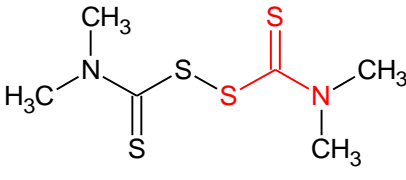
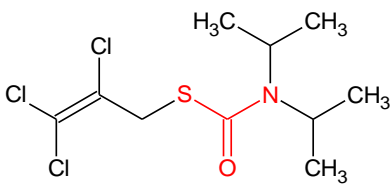
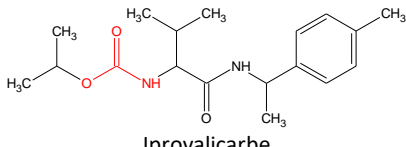
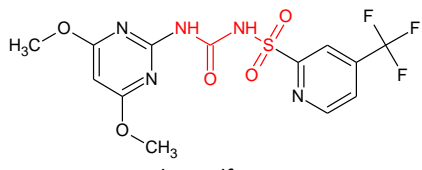
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
13	β-Méthoxyacrylates : nom donné aux molécules dérivées de la strobilurine. La molécule est constituée d'au moins un noyau aromatique qui doit avoir une substitution 1,2. Le substituant en position 1 est un β -méthoxyacrylate (molécule principale du schéma) ou un dérivé de cette fonction tel qu'il est décrit dans les encadrés. Le substituant de la position 2 (ortho) est généralement un groupement méthylène (CH_2) ou encore un atome d'oxygène faisant le lien vers un autre noyau aromatique (arylique, hétérocyclique). Les radicaux R_2 et R_3 peuvent être des atomes d'hydrogène, des chaînes ou des cycles ou ils peuvent faire partie d'un cycle.	 <p>Azoxystrobine</p>
14	Oximes-carbamates : nom donné aux oximes dont la formule est $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ ayant un groupement carbamoyle ($\text{H}_2\text{NC}=\text{O}$) comme substituant de l'atome d'hydrogène. L'oxygène du groupement carbamoyle peut être remplacé par un atome de soufre. Les radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes ou des cycles ou ils peuvent faire partie d'un cycle. Consulter la définition des carbamates.	 <p>Méthomyl</p>
15	Biscarbamates : nom donné aux molécules possédant au moins deux groupements carbamates, thiocarbamates ou dithiocarbamates. Le groupe des biscarbamates accepte le thirame, qui possède deux groupes dithiocarbamates reliés l'un à l'autre par les atomes de soufre, et le ferbame, qui possède trois groupes dithiocarbamates reliés entre eux par un atome de fer.	 <p>Desméthiphame</p>
16	Dithiocarbamates : nom donné aux molécules dérivées de l'acide dithiocarbamique ($\text{NH}_2\text{CS}_2\text{H}$). Les dithiocarbamates sont des carbamates dont les deux atomes d'oxygène du carbone sp^2 sont remplacés par des atomes de soufre. Tout comme pour les carbamates, les radicaux R_2 et R_3 peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes ou des cycles ou ils peuvent faire partie d'un cycle. À noter que dans le cas des esters, le soufre du groupement carboxythiolate ($-\text{CSSR}_1$) doit obligatoirement être lié à un atome de carbone du radical R_1 . Consulter la définition des carbamates.	 <p>Thirame</p>
17	Thiocarbamates : nom donné aux dérivés de l'acide thiocarbamique (NH_2COSH ou NH_2CSOH). L'atome de soufre qui substitue un atome d'oxygène du carbone sp^2 peut occuper l'une ou l'autre des deux positions possibles. Tout comme pour les carbamates, les radicaux R_2 et R_3 peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes ou des cycles ou ils peuvent faire partie d'un cycle. À noter que dans le cas des esters, l'oxygène ou le soufre, selon le cas, du groupement carboxylate qui assure la liaison avec le radical R_1 doit être obligatoirement lié à un atome de carbone de ce radical. Consulter la définition des carbamates.	 <p>Triallate</p>
18	Carbamates : nom donné aux molécules dérivées de l'acide carbamique (NH_2COOH). Les radicaux R_2 et R_3 peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Ils peuvent également faire partie d'un cycle. À noter que dans le cas des esters, l'oxygène du groupement carboxylate ($-\text{COOR}_1$), qui assure la liaison avec le radical R_1 , doit être obligatoirement lié à un atome de carbone de ce radical. C'est pourquoi l'aldicarbe et le méthomyl ne sont pas des carbamates, mais bien des oximes-carbamates, (molécule constituée d'un atome d'oxygène qui est lié à un atome d'azote).	 <p>Iprovalicarbe</p>
19	Sulfonylurées : Nom donné aux molécules possédant un groupement urée (H_2NCONH_2) et dont un des atomes d'hydrogène est substitué par un groupement sulfonyle (SO_2). Les atomes d'hydrogène et les radicaux R_2 et R_3 liés aux atomes d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles ou constituer un cycle. Le radical R_1 est un groupement aromatique.	 <p>Flazasulfuron</p>

Tableau 4/9

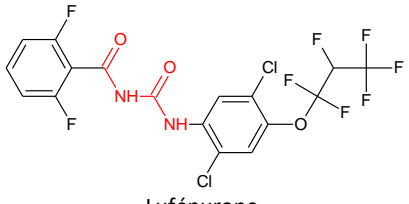
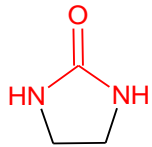
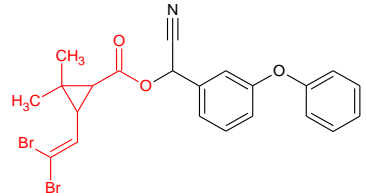
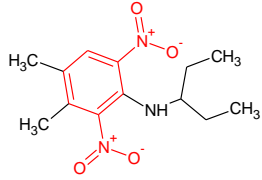
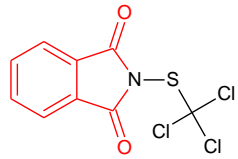
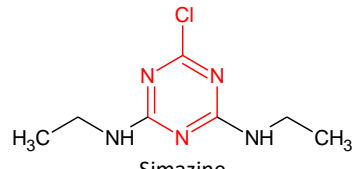
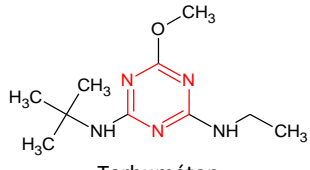
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
20	Acylurées : nom donné aux molécules possédant un groupement <i>urée</i> (H_2NCONH_2) et dont un des atomes d'hydrogène est substitué par un groupement <i>carbonyle</i> (CO). Ce groupement peut se trouver à l'intérieur d'un cycle. Les molécules pour lesquelles le groupement <i>carbonyle</i> (CO) de la fonction <i>urée</i> (entre les deux atomes d'azote) est substitué par un groupement <i>sulfonyle</i> (SO_2) pour ainsi former un <i>acylsulfamide</i> font aussi partie de ce groupe. Les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes ou des cycles ou constituer un cycle.	 <p>Lufenurone</p>
21	Urées : nom donné aux molécules possédant un groupement <i>urée</i> (H_2NCONH_2). Ce groupement peut se trouver à l'intérieur d'un cycle. Les molécules pour lesquelles le groupement <i>carbonyle</i> (CO) est remplacé par un groupement <i>sulfonyle</i> (SO_2), donnant ainsi une <i>sulfamide</i> , sont incluses dans le groupe <i>urée</i> . Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles ou constituer un cycle. Les <i>sulfonylurées</i> et les <i>acylurées</i> répondent également à la définition des <i>urées</i> . Cependant, comme la priorité de ces groupes est supérieure à celle des <i>urées</i> , les molécules répondant aux deux définitions seront classées dans les <i>sulfonylurées</i> ou les <i>acylurées</i> , selon le cas.	 <p>2-Imidazolidone</p>
22	Pyréthriinoïdes : nom donné aux molécules qui sont des esters de l' <i>acide chrysanthémique</i> , c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'un cyclopropane substitué en position 1 par un groupement <i>carboxylate</i> ; en position 2 par deux groupements <i>méthyles</i> et en position 3 par un groupement <i>isobutényle</i> . Les groupements <i>méthyles géminaux</i> rattachés à la liaison double dans le groupe <i>isobutényle</i> peuvent être substitués par des atomes d'halogène. Les molécules ayant la structure du fenvalérate ou du flucythrinate sont aussi classées dans les <i>pyréthriinoïdes</i> .	 <p>Deltaméthrine</p>
23	Dinitrobenzènes : nom donné aux composés ayant un cycle phénylique dont au moins deux atomes d'hydrogène sont substitués par un groupement <i>nitro</i> (NO_2). Les autres hydrogènes peuvent également être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles.	 <p>Pendiméthaline</p>
24	Acide phtalique et dérivés : nom donné aux molécules constituées d'un noyau phénylique ayant deux fonctions <i>acides carboxyliques</i> (CO_2H) comme substituants. Ces fonctions peuvent être positionnées en 1,2 (<i>ortho</i>), en 1,3 (<i>méta</i>) ou en 1,4 (<i>para</i>). Les autres atomes d'hydrogène autour du cycle peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Les dérivés de l' <i>acide phtalique</i> sont les sels, les esters, les amides et les anhydrides. Ce groupe comprend aussi les dérivés de l' <i>acide phtalique</i> dont le cycle à 6 membres possède une ou deux doubles liaisons.	 <p>Folpet</p>
25	Chlorotriazines : nom donné aux molécules ayant un cycle à six membres contenant trois atomes d'azote. De plus, au moins un atome d'hydrogène du cycle doit aussi être substitué par un atome de chlore. Les atomes d'hydrogène du cycle peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. À l'instar des <i>triazines</i> et <i>tétrazines</i> , les <i>chlorotriazines</i> peuvent être fusionnées à d'autres cycles.	 <p>Simazine</p>
26	Triazines et tétrazines : nom donné aux molécules ayant un cycle à six membres contenant, selon qu'il s'agit d'une <i>triazine</i> ou d'une <i>tétrazine</i> , trois ou quatre atomes d'azote. Les atomes d'hydrogène du cycle ou ceux qui sont liés aux atomes d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Lorsqu'un atome de chlore est présent comme substituant dans le cycle, la molécule fait alors partie des <i>chlorotriazines</i> qui a priorité. Les <i>triazines</i> et <i>tétrazines</i> peuvent être fusionnées à d'autres cycles.	 <p>Terbuméton</p>

Tableau 5/9

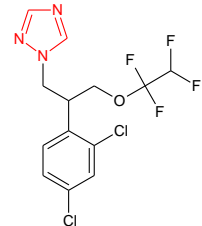
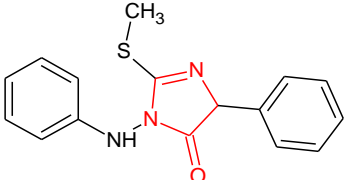
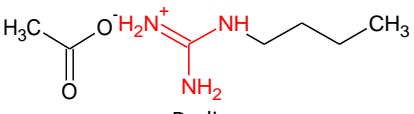
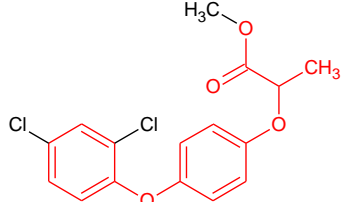
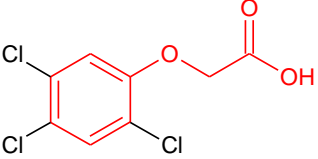
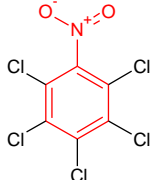
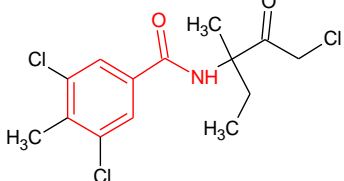
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
27	<p>Triazoles : nom donné aux molécules ayant un cycle à cinq membres et qui contiennent trois atomes d'azote. Les atomes d'hydrogène du cycle ou ceux qui sont liés aux atomes d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Les <i>triazoles</i> peuvent être fusionnées à d'autres cycles.</p>	 <p>Tétraconazole</p>
28	<p>Imidazolinones : nom donné aux molécules constituées d'un noyau imidazole (1,3-diazole) dont la position 4 du cycle à cinq membres est substitué d'un <i>carbonyle</i> (C=O). Le radical R₁ du cycle est généralement un groupement aromatique. Les radicaux R₂ et R₃ sont des chaînes alkyles.</p>	 <p>Fenamidone</p>
29	<p>Guanidines : nom donné aux molécules renfermant le groupement HN=C(NH₂)₂. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes, des cycles ou ils peuvent faire partie d'un cycle. Les sels d'<i>iminium</i> issus de ces molécules font également partie de ce groupement.</p>	 <p>Dodine</p>
30	<p>Acides aryloxyphénoxypropioniques et dérivés : nom donné aux molécules constituées d'un noyau phénylique qui est substitué d'une fonction <i>acide 2-oxypropionique</i> (-OCH₂(CH₃)COOH) en position 1 ainsi que d'une fonction <i>éther arylique</i> ou <i>hétérocyclique aromatique</i> en position 4 qui peut être fusionnée avec un autre cycle et posséder aussi d'autres substitutions. Les sels et les esters font aussi partie de ce groupe.</p>	 <p>Diclofop-méthyl</p>
31	<p>Acides aryloxyphénoxypropioniques et dérivés : nom donné aux molécules constituées d'un groupement phényle ou pyridinyle ayant une fonction <i>acide oxyacétique</i> (-OCH₂COOH), <i>2-oxypropionique</i> (-OCH₂(CH₃)COOH) ou encore <i>4-oxybutyrique</i> (-O(CH₂)₃COOH) comme substituant. Lorsque le cycle aromatique est substitué d'un groupement aryloxy, la molécule est classée dans les acides aryloxyphénoxypropioniques et dérivés qui a priorité. Parmi les dérivés des acides aryloxyphénoxypropioniques, on peut compter les sels et les esters.</p>	 <p>2,4,5-T</p>
32	<p>Nitrobenzènes : nom donné aux composés ayant un cycle phénylique et dont un atome d'hydrogène est substitué par un groupement <i>nitro</i> (NO₂). Les autres hydrogènes peuvent également être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles mais non par une autre fonction <i>nitro</i>. Dans un tel cas, la molécule est classée dans le groupe des <i>dinitrobenzènes</i> qui a priorité.</p>	 <p>Quintozène</p>
33	<p>Benzamides : nom donné aux molécules constituées d'un noyau phénylique ayant une fonction amide (R-CONH₂) comme substituant. Le noyau aromatique peut être fusionné avec un autre cycle et posséder aussi d'autres substitutions. Les molécules, dont le groupement <i>carbonyle</i> (CO) de la fonction amide est remplacé par un groupement <i>sulfonyle</i> (SO₂) afin de former un <i>benzosulfonamide</i>, font aussi partie de ce groupe. Les radicaux R₁ et R₂ peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes ou des cycles.</p>	 <p>Zoxamide</p>

Tableau 6/9

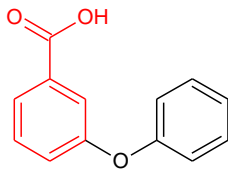
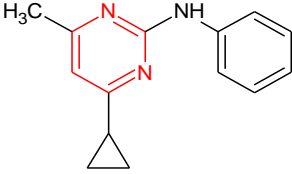
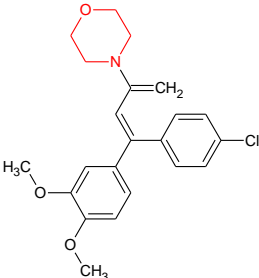
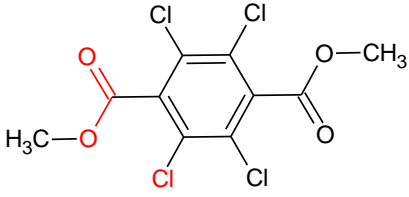
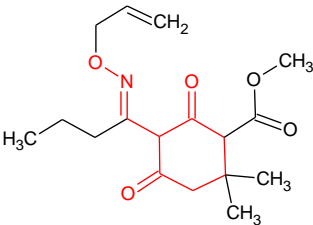
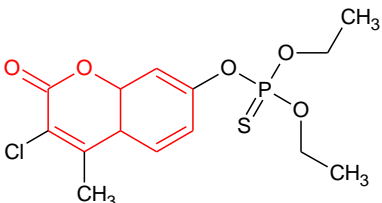
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
34	Acide benzoïque et dérivés : nom donné aux molécules constituées d'un noyau phényle ayant soit une fonction acide carboxylique (CO ₂ H), soit une fonction acide sulfonique (SO ₃ H) ou soit une fonction acide boronique (B(OH) ₂) comme substituant. Si l'on trouve deux fonctions acides carboxyliques comme substituants, la molécule répond à la définition du groupe de l'acide phtalique et dérivés et ce groupe a priorité sur celui de l'acide benzoïque et dérivés. Les atomes d'hydrogène en position 2 à 6 peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Parmi les dérivés de l'acide benzoïque, seuls les sels et les esters de l'acide sont acceptés.	 <p>Acide 3-phénoxybenzoïque</p>
35	Diazines : nom donné aux molécules ayant un cycle à six membres contenant deux atomes d'azote. Le cycle peut comporter ou non une insaturation. Les hydrogènes liés aux atomes de carbone et d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. À l'instar des <i>azoles</i> , <i>oxazoles</i> et <i>thiazoles</i> , les <i>diazines</i> peuvent être fusionnées à d'autres cycles. Ainsi, les <i>quinoxalines</i> répondent à la définition des <i>diazines</i> et sont classées dans ce groupe.	 <p>Cyprodinil</p>
36	Morpholines et oxathiines : nom donné aux molécules ayant un cycle à six membres contenant un atome d'oxygène et un atome de soufre (<i>oxathiines</i>) ou encore un atome d'azote (<i>morpholines</i>). Les atomes de soufre ou d'azote peuvent présenter différents états d'oxydation. Le cycle peut ou non comporter une insaturation. Les atomes d'hydrogène peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. À l'instar des <i>diazines</i> , les <i>morpholines</i> et <i>oxathiines</i> peuvent être fusionnées à d'autres cycles. Les sels de <i>morpholine</i> (morpholinium) sont aussi classés dans ce groupe.	 <p>Diméthomorphe</p>
37	Acides organiques halogénés et dérivés : nom donné aux molécules organiques ayant une fonction acide ou dérivé telle que décrite ci-dessous (<i>acide carboxylique</i> , <i>boronique</i> et <i>sulfonique</i> , sel, ester, etc.) et au moins un atome d'halogène (F, Cl, Br, I). Pour se classer parmi les acides organiques halogénés, les atomes d'halogène doivent se trouver sur la chaîne principale ou sur le noyau principal (caractérisé par la présence de la fonction acide ou rattaché à la chaîne principale). Les dérivés comme les sels de sodium, de potassium, d'ammonium, d'alkyl ammonium ainsi que les esters sont acceptés.	 <p>Chlorothal-diméthyl</p>
38	Cyclohexanedione-oximes : nom donné aux <i>oximes</i> (R ₁ R ₂ C=NOH) dont au moins un des radicaux R est un groupement <i>cyclohexanedione</i> . Les <i>cyclohexanedione-oximes</i> sont donc formées de la fusion d'un groupe <i>oxime</i> et d'un groupe <i>cyclohexanedione</i> . À noter qu'il existe un tautomère du <i>cyclohexanedione</i> , le 1-hydroxycyclohex-1-én-3-one, dont la structure est illustrée dans l'équilibre chimique ci-dessous, ce qui peut rendre plus difficile la reconnaissance de ce groupe. L'hydrogène oximique peut être substitué par un autre atome, une chaîne ou un cycle.	 <p>Alloxidim</p>
39	Chroménones et dérivés : nom donné aux molécules ayant dont un noyau naphtéinique substitué en position 1 par un atome d'oxygène ou de soufre et ayant un groupement <i>carbonyle</i> (benzopyranone) ou <i>thiocarbonyle</i> (benzothiopyranone) en position 2, 3 ou 4. Les hydrogènes qui occupent les autres positions peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Les <i>chroménones</i> peuvent être fusionnées à d'autres cycles, comme c'est le cas pour la <i>roténone</i> .	 <p>Coumaphos</p>

Tableau 7/9

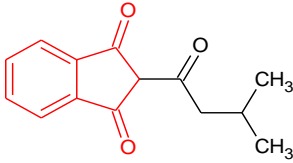
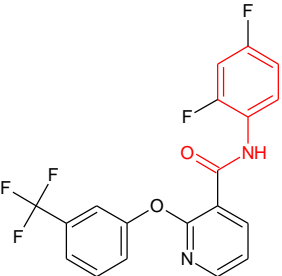
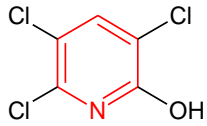
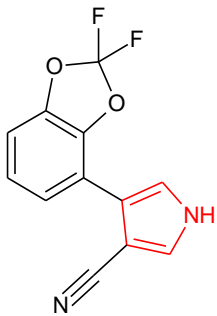
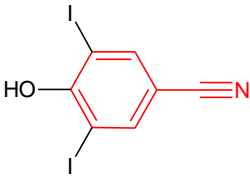
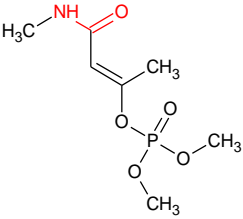
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
40	<p>Indanediones : nom donné aux molécules dont la structure de base est un noyau phénylique. Ce noyau est fusionné à un groupement <i>cyclopentane</i> dont les positions 1 et 3 sont des groupements <i>carbonyle</i>. Les hydrogènes en position 2, 4, 5, 6 et 7 peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles.</p>	 <p>2-isovaleryl-1,3-indanedione</p>
41	<p>Anilides : nom donné aux molécules qui possèdent une fonction amide (R-CONH₂) et dont au moins un substituant de l'azote est un noyau aromatique. Les molécules pour lesquelles le groupement <i>carbonyle</i> (CO) de la fonction amide est remplacé par un groupement <i>sulfonyle</i> (SO₂) font aussi partie de ce groupe. Le noyau aromatique peut être fusionné avec un autre cycle et posséder d'autres substitutions ainsi que des hétéroatomes. Les radicaux R₁ et R₂ peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes, des cycles ou faire partie d'un cycle.</p>	 <p>Diflufenican</p>
42	<p>Pyridines : nom donné aux molécules ayant un cycle aromatique à six membres et dont un des atomes de carbone est substitué par un atome d'azote. Les hydrogènes en position 2 à 6 peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles.</p>	 <p>3,5,6-trichloro-2-pyridinol</p>
43	<p>Azoles, oxazoles et thiazoles :</p> <p>Azoles : nom des composés hétérocycliques à cinq membres ayant un ou deux atomes d'azote.</p> <p>Oxazoles : nom des composés hétérocycliques à cinq membres ayant un ou deux atomes d'azote et un ou deux atomes d'oxygène.</p> <p>Thiazoles : nom des composés hétérocycliques à cinq membres ayant un ou deux atomes d'azote et un ou deux atomes de soufre.</p> <p>Les molécules répondant aux définitions mentionnées ci-dessus, qui ont un hétérocycle insaturé ou saturé, qui possèdent ou non un groupement <i>carbonyle</i> et qui ne font pas partie des <i>acylurées</i>, des <i>urées</i> ou des <i>imidazolinones</i> sont comprises dans le groupe des <i>azoles</i>, <i>oxazoles</i> et <i>thiazoles</i>. Les molécules peuvent être fusionnés à d'autres cycles, comme un noyau phénylique.</p>	 <p>Fludioxonil</p>
44	<p>Benzonitriles : nom donné aux molécules dont le noyau phénylique est substitué par un ou plusieurs groupements <i>nitrile</i> (CN). Les atomes d'hydrogène du cycle peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles.</p>	 <p>Ioxynil</p>
45	<p>Amides : nom donné aux molécules qui ont une fonction <i>amide</i> (RCONH₂) et qui ne font pas partie du groupe des <i>benzamides</i> ni du groupe des <i>anilides</i>. Cette fonction <i>amide</i> peut se trouver à l'intérieur d'une chaîne linéaire ou ramifiée, ou elle peut être inscrite dans un cycle. Les molécules, dont le groupement <i>carbonyle</i> (CO) de la fonction <i>amide</i> est remplacé par un groupement <i>sulfonyle</i> (SO₂) pour ainsi former une <i>sulfonamide</i> (RSO₂NH₂), font aussi partie de ce groupe. Les atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles ou constituer un cycle pour former dans ce cas des lactames.</p>	 <p>Monocrotophos</p>

Tableau 8/9

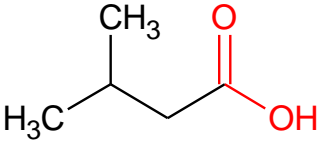
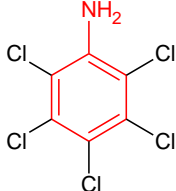
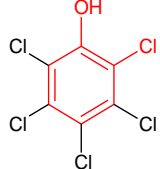
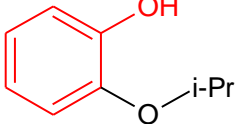
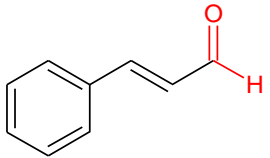
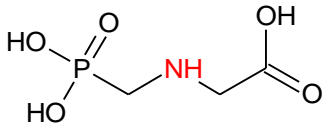
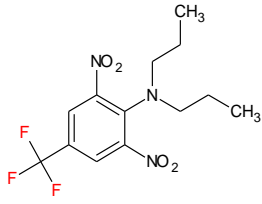
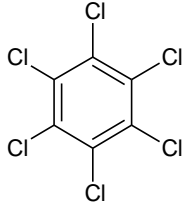
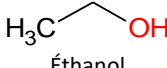
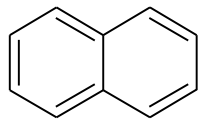
Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
46	<p>Autres acides organiques et dérivés : nom donné aux molécules organiques ayant une fonction acide (<i>carboxylique, boronique, sulfonique</i>) ou une fonction <i>dérivée</i> (les sels et les esters) et qui ne font pas partie des groupes <i>inorganiques</i> (acétate), <i>acides gras et surfactants, acide phtalique et dérivés, acides aryloxyphénoxypropioniques et dérivés, acides aryloxycarboxyliques et dérivés, acide benzoïque et dérivés</i> et <i>acides organiques halogénés et dérivés</i>. Cette fonction peut se trouver à l'intérieur d'une chaîne linéaire ou ramifiée, ou elle peut s'inscrire dans un cycle. L'atome d'hydrogène lié à l'atome d'oxygène peut être substitué par un autre atome, des chaînes ou des cycles et former des esters ou constituer un cycle pour former des lactones. Un atome d'oxygène composant la fonction acide peut être remplacé par un atome de soufre. Les sels d'amine, mis à part l'ammonium, ne font pas partie de ce groupe mais plutôt du groupe des amines. Les acétates métalliques et d'ammonium ne sont pas inclus dans ce groupe, mais bien dans le groupe <i>inorganique</i> qui a priorité.</p>	 <p>Acide isovalérique</p>
47	<p>Anilines : Nom donné aux molécules possédant un noyau phényle et dont un atome d'hydrogène est substitué par un groupement <i>amine</i> (NH₂). Les atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote et au cycle peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Si les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un lien double avec un autre atome de carbone (ce qui constitue une fonction <i>imine</i>), cette molécule sera acceptée dans le groupe des anilines.</p>	 <p>Pentachloroaniline</p>
48	<p>Chlorophénols : Nom donné aux molécules ayant un noyau phényle et pour lesquelles certains atomes d'hydrogène sont substitués par au moins un groupement <i>hydroxyle</i> (OH) et par au moins un atome de chlore (Cl).</p>	 <p>Pentachlorophénol</p>
49	<p>Phénols : Molécules composées d'un noyau phényle et dont au moins un atome d'hydrogène est substitué par un groupement <i>hydroxyle</i> (OH). Les autres hydrogènes peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. Le seul dérivé accepté dans ce groupement est le sel, c'est-à-dire le <i>phénolate</i>. Les <i>chlorophénols</i> ont la même définition que les <i>phénols</i>, mais comme la priorité des chlorophénols est supérieure à celle des <i>phénols</i>, les molécules répondant aux deux définitions seront classées dans les <i>chlorophénols</i>.</p>	 <p>2-Isopropoxyphenol</p>
50	<p>Aldéhydes : Nom donné aux hydrocarbures possédant une ou plusieurs fonctions <i>aldéhydes</i> (CHO) comme substituants. La formule générale est R-CHO. Le radical R peut être un atome d'hydrogène (formaldéhyde), une chaîne ou un cycle. Les <i>aldéhydes</i> sous forme de polymère cyclique (trimère ou tétramère) font aussi partie de ce groupe.</p>	 <p>Cinnémaldéhyde</p>

Tableau 9/9

Ordre	Nom du groupe chimique et description	Exemple
51	<p>Amines : Nom donné aux hydrocarbures ayant au moins un groupement <i>amine</i> (NH₂) comme substituant. La formule générale est R-NH₂. Toutes les molécules organiques (même celles qui contiennent des hétéroatomes) ayant un lien C-NH₂ sont acceptées dans ce groupe. Si le radical R est un noyau benzénique, la molécule répond à la définition du groupe des <i>anilines</i>. Comme les <i>anilines</i> ont priorité sur les <i>amines</i>, une molécule de ce genre sera classée dans le groupe des <i>anilines</i> et non dans le groupe des <i>amines</i>. Si les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un lien double avec un autre atome de carbone (ce qui constitue une fonction <i>imine</i>), cette molécule sera acceptée dans la famille des <i>amines</i>. Le groupe des <i>amines</i> comprend également les sels d'amine R-NH₃⁺. Par contre, les sels dérivés de l'<i>acide benzoïque</i> ne font pas partie de ce groupe, mais bien du groupe des <i>acides benzoïques et dérivés</i>.</p>	 <p>Glyphosate</p>
52	<p>Organohalogénés : Nom donné aux molécules ayant au moins une liaison carbone-halogène. Les halogènes considérés dans ce groupe sont le fluor (F), le brome (Br) et l'iode (I). Le chlore (Cl) est exclu puisqu'il est réservé à un groupe bien précis : les <i>organochlorés</i>.</p>	 <p>Trifluraline</p>
52	<p>Organochlorés : Nom donné aux molécules renfermant au moins une liaison carbone-chlore.</p>	 <p>Hexachlorobenzène</p>
54	<p>Alcools (selon le nombre) : Nom donné aux hydrocarbures ayant au moins un groupement <i>hydroxyle</i> (OH) comme substituant. La formule générale est R-OH. Toute molécule organique (même celle qui présente des hétéroatomes) ayant un lien C-OH est acceptée dans ce groupe. Si le radical R est un noyau phénylique, la molécule répond à la définition du groupe des <i>alcools</i>. Cependant, elle répondra aussi à la définition du groupe des <i>phénols</i>. Comme les <i>phénols</i> ont priorité sur les <i>alcools</i>, une molécule de ce genre sera classée dans le groupe des <i>phénols</i> et non dans le groupe des <i>alcools</i>. Le groupe des <i>alcools</i> comprend également les <i>alcoolates</i>, c'est-à-dire les sels dérivés des alcools.</p>	 <p>Éthanol</p>
55	<p>Hydrocarbures : Nom donné aux molécules résultant de la combinaison exclusive d'atomes de carbone et d'hydrogène. Le groupe des <i>hydrocarbures</i> comprend l'ensemble des produits pétroliers qui renferment d'autres éléments à l'état de trace, tel le soufre, mais qui demeurent principalement constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène.</p>	 <p>Naphtalène</p>
56	<p>Autres : Toute molécule ne pouvant être classée dans un ou l'autre des groupes définis dans ce guide.</p>	
57	<p>Autres biologiques : Ce groupe comprend tous les micro-organismes tels les virus, les champignons, les bactéries, les protozoaires et les algues autres que les 34 sous-espèces de <i>Bacillus thuringiensis</i>.</p>	

Annexe 2

Concentrations de pesticides dans le sang et les cheveux

MATRICE : SANG (Tableau 1/2)													
Pesticide	N° CAS	Unité	LD	LQ	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des organochlorés et leurs métabolites													
2,4'-DDD	53-19-0	ng/g*	0,0087-0,0433	-	Chine	1046	< LD	192	< LD	< LD	0,21	3,86	[93]
2,4'-DDE	3424-82-6	ng/g*	0,0087-0,0433	-	Chine	1046	< LD	47,6	< LD	< LD	< LD	0,81	[93]
		ng/mL	1	-	Inde	50	< LD	114,7	-	-	-	-	[130]
2,4'-DDT	789-02-6	ng/g*	0,0087-0,0433	-	Chine	1046	< LD	368	< LD	< LD	0,64	4,84	[93]
		ng/g*	7,8	-	Amérique	1946	-	-	-	< LD	< LD	< LD	[131]
4,4' DDD	72-54-8	ng/g*	0,0087-0,0433	-	Chine	1046	< LD	4400	< LD	0,20	0,85	10,1	[93]
		ng/mL	1	-	Inde	50	< LD	39,4	-	-	-	-	[130]
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	2336	-	-	-	-	[132]
4,4' DDE	72-55-9	ng/mL	1	-	Inde	50	< LD	213,6	-	-	-	-	[130]
		ng/g*	7,8	-	Amérique	1956	-	-	-	203	509	1860	[131]
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	1260	-	-	-	-	[132]
		ng/mL	0,002	0,006	France	386	-	14,55	0,396	0,699	1,411	4,932	[75]
4,4' DDT	50-29-3	ng/g*	7,8	-	Amérique	1965	-	-	-	< LD	< LD	19,5	[131]
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	13	-	-	-	-	[132]
		ng/mL	0,005	0,015	France	386	-	0,480	0,014	0,026	0,045	0,160	[75]
Aldrine	309-00-2	ng/g*	7,8	-	Amérique	1946	-	-	-	< LD	< LD	<LD	[131]
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	3695	-	-	-	-	[132]
Dieldrine	60-57-1	ng/g*	7,8	-	Amérique	1952	-	-	-	< LD	9,00	19,0	[131]
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	1255	-	-	-	-	[132]
Endosulfan-alpha	959-98-8	ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	7352	-	-	-	-	[132]
Endosulfan-bêta	33213-65-9	ng/mL	1	-	Inde	50	< LD	3890	-	-	-	-	[130]
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	88	-	-	-	-	[132]
Endrine	72-20-8	ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	148	-	-	-	-	[132]
		ng/g*	7,8	-	Amérique	1825	-	-	-	< LD	< LD	< LD	[131]

MATRICE : SANG (Tableau 2/2)														
Pesticide	N° CAS	Unité	LD	LQ	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source	
Pesticides de la famille des organochlorés et leurs métabolites (suite)														
HCH-alpha	319-84-6	ng/g*	0,0087-0,0433	-	Chine	1046	< LD	36,0	0,10	0,35	1,03	2,94	[93]	
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	1462	-	-	-	-	-	[132]
		ng/ml	0,002	0,006	France	386	-	0,072	0,003	0,005	0,007	0,010	-	[75]
HCH-bêta	319-85-7	ng/g*	0,0087-0,0433	-	Chine	1046	< LD	1900	4,64	8,43	16,9	52,7	[93]	
		ng/g*	7,8	-	Amérique	1959	-	-	-	< LD	14,1	56,5	[131]	
		ng/mL	0,002	0,006	France	386	-	3,343	0,088	0,180	0,500	1,500	[75]	
Heptachlore	76-44-8	ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	1434	-	-	-	-	[132]	
Heptachlore Epoxide	28044-83-9	ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	0467	-	-	-	-	[132]	
		ng/g*	7,8	-	Amérique	1963	-	-	-	< LD	< LD	18,9	[131]	
Hexachlorobenzène	118-74-1	ng/g*	7,8	-	Amérique	1961	-	-	-	14,9	19,0	28,9	[131]	
		ng/mL	0,002	0,006	France	386	-	1,110	0,100	0,150	0,210	0,530	[75]	
Lindane	58-89-9	ng/g*	0,0087-0,0433	-	Chine	1046	< LD	54,7	0,15	0,70	1,33	4,20	[93]	
		ng/g*	7,8	-	Amérique	1960	-	-	-	< LD	< LD	< LD	[131]	
		ng/mL	-	-	Mexique	70	< LD	479	-	-	-	-	[132]	
		ng/L	0,010	0,030	France	386	-	0,717	< LD	< LD	< LD	< LD	[75]	
Mirex	2385-85-5	ng/g*	7,8	-	Amérique	1951	-	-	-	< LD	< LD	13,2	[131]	
Oxychlorane	27304-13-8	ng/g*	7,8	-	Amérique	1978	-	-	-	10,3	18,0	37,7	[131]	
Pentachlorophénol	87-86-5	ng/mL	30	100	France	393	-	27860	500	850	1500	2880	[75]	
Pesticides de la famille des organophosphorés et leurs métabolites														
Chlorpyrifos	2921-88-2	ng/mL	-	0,021	Amérique	234	< LD	1385	< LD	< LQ	< LQ	0,40	[133]	
Diazinon	333-41-5	ng/mL	-	0,016	Amérique	234	< LD	0,5	< LD	< LD	< LQ	< LQ	[133]	
Diéthylphosphate	598-02-7	ng/mL	-	-	Amérique	347	1,7	596,5	11,8	28,5	61,5	162,3	[133]	

*résultats exprimés en ng/g de lipide

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 1/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des organochlorés et leurs métabolites												
2,4'-DDD	53-19-0	-	5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	0,4	138	4,2	26,4	42,9	-	[150]
		1,0	2,5	Grèce	211	< LD	6,8	2,5	3,1	3,5	-	[151]
2,4'-DDE	3424-82-6	-	5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	0,5	61,3	2,4	7,1	26,5	-	[150]
		0,33	-	Chine	204	< LD	81,7	-	-	-	-	[152]
		-	0,3-2	Europe	47	< LD	453,1	-	-	-	-	[153]
2,4'-DDT	789-02-6	-	5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	3,0	1280	13,3	73,5	383	-	[150]
		2,00	-	Chine	204	< LD	13,1	-	-	-	-	[152]
		-	0,3-2	Europe	47	< LD	14,4	-	-	-	-	[153]
4,4'-DDD	72-54-8	0,1-0,06	-	Chine	74	< LD	3,7	-	-	-	-	[154]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	0,8	528	3,7	18,2	107	-	[150]
		-	0,3-2	Europe	47	< LD	17,3	-	-	-	-	[153]
		-	5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
4,4'DDE	72-55-9	2,5	5,0	Grèce	211	< LD	58,0	1,4	5,7	33,3	-	[151]
		0,1-0,06	-	Chine	74	2,6	22	-	-	-	-	[154]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	7,4	946	33,7	127	428	-	[150]
		1,00	-	Chine	204	< LD	34,4	-	-	-	-	[152]
		-	0,3-2	Europe	47	2,1	275,7	-	-	-	-	[153]
4,4'DDT	50-29-3	-	5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		2,5	5,0	Grèce	211	< LD	158,7	0,5	23,2	90,2	-	[151]
		0,1-0,06	-	Chine	74	< LD	20	-	-	-	-	[154]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	7,0	3920	29,8	192	1095	-	[150]
		2,00	-	Chine	204	< LD	34,5	-	-	-	-	[152]
Aldrine	309-00-2	-	0,3-2	Europe	47	2,4	43,6	-	-	-	-	[153]
		-	2	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Chlordane-cis	5103-71-9	0,1-0,06	-	Chine	74	< LD	5,8	-	-	-	-	[154]
		-	0,2	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Chlordane-cis	5103-71-9	0,50	-	Chine	204	< LD	19,1	-	-	-	-	[152]
		-	0,2	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 2/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des organochlorés et leurs métabolites (suite)												
Chlordane-trans	5103-74-2	0,01		Chine	204	< LD	19,5	-	-	-	-	[152]
		-	0,1	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Chlordanes	57-74-9	0,1-0,06	-	Chine	74	< LD	12	-	-	-	-	[154]
Dieldrine	60-57-1	-	0,5	France	311	-	-	< LD	0,25	0,61	-	[135]
Endosulfan-alpha	959-98-8	0,03		Chine	204	< LD	1,47	-	-	-	-	[152]
		-	0,04	France	311	-	-	0,08	0,15	0,28	-	[135]
endosulfan-bêta	33213-65-9	0,09		Chine	204	< LD	0,98	-	-	-	-	[152]
		-	0,1	France	311	-	-	< LD	0,16	0,40	-	[135]
Endrine	72-20-8	-	0,5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
HCH-alpha	319-84-6	-	0,3-2	Europe	47	< LD	5,2	-	-	-	-	[153]
		2,5	5,0	Grèce	211	< LD	50,3	2,7	7,2	10,9	-	[151]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	1,0	99,5	8,7	13,3	17,2	-	[150]
		0,1-0,06	-	Chine	74	3,0	17	-	-	-	-	[154]
		0,04		Chine	204	< LD	6,27	-	-	-	-	[152]
		-	0,2	France	311	-	-	< LD	0,03	0,09	-	[135]
HCH-bêta	319-85-7	-	0,3-2	Europe	47	< LD	16,3	-	-	-	-	[153]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	4,3	264	32	54,9	76,1	-	[150]
		0,1-0,06	-	Chine	74	< LD	50	-	-	-	-	[154]
		0,35		Chine	204	< LD	107	-	-	-	-	[152]
		-	1	France	311	-	-	< LD	< LD	0,42	-	[135]
HCH-delta	319-86-8	0,1-0,06	-	Chine	74	< LD	10	-	-	-	-	[154]
		0,50		Chine	204	< LD	0,84	-	-	-	-	[152]
		-	1	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	0,3	23,5	1,8	5,8	9,7	-	[150]
Heptachlore	76-44-8	1,00	-	Chine	204	< LD	3,34	-	-	-	-	[152]
		-	1	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Heptachlore-endo-epoxide	28044-83-9	-	0,5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Heptachlore-exo-epoxide	1024-57-3	-	0,5	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Hexachlorobenzène	118-74-1	-	0,3-2	Europe	47	< LD	3,3	-	-	-	-	[153]
		2,5	5,0	Grèce	211	< LD	15,9	1,2	2,2	5,9	-	[151]
		0,10	-	Chine	204	0,20	5,28	-	-	-	-	[152]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	0,3	4,1	0,5	0,8	1,0	-	[150]
		-	0,1	France	311	-	-	0,09	0,12	0,17	-	[135]

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 3/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des organochlorés et leurs métabolites (suite)												
Lindane	58-89-9	2,5	5,0	Grèce	211	< LD	174,7	48,2	70,2	95,0	-	[151]
		0,1-0,06	-	Chine	74	8,0	59	-	-	-	-	[154]
		0,05	-	Chine	204	< LD	5,96	-	-	-	-	[152]
		-	0,2	France	311	-	-	1,11	1,58	2,20	-	[135]
		-	0,3-2	Europe	47	2,7	73,7	-	-	-	-	[153]
		-	0,1-0,2	Roumanie	42	7,5	236	37,8	78,9	168	-	[150]
Pentachlorophénol	87-86-5	0,07	-	Chine	204	< LD	3,24	-	-	-	-	[152]
		-	0,5	France	311	-	-	1,37	10,03	28,47	-	[135]
Pesticides de la famille des organophosphorés et leurs métabolites												
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	2814-20-2	0,50	-	Chine	204	< LD	0,59	-	-	-	-	[152]
		0,4	-	France	311	-	-	0,36	0,66	1,36	-	[135]
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	6515-38-4	0,38	-	Chine	204	0,38	393	-	-	-	-	[152]
3-méthyl-4-nitrophénol	2581-34-2	0,18	-	Chine	204	< LD	6,74	-	-	-	-	[152]
		0,3	-	France	311	-	-	0,17	0,65	1,25	-	[135]
Acide monocarboxylique de malathion	1190-28-9	0,01	-	Chine	204	< LD	0,01	-	-	-	-	[152]
Diéthylthiophosphate	298-06-6	0,23	-	Chine	204	< LD	37,3	-	-	-	-	[152]
		5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Diéthylphosphate	598-02-7	0,28	-	Chine	204	0,28	49,0	-	-	-	-	[152]
		5	-	France	311	-	-	3,26	7,46	23,47	-	[135]
Diéthylthiophosphate	2465-65-8	0,07	-	Chine	204	< LD	49,4	-	-	-	-	[152]
		0,5	-	France	311	-	-	0,48	0,88	1,78	-	[135]
Diméthoate	60-51-5	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Diméthylthiophosphate	756-80-9	0,12	-	Chine	204	< LD	3,57	-	-	-	-	[152]
		5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Diméthylphosphate	813-78-5	0,44	-	Chine	204	0,44	789	-	-	-	-	[152]
		20	-	France	311	-	-	0,23	0,86	3,21	-	[135]
Diméthylthiophosphate	1112-38-5	0,01	-	Chine	204	< LD	1,30	-	-	-	-	[152]
		0,5	-	France	311	-	-	< LD	0,03	0,11	-	[135]
Malathion	121-75-5	1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
4-nitrophénol	100-02-7	5	-	France	311	-	-	8,45	13,18	20,66	-	[135]
		3,14	-	Chine	204	3,14	70,4	-	-	-	-	[152]

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 4/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des pyréthrinoïdes et leurs métabolites												
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthylbutanoïque	2012-74-0	0,05	-	Chine	204	< LD	1,49	-	-	-	-	[152]
		0,2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Acide 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylique	72748-35-7	0,05	-	Chine	204	< LD	133	-	-	-	-	[152]
		10	-	France	311	-	-	< LD	0,09	2,86	-	[135]
Acide 3-phénoxybenzoïque	3739-38-6	0,02	-	Chine	204	< LD	19,9	-	-	-	-	[152]
		0,5	-	France	311	-	-	0,76	1,69	3,76	-	[135]
		0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	1,01	-	[135]
Acide cis-3-(2,2dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane-carboxylique	55701-05-8	0,19	-	Chine	204	< LD	476	-	-	-	-	[152]
		0,5	-	France	311	-	-	1,37	3,51	8,06	-	[135]
Bifenthrine	82657-04-3	2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,03	-	[135]
		0,32	-	Chine	204	< LD	4,63	-	-	-	-	[152]
Cyfluthrine	68359-37-5	0,4	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,11	-	Chine	204	< LD	0,47	-	-	-	-	[152]
Cyperméthrine	52315-07-8	0,4	-	France	311	-	-	0,35	1,09	2,86	-	[135]
		0,05	-	Chine	204	< LD	58,0	-	-	-	-	[152]
Deltaméthrine	52918-63-5	2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Fenvalérate	51630-58-1	3	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,60	-	Chine	204	< LD	3,67	-	-	-	-	[152]
Lambda-cyhalothrine	91465-08-6	1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,35	-	[135]
		0,05	-	Chine	204	< LD	189	-	-	-	-	[152]
Perméthrine	52645-53-1	10	-	France	311	-	-	17,15	37,93	91,61	-	[135]
		0,31	-	Chine	204	< LD	1070	-	-	-	-	[152]
Pesticides de la famille des carbamates et leurs métabolites												
Carbaryl	63-25-2	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,39	-	Chine	204	< LD	48,4	-	-	-	-	[152]
Carbendazime	10605-21-7	0,5	-	France	311	-	-	0,45	0,65	1,22	-	[135]
		0,50	-	Chine	204	0,92	218	-	-	-	-	[152]
Carbofuran	1563-66-2	0,2	-	France	311	-	-	< LD	0,10	0,32	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	4,65	-	-	-	-	[152]
Fénoxycarbe	72490-01-8	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Iprovalicarbe	140923-17-7	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Méthomyl	16752-77-5	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,16	-	Chine	204	< LD	2,31	-	-	-	-	[152]

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 5/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des carbamates et leurs métabolites (suite)												
Oxamyl	23135-22-0	0,2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Promécarbe	2631-37-0	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Propoxur	114-26-1	0,3	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,77	-	[135]
		0,22	-	Chine	204	< LD	9,08	-	-	-	-	[152]
Pesticides de la famille des nitrobenzènes et leurs métabolites												
Aclonifène	74070-46-5	10	-	France	311	-	-	<LD	<LD	<LD	-	[135]
Pendiméthaline	40487-42-1	2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		2,00	-	Chine	204	< LD	3,61	-	-	-	-	[152]
Trifluraline	1582-09-8	0,1	-	France	311	-	-	0,1	0,14	0,17	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	0,62	-	-	-	-	[152]
Pesticides de la famille des azoles et leurs métabolites												
Bitertanol	55179-31-2	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Cyproconazole	94361-06-5	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,30	-	Chine	204	< LD	0,47	-	-	-	-	[152]
Difénoconazole	119446-68-3	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,02	-	Chine	204	< LD	10,6	-	-	-	-	[152]
Époxiconazole	133855-98-8	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Fenbuconazole	114369-43-6	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,13	-	Chine	204	< LD	2,83	-	-	-	-	[152]
Fipronil	120068-37-3	0,5	-	France	311	-	-	0,30	1,62	9,5	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	0,01	7,29	-	-	-	-	[152]
Fipronil sulfone	120068-36-2	0,5	-	France	311	-	-	0,49	2,25	10,51	-	[135]
		0,12	-	Chine	204	0,12	48,3	-	-	-	-	[152]
Flusilazole	85509-19-9	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,02	-	Chine	204	< LD	5,90	-	-	-	-	[152]
Imazalil	35554-44-0	10	-	France	311	-	-	< LD	< LD	1,62	-	[135]
		0,41	-	Chine	204	< LD	10,2	-	-	-	-	[152]
Myclobutanil	88671-89-0	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,02	-	[135]
		0,08	-	Chine	204	< LD	1,33	-	-	-	-	[152]
Oxadiazon	19666-30-9	0,5	-	France	311	-	-	0,08	0,15	0,29	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	2,65	-	-	-	-	[152]
Penconazole	66246-88-6	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 6/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des azoles et leurs métabolites (suite)												
Prochloraze	67747-09-5	0,05	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,04	-	Chine	204	< LD	2,58	-	-	-	-	[152]
Propiconazole	60207-90-1	0,5	-	France	311	-	-	< LD	0,67	1,44	-	[135]
		0,22	-	Chine	204	< LD	5,74	-	-	-	-	[152]
Tébuconazole	107534-96-3	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,62	-	[135]
		0,14	-	Chine	204	< LD	22,8	-	-	-	-	[152]
Tétraconazole	112281-77-3	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Triadiméno	55219-65-3	2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,91	-	Chine	204	< LD	18,3	-	-	-	-	[152]
Pesticides de la famille des acides aryloxy-carboxyliques et leurs métabolites												
2,4-D	94-75-7	0,2	-	France	311	-	-	0,44	0,68	1,16	-	[135]
		0,15	-	Chine	204	0,15	285	-	-	-	-	[152]
2,4-DB	94-82-6	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Dichlorprop	120-36-5	1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,16	-	[135]
MCPA	94-74-6	0,2	-	France	311	-	-	0,45	0,82	1,3	-	[135]
		0,20	-	Chine	204	0,20	4,18	-	-	-	-	[152]
MCPB	94-81-5	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Mécoprop	7085-19-0	0,5	-	France	311	-	-	0,16	0,26	0,45	-	[135]
		0,06	-	Chine	204	< LD	1,89	-	-	-	-	[152]
Pesticides de la famille des azines et leurs métabolites												
Acétamipride	135410-20-7	2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,02	-	Chine	204	< LD	31,8	-	-	-	-	[152]
Atrazine	1912-24-9	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,16	-	Chine	204	< LD	1,81	-	-	-	-	[152]
Atrazine-déséthyl	6190-65-4	2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,19	-	Chine	204	< LD	2,83	-	-	-	-	[152]
Chloridazone	1698-60-8	0,2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Métamitron	41394-05-2	1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Métribuzine	21087-64-9	5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Prométryne	7287-19-6	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,02	-	Chine	204	< LD	6,69	-	-	-	-	[152]
Propazine	139-40-2	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 7/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des azines et leurs métabolites (suite)												
Sebuthylazine	7286-69-3	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,04	-	Chine	204	< LD	3,66	-	-	-	-	[152]
Simazine	122-34-9	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Terbutylazine	5915-41-3	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,18	-	Chine	204	< LD	0,18	-	-	-	-	[152]
Terbutryne	886-50-0	0,2	-	France	311	-	-	0,07	0,22	0,46	-	[135]
		0,02	-	Chine	204	< LD	1,29	-	-	-	-	[152]
Thiaclopride	111988-49-9	1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Pesticides de la famille des amides et leurs métabolites												
Alachlore	15972-60-8	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Pesticides de la famille des amides et leurs métabolites (suite)												
Boscalid	188425-85-6	0,3	-	France	311	-	-	< LD	0,55	1,41	-	[135]
		0,22	-	Chine	204	-	1,11	-	-	-	-	[152]
Diflufénican	83164-33-4	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,19	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	-	0,48	-	-	-	-	[152]
Diméthachlore	50563-36-5	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	0,51	-	-	-	-	[152]
Fenhexamid	126833-17-8	5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Métolachlore	51218-45-2	0,03	-	France	311	-	-	0,01	0,03	0,05	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	40,9	-	-	-	-	[152]
Pesticides de la famille des Beta-méthoxyacrylates et leurs métabolites												
Azoxystrobine	131860-33-8	0,2	-	France	311	-	-	< LD	0,16	0,62	-	[135]
		0,02	-	Chine	204	< LD	2,88	-	-	-	-	[152]
Krésoxim-méthyl	143390-89-0	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,05	-	Chine	204	< LD	0,59	-	-	-	-	[152]
Pyraclostrobine	175013-18-0	0,02	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,04	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	1,93	-	-	-	-	[152]
Trifloxystrobine	141517-21-7	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	0,51	-	-	-	-	[152]
Pesticides de la famille des urées et leurs métabolites												
3,4-Dichloroaniline	95-76-1	5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Chloroxuron	1982-47-4	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]

MATRICE : CHEVEUX (Tableau 8/8)												
Pesticide	N° CAS	LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	Pays de l'étude	n	min	max	P25	P50	P75	P95	Source
Pesticides de la famille des urées et leurs métabolites (suite)												
Chlortoluron	15545-48-9	0,3	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
		0,50	-	Chine	204	< LD	1,91	-	-	-	-	[152]
Diuron	330-54-1	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,28	-	[135]
		0,06	-	Chine	204	< LD	1,05	-	-	-	-	[152]
Fénuron	101-42-8	0,2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,09	-	[135]
		0,01	-	Chine	204	< LD	0,87	-	-	-	-	[152]
Indoxacarbe	173584-44-6	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Isoproturon	34123-59-6	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,02	-	[135]
Linuron	330-55-2	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Méthabenzthiazuron	18691-97-9	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Métobromuron	3060-89-7	0,2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Métoxuron	19937-59-8	1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Monolinuron	1746-81-2	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Pesticides de la famille des guanidines et leurs métabolites												
Clothianidine	210880-92-5	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Cyprodinil	121552-61-2	0,5	-	France	311	-	-	<LD	<LD	<LD	-	[135]
		-	-	Chine	204	<LD	<LD	-	-	-	-	[152]
Dinotéfurane	165252-70-0	1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Imidaclopride	138261-41-3	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	0,66	-	[135]
		0,10	-	Chine	204	< LD	20,7	-	-	-	-	[152]
Pyriméthanil	53112-28-0	0,2	-	France	311	-	-	<LD	<LD	<LD	-	[135]
		0,06	-	Chine	204	<LD	2,19	-	-	-	-	[152]
Thiamethoxam	153719-23-4	0,2	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Pesticides de la famille des benzamides et leurs métabolites												
Zoxamide	156052-68-5	0,1	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]
Propyzamide	23950-58-5	0,5	-	France	311	-	-	< LD	< LD	< LD	-	[135]

Annexe 3

Liste des pesticides étudiés

Composé	CAS	Type ¹	Famille chimique	Famille chimique simplifiée	Log P	Durée de demi-vie biologique ²
2,4,5-T	93-76-5	H	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	4	NA
2,4-D	94-75-7	H	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	-0,82	NA
2,4-DDD	53-19-0	I, M(I)	Organochlorés	Organochlorés	5,87	18-159 jours (humain)
2,4-DDE	3424-82-6	M(I)	Organochlorés	Organochlorés	6	NA
2,4-DDT	789-02-6	I	Organochlorés	Organochlorés	6,79	51,29 jours (poisson)
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	42487-72-9	M(I)	Diazines	Azines et dérivés	0,975	NA
2-imidazolidinethione	96-45-7	M(F)	Urées	Urées et dér.	-0,66	9-10 heures (rat)
2-imidazolidone	120-93-4	M(F)	Urées	Urées et dér.	-1,16	NA
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	2814-20-2	M(I)	Diazines	Azines et dérivés	0,7	NA
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	6515-38-4	M(I)	Pyridines	Azines et dérivés	3,21	NA
3-méthyl-4-nitrophénol	2581-34-2	M(I)	Nitrobenzènes	Nitrobenzènes et dérivés	2,48	NA
4,4-DDD	72-54-8	I, M(I)	Organochlorés	Organochlorés	6,02	275,42 jours (poisson)
4,4-DDE	72-55-9	M(I)	Organochlorés	Organochlorés	6,51	8 ans (humain)
4-nitrophénol	100-02-7	F	Nitrobenzènes	Nitrobenzènes et dérivés	1,91	35 heures (rat)
Acéphate	30560-19-1	I	Phosphoramidothioates	Organophosphorés	-0,85	NA
Acétamipride	135410-20-7	I	Pyridines	Azines et dérivés	-1,26	5 heures (rat)
Acétochlore	34256-82-1	H	Anilides	Amides et dérivés	4,14	NA
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthylbutanoïque	2012-74-0	M(I)	Acides carboxyliques	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	NA	NA
Acide 3-phénoxybenzoïque	3739-38-6	M(I)	Acides benzoïques	Acides organiques et dérivés	3,91	NA
Aclonifène	74070-46-5	H	Nitrobenzènes	Nitrobenzènes et dérivés	4,04	NA
Alachlore	15972-60-8	H	Anilides	Amides et dérivés	3,09	0,08 jour (poisson)
Aldrine	309-00-2	I	Organochlorés	Organochlorés	6,5	23,44 jours (poissons)
Allethrine	584-79-2	I	Pyréthrinoïdes	Pyréthrinoïdes	3,82	18 heures (humain)
Alpha-HCH	319-84-6	I	Organochlorés	Organochlorés	2,7	0,09 jour (poissons)
Atrazine	1912-24-9	H	Chlorotriazines	Azines et dérivés	1,15	NA
Atrazine-déisopropyl	1007-28-9	M(H)	Chlorotriazines	Azines et dérivés	1,51	NA
Atrazine-déséthyl	6190-65-4	M(H)	Chlorotriazines	Azines et dérivés	3,18	NA
Azinphos-éthyl	2642-71-9	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	3,82	NA
Azinphos-méthyl	86-50-0	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	2,96	30 heures (humain)

1 : I : Insecticide ; H : Herbicide ; F : Fongicide ; M(X) : Métabolite de X

2 : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Tableau 2/5						
Composé	CAS	Type ¹	Famille chimique	Famille chimique simplifiée	Log P	Durée de demi-vie biologique ²
Azoxystrobine	131860-33-8	F	Bêta-méthoxyacrylates	Bêta-méthoxyacrylates	2,5	NA
Bêta-HCH	319-85-7	M(I)	Organochlorés	Organochlorés	3,78	18 heures (humain)
Bifenthrine	82657-04-3	I	Pyréthrinoïdes	Pyréthrinoïdes	6,6	13,4 heures (humain)
Boscalid	188425-85-6	F	Anilides	Amides et dérivés	2,96	< 24 heures (humain)
Bromophos-éthyl	4824-78-6	I	Thiophosphates	Organophosphorés	6,15	NA
Bromopropylate	18181-80-1	I	Acides organiques halogénés	Acides organiques et dérivés	5,4	NA
Carfentrazone-éthyl	128639-02-1	H	Triazolones	Polyazoles et dérivés	3,7	NA
Chlordane 1 et 2	57-74-9	I	Organochlorés	Organochlorés	2,78	88 jours (humain)
Chlordécone	143-50-0	I, F, M(I)	Organochlorés	Organochlorés	5,41	125-165 jours (humain)
Chlorfenvinphos	470-90-6	I	Phosphates	Organophosphorés	3,8	NA
Chlorothal-diméthyl	1861-32-1	H	Acides organiques halogénés	Acides organiques et dérivés	4,28	NA
Chlorpyrifos	2921-88-2	I	Thiophosphates	Organophosphorés	4,7	5,89 jours (poisson)
Chlorpyrifos-méthyl	5598-13-0	I, M(I)	Thiophosphates	Organophosphorés	4	4 heures (rat)
Chlortoluron	15545-48-9	H	Urées	Urées et dérivés	2,5	NA
Clomazone	81777-89-1	H	Oxazoles	Polyazoles et dérivés	2,58	NA
Cyanazine	21725-46-2	H	Chlorotriazines	Azines et dérivés	2,1	NA
Cyproconazole	94361-06-5	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	3,09	NA
Cyprodinil	121552-61-2	F	Guanidines	Guanidines	4	NA
Diazinon	333-41-5	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	3,69	1,17 jour (poisson)
Dicamba	1918-00-9	H	Acides benzoïques halogénés	Acides organiques et dérivés	-1,88	0,4 heure (rat)
Dicofol	115-32-2	I	Organochlorés	Organochlorés	4,3	7 jours (humain)
Dieldrine	60-57-1	I, M(I)	Organochlorés	Organochlorés	3,7	266 jours (humain)
Diéthylphosphate	598-02-7	M(I)	Thiophosphates	Organophosphorés	NA	NA
Diéthylthiophosphate	2465-65-8	M(I)	Thiophosphates	Organophosphorés	1,22	NA
Difénoconazole	119446-68-3	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	4,36	4-6 jours (humain)
Diflufénican	83164-33-4	H	Anilides	Amides et dérivés	4,2	NA
Diméthoate	60-51-5	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	0,75	0,1 jour (poisson)
Diméthomorphe	110488-70-5	F	Morpholines	Morpholines	2,68	3-11 heures (rat)
Diméthylthiophosphate	756-80-9	M(I)	Dithiophosphates	Organophosphorés	NA	NA
Diméthylphosphate	813-78-5	M(I)	Phosphates	Organophosphorés	NA	NA
Diuron	330-54-1	H	Urées	Urées et dérivés	2,87	0,04 jours (poisson)
Dyphonate (fonofos)	944-22-9	I	Acides phosphoniques et dérivés	Organophosphorés	3,94	NA
Endosulfan-alpha	959-98-8	I	Organochlorés	Organochlorés	4,74	NA

1 : I : Insecticide ; H : Herbicide ; F : Fongicide ; M(X) : Métabolite de X

2 : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Tableau 3/5						
Composé	CAS	Type ¹	Famille chimique	Famille chimique simplifiée	Log P	Durée de demi-vie biologique ²
Endrine	72-20-8	I	Organochlorés	Organochlorés	3,2	2-4 jours (rat)
Époxiconazole	106325-08-0	F	Triazole	Polyazoles et dérivés	3,3	NA
Ethion	563-12-2	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	5,07	NA
Etrimfos	38260-54-7	I	Thiophosphates	Organophosphorés	2,94	NA
Extrait de pyrèthre (Cinétrine I, II ; Pyréthrine I, II, Jasmolines I, II)	8003-34-7	I	Pyréthriinoïdes	Pyréthriinoïdes	NA	NA
Fenamidone	161326-34-7	F	Imidazolinones	Polyazoles et dérivés	2,8	NA
Fenchlorphos	299-84-3	I	Thiophosphates	Organophosphorés	4,88	8,91 jours (poisson)
Fenhexamid	126833-17-8	F	Anilides	Amides et dérivés	3,51	NA
Fénitrothion	122-14-5	I	Thiophosphates	Organophosphorés	3,32	49,8 heures (humain)
Fenprothrin	39515-41-8	I	Pyréthriinoïdes	Pyréthriinoïdes	6,04	NA
Fensulfothion	115-90-2	I	Thiophosphates	Organophosphorés	2,23	NA
Fenthion-sulfoxide	3761-41-9	M(I)	Thiophosphates	Organophosphorés	1,92	0,42 jour (poisson)
Fipronil	120068-37-3	I	Diazoles	Polyazoles et dérivés	3,75	0,62 jour (poisson)
Fipronil sulfone	120068-36-2	M(I)	Diazoles	Polyazoles et dérivés	NA	11,22 jours (poisson)
Fluazinam	79622-59-6	F	Dinitrobenzènes	Nitrobenzènes et dérivés	4,87	NA
Fludioxonil	131341-86-1	F	Azoles	Polyazoles et dérivés	4,12	30-60 heures (humain)
Flufénoxuron	101463-69-8	I	Acylurées	Urées et dérivés	6,16	NA
Fluroxypyr	69377-81-7	H	Pyridines	Azines et dérivés	0,04	6-18 heures (humain)
Flusilazole	85509-19-9	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	3,87	NA
HCB (Hexachlorobenzène)	118-74-1	F	Organochlorés	Organochlorés	3,93	4-5 mois (rat)
Heptachlore	76-44-8	I	Organochlorés	Organochlorés	5,44	28,18 jours (poisson)
Heptachlore epoxide	1024-57-3	M(I)	Organochlorés	Organochlorés	4,98	158,49 jours (poisson)
Heptachlore endo-epoxide	28044-83-9	M(I)	Organochlorés	Organochlorés	NA	NA
Hexazinone	51235-04-2	H	Triazines	Azines et dérivés	1,17	NA
Hexythiazox	78587-05-0	I	Urées	Urées et dérivés	2,67	9 heures (rat)
Imidaclopride	138261-41-3	I	Guanidines	Guanidines	0,57	26-118 heures (rat)
Indoxacarbe	173584-44-6	I	Urées	Urées et dérivés	4,65	NA
loxynil	1689-83-4	H	Benzonitriles	Benzonitriles	3,43	NA
Iprovalicarbe	140923-17-7	F	Carbamates	Carbamates et dérivés	3,2	NA
Isoproturon	34123-59-6	H	Urées	Urées et dérivés	2,5	9 heures (chèvre)
Isoxaben	82558-50-7	H	Oxazoles	Polyazoles et dérivés	3,94	NA
Krésoxim-méthyl	143390-89-0	F	Bêta-méthoxyacrylates	Bêta-méthoxyacrylates	3,4	NA

1 : I : Insecticide ; H : Herbicide ; F : Fongicide ; M(X) : Métabolite de X

2 : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Tableau 4/5						
Composé	CAS	Type ¹	Famille chimique	Famille chimique simplifiée	Log P	Durée de demi-vie biologique ²
Lindane	58-89-9	I	Organochlorés	Organochlorés	3,5	18 heures (humain)
Linuron	330-55-2	H	Urées	Urées et dérivés	3	0,11 jour (poisson)
Lufénurone	103055-07-8	I	Acylurées	Urées et dérivés	5,12	NA
Malaoxon	1634-78-2	M(I)	Thiophosphates	Organophosphorés	NA	0,06 jour (poisson)
Malathion	121-75-5	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	2,75	8-24 heures (humain)
MCPA	94-74-6	H	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	-0,81	NA
Mécoprop	7085-19-0	H	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	-0,19	17 heures (humain)
Mépaniprim	110235-47-7	F	Diazines	Azines et dérivés	3,28	NA
Métalaxyl	70630-17-0	F	Anilides	Amides et dérivés	1,71	NA
Méthamidophos	10265-92-6	I, M(I)	Phosphoramidothioates	Organophosphorés	-0,79	NA
Méthomyl	16752-77-5	I, M(I)	Oximes-carbamates	Carbamates et dérivés	0,6	NA
Métidathion	950-37-8	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	2,57	0,07 jour (poisson)
Métolachlore	51218-45-2	H	Anilides	Amides et dérivés	3,4	NA
Métribuzine	21087-64-9	H	Triazines	Azines et dérivés	1,75	NA
Mirex	2385-85-5	I	Organochlorés	Organochlorés	5,28	38-100 jours (rat)
Monocrotophos	6923-22-4	I	Phosphates	Organophosphorés	-0,22	NA
Myclobutanil	88671-89-0	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	2,89	NA
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	67018-59-1	M(I)	Thiophosphates	Organophosphorés	NA	NA
Ométhoate	1113-02-6	I, M(I)	Thiophosphates	Organophosphorés	-0,74	NA
Oryzalin	19044-88-3	H	Nitrobenzènes	Nitrobenzènes et dérivés	3,73	NA
Oxadiazon	19666-30-9	H	Oxazoles	Polyazoles et dérivés	5,33	5,89 jours (poisson)
Oxadixyl	77732-09-3	F	Anilides	Amides et dérivés	0,65	NA
Paraoxon-éthyl	311-45-5	I, M(I)	Phosphates	Organophosphorés	1,98	NA
Parathion	56-38-2	I	Thiophosphates	Organophosphorés	3,83	0,39 jour (poisson)
Parathion-méthyl	298-00-0	I	Thiophosphates	Organophosphorés	3	74 jours (humain)
Penconazole	66246-88-6	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	3,72	15,49 jours (poisson)
Pendiméthaline	40487-42-1	H	Dinitrobenzènes	Nitrobenzènes et dérivés	5,4	NA
Pentachloroanisole	001825-21-4	M(H,I,F)	Organochlorés	Organochlorés	6,1	467,74 jours (poisson)
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	1825-19-0	M(H,I,F)	Organochlorés	Organochlorés	NA	NA
Perméthrine	52645-53-1	I	Pyréthri-noïdes	Pyréthri-noïdes	6,1	8-12 heures (rat)
Péthoxamide	106700-29-2	H	Amides	Amides et dérivés	2,96	NA
Phosalone	2310-17-0	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	4,01	NA
Pipéronyl butoxide	51-03-6	Autre	Azoles	Polyazoles et dérivés	4,75	32 heures (humain)

1 : I : Insecticide ; H : Herbicide ; F : Fongicide ; M(X) : Métabolite de X

2 : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Tableau 5/5						
Composé	CAS	Type ¹	Famille chimique	Famille chimique simplifiée	Log P	Durée de demi-vie biologique ²
Procymidone	32809-16-8	F	Anilides	Amides et dérivés	3,3	NA
Profénofos	41198-08-7	I	Thiophosphates	Organophosphorés	1,7	NA
Propiconazole	60207-90-1	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	3,72	24-31 heures (rat)
Propoxur	114-26-1	I	Carbamates	Carbamates et dérivés	0,14	30-60 minutes (rat)
Propylène thiourea	2122-19-2	M(F)	Urées	Urées et dérivés	-0,68	NA
Propyzamide	23950-58-5	H	Benzamides	Amides et dérivés	3,27	NA
Prothiofos	34643-46-4	I	Dithiophosphates	Organophosphorés	5,67	NA
Pyraclostrobin	175013-18-0	F	Bêta-méthoxyacrylates	Bêta-méthoxyacrylates	3,99	NA
Pyriméthail	53112-28-0	F	Guanidines	Guanidines	2,84	NA
Pyrimiphos-éthyl	23505-41-1	I	Thiophosphates	Organophosphorés	4,85	NA
Pyrimiphos-méthyl	29232-93-7	I	Thiophosphates	Organophosphorés	4,2	1 heure (rat)
Quinalphos	13593-03-8	I	Thiophosphates	Organophosphorés	4,44	NA
Quinoxifène	124495-18-7	F	Pyridines	Azines et dérivés	5,1	1-22 heures (rat)
Simazine	122-34-9	H	Chlorotriazines	Azines et dérivés	2,3	9-32 heures (rat)
Spiroxamine	118134-30-8	F	Morpholines	Morpholines	2,89	NA
Tébuconazole	107534-96-3	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	3,7	5,89 jours (poisson)
Tébufénozide	112410-23-8	I	Benzamides	Amides et dérivés	4,25	NA
Terbuméton	33693-04-8	H	Triazines	Azines et dérivés	3,04	NA
Terbuméton-deséthyl	30125-64-5	M(H)	Triazines	Azines et dérivés	2,56	NA
Terbutylazine	5915-41-3	H	Chlorotriazines	Azines et dérivés	3,4	NA
Terbutylazine-deséthyl	30125-63-4	M(H)	Chlorotriazines	Azines et dérivés	2,3	NA
Tétraconazole	112281-77-3	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	3,56	16,98 jours (poisson)
Tétradifon	116-29-0	I	Organochlorés	Organochlorés	4,61	NA
Tétraméthrine	7696-12-0	I	Pyréthrinoïdes	Pyréthrinoïdes	4,6	NA
Transfluthrine	118712-89-3	I	Pyréthrinoïdes	Pyréthrinoïdes	5,46	NA
Triadimérol	55219-65-3	F	Triazoles	Polyazoles et dérivés	3,18	NA
Trifloxystrobin	141517-21-7	F	Bêta-méthoxyacrylates	Bêta-méthoxyacrylates	4,5	13-42 heures (rat)
Trifluraline	1582-09-8	H	Dinitrobenzènes	Nitrobenzènes et dérivés	5,27	4,17 jours (poisson)
Vinclozoline	50471-44-8	F	Oxazoles	Polyazoles et dérivés	3,02	23-36 heures (humain)
Zoxamide	156052-68-5	F	Benzamides	Amides et dérivés	3,76	12-14 heures (humain)

1 : I : Insecticide ; H : Herbicide ; F : Fongicide ; M(X) : Métabolite de X

2 : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Annexe 4

Transitions MRM en LC-MS/MS et GC-MS/MS

LC-MS/MS :

Tableau A (1/3)			
Composé	Transition	Composé	Transition
2,4,5-T	(-) 252,9>195(4) (-) 252,9>159 (20)	Indoxacarbe	(+)528,4>293,3(10) (+)528,4>105,2(40)
2,4-D	(-) 211>163(3) (-)219>215(22) (-)219>161 (4)	loxynil	(-)369,8>215(28) (-)369,8>126,9(24)
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	(+)182,1>88(16) (+)182,1>84,1(24)	lprovalicarbe	(+)321,2>119,2(17) (+)321,2>91,2(50)
2-imidazolidinethione	(+)103>70,9(48) (+)103>46,1(4)	Isoproturon d6	(+)213,2>78,1(16) (+)312,2>52,2(16)
2ilmidazolidone	(+)87,1>46,1(4) (+)87,1>44,1(16)	Isoproturon	(+)207,1>72,1(16) (+)207,1>46,2(16)
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	(+)153,1>84(16) (+)153,1>43,1(28)	Isoxaben	(+)333,2>165,1(16) (+)333,2>107(68)
3-méthyl-4-nitrophénol	(-)152>122(12) (-)152>46(44)	Krésoxim-méthyl	(+)314,1>235,2(9) (+)314,1>222,2(9)
4-nitrophénol	(-)138>108(12) (-)138>92(20)	Linuron	(+)249>182(12) (+)249>160(12)
Acéphate	(+)184>143(4) (-)184>95(24)	Lufénurone	(-)509>339(5) (-)509>326(9)
Acétamipride	(+)225>128(20) (+)223>126(20)	Malaoxon	(+)315,1>127,1(0) (+)315,1>99,1(16)
Acétochlore d11	(+)281,2>235,2(5) (+)281,2>159,2(13)	Malathion	(+)331>127(5) (+)331>99(10)
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthylbutanoïque	(-) 211,1>167(0) (-) 211>34,9(8)	MCPA	(-)201>143(5) (-)199>141(9)
Acide 3-phénoxybenzoïque	(-)213,1>169(0) (-)213,1>93(12)	Mécoprop	(-)215>143(5) (-)213>141(5) (-)213>105(25)
Atrazine	(+) 216,1>174,1(16) (+) 216,1>68,1(40)	Mépanipirim	(+)224,1>106,1(21) (+)224,1>77,1(41)
Atrazine d5	(+)221,1>179,1(16) (+)221,1>69,1(40)	Métalaxyl	(+)280,2>220,2(5) (+)280,2>160,2(17)
Atrazine-déisopropyl	(+)174,1>68,1(29) (+)174,1>43,1(37)	Méthamidophos	(+)142>125(8) (+)142>94(8)
Atrazine-déséthyl	(+) 188>146(16) (+)188>104(27)	Méthomyl	(+)163,1>106,1(5) (+)163,1>88,1(5)
Azinphos-éthyl	(+)346,1>132,1(8) (+)346,1>77,1(36)	Métidathion	(+)303>145(4) (+)303>85,1(16)
Azinphos-méthyl	(+)318>132,1(8) (+)318>77(32)	Monocrotophos	(+)224,1>193(0) (+)224,1>127(8)
Azoxystrobine	(+)404,1>372,2(6) (+)404,1>344,2(21)	Myclobutanil	(+)289,1>125,1(33) (+)289,1>70,2(13)
Boscalid	(+) 343>307,2(13) (+) 343>271,1(29)	N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	(+)278,1>125(24) (+)278,1>79,1(36)
Carfentrazone-éthyl	(+)412,1>366,1(9) (+)412,1>346,1(21)	Ométhoate	(+)214>183(4) (+)214>125(16)

Tableau A (2/3)			
Composé	Transition	Composé	Transition
Chlorfenvinphos	(+) 359>155(10) (+) 359>127(15)	Oryzalin	(-)345,1>281,2(5) (-)345,1>78(29)
Chlortoluron	(+)213,1>72,1(17) (+)213,1>46,1(13)	Oxadixyl	(+)279,1>219,1(4) (+)279,1>132,1(32)
Cinétrine I	(+)317,2>107(20) (+)317,2>79,1(30)	Paraoxon-éthyl	(+)276,1>220,1(8) (+)276,1>94,1(40)
Clomazone	(+)240,1>125(16) (+)240,1>89(56)	Penconazole	(+)284,1>159(25) (+)284,1>70,2(13)
Cyanazine	(+)241,1>214,1(12) (+)241,1>68,1(40)	Pendiméthaline	(+)282,2>212(0) (+)282,2>194,1(5)
Cyproconazole	(+)262,1>125(32) (+)292,1>70,1(16)	Péthoxamide	(+)296,4>131,3(20) (+)296,4>91,2(50)
Cyprodinil	(+)226,1>93,1(37) (+)226,1>77,1(49)	Phosalone	(+)368>182(10) (+)368>111(40)
Diazinon	(+)305,1>169,1(17) (+)305,1>153,1(17)	Profénofos	(+)373>302,9(12) (+)373>128(48)
Dicamba	(-)221>177(0) (-)219>175(0)	Propiconazole	(+)342,1>159(33) (+)342,1>69,2(13)
Diéthylphosphate	(-)153>124,9(4) (-)153>78,9(20)	Propoxur	(+)210,1>168,1(5) (+)210,1>111,1(9)
Diéthylthiophosphate	(-)169>140,9(4) (-)169>94,8(16)	Propylène thiourea	(+)117,1>58,1(12) (+)117,1>41,1(24)
Difénoconazole	(+)406,1>250,9(20) (+)406,1>111(64)	Propyzamide	(+)256>190(8) (+)256>172,9(20)
Diméthoate	(+)230>199(1) (+)230>125(18)	Pyraclostrobin	(+) 388,1 > 194,2 (5) (+) 388,1 > 163,1 (17)
Diméthomorphe	(+)398,1>301,2(17) (+)388,1>165,1(29)	Pyréthrine I	(+)329,2>161,1(5) (+)329,2>143,1(9)
Diméthylthiophosphate	(-)157>141,9(12) (-)157>111,8(20)	Pyréthrine II	(+)373,2>161,1(9) (+)373,2>69,1(13)
Diméthylphosphate	(-)125>78,9(24) (-)125>62,9(12)	Pyriméthanyl	(+)200,1>107,2(25) (+)200,1>82,2(25)
Diuron	(+)233>72,1(20) (+)233>46,2(12)	Pyrimiphos-méthyl	(+)306,1>164,2(16) (+)306,1>95,1(24)
Époxiconazole	(+)330,1>141 (20) (+)330,1>121 (20)	Quinalphos	(+)299,1>163(20) (+)299,1>147,1(20)
Etrimfos	(+)293,1>79(36) (+)293,1>56,1(32)	Quinoxifène	(+)308>197(33) (+)308>162,1(50)
Fenamidone	(+)312,1>92,1(21) (+)312,1>65,2(50)	Simazine	(+)202,1>132,1(16) (+)202,1>68,1(33)
Fenhexamid	(+)302,1>97,2(21) (+)302,1>55,2(41)	Simazine d10	(+)212,1>137,1(16) (+)212,1>134,2(16)
Fensulfothion	(+)309>173,1(16) (+)309>157,1(20)	Spiroxamine	(+)298,3>144,2(13) (+)298,3>100,2(29)
Fenthion-sulfoxide	(+)295>208,1(12) (+)295>109(28)	Tébuconazole	(+)308,2>125,1(37) (+)308,2>70,1(21)
Fipronil	(-)434,9>330(5) (-)434,9>250(17)	Tébufénozide	(+)353,2>133,1(9) (+)353,2>105,2(41)
Fipronil sulfone	(-)450,9>414,9(8) (-)450,9>282(20)	Terbuméton	(+)226,4>170,3(20) (+)226,4>57,3(40)

Tableau A (3/3)			
Composé	Transition	Composé	Transition
Fluazinam	(-)462,9>416(13) (-)462,9>398,1(9)	Terbuméton-deséthyl	(+)198,3>142,3(20) (+)198,3>57,3(30)
Fludioxonil	(-)247>180,1(25) (-)247>151,1(21)	Terbuthylazine	(+)230,1>174,1(12) (+)230,1>68,1(40)
Flufénoxuron	(+)489,1>158,1(13) (+)489,1>141,1(49)	Terbuthylazine-deséthyl	(+)202,1>79,1(28) (+)202,1>153,1(17)
Fluroxypyr	(-)253>233(5) (-)253>195(5)	Tétraconazole	(+)372>158,9(32) (+)372>70(20)
Flusilazole	(+)316,1>273,2(13) (+)316,1>165,1(25)	Triadiménol	(+)296,1>99,2(9) (+)296,1>70,2(5)
Hexazinone	(+)253,5>171,3(10) (+)253,5>71,3(30)	Trifloxystrobine	(+)409,1>186,1(9) (+)409,1>145,1(49)
Hexythiazox	(+)353,1>228,1(5) (+)353,1>168,1(21)	Zoxamide	(+)336>187(17) (+)336>159(41)
Imidaclopride	(+)258>211(10) (+)256>209(10)		

GC-MS/MS :

Tableau B (1/2)			
Composé	Transition	Composé	Transition
2,4-DDD	(+)235>165(40) (+)235>199(15) (+)237>201(40)	Endrine	(+)153>97(20) (+)231>129(20) (+)231>175(10)
2,4-DDE	(+)246>176(40) (+)246>211(20) (+)316>246(20)	Ethion	(+)153>97(20) (+)231>129(20) (+)231>175(10)
2,4-DDT	(+)235>165(40) (+)235>199(25) (+)237>201(40)	Fenclorphos	(+)285>93(20) (+)284>240(30)
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	(+)197>107(40) (+)197>169(10) (+)199>171(10)	Fénitrothion	(+)260>109(20) (+)277>109(20) (+)277>260(5)
4,4-DDD	(+)235>165(40) (+)235>199(25) (+)237>201(40)	Fenpropathrin	(+)125>55(20) (+)265>210(10)
4,4-DDE	(+)246>176(40) (+)246>211(20) (+)316>246(20)	HCB (Hexachlorobenzène)	(+)284>214(34) (+)284>249(40) (+)286>251(40)
4,4-DDT d8	(+)243>173(20) (+)254>184(20)	Heptachlore	(+)100>65(20) (+)272>117(40) (+)272>237(20)
Acétochlore	(+)146>131(20) (+)162>147(20)	Heptachlore exopside (trans)	(+)135>99(20) (+)183>119(40) (+)183>155(15)
Acétochlore d11	(+)157>139(20) (+)173>155(20)	Heptachlore epoxide (cis)	(+)353>263(25) (+)355>265(20) (+)353>282(20)
Aclonifène	(+)212>182(15) (+)264>194(15) (+)264>212(15)	Lindane	(+)183>147(20) (+)181>109(30) (+)181>145(15)
Alachlore	(+)160>130(20) (+)188>130(40) (+)188>160(10)	Métolachlore	(+)162>132(25) (+)162>133(20) (+)238>162(20)
Aldrine	(+)263>191(40) (+)263>193(40) (+)265>195(40)	Métribuzine	(+)198>55(25) (+)198>82(25) (+)198>89(25)

Tableau B (2/2)			
Composé	Transition	Composé	Transition
Allethrine	(+)123>43(10) (+)123>81(10) (+)136>93(10)	Mirex	(+)271,6>237(20) (+)273,6>239(20)
Alpha-HCH	(+)217>145(20) (+)181>109(30) (+)181>145(15)	Oxadiazon	(+)175>76(40) (+)175>112(15) (+)258>175(15)
Bêta-HCH	(+)217>145(20) (+)181>109(30) (+)181>145(15)	Parathion	(+)139>81(20) (+)291>81(40) (+)291>109(10)
Bifenthrine	(+)166>165(20) (+)181>165(30) (+)181>166(10)	Parathion-méthyl	(+)125>47(20) (+)263>79(35) (+)263>109(20)
Bromophos-éthyl	(+)97>79(20) (+)359>303(20)	Pentachloroanisole	(+)237>119(40) (+)265>237(20)
Bromopropylate	(+)341>183(20) (+)341>185(20)	Pentachlorophénylsulfure de méthyl	(+)294>261(20) (+)296>263(20)
Chlordane 1 et 2	(+)373>264(25) (+)373>266(20) (+)373>301(20)	Perméthrine	(+)183>115(20) (+)183>153(20) (+)183>168(10)
Chlordécone	(+)270>235(20) (+)272>237(20)	Pipéronyl butoxide	(+)149>65(20) (+)149>91(20)
Chlorpyriphos	(+)197>98(40) (+)197>107(40) (+)197>169(15)	Procymidone	(+)96>53(20) (+)283>67(40) (+)283>96(20)
Chlorpyriphos-méthyl	(+)288>93(40) (+)286>271(40)	Prothiofos	(+)267>221(20) (+)309>239(15)
Chlorthal-diméthyl	(+)299>221(20) (+)332>301(20)	Pyrimiphos-éthyl	(+)168>100(20) (+)333>180(20)
Dicofol	(+)139>111(20) (+)250>139(20)	Tétradifon	(+)229>201(20) (+)356>229(10)
Dieldrine	(+)263>191(50) (+)263>193(50)	Tétraméthrine	(+)164>77(30) (+)164>107(10) (+)164>135(10)
Diflufénican	(+)266>218(25) (+)266>238(25) (+)394>266(15)	Transfluthrine	(+)163>113(20) (+)163>127(10) (+)163>143(20)
Dyphonate	(+)109>63(20) (+)137>81(20)	Trifluraline	(+)264>160(20) (+)306>160(30) (+)306>264(10)
Endosulfan-alpha	(+)159>89(40) (+)195>125(25) (+)241>206(15)	Vinclozoline	(+)187>124(20) (+)212>145(25) (+)285>212(20)

Annexe 5

Rendements d'extraction obtenus lors du développement de la méthode d'extraction

Tableau A : Rendements d'extraction obtenus lors de l'optimisation du solvant d'extraction et la durée d'extraction

Tableau B : Rendements d'extraction obtenus lors de l'optimisation du volume de solvant et du nombre d'extraction, du type d'agitation et %P obtenu lors de l'étude de l'effet de l'évaporation.

Tableau A (1/5)		Solvant d'extraction						Cinétique d'extraction			
Composé	Famille chimique	AcEt	MeOH	ACN	DCM	Hexane	ACN/MeOH	15 min	30 min	45 min	60 min
2,4,5-T	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	0%	39%	0%	0%	0%	24%	27%	34%	35%	32%
2,4-D	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	0%	50%	0%	0%	0%	23%	32%	35%	27%	29%
2,4-DDD	Organochlorés	5%	33%	7%	10%	50%	48%	22%	38%	52%	50%
2,4-DDE	Organochlorés	6%	40%	9%	12%	42%	31%	34%	51%	55%	46%
2,4-DDT	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	Azines et dérivés	4%	57%	5%	12%	13%	30%	45%	59%	61%	60%
2-Imidazolidinethione	Urées et dérivés	0%	43%	16%	16%	12%	26%	47%	50%	54%	49%
2-Imidazolidone	Urées et dérivés	12%	80%	17%	28%	19%	90%	72%	88%	78%	96%
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Azines et dérivés	7%	63%	7%	19%	17%	39%	50%	64%	67%	65%
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	Azines et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-méthyl-4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	13%	62%	12%	13%	12%	49%	37%	59%	58%	58%
4,4-DDD	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4,4-DDE	Organochlorés	8%	37%	11%	18%	49%	46%	27%	42%	54%	50%
4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	35%	74%	15%	14%	12%	55%	54%	72%	77%	77%
Acéphate	Organophosphorés	9%	58%	7%	14%	0%	33%	73%	64%	69%	60%
Acétamipride	Azines et dérivés	6%	66%	11%	18%	13%	54%	60%	71%	71%	69%
Acétochlore	Amides et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	0%	39%	0%	0%	0%	19%	26%	30%	17%	26%
Acide 3-Phénoxybenzoïque	Acides organiques et dérivés	0%	21%	0%	1%	0%	7%	13%	28%	40%	77%
Acronifène	Nitrobenzènes et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Alachlore	Amides et dérivés	5%	26%	5%	21%	48%	7%	15%	29%	34%	28%
Aldrine	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Allethrine	Pyréthri-noïdes	15%	57%	99%	39%	173%	109%	115%	121%	101%	97%
Alpha-HCH	Organochlorés	5%	34%	0%	22%	0%	0%	9%	62%	64%	47%
Atrazine	Azines et dérivés	4%	58%	6%	13%	18%	15%	38%	56%	63%	54%
Atrazine-déi-sopropyl	Azines et dérivés	10%	56%	10%	23%	12%	33%	45%	54%	58%	58%

Tableau A (2/5)		Solvant d'extraction						Cinétique d'extraction			
Composé	Famille chimique	AcEt	MeOH	ACN	DCM	Hexane	ACN/MeOH	15 min	30 min	45 min	60 min
Atrazine-déséthyl	Azines et dérivés	6%	59%	8%	19%	11%	30%	46%	56%	60%	59%
Azinphos-éthyl	Organophosphorés	1%	73%	1%	3%	24%	37%	44%	47%	40%	67%
Azinphos-méthyl	Organophosphorés	1%	45%	1%	5%	3%	14%	44%	47%	48%	38%
Azoxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	3%	50%	3%	4%	9%	37%	38%	46%	50%	49%
Bêta-HCH	Organochlorés	4%	41%	4%	13%	46%	26%	14%	30%	74%	41%
Bifenthrine	Pyréthrinoïdes	14%	37%	18%	18%	65%	57%	28%	47%	51%	53%
Boscalid	Amides et dérivés	2%	51%	2%	3%	12%	44%	49%	28%	45%	42%
Bromophos-éthyl	Organophosphorés	5%	36%	6%	10%	56%	35%	18%	35%	48%	45%
Bromopropylate	Acides organiques et dérivés	5%	34%	4%	6%	47%	48%	16%	35%	46%	42%
Carfentrazone-éthyl	Polyazoles et dérivés	0%	9%	0%	1%	11%	20%	2%	3%	4%	3%
Chlordane 1	Organochlorés	7%	36%	8%	13%	36%	27%	25%	40%	63%	39%
Chlordane 2	Organochlorés	7%	35%	11%	14%	45%	22%	29%	50%	52%	45%
Chlorfenvinphos	Organophosphorés	2%	61%	3%	5%	21%	36%	44%	53%	55%	53%
Chlorothal-diméthyl	Acides organiques et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chlorpyriphos	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chlorpyriphos-méthyl	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chlortoluron	Urées et dérivés	9%	66%	15%	25%	20%	51%	59%	67%	71%	69%
Cinétrine I	Pyréthrinoïdes	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clomazone	Polyazoles et dérivés	7%	58%	11%	32%	28%	131%	19%	51%	83%	58%
Cyanazine	Azines et dérivés	2%	49%	2%	6%	10%	39%	40%	50%	49%	47%
Cyproconazole	Polyazoles et dérivés	2%	52%	2%	4%	19%	41%	42%	50%	58%	52%
Cyprodinil	Guanidines	4%	60%	7%	13%	21%	35%	48%	58%	61%	59%
Diazinon	Organophosphorés	3%	44%	4%	9%	17%	29%	22%	53%	60%	51%
Dicamba	Acides organiques et dérivés	0%	48%	0%	0%	0%	26%	22%	33%	37%	35%
Dicofol	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrine	Organochlorés	5%	35%	7%	8%	39%	30%	25%	48%	53%	41%
Diéthylphosphate	Organophosphorés	0%	49%	0%	0%	4%	28%	27%	33%	46%	41%
Diéthylthiophosphate	Organophosphorés	0%	51%	1%	0%	5%	33%	30%	42%	45%	47%
Difénoconazole	Polyazoles et dérivés	2%	50%	2%	3%	19%	40%	41%	48%	52%	52%
Diflufénican	Amides et dérivés	3%	36%	6%	7%	54%	59%	23%	44%	50%	50%
Diméthoate	Organophosphorés	9%	62%	10%	28%	7%	12%	52%	64%	66%	61%
Diméthomorphe	Morpholines	2%	43%	3%	3%	9%	32%	33%	38%	44%	43%
Diméthylthiophosphate	Organophosphorés	1%	40%	6%	3%	8%	37%	29%	39%	41%	39%
Diméthylphosphate	Organophosphorés	0%	74%	0%	0%	7%	41%	43%	61%	60%	67%
Diuron	Urées et dérivés	8%	66%	14%	25%	18%	52%	56%	70%	68%	71%
Dyphonate (fonofos)	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Tableau A (3/5)		Solvant d'extraction						Cinétique d'extraction			
Composé	Famille chimique	AcEt	MeOH	ACN	DCM	Hexane	ACN/MeOH	15 min	30 min	45 min	60 min
Endosulfan-alpha	Organochlorés	5%	32%	5%	7%	40%	20%	23%	25%	58%	48%
Endrine	Organochlorés	3%	24%	0%	6%	96%	25%	0%	0%	22%	40%
Époxiconazole	Polyazoles et dérivés	2%	54%	3%	5%	19%	45%	45%	52%	57%	54%
Ethion	Organophosphorés	3%	25%	3%	6%	63%	45%	7%	21%	40%	34%
Etrimfos	Organophosphorés	4%	37%	4%	10%	18%	19%	14%	39%	40%	33%
Fenamidone	Polyazoles et dérivés	1%	44%	1%	3%	9%	24%	30%	36%	40%	41%
Fenchlorphos	Organophosphorés	2%	17%	0%	8%	0%	0%	26%	11%	20%	114%
Fenhexamid	Amides et dérivés	0%	33%	6%	7%	22%	19%	19%	26%	32%	17%
Fénitrotrion	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fenpropathrin	Pyréthroïdes	5%	34%	5%	8%	48%	58%	13%	22%	43%	35%
Fensulfothion	Organophosphorés	7%	61%	5%	10%	23%	46%	36%	53%	61%	45%
Fenthion-sulfoxide	Organophosphorés	3%	84%	6%	12%	12%	37%	79%	89%	83%	89%
Fipronil	Polyazoles et dérivés	2%	53%	2%	3%	10%	38%	32%	44%	48%	47%
Fipronil sulfone	Polyazoles et dérivés	2%	51%	2%	3%	8%	38%	37%	46%	48%	48%
Fluazinam	Nitrobenzènes et dérivés	0%	1%	0%	0%	4%	13%	0%	0%	0%	0%
Fludioxonil	Polyazoles et dérivés	3%	64%	4%	8%	17%	43%	36%	48%	63%	54%
Flufénoxuron	Urées et dérivés	5%	56%	11%	14%	30%	40%	37%	46%	46%	45%
Fluroxypyr	Azines et dérivés	0%	36%	0%	0%	0%	19%	15%	25%	33%	21%
Flusilazole	Polyazoles et dérivés	2%	55%	3%	4%	20%	44%	45%	53%	58%	60%
HCB	Organochlorés	8%	30%	10%	46%	113%	105%	6%	29%	70%	56%
Heptachlore	Organochlorés	5%	52%	31%	86%	42%	33%	0%	0%	61%	30%
Heptachlore epoxide (cis)	Organochlorés	4%	35%	5%	8%	42%	12%	21%	44%	54%	42%
Heptachlore epoxide (trans)	Organochlorés	4%	35%	5%	7%	48%	10%	27%	41%	59%	49%
Hexazinone	Azines et dérivés	4%	61%	5%	8%	16%	49%	58%	64%	69%	65%
Hexythiazox	Urées et dérivés	3%	59%	4%	6%	28%	48%	41%	53%	52%	54%
Imidaclopride	Guanidines	7%	61%	10%	16%	8%	48%	61%	68%	70%	69%
Indoxacarbe	Urées et dérivés	1%	67%	3%	5%	19%	38%	20%	33%	40%	29%
Ioxynil	Benzonitriles	0%	37%	1%	1%	2%	18%	18%	28%	31%	28%
Iprovalicarbe	Carbamates et dérivés	2%	51%	2%	2%	13%	32%	34%	42%	46%	44%
Isoproturon	Urées et dérivés	8%	63%	12%	23%	22%	44%	55%	64%	68%	64%
Isoxaben	Polyazoles et dérivés	2%	54%	2%	3%	9%	38%	44%	46%	52%	50%
Krésoxim-méthyl	Bêta-methoxyacrylates	2%	53%	2%	1%	7%	32%	49%	55%	45%	68%
Lindane	Organochlorés	4%	41%	4%	13%	46%	26%	14%	30%	74%	41%
Linuron	Urées et dérivés	7%	68%	12%	32%	17%	14%	48%	63%	63%	61%
Lufénurone	Urées et dérivés	11%	63%	10%	14%	26%	49%	47%	56%	61%	60%
Malaoxon	Organophosphorés	3%	32%	3%	5%	2%	2%	19%	25%	27%	22%

Tableau A (4/5)		Solvant d'extraction						Cinétique d'extraction			
Composé	Famille chimique	AcEt	MeOH	ACN	DCM	Hexane	ACN/MeOH	15 min	30 min	45 min	60 min
Malathion	Organophosphorés	1%	41%	4%	3%	0%	4%	20%	35%	40%	29%
MCPA	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	0%	32%	0%	0%	0%	13%	19%	26%	28%	17%
Mécoprop	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	0%	49%	0%	0%	0%	16%	9%	33%	31%	30%
Mépanipirim	Azines et dérivés	4%	50%	5%	10%	17%	48%	38%	47%	48%	44%
Métalaxyl	Amides et dérivés	3%	61%	3%	5%	20%	27%	48%	57%	61%	55%
Méthamidophos	Organophosphorés	18%	64%	17%	59%	9%	14%	41%	61%	66%	61%
Méthomyl	Carbamates et dérivés	6%	20%	5%	14%	2%	2%	18%	26%	29%	27%
Métidathion	Organophosphorés	5%	71%	5%	9%	17%	14%	41%	67%	55%	52%
Métolachlore	Amides et dérivés	2%	36%	4%	5%	55%	15%	17%	27%	52%	36%
Métribuzine	Azines et dérivés	4%	38%	8%	15%	57%	39%	0%	29%	68%	57%
Mirex	Organochlorés	13%	25%	13%	16%	44%	37%	18%	33%	35%	37%
Monocrotophos	Organophosphorés	7%	56%	9%	16%	3%	10%	51%	58%	56%	55%
Myclobutanil	Polyazoles et dérivés	3%	52%	4%	7%	17%	45%	44%	56%	51%	56%
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	3%	48%	5%	9%	13%	11%	33%	45%	50%	43%
Ométhoate	Organophosphorés	6%	53%	8%	22%	2%	4%	44%	54%	51%	49%
Oryzalin	Nitrobenzènes et dérivés	0%	77%	1%	2%	9%	73%	50%	66%	65%	86%
Oxadiazon	Polyazoles et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Oxadixyl	Amides et dérivés	2%	61%	3%	4%	9%	47%	55%	61%	62%	59%
Paraoxon-éthyl	Organophosphorés	19%	42%	8%	17%	26%	11%	33%	39%	44%	50%
Parathion	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Parathion-méthyl	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Penconazole	Polyazoles et dérivés	3%	56%	4%	6%	21%	38%	42%	53%	57%	59%
Pendiméthaline	Nitrobenzènes et dérivés	4%	62%	5%	8%	25%	18%	41%	63%	60%	49%
Pentachloroanisole	Organochlorés	10%	0%	0%	64%	0%	0%	8%	10%	78%	64%
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	Organochlorés	5%	26%	17%	22%	42%	6%	15%	35%	66%	58%
Perméthrine	Pyréthroïdes	11%	38%	12%	15%	60%	54%	24%	43%	53%	57%
Péthoxamide	Amides et dérivés	2%	43%	2%	3%	15%	17%	28%	32%	39%	30%
Phosalone	Organophosphorés	1%	38%	1%	0%	8%	23%	9%	15%	23%	36%
Pipéronyl butoxide	Polyazoles et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Procymidone	Amides et dérivés	4%	39%	6%	10%	48%	46%	115%	118%	113%	106%
Profénofos	Organophosphorés	1%	25%	3%	1%	11%	19%	3%	10%	9%	4%
Propiconazole	Polyazoles et dérivés	2%	54%	3%	6%	23%	41%	42%	48%	52%	57%
Propoxur	Carbamates et dérivés	6%	63%	6%	29%	7%	27%	28%	52%	76%	55%
Propylène thiourea	Urées et dérivés	0%	46%	14%	23%	5%	28%	30%	45%	50%	50%
Propyzamide	Amides et dérivés	2%	51%	0%	10%	23%	10%	59%	48%	55%	54%
Prothiofos	Organophosphorés	5%	33%	7%	11%	50%	44%	17%	37%	63%	51%

Tableau A (5/5)		Solvant d'extraction						Cinétique d'extraction			
Composé	Famille chimique	AcEt	MeOH	ACN	DCM	Hexane	ACN/MeOH	15 min	30 min	45 min	60 min
Pyraclostrobine	Bêta-methoxyacrylates	2%	58%	3%	4%	19%	41%	47%	52%	55%	56%
Pyréthrine I	Pyréthroïdes	0%	62%	0%	0%	25%	29%	31%	45%	56%	66%
Pyréthrine II	Pyréthroïdes	0%	0%	0%	0%	0%	0%	28%	55%	27%	35%
Pyriméthanil	Guanidines	8%	57%	10%	22%	24%	9%	35%	60%	65%	59%
Pyrimiphos-éthyl	Organophosphorés	3%	35%	4%	7%	49%	17%	18%	19%	52%	34%
Pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	0%	0%	0%	0%	0%	0%	31%	51%	56%	49%
Quinalphos	Organophosphorés	4%	58%	6%	9%	24%	26%	41%	53%	60%	53%
Quinoxifène	Azines et dérivés	5%	60%	7%	9%	24%	41%	47%	55%	59%	57%
Simazine	Azines et dérivés	6%	60%	9%	20%	17%	19%	42%	57%	62%	59%
Spiroxamine	Morpholines	9%	41%	12%	14%	22%	17%	27%	39%	45%	38%
Tébuconazole	Polyazoles et dérivés	2%	54%	3%	3%	18%	42%	43%	50%	54%	54%
Tébufénoside	Amides et dérivés	1%	50%	1%	2%	11%	35%	36%	42%	46%	45%
Terbuméton	Azines et dérivés	3%	56%	4%	8%	18%	17%	38%	53%	59%	54%
Terbuméton-déséthyl	Azines et dérivés	4%	62%	5%	11%	15%	30%	50%	61%	64%	61%
Terbuthylazine	Azines et dérivés	3%	57%	5%	8%	18%	14%	38%	55%	60%	52%
Terbuthylazine-déséthyl	Azines et dérivés	4%	59%	5%	13%	15%	23%	45%	57%	61%	60%
Tétraconazole	Polyazoles et dérivés	2%	56%	3%	5%	19%	39%	44%	47%	54%	55%
Tétradifon	Organochlorés	3%	25%	5%	7%	38%	54%	13%	47%	66%	42%
Tétraméthrine	Pyréthroïdes	4%	35%	0%	0%	0%	83%	37%	47%	104%	99%
Transfluthrine	Pyréthroïdes	6%	40%	11%	14%	48%	20%	25%	53%	57%	50%
Triadiménon	Polyazoles et dérivés	2%	55%	3%	4%	18%	42%	42%	53%	59%	55%
Trifloxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	3%	55%	2%	4%	21%	39%	5%	20%	60%	34%
Trifluraline	Nitrobenzènes et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Vinclozoline	Polyazoles et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zoxamide	Amides et dérivés	1%	22%	1%	2%	9%	21%	11%	14%	13%	13%

Tableau B (1/6)		Volume de solvant et nombre d'extraction				Type d'agitation			Condition d'évap.	
Composé	Famille chimique	3x500µL	3x1000µL	1x500µL	1x1000µL	AM ver.	AM hor.	US	évap	évap avec oct.
2,4,5-T	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	60%	54%	49%	51%	70%	83%	60%	1%	-208%
2,4-D	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	41%	39%	65%	37%	54%	79%	87%	-3%	-4%
2,4-DDD	Organochlorés	87%	104%	63%	55%	167%	84%	66%	17%	48%
2,4-DDE	Organochlorés	86%	71%	58%	74%	100%	86%	79%	17%	54%
2,4-DDT	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	Azines et dérivés	72%	83%	61%	72%	70%	86%	85%	17%	7%
2-Imidazolidinethione	Urées et dérivés	48%	56%	55%	53%	79%	59%	58%	29%	100%

Tableau B (2/6)		Volume de solvant et nombre d'extraction				Type d'agitation			Condition d'évap.	
Composé	Famille chimique	3x500µL	3x1000µL	1x500µL	1x1000µL	AM ver.	AM hor.	US	évap	évap avec oct.
2-Imidazolidone	Urées et dérivés	94%	107%	93%	90%	109%	109%	84%	-2%	-3%
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Azines et dérivés	81%	94%	72%	89%	80%	89%	87%	21%	8%
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	Azines et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
3-méthyl-4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	75%	81%	81%	82%	76%	88%	73%	27%	5%
4,4-DDD	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
4,4-DDE	Organochlorés	92%	74%	59%	53%	92%	89%	72%	12%	40%
4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	101%	110%	109%	108%	103%	110%	96%	-6%	5%
Acéphate	Organophosphorés	38%	35%	30%	36%	76%	85%	74%	15%	7%
Acétamipride	Azines et dérivés	77%	90%	73%	87%	82%	86%	83%	5%	-9%
Acétochlore	Amides et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	58%	50%	50%	56%	62%	66%	57%	12%	-14%
Acide 3-Phénoxybenzoïque	Acides organiques et dérivés	60%	58%	42%	81%	82%	85%	67%	7%	4%
Aclonifène	Nitrobenzènes et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Alachlore	Amides et dérivés	70%	29%	36%	29%	156%	58%	48%	18%	87%
Aldrine	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Allethrine	Pyréthri-noïdes	121%	91%	60%	49%	155%	137%	98%	33%	2%
Alpha-HCH	Organochlorés	60%	26%	83%	37%	24%	38%	155%	82%	31%
Atrazine	Azines et dérivés	86%	81%	58%	73%	74%	88%	84%	23%	10%
Atrazine-déisopropyl	Azines et dérivés	51%	61%	42%	59%	62%	72%	68%	16%	11%
Atrazine-déséthyl	Azines et dérivés	57%	66%	49%	65%	71%	77%	76%	18%	12%
Azinphos-éthyl	Organophosphorés	64%	68%	53%	81%	76%	70%	70%	-1%	0%
Azinphos-méthyl	Organophosphorés	26%	27%	17%	32%	56%	84%	43%	11%	-41%
Azoxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	61%	68%	55%	63%	68%	73%	67%	0%	-3%
Bêta-HCH	Organochlorés	89%	75%	73%	62%	56%	71%	74%	40%	27%
Bifenthrine	Pyréthri-noïdes	81%	72%	55%	54%	106%	78%	68%	8%	-16%
Boscalid	Amides et dérivés	63%	67%	55%	79%	76%	109%	74%	-7%	-8%
Bromophos-éthyl	Organophosphorés	84%	71%	59%	68%	105%	99%	63%	32%	32%
Bromopropylate	Acides organiques et dérivés	82%	74%	56%	56%	84%	69%	62%	22%	-120%
Carfentrazone-éthyl	Polyazoles et dérivés	2%	4%	3%	6%	3%	4%	1%	21%	6%
Chlordane 1	Organochlorés	88%	59%	56%	46%	79%	86%	65%	26%	50%
Chlordane 2	Organochlorés	92%	67%	60%	49%	74%	83%	88%	22%	52%
Chlorfenvinphos	Organophosphorés	74%	67%	55%	71%	78%	85%	74%	12%	1%
Chlorothal-diméthyl	Acides organiques et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Chlorpyriphos	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Chlorpyriphos-méthyl	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Chlortoluron	Urées et dérivés	81%	83%	76%	84%	82%	86%	82%	5%	2%

Tableau B (3/6)		Volume de solvant et nombre d'extraction				Type d'agitation			Condition d'évap.	
Composé	Famille chimique	3x500µL	3x1000µL	1x500µL	1x1000µL	AM ver.	AM hor.	US	évap	évap avec oct.
Cinétrine I	Pyréthroïdes	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Clomazone	Polyazoles et dérivés	66%	195%	36%	79%	63%	71%	109%	40%	6%
Cyanazine	Azines et dérivés	53%	57%	51%	56%	60%	65%	60%	2%	6%
Cyproconazole	Polyazoles et dérivés	65%	78%	61%	71%	72%	77%	70%	11%	-108%
Cyprodinil	Guanidines	82%	81%	67%	78%	79%	92%	81%	18%	3%
Diazinon	Organophosphorés	122%	123%	30%	68%	53%	77%	85%	45%	7%
Dicamba	Acides organiques et dérivés	36%	51%	51%	56%	62%	73%	58%	10%	9%
Dicofol	Organochlorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Dieldrine	Organochlorés	91%	60%	54%	47%	78%	95%	91%	-7%	42%
Diéthylphosphate	Organophosphorés	67%	70%	57%	67%	80%	74%	71%	7%	-1%
Diéthylthiophosphate	Organophosphorés	67%	72%	67%	70%	70%	76%	72%	17%	59%
Difénoconazole	Polyazoles et dérivés	62%	65%	59%	67%	69%	77%	68%	2%	-1%
Diflufénican	Amides et dérivés	84%	91%	55%	57%	77%	72%	63%	-5%	-24%
Diméthoate	Organophosphorés	35%	40%	26%	31%	64%	70%	74%	14%	8%
Diméthomorphe	Morpholines	60%	64%	49%	61%	66%	67%	66%	1%	-121%
Diméthylthiophosphate	Organophosphorés	51%	51%	53%	53%	54%	50%	52%	26%	52%
Diméthylphosphate	Organophosphorés	97%	88%	78%	99%	106%	96%	96%	5%	4%
Diuron	Urées et dérivés	78%	89%	78%	87%	73%	87%	77%	8%	6%
Dyphonate (fonofos)	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Endosulfan-alpha	Organochlorés	78%	58%	58%	50%	27%	54%	62%	40%	53%
Endrine	Organochlorés	88%	69%	55%	49%	66%	118%	67%	43%	2%
Époxiconazole	Polyazoles et dérivés	70%	71%	64%	74%	77%	82%	75%	5%	0%
Ethion	Organophosphorés	88%	87%	57%	52%	80%	90%	66%	34%	-52%
Etrifos	Organophosphorés	36%	34%	8%	21%	10%	56%	35%	44%	4%
Fenamidone	Polyazoles et dérivés	50%	45%	40%	48%	60%	64%	56%	5%	3%
Fenchlorphos	Organophosphorés	70%	31%	47%	33%	95%	17%	17%	75%	-132%
Fenhexamid	Amides et dérivés	27%	45%	23%	47%	53%	60%	53%	23%	-1%
Fénitrotion	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Fenprothrin	Pyréthroïdes	93%	96%	61%	58%	2%	117%	72%	89%	-72%
Fensulfothion	Organophosphorés	65%	81%	63%	94%	78%	62%	65%	6%	13%
Fenthion-sulfoxide	Organophosphorés	55%	66%	53%	62%	102%	115%	101%	0%	-12%
Fipronil	Polyazoles et dérivés	57%	62%	62%	69%	69%	72%	66%	5%	0%
Fipronil sulfone	Polyazoles et dérivés	65%	67%	61%	65%	69%	74%	66%	4%	2%
Fluazinam	Nitrobenzènes et dérivés	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	6%	3%
Fludioxonil	Polyazoles et dérivés	78%	85%	85%	72%	76%	83%	77%	5%	-12%
Flufénoxuron	Urées et dérivés	55%	61%	64%	68%	66%	67%	65%	-4%	-5%

Tableau B (4/6)		Volume de solvant et nombre d'extraction				Type d'agitation			Condition d'évap.	
Composé	Famille chimique	3x500µL	3x1000µL	1x500µL	1x1000µL	AM ver.	AM hor.	US	évap	évap avec oct.
Fluroxypyr	Azines et dérivés	54%	46%	32%	51%	51%	51%	62%	7%	4%
Flusilazole	Polyazoles et dérivés	68%	71%	68%	80%	74%	79%	74%	2%	1%
HCB	Organochlorés	72%	21%	213%	62%	470%	102%	151%	94%	16%
Heptachlore	Organochlorés	157%	40%	101%	66%	153%	90%	71%	46%	30%
Heptachlore epoxide (cis)	Organochlorés	107%	61%	63%	52%	81%	88%	71%	25%	44%
Heptachlore expoxide (trans)	Organochlorés	85%	61%	63%	47%	88%	75%	76%	20%	47%
Hexazinone	Azines et dérivés	76%	89%	74%	84%	79%	88%	77%	0%	-2%
Hexythiazox	Urées et dérivés	70%	69%	63%	64%	73%	76%	61%	-1%	5%
Imidaclopride	Guanidines	66%	83%	69%	84%	75%	79%	78%	6%	4%
Indoxacarbe	Urées et dérivés	60%	31%	36%	39%	66%	80%	90%	-11%	-2%
Ioxynil	Benzonitriles	52%	43%	40%	41%	55%	61%	53%	5%	3%
Iprovalicarbe	Carbamates et dérivés	66%	64%	54%	63%	66%	77%	67%	2%	-10%
Isoproturon	Urées et dérivés	79%	86%	73%	82%	70%	89%	83%	9%	4%
Isoxaben	Polyazoles et dérivés	60%	70%	56%	64%	67%	78%	67%	5%	0%
Krésoxim-méthyl	Bêta-methoxyacrylates	86%	109%	75%	66%	98%	90%	53%	6%	-3%
Lindane	Organochlorés	89%	75%	73%	62%	56%	71%	74%	-19%	39%
Linuron	Urées et dérivés	95%	84%	75%	82%	148%	87%	64%	28%	-20%
Lufénurone	Urées et dérivés	63%	72%	70%	72%	69%	70%	67%	5%	0%
Malaoxon	Organophosphorés	1%	1%	0%	1%	8%	13%	12%	80%	5%
Malathion	Organophosphorés	18%	14%	11%	17%	25%	43%	25%	31%	4%
MCPA	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	71%	44%	58%	53%	60%	64%	52%	10%	5%
Mécoprop	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	34%	52%	61%	52%	74%	69%	52%	4%	2%
Mépanipirim	Azines et dérivés	54%	58%	54%	52%	51%	61%	45%	10%	4%
Métalaxyl	Amides et dérivés	79%	90%	61%	79%	63%	87%	86%	7%	3%
Méthamidophos	Organophosphorés	59%	77%	45%	62%	57%	62%	60%	50%	10%
Méthomyl	Carbamates et dérivés	6%	7%	4%	6%	14%	17%	14%	15%	6%
Métidathion	Organophosphorés	47%	33%	26%	30%	81%	33%	90%	11%	-6%
Métolachlore	Amides et dérivés	119%	72%	73%	55%	90%	80%	70%	13%	-1%
Métribuzine	Azines et dérivés	108%	111%	76%	64%	47%	86%	88%	26%	-75%
Mirex	Organochlorés	55%	49%	41%	39%	83%	57%	44%	2%	30%
Monocrotophos	Organophosphorés	14%	14%	11%	12%	55%	61%	53%	14%	7%
Myclobutanil	Polyazoles et dérivés	69%	77%	67%	74%	72%	76%	71%	4%	-7%
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	36%	34%	22%	29%	45%	56%	52%	13%	8%
Ométhoate	Organophosphorés	5%	6%	4%	4%	36%	44%	43%	40%	8%
Oryzalin	Nitrobenzènes et dérivés	62%	79%	79%	74%	60%	83%	90%	18%	5%
Oxadiazon	Polyazoles et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence

Tableau B (5/6)		Volume de solvant et nombre d'extraction				Type d'agitation			Condition d'évap.	
Composé	Famille chimique	3x500µL	3x1000µL	1x500µL	1x1000µL	AM ver.	AM hor.	US	évap	évap avec oct.
Oxadixyl	Amides et dérivés	75%	88%	69%	80%	77%	83%	75%	5%	-1%
Paraoxon-éthyl	Organophosphorés	49%	60%	26%	53%	37%	47%	44%	26%	4%
Parathion	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Parathion-méthyl	Organophosphorés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Penconazole	Polyazoles et dérivés	75%	74%	64%	75%	63%	90%	77%	7%	1%
Pendiméthaline	Nitrobenzènes et dérivés	81%	80%	59%	68%	61%	63%	82%	28%	3%
Pentachloroanisole	Organochlorés	0%	25%	229%	0%	58%	30%	76%	92%	27%
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	Organochlorés	95%	56%	70%	78%	105%	72%	100%	53%	18%
Perméthrine	Pyréthroïdes	74%	73%	62%	63%	88%	59%	78%	-4%	-7%
Péthoxamide	Amides et dérivés	41%	35%	26%	31%	40%	48%	47%	25%	3%
Phosalone	Organophosphorés	32%	34%	32%	30%	30%	22%	20%	16%	7%
Pipéronyl butoxide	Polyazoles et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Procymidone	Amides et dérivés	127%	99%	89%	103%	153%	137%	99%	4%	37%
Profénofos	Organophosphorés	5%	4%	6%	6%	3%	5%	2%	38%	1%
Propiconazole	Polyazoles et dérivés	64%	73%	62%	71%	70%	76%	64%	5%	0%
Propoxur	Carbamates et dérivés	95%	145%	44%	71%	58%	77%	81%	38%	6%
Propylène thiourea	Urées et dérivés	46%	56%	49%	58%	67%	63%	58%	32%	100%
Propyzamide	Amides et dérivés	82%	91%	45%	65%	94%	62%	98%	14%	1%
Prothiofos	Organophosphorés	93%	77%	56%	50%	80%	98%	91%	27%	22%
Pyraclostrobin	Bêta-methoxyacrylates	67%	89%	61%	74%	70%	75%	72%	-4%	-1%
Pyréthrine I	Pyréthroïdes	51%	47%	54%	68%	44%	52%	50%	-17%	-7%
Pyréthrine II	Pyréthroïdes	21%	61%	75%	34%	26%	25%	100%	16%	6%
Pyriméthanol	Guanidines	113%	102%	49%	83%	82%	98%	92%	28%	5%
Pyrimiphos-éthyl	Organophosphorés	88%	80%	66%	55%	101%	76%	58%	17%	32%
Pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	66%	64%	35%	50%	60%	75%	78%	29%	8%
Quinalphos	Organophosphorés	70%	66%	50%	64%	66%	66%	70%	20%	4%
Quinoxifène	Azines et dérivés	71%	76%	66%	73%	74%	84%	73%	4%	0%
Simazine	Azines et dérivés	77%	79%	56%	72%	73%	85%	83%	17%	11%
Spiroxamine	Morpholines	84%	66%	27%	47%	34%	75%	78%	30%	2%
Tébuconazole	Polyazoles et dérivés	65%	69%	62%	71%	71%	75%	66%	8%	2%
Tébufénoside	Amides et dérivés	57%	61%	53%	62%	64%	69%	63%	4%	0%
Terbuméton	Azines et dérivés	105%	90%	62%	75%	67%	91%	89%	21%	6%
Terbuméton-déséthyl	Azines et dérivés	83%	89%	58%	81%	69%	89%	87%	17%	6%
Terbuthylazine	Azines et dérivés	94%	85%	54%	73%	78%	92%	85%	20%	20%
Terbuthylazine-déséthyl	Azines et dérivés	72%	74%	57%	74%	70%	82%	80%	14%	8%
Tétraconazole	Polyazoles et dérivés	68%	71%	64%	72%	73%	85%	73%	5%	-1%

Tableau B (6/6)		Volume de solvant et nombre d'extraction				Type d'agitation			Condition d'évap.	
Composé	Famille chimique	3x500µL	3x1000µL	1x500µL	1x1000µL	AM ver.	AM hor.	US	évap	évap avec oct.
Tétradifon	Organochlorés	72%	85%	59%	66%	70%	61%	68%	-10%	-47%
Tétramethrine	Pyréthroïdes	77%	68%	45%	54%	231%	168%	112%	20%	-105%
Transfluthrine	Pyréthroïdes	131%	66%	74%	57%	92%	85%	89%	26%	21%
Triadimérol	Polyazoles et dérivés	68%	74%	68%	77%	72%	88%	76%	5%	-99%
Trifloxystrobine	Bêta-méthoxyacrylates	68%	70%	61%	70%	70%	71%	67%	0%	0%
Trifluraline	Nitrobenzènes et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Vinclozoline	Polyazoles et dérivés	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Présence
Zoxamide	Amides et dérivés	11%	11%	9%	12%	9%	11%	10%	3%	5%

Annexe 6

Les tests statistiques

Test de Shapiro-Wilk :

L'objectif du test est de tester l'adéquation des données x_i d'une série de taille n à la loi normale. La statistique du test W s'écrit :

$$W = \frac{\left[\sum_{i=1}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} a_i (x_{(n-i+1)} - x_{(i)}) \right]^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Où :

- $x_{(i)}$ correspond à la série de données triées ;
- $\lfloor \frac{n}{2} \rfloor$ correspond à la partie entière du rapport $n/2$;
- \bar{x} : moyenne des données x_i ;
- a_i : constante générée à partir de la moyenne et de la matrice de covariance des quantiles d'un échantillon de taille n suivant la loi normale. Elle est déterminée à partir de table.

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Hypothèse de base : H_0 : la série suit une loi normale ;
2. Trier les données x_i par ordre croissant pour obtenir la série $x_{(i)}$;
3. Calculer les écarts $(x_{(n-i+1)} - x_{(i)})$;
4. Lire dans la table pour n , les valeurs du coefficients a_i ;
5. Former le numérateur de W : $W_n = \left[\sum_{i=1}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} a_i (x_{(n-i+1)} - x_{(i)}) \right]^2$;
6. Former le dénominateur de W : $W_d = \sum_i (x_i - \bar{x})^2$;
7. Calculer W : $W = W_n / W_d$;
8. Déterminer W_{crit} dans la table de Shapiro-Wilk pour un seuil de risque α et un effectif n .

La région critique (rejet de H_0) du test est $R.C. : W < W_{crit}$. Plus W est élevé, plus la compatibilité avec la loi normale est crédible.

Test de Brown-Forsythe :

L'objectif du test est vérifier l'homogénéité des variances entre K séries. La statistique du test W s'écrit :

$$W = \frac{(n - K) \sum_{k=1}^K n_k (\bar{z}_k - \bar{z})^2}{(K - 1) \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} (z_{ik} - \bar{z}_k)^2}$$

Où :

- n correspond au nombre total de données ;
- n_k correspond à l'effectif de la série k ;
- z_{ik} correspond à la transformation des variables $z_{ik} = |x_{ik} - \widetilde{x}_k|$ avec x_{ik} la valeur i de la série k et \widetilde{x}_k la médiane des valeurs de la série k ;
- \overline{z}_k correspond à la moyenne des z_{ik} pour la série k ;
- \bar{z} correspond à la moyenne des z_{ik} .

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Hypothèse de base : H_0 : les variances sont identiques entre les séries ;
2. Calculer les médianes de chaque série : \widetilde{x}_k ;
3. Calculer les biais z_{ik} : $z_{ik} = |x_{ik} - \widetilde{x}_k|$;
4. Pour chaque série, calculer $n_k, \overline{z}_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} z_{ik}$ et $\sum_{i=1}^{n_k} (z_{ik} - \overline{z}_k)^2$;
5. Calculer la moyenne des z_{ik} : $\bar{z} = \frac{1}{n} \sum z_{ik}$;
6. Former la quantité A : $A = \sum_{k=1}^K n_k (\overline{z}_k - \bar{z})^2$;
7. Former la quantité B : $B = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} (z_{ik} - \overline{z}_k)^2$;
8. Calculer W : $W = \frac{(n-K) \times A}{(K-1) \times B}$;
9. Déterminer $F_{1-\alpha}(K-1, n-K)$ pour un seuil de risque α et les degrés de liberté $(K-1)$ et $(n-K)$.

La région critique (rejet de H_0) du test est $R.C. : W \geq F_{1-\alpha}(K-1, n-K)$. Avec $F_{1-\alpha}(K-1, n-K)$ le quantile de l'ordre $(1 - \alpha)$ de la loi de Fisher.

Test de Student pour variances égales :

L'objectif du test est de comparer deux moyennes dont les variances sont égales. La statistique du test T s'écrit :

$$T = \frac{D}{\widehat{\sigma}_D} = \frac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Où :

- D correspond à l'écart entre les moyennes ;
- $\widehat{\sigma}_D$ correspond à l'écart-type de D ;
- \overline{X}_1 et \overline{X}_2 correspondent aux moyennes des séries 1 et 2 ;
- s correspond à l'écart type commun ;
- n_1 et n_2 correspondent aux effectifs des séries 1 et 2.

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Hypothèse de base : H_0 : les moyennes sont identiques entre les 2 séries ;
2. Calculer l'écart entre les moyennes : $D = \bar{X}_1 - \bar{X}_2$;
3. Calculer l'écart-type de chaque série : $s_k^2 = \frac{1}{n_k-1} \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ij} - \bar{x}_k)^2$;
4. Calculer l'écart-type commun : $s = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}$;
5. Calculer l'écart-type e D : $\widehat{\sigma}_D = s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$;
6. Calculer T : $T = D / \widehat{\sigma}_D$;
7. Déterminer $t_{1-\alpha/2}(\nu)$ pour un seuil de risque α et les degrés de liberté ν ($\nu = n_1 + n_2 - 2$).

La région critique (rejet de H_0) du test est $R.C. : |T| \geq t_{1-\alpha/2}(\nu)$. Avec $t_{1-\alpha/2}(\nu)$ le quantile de l'ordre $1 - \alpha/2(\nu)$ de la loi de Student.

Test de Student pour variances inégales :

L'objectif du test est de comparer deux moyennes dont les variances sont inégales. La statistique du test T s'écrit :

$$T = \frac{D}{\widehat{\sigma}_D} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

Où :

- D correspond à l'écart entre les moyennes ;
- $\widehat{\sigma}_D$ correspond à l'écart-type de D ;
- \bar{X}_1 et \bar{X}_2 correspondent aux moyennes des séries 1 et 2 ;
- s_1 et s_2 correspondent aux écarts type des séries 1 et 2 ;
- n_1 et n_2 correspondent aux effectifs des séries 1 et 2.

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Hypothèse de base : H_0 : les moyennes sont identiques entre les 2 séries ;
2. Calculer l'écart entre les moyennes : $D = \bar{X}_1 - \bar{X}_2$;
3. Calculer l'écart-type de chaque série : $s_k^2 = \frac{1}{n_k-1} \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ij} - \bar{x}_k)^2$;
4. Calculer l'écart-type e D : $\widehat{\sigma}_D = \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}$;
5. Calculer T : $T = D / \widehat{\sigma}_D$;

$$6. \text{ Calculer le nombre de degrés de liberté : } \nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)}} ;$$

7. Déterminer $t_{1-\alpha/2}(\nu)$ pour un seuil de risque α et un degré de liberté ν .

La région critique (rejet de H_0) du test est $R.C. : |T| \geq t_{1-\alpha/2}(\nu)$. Avec $t_{1-\alpha/2}(\nu)$ le quantile de l'ordre $1 - \alpha/2(\nu)$ de la loi de Student.

Test ANOVA à 1 facteur pour des variances égales :

L'objectif du test est de comparer K moyennes dont les variances sont égales. La statistique du test F s'écrit :

$$F = \frac{\frac{SCE}{K-1}}{\frac{SCR}{n-K}} = \frac{CME}{CMR}$$

Où :

- SCE correspond à la somme des carrés inter-classes, soit la variabilité des moyennes ;
- SCR correspond à la somme des carrés intra-classes, soit la variabilité à l'intérieur des groupes ;
- CME correspond aux carrés moyennes inter-classe ;
- CMR correspond aux carrés moyennes intra-classes.

Remarque : $SCT = SCE + SCR$ avec SCT la somme des carrés totaux, soit la variabilité totale.

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Hypothèse de base : H_0 : les moyennes sont identiques entre les K séries ;
2. Calculer la moyenne $\bar{x} : \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$;
3. Calculer pour chaque série, la moyenne $\bar{x}_k : \bar{x}_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} x_{ik}$;
4. Calculer SCT : $SCT = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$;
5. Calculer SCE : $SCE = \sum_{k=1}^K n_k (\bar{x}_k - \bar{x})^2$;
6. Calculer SCR : $SCR = SCT - SCE$;
7. Calculer CME : $CME = SCE / (K - 1)$;
8. Calculer CMR : $CMR = SCR / (n - 1)$;
9. Calculer F : $F = CME / CMR$;
10. Déterminer $F_{1-\alpha}(K - 1, n - K)$ pour un seuil de risque α et les degrés de liberté (K-1) et (n-K).

La région critique (rejet de H_0) du test est $R.C. : F \geq F_{1-\alpha}(K-1, n-K)$. Avec $F_{1-\alpha}(K-1, n-K)$ le quantile de l'ordre $(1-\alpha)$ de la loi de Fisher.

Test ANOVA à 1 facteur pour des variances inégales :

L'objectif du test est de comparer K moyennes dont les variances sont inégales. La statistique du test F s'écrit :

$$F = \frac{\frac{\sum_k \omega_k (\bar{x}_k - \bar{x}')^2}{K-1}}{1 + \frac{2(K-2)}{K^2-1} \sum_k \left(\frac{1}{n_k-1} \right) \left(1 - \frac{\omega_k}{\sum_k \omega_k} \right)^2}$$

Où :

- ω_k correspond à la pondération de la série k ;
- \bar{x}_k correspond à la moyenne de la série k ;
- \bar{x}' correspond à la moyenne pondérée ;
- n_k correspond à l'effectif de la série k .

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Hypothèse de base : H_0 : les moyennes sont identiques entre les K séries ;
2. Pour chaque série, calculer n_k , s_k^2 , \bar{x}_k et $\omega_k = n_k/s_k^2$;
3. Calculer \bar{x}' : $\bar{x}' = \frac{\sum_k \omega_k \bar{x}_k}{\sum_k \omega_k}$;
4. Calculer A : $A = \sum_k \omega_k (\bar{x}_k - \bar{x}')^2$;
5. Calculer B : $B = \sum_k \left(\frac{1}{n_k-1} \right) \left(1 - \frac{\omega_k}{\sum_k \omega_k} \right)^2$;
6. Calculer F : $F = \frac{A/(K-1)}{1 + \frac{2(K-2)}{K^2-1} \times B}$;
7. Calculer ν : $\nu = \frac{K^2-1}{3 \times B}$;
8. Déterminer $F_{1-\alpha}(K-1, \nu)$ pour un seuil de risque α et les degrés de liberté $(K-1)$ et $(n-K)$.

La région critique (rejet de H_0) du test est $R.C. : F \geq F_{1-\alpha}(K-1, \nu)$. Avec $F_{1-\alpha}(K-1, \nu)$ le quantile de l'ordre $(1-\alpha)$ de la loi de Fisher.

Test de Wilcoxon – Mann - Whitney :

L'objectif du test est de comparer 2 moyennes. Soit le groupe 1 constitué de n_1 données x_{i1} et le groupe 2 constitué de n_2 données x_{i2} . La statistique du test U s'écrit :

$$U = \min (U_k) = S_k - \frac{n_k(n_k - 1)}{2}$$

Où :

- S_k correspond à la somme des rangs de la série k ;
- U_k correspond à la statistique de la série k.

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Trier les x_{ik} par ordre croissant et leur attribuer un numéro x_i' ;
2. Attribuer un rang brut (sans tenir compte des ex-aequo) à chaque x_{ik} : la plus petite valeur à le rang 1 (r_{1k}) et la plus grande le rang n (r_{nk}) ;
3. Attribuer un rang moyen pour les données ayant des ex-aequo : faire la moyenne des rangs associés r_i' . Exemple : $x_1' = x_2' = x_3'$. Les rangs bruts associés sont 1, 2 et 3. Alors $r_1' = r_2' = r_3' = \frac{1+2+3}{3} = 2$;
4. Calculer la somme des rangs pour chaque groupe : $S_k = \sum_{i=1}^{n_k} r_{ik}$;
5. Calculer la statistique U pour chaque groupe : $U_k = S_k - \frac{n_k(n_k-1)}{2}$;
6. Déterminer la statistique du test : $U = \min(U_1, U_2)$;
7. En théorie, il faut comparer U à un U_{crit} obtenu dans une table de Mann-Whitney. Mais la table utilisée¹ fournit la probabilité $P(MW \leq U)$. Cette table permet de calculer directement la p-value : $p = 2 \times P(MW \leq U)$.

La région critique (rejet de H_0) du test est $R. C. : p \geq \alpha$.

Test de Kruskal-Wallis :

L'objectif du test est de comparer K moyennes. La statistique du test H s'écrit :

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{k=1}^K n_k (\bar{r}_k - \bar{r})^2 = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{k=1}^K \frac{S_k}{n_k} - 3(n+1)$$

Où :

- n correspond à l'effectif total ;
- n_k correspond à l'effectif de la série k ;
- \bar{r}_k correspond à la moyenne des rangs de la série k ;
- \bar{r} correspond à la moyenne globale des rangs ;
- S_k correspond à la somme des rangs de la série l.

Le test est réalisé de la manière suivante :

1. Trier les x_{ik} par ordre croissant et leur attribuer un numéro x_i' ;

¹ <https://www.cons-dev.org/elearning/stat/Tables/Tab6.html>

2. Attribuer un rang brut (sans tenir compte des ex-aequo) à chaque x_{ik} : la plus petite valeur à le rang 1 (r_{1k}) et la plus grande le rang n (r_{nk}) ;
3. Attribuer un rang moyen pour les données ayant des ex-aequo : faire la moyenne des rangs associés r'_i . Exemple : $x_1' = x_2' = x_3'$. Les rangs bruts associé sont 1, 2 et 3. Alors $r'_1 = r'_2 = r'_3 = \frac{1+2+3}{3} = 2$;
4. Calculer la moyenne globale des rangs $\bar{r} : \bar{r} = \frac{n+1}{2}$;
5. Calculer la somme des rangs pour chaque groupe : $S_k = \sum_{i=1}^{n_k} r_{ik}$;
6. Calculer la moyenne des rangs pour chaque série $\bar{r}_k : \bar{r}_k = S_k/n_k$;
7. Calculer la quantité $A : A = \sum_{k=1}^K n_k (\bar{r}_k - \bar{r})^2$;
8. Déterminer la statistique du test $H : H = \frac{12}{n(n+1)} \times A$;
9. Déterminer H_{crit} à partir des tables de Kruskal-Wallis.

La région critique (rejet de H_0) du test est $R.C. : H \geq H_{crit}$. H peut être approximée par une loi du χ^2 à $(K-1)$ degrés de liberté lorsque H_0 est vrai.

Annexe 7

Résultats obtenus lors de l'étude de la robustesse de la méthode

Tableau A : Résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de l'hématocrite sur la répétabilité

Tableau B : Résultats obtenus lors de l'étude de l'influence du nombre de branches extraites sur le RE, de l'influence du nombre de branches analysées sur le biais et de l'influence de l'hématocrite sur le RE

Tableau C : Résultats obtenus lors de l'étude de l'influence du volume de sang déposé sur la justesse

Tableau A (1/5)		Répétabilité intra-DBS							Répétabilité inter-DBS						
		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹	35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹
Composé	Famille chimique	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
2,4,5-T	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	107,67	7%	100,00	10%	135,78	11%	0,720	94,40	4%	100,00	7%	103,35	10%	0,781
2,4-D	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	104,40	18%	100,00	8%	128,99	11%	0,689	93,71	18%	100,00	14%	106,80	23%	0,847
2,4-DDD	Organochlorés	110,38	11%	100,00	16%	128,66	3%	0,455	108,33	9%	100,00	3%	129,01	7%	0,494
2,4-DDE	Organochlorés	102,60	9%	100,00	13%	137,21	3%	0,656	96,67	2%	100,00	7%	137,22	3%	0,463
2,4-DDT	Organochlorés	135,28	31%	100,00	42%	81,36	23%	0,790	138,25	24%	100,00	42%	59,42	19%	0,546
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	Azines et dérivés	96,18	4%	100,00	4%	145,16	14%	0,299	101,27	9%	100,00	4%	126,45	11%	0,546
2-Imidazolidinethione	Urées et dérivés	113,27	18%	100,00	15%	141,20	10%	0,904	101,90	12%	100,00	5%	113,56	4%	0,757
2-Imidazolidone	Urées et dérivés	89,27	7%	100,00	3%	142,61	10%	0,554	83,16	2%	100,00	5%	128,19	7%	0,337
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Azines et dérivés	94,49	4%	100,00	1%	149,14	14%	0,258	96,83	6%	100,00	2%	129,06	12%	0,332
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	Azines et dérivés	103,49	11%	100,00	12%	136,27	6%	0,940	96,06	3%	100,00	2%	124,22	7%	0,462
3-méthyl-4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	91,11	6%	100,00	6%	144,90	10%	0,695	90,32	6%	100,00	6%	130,94	8%	0,898
4,4-DDD	Organochlorés	135,28	31%	100,00	42%	81,36	23%	0,790	138,25	24%	100,00	42%	59,42	19%	0,546
4,4-DDE	Organochlorés	100,53	9%	100,00	14%	130,78	2%	0,381	94,98	5%	100,00	7%	139,02	10%	0,607
4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	94,68	5%	100,00	1%	146,04	9%	0,564	93,66	3%	100,00	3%	130,26	9%	0,624
Acéphate	Organophosphorés	98,14	4%	100,00	1%	143,68	10%	0,473	100,94	5%	100,00	3%	128,48	8%	0,564
Acétamipride	Azines et dérivés	99,58	3%	100,00	1%	146,28	9%	0,345	102,55	4%	100,00	1%	129,51	12%	0,484
Acétochlore	Amides et dérivés	127,85	4%	100,00	9%	135,16	7%	0,864	127,88	9%	100,00	8%	129,06	7%	0,953
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	103,09	5%	100,00	2%	129,21	19%	0,301	101,67	5%	100,00	14%	107,32	14%	0,755
Acide 3-Phénoxybenzoïque	Acides organiques et dérivés	111,03	2%	100,00	15%	138,32	16%	0,301	109,35	8%	100,00	10%	112,23	16%	0,731
Acclonifène	Nitrobenzènes et dérivés	149,12	30%	100,00	54%	61,99	34%	0,779	131,06	25%	100,00	32%	73,87	22%	0,753
Alachlore	Amides et dérivés	117,65	6%	100,00	8%	126,68	4%	0,804	121,54	9%	100,00	6%	113,83	18%	0,720
Aldrine	Organochlorés	110,01	9%	100,00	8%	132,00	19%	0,413	83,42	14%	100,00	24%	108,80	12%	0,626
Allethrine	Pyréthroïdes	152,00	30%	100,00	2%	107,53	15%	0,496	110,49	12%	100,00	31%	86,92	6%	0,379

1 : test de Brown-Forsythe

Tableau A (2/5)

Composé	Famille chimique	Répétabilité intra-DBS							Répétabilité inter-DBS						
		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹	35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Alpha-HCH	Organochlorés	263,33	51%	100,00	169%	12,77	94%	0,570	262,59	15%	100,00	124%	28,66	78%	0,426
Atrazine	Azines et dérivés	105,12	3%	100,00	1%	135,75	9%	0,387	104,08	4%	100,00	0%	120,27	10%	0,448
Atrazine-déiisopropyl	Azines et dérivés	105,70	7%	100,00	2%	144,30	10%	0,507	110,51	2%	100,00	2%	128,27	11%	0,487
Atrazine-déséthyl	Azines et dérivés	106,47	4%	100,00	1%	140,83	10%	0,508	107,34	3%	100,00	1%	125,09	9%	0,377
Azinphos-éthyl	Organophosphorés	111,50	6%	100,00	3%	127,30	13%	0,518	106,57	10%	100,00	5%	103,93	14%	0,968
Azinphos-méthyl	Organophosphorés	114,67	21%	100,00	11%	125,00	5%	0,632	109,95	7%	100,00	9%	116,56	7%	0,658
Azoxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	122,32	10%	100,00	7%	121,13	7%	0,834	116,24	12%	100,00	4%	106,42	15%	0,757
Bêta-HCH	Organochlorés	206,08	14%	100,00	81%	113,98	87%	0,651	169,39	8%	100,00	77%	15,22	148%	0,467
Bifenthrine	Pyréthrinoides	106,55	12%	100,00	17%	132,63	4%	0,575	96,30	9%	100,00	2%	129,32	3%	0,458
Boscalid	Amides et dérivés	109,52	10%	100,00	4%	129,59	12%	0,698	110,97	5%	100,00	8%	111,29	12%	0,766
Bromophos-éthyl	Organophosphorés	116,33	14%	100,00	13%	134,44	5%	0,808	107,83	2%	100,00	7%	134,86	4%	0,558
Bromopropylate	Acides organiques et dérivés	122,66	13%	100,00	24%	118,94	3%	0,627	110,40	12%	100,00	4%	110,84	5%	0,329
Carfentrazone-éthyl	Polyazoles et dérivés	59,62	80%	100,00	33%	44,81	52%	0,821	147,15	34%	100,00	85%	9,54	173%	0,375
Chlordane 1	Organochlorés	108,68	7%	100,00	19%	133,39	11%	0,751	111,12	14%	100,00	8%	127,06	2%	0,372
Chlordane 2	Organochlorés	111,28	19%	100,00	11%	139,58	9%	0,649	97,76	17%	100,00	8%	120,96	2%	0,428
Chlorfenvinphos	Organophosphorés	113,38	1%	100,00	8%	121,34	13%	0,593	102,68	8%	100,00	3%	109,10	10%	0,475
Chlorothal-diméthyl	Acides organiques et dérivés	101,04	10%	100,00	12%	128,33	8%	0,983	99,22	3%	100,00	6%	129,98	7%	0,745
Chlorpyrifos	Organophosphorés	99,51	17%	100,00	16%	123,56	5%	0,689	93,91	7%	100,00	4%	120,70	5%	0,913
Chlorpyrifos-méthyl	Organophosphorés	109,49	14%	100,00	13%	128,57	23%	0,811	129,29	9%	100,00	26%	103,08	3%	0,244
Chlortoluron	Urées et dérivés	97,42	2%	100,00	2%	142,80	10%	0,375	98,56	4%	100,00	1%	126,42	11%	0,448
Cinétrine I	Pyréthrinoides	127,41	7%	100,00	24%	235,47	20%	0,578	117,89	8%	100,00	17%	139,49	3%	0,666
Clomazone	Polyazoles et dérivés	89,26	9%	100,00	2%	141,65	17%	0,195	89,83	20%	100,00	10%	129,42	15%	0,863
Cyanazine	Azines et dérivés	103,31	3%	100,00	4%	141,87	17%	0,143	107,01	5%	100,00	2%	138,72	10%	0,448
Cyproconazole	Polyazoles et dérivés	100,08	2%	100,00	2%	144,93	11%	0,456	96,83	5%	100,00	5%	126,89	11%	0,670
Cyprodinil	Guanidines	99,69	4%	100,00	2%	135,66	11%	0,433	98,03	4%	100,00	2%	120,96	9%	0,475
Diazinon	Organophosphorés	96,23	3%	100,00	8%	128,61	12%	0,337	94,05	10%	100,00	8%	113,59	14%	0,750
Dicamba	Acides organiques et dérivés	97,14	3%	100,00	3%	134,21	6%	0,657	105,35	6%	100,00	11%	130,55	11%	0,615
Dicofol	Organochlorés	101,54	19%	100,00	20%	124,00	11%	0,943	101,28	16%	100,00	4%	127,84	22%	0,427
Dieldrine	Organochlorés	106,66	8%	100,00	19%	122,54	9%	0,843	104,04	12%	100,00	9%	121,41	5%	0,775
Diéthylphosphate	Organophosphorés	101,41	2%	100,00	5%	144,53	12%	0,234	100,51	3%	100,00	4%	123,62	13%	0,323
Diéthylthiophosphate	Organophosphorés	102,94	2%	100,00	6%	143,65	9%	0,433	100,83	2%	100,00	6%	126,45	13%	0,228
Difénoconazole	Polyazoles et dérivés	123,90	18%	100,00	4%	131,22	7%	0,621	118,59	20%	100,00	3%	112,58	14%	0,544
Diflufénican	Amides et dérivés	129,86	24%	100,00	26%	118,22	7%	0,460	116,83	9%	100,00	14%	105,38	4%	0,619
Diméthoate	Organophosphorés	103,06	3%	100,00	4%	134,46	18%	0,181	110,06	10%	100,00	2%	130,42	10%	0,393

1 : test de Brown-Forsythe

Tableau A (3/5)

Composé	Famille chimique	Répétabilité intra-DBS							Répétabilité inter-DBS						
		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹	35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Diméthomorphe	Morpholines	120,26	6%	100,00	5%	127,90	7%	0,885	114,92	7%	100,00	3%	108,28	13%	0,660
Diméthylthiophosphate	Organophosphorés	116,46	4%	100,00	7%	138,02	14%	0,402	108,29	3%	100,00	4%	112,23	10%	0,497
Diméthylphosphate	Organophosphorés	97,67	2%	100,00	6%	156,27	8%	0,272	97,39	3%	100,00	3%	133,69	14%	0,440
Diuron	Urées et dérivés	99,44	2%	100,00	1%	149,65	12%	0,346	95,43	2%	100,00	2%	129,83	10%	0,294
Dyphonate (fonofos)	Organophosphorés	94,74	15%	100,00	8%	141,84	12%	0,725	94,43	19%	100,00	12%	150,81	19%	0,655
Endosulfan-alpha	Organochlorés	75,80	20%	100,00	21%	114,55	6%	0,632	102,08	27%	100,00	10%	122,48	9%	0,368
Endrine	Organochlorés	131,18	12%	100,00	14%	124,21	7%	0,739	126,20	14%	100,00	11%	105,80	18%	0,850
Époxiconazole	Polyazoles et dérivés	106,55	3%	100,00	3%	133,77	12%	0,497	101,55	5%	100,00	1%	116,11	13%	0,373
Ethion	Organophosphorés	123,82	10%	100,00	18%	123,03	6%	0,566	112,42	6%	100,00	5%	106,87	12%	0,760
Etrifos	Organophosphorés	83,94	12%	100,00	5%	206,46	12%	0,525	89,22	4%	100,00	8%	192,29	25%	0,145
Fenamidone	Polyazoles et dérivés	116,78	6%	100,00	5%	149,99	15%	0,340	108,32	7%	100,00	6%	121,01	14%	0,545
Fenchlorphos	Organophosphorés	103,32	7%	100,00	10%	124,42	22%	0,614	115,55	13%	100,00	23%	116,77	16%	0,924
Fenhexamid	Amides et dérivés	144,23	31%	100,00	22%	137,97	23%	0,791	67,27	88%	100,00	20%	99,54	9%	0,728
Fénitrotion	Organophosphorés	137,91	24%	100,00	9%	97,61	40%	0,552	139,81	26%	100,00	26%	78,63	30%	0,934
Fenpropathrin	Pyréthroïdes	144,81	24%	100,00	43%	66,81	18%	0,522	116,84	19%	66,67	89%	38,36	20%	0,430
Fensulfotion	Organophosphorés	104,29	13%	100,00	14%	120,32	11%	0,998	115,42	10%	100,00	13%	112,45	9%	0,981
Fenthion-sulfoxide	Organophosphorés	107,64	4%	100,00	5%	138,71	15%	0,248	108,44	5%	100,00	5%	137,13	6%	0,875
Fipronil	Polyazoles et dérivés	97,20	14%	100,00	6%	154,26	17%	0,475	89,43	9%	100,00	6%	125,51	5%	0,914
Fipronil sulfone	Polyazoles et dérivés	107,32	5%	100,00	2%	137,95	10%	0,251	99,76	3%	100,00	4%	114,99	11%	0,648
Fluazinam	Nitrobenzènes et dérivés	352,14	10%	100,00	1%	16,70	22%	0,159	323,51	16%	100,00	4%	15,77	30%	0,382
Fludioxonil	Polyazoles et dérivés	87,74	3%	100,00	7%	146,40	10%	0,668	89,03	8%	100,00	0%	135,87	7%	0,471
Flufénoxuron	Urées et dérivés	90,15	11%	100,00	6%	136,89	10%	0,761	92,01	17%	100,00	14%	124,99	6%	0,870
Fluroxypyr	Azines et dérivés	129,04	15%	100,00	4%	144,62	10%	0,635	117,16	6%	100,00	13%	121,26	13%	0,774
Flusilazole	Polyazoles et dérivés	104,71	3%	100,00	0%	137,00	8%	0,264	101,06	4%	100,00	2%	121,83	10%	0,525
HCB	Organochlorés	82,76	25%	100,00	14%	117,47	21%	0,910	94,20	33%	100,00	10%	144,96	35%	0,595
Heptachlore	Organochlorés	136,61	98%	100,00	38%	215,97	35%	0,816	177,99	12%	100,00	14%	169,82	3%	0,675
Heptachlore epoxide (cis)	Organochlorés	107,43	6%	100,00	8%	124,55	7%	0,923	101,21	5%	100,00	6%	121,54	3%	0,822
Heptachlore epoxide (trans)	Organochlorés	105,65	13%	100,00	10%	141,64	6%	0,879	111,46	6%	100,00	3%	127,67	11%	0,357
Hexazinone	Azines et dérivés	104,58	5%	100,00	2%	140,91	10%	0,387	106,46	3%	100,00	2%	122,97	13%	0,492
Hexythiazox	Urées et dérivés	108,04	14%	100,00	10%	155,63	9%	0,916	99,80	9%	100,00	2%	119,33	14%	0,437
Imidaclopride	Guanidines	106,13	4%	100,00	2%	156,30	13%	0,282	103,97	3%	100,00	0%	129,44	10%	0,516
Indoxacarbe	Urées et dérivés	127,18	13%	100,00	3%	135,94	20%	0,428	121,20	10%	100,00	4%	141,64	11%	0,735
loxynil	Benzonitriles	123,20	4%	100,00	1%	132,98	8%	0,442	116,36	3%	100,00	2%	112,85	11%	0,528
lprovalcarbe	Carbamates et dérivés	111,08	4%	100,00	3%	134,90	9%	0,387	106,07	5%	100,00	2%	113,49	11%	0,634

1 : test de Brown-Forsythe

Tableau A (4/5)

Composé	Famille chimique	Répétabilité intra-DBS							Répétabilité inter-DBS						
		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹	35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Isoproturon	Urées et dérivés	97,83	3%	100,00	1%	140,44	11%	0,446	99,80	5%	100,00	1%	124,15	10%	0,448
Isoxaben	Polyazoles et dérivés	116,26	6%	100,00	5%	124,80	6%	0,953	110,55	9%	100,00	2%	108,38	14%	0,642
Krésoxim-méthyl	Bêta-methoxyacrylates	113,43	16%	100,00	3%	131,87	13%	0,627	112,97	8%	100,00	9%	127,49	12%	0,702
Lindane	Organochlorés	206,08	14%	100,00	81%	113,98	87%	0,651	169,39	8%	100,00	77%	15,22	148%	0,467
Linuron	Urées et dérivés	97,75	9%	100,00	13%	109,73	6%	0,689	100,26	10%	100,00	16%	148,19	17%	0,616
Lufénurone	Urées et dérivés	77,22	40%	100,00	11%	207,36	25%	0,679	69,75	40%	100,00	10%	154,92	5%	0,323
Malaoxon	Organophosphorés	72,77	4%	100,00	7%	208,56	15%	0,176	110,96	46%	100,00	5%	192,66	4%	0,167
Malathion	Organophosphorés	101,78	32%	100,00	42%	145,48	10%	0,668	72,29	30%	100,00	39%	101,31	53%	0,639
MCPA	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	119,55	17%	100,00	13%	159,64	14%	0,937	92,60	19%	100,00	6%	125,14	6%	0,611
Mécoprop	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	123,30	26%	100,00	10%	141,17	12%	0,764	93,62	11%	100,00	5%	123,86	15%	0,479
Mépanipirim	Azines et dérivés	111,43	4%	100,00	3%	129,32	10%	0,579	111,79	3%	100,00	2%	117,33	12%	0,300
Métalaxyl	Amides et dérivés	99,17	3%	100,00	4%	137,24	14%	0,237	98,46	5%	100,00	2%	116,35	13%	0,181
Méthamidophos	Organophosphorés	123,13	3%	100,00	5%	145,05	23%	0,179	125,00	9%	100,00	2%	136,24	11%	0,576
Méthomyl	Carbamates et dérivés	143,93	4%	100,00	8%	126,05	20%	0,308	146,83	11%	100,00	1%	102,12	15%	0,442
Métidathion	Organophosphorés	105,33	34%	100,00	3%	109,45	4%	0,170	99,23	14%	100,00	9%	126,19	15%	0,742
Métolachlore	Amides et dérivés	107,99	4%	100,00	10%	133,29	5%	0,637	100,26	2%	100,00	6%	128,16	8%	0,511
Métribuzine	Azines et dérivés	107,82	12%	100,00	15%	136,18	8%	0,894	117,09	5%	100,00	3%	133,30	7%	0,557
Mirex	Organochlorés	111,67	13%	100,00	11%	133,22	3%	0,601	126,90	16%	100,00	16%	134,91	10%	0,944
Monocrotophos	Organophosphorés	116,67	3%	100,00	2%	136,99	18%	0,119	127,07	10%	100,00	2%	137,13	8%	0,297
Myclobutanil	Polyazoles et dérivés	102,05	1%	100,00	1%	136,85	10%	0,447	98,64	2%	100,00	1%	120,45	11%	0,482
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	109,86	5%	100,00	5%	124,21	16%	0,210	114,46	9%	100,00	3%	124,84	9%	0,597
Ométhoate	Organophosphorés	111,02	4%	100,00	5%	125,20	17%	0,288	125,12	19%	100,00	2%	121,61	10%	0,388
Oryzalin	Nitrobenzènes et dérivés	82,49	28%	100,00	9%	182,76	15%	0,585	76,00	28%	100,00	6%	130,33	15%	0,559
Oxadiazon	Polyazoles et dérivés	102,32	8%	100,00	16%	135,02	5%	0,520	95,41	7%	100,00	3%	131,22	7%	0,553
Oxadixyl	Amides et dérivés	106,95	5%	100,00	4%	143,22	8%	0,607	104,90	3%	100,00	2%	121,59	12%	0,494
Paraoxon-éthyl	Organophosphorés	102,63	13%	100,00	10%	145,77	29%	0,360	112,42	11%	100,00	5%	140,74	12%	0,638
Parathion	Organophosphorés	121,65	23%	100,00	32%	112,61	17%	0,891	133,02	14%	100,00	21%	71,46	34%	0,968
Parathion-méthyl	Organophosphorés	102,67	1%	100,00	10%	126,95	30%	0,135	133,92	19%	100,00	23%	94,18	12%	0,689
Penconazole	Polyazoles et dérivés	100,55	3%	100,00	2%	137,65	13%	0,235	97,45	5%	100,00	1%	118,81	8%	0,324
Pendiméthaline	Nitrobenzènes et dérivés	105,47	8%	100,00	13%	118,85	5%	0,750	107,80	9%	100,00	13%	101,54	19%	0,838
Pentachloroanisole	Organochlorés	91,91	24%	100,00	20%	129,29	21%	0,956	83,52	26%	100,00	11%	141,99	34%	0,477
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	Organochlorés	102,18	11%	100,00	8%	139,11	6%	0,954	100,41	13%	100,00	2%	142,62	13%	0,409
Perméthrine	Pyréthroïdes	102,98	15%	100,00	23%	124,62	5%	0,650	94,87	16%	100,00	8%	127,61	13%	0,785
Péthoxamide	Amides et dérivés	119,67	7%	100,00	6%	116,99	10%	0,793	117,19	5%	100,00	4%	102,75	12%	0,467

1 : test de Brown-Forsythe

Tableau A (5/5)

Composé	Famille chimique	Répétabilité intra-DBS							Répétabilité inter-DBS						
		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹	35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value ¹
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Phosalone	Organophosphorés	215,25	32%	100,00	46%	44,45	38%	0,668	226,40	19%	100,00	53%	33,07	92%	0,802
Pipéronyl butoxide	Polyazoles et dérivés	118,70	16%	100,00	21%	159,06	9%	0,903	102,43	16%	100,00	8%	134,37	4%	0,698
Procymidone	Amides et dérivés	101,14	7%	100,00	22%	126,86	0%	0,269	92,87	4%	100,00	4%	123,50	8%	0,748
Profénofos	Organophosphorés	376,00	124%	100,00	131%	1 421,07	150%	0,517	40,02	113%	100,00	57%	549,05	152%	0,457
Propiconazole	Polyazoles et dérivés	116,30	9%	100,00	3%	139,95	10%	0,617	107,70	14%	100,00	1%	120,61	10%	0,652
Propoxur	Carbamates et dérivés	88,36	8%	100,00	5%	132,33	20%	0,248	91,98	18%	100,00	8%	119,81	19%	0,696
Propylène thiourea	Urées et dérivés	110,24	10%	100,00	11%	150,74	18%	0,647	104,84	16%	100,00	2%	121,88	16%	0,360
Propyzamide	Amides et dérivés	110,97	9%	100,00	7%	152,94	24%	0,195	108,91	9%	100,00	9%	130,59	14%	0,641
Prothiofos	Organophosphorés	109,83	10%	100,00	17%	126,52	4%	0,749	104,84	7%	100,00	8%	121,81	4%	0,887
Pyraclostrobine	Bêta-methoxyacrylates	117,39	12%	100,00	8%	113,24	9%	0,920	106,36	18%	100,00	4%	102,19	16%	0,596
Pyréthrine I	Pyréthroïdes	115,87	14%	100,00	20%	168,92	18%	0,896	125,15	7%	100,00	19%	143,50	3%	0,586
Pyréthrine II	Pyréthroïdes	90,35	50%	100,00	20%	108,39	18%	0,496	103,86	44%	100,00	24%	107,58	36%	0,723
Pyriméthanol	Guanidines	93,07	6%	100,00	4%	132,00	8%	0,742	93,87	8%	100,00	8%	122,87	11%	0,699
Pyrimiphos-éthyl	Organophosphorés	101,31	3%	100,00	11%	145,17	3%	0,614	93,59	7%	100,00	7%	144,40	12%	0,762
Pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	98,77	6%	100,00	10%	155,12	13%	0,575	93,66	6%	100,00	4%	127,09	12%	0,356
Quinalphos	Organophosphorés	103,69	17%	100,00	8%	124,99	9%	0,808	103,16	14%	100,00	5%	106,81	15%	0,716
Quinoxifène	Azines et dérivés	110,86	23%	100,00	7%	119,62	12%	0,749	110,00	21%	100,00	4%	112,18	12%	0,419
Simazine	Azines et dérivés	102,61	6%	100,00	4%	138,19	17%	0,182	104,73	7%	100,00	1%	135,20	9%	0,356
Spiroxamine	Morpholines	107,83	10%	100,00	19%	142,15	20%	0,640	101,15	9%	100,00	6%	105,78	17%	0,544
Tébuconazole	Polyazoles et dérivés	105,56	4%	100,00	4%	141,20	8%	0,452	103,08	8%	100,00	4%	125,98	11%	0,767
Tébufénoside	Amides et dérivés	116,11	6%	100,00	4%	124,25	6%	0,800	109,67	9%	100,00	2%	107,57	13%	0,701
Terbuméton	Azines et dérivés	98,79	7%	100,00	4%	135,08	15%	0,354	99,04	6%	100,00	4%	113,25	11%	0,365
Terbuméton-déséthyl	Azines et dérivés	98,24	5%	100,00	0%	138,55	13%	0,184	100,66	4%	100,00	3%	120,22	11%	0,274
Terbutylazine	Azines et dérivés	103,84	5%	100,00	3%	136,48	18%	0,183	100,78	6%	100,00	1%	126,39	9%	0,268
Terbutylazine-déséthyl	Azines et dérivés	97,07	5%	100,00	4%	140,67	15%	0,206	102,39	7%	100,00	1%	139,55	8%	0,373
Tétraconazole	Polyazoles et dérivés	102,01	4%	100,00	0%	138,97	11%	0,354	96,39	2%	100,00	2%	118,93	12%	0,147
Tétradifon	Organochlorés	119,14	20%	100,00	29%	126,42	11%	0,779	118,73	16%	100,00	11%	123,99	10%	0,886
Tétraméthrine	Pyréthroïdes	116,94	29%	100,00	39%	75,27	8%	0,360	130,30	20%	100,00	42%	56,97	37%	0,642
Transfluthrine	Pyréthroïdes	97,58	11%	100,00	7%	133,00	11%	0,807	94,28	7%	100,00	6%	141,24	10%	0,774
Triadimérol	Polyazoles et dérivés	102,39	2%	100,00	6%	146,21	12%	0,305	101,28	2%	100,00	6%	125,40	13%	0,376
Trifloxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	110,86	10%	100,00	6%	122,72	7%	0,902	106,64	12%	100,00	4%	113,32	13%	0,721
Trifluraline	Nitrobenzènes et dérivés	117,06	18%	100,00	32%	109,07	42%	0,811	130,28	14%	100,00	61%	48,39	57%	0,429
Vinclozoline	Polyazoles et dérivés	68,77	29%	100,00	26%	112,77	11%	0,649	74,78	90%	100,00	34%	134,73	18%	0,937
Zoxamide	Amides et dérivés	148,91	12%	100,00	3%	126,86	18%	0,514	153,07	12%	100,00	9%	135,81	17%	0,793

1 : test de Brown-Forsythe

Tableau B (1/5)

Composé	Famille chimique	Influence du nb de branches sur le RE					Influ. du nb de br. sur le biais				Influence de l'HCT sur le RE						
		1 branche		4 branches		p-value	1 branche		4 branches		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Biais	RSD	Biais	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
2,4,5-T	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	45,09	31%	63,10	21%	0,244 ¹	0%	9%	15%	4%	125,4	6%	56,2	28%	53,8	17%	0,000 ⁴
2,4-D	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	47,86	23%	45,10	10%	0,708 ¹	-11%	8%	-13%	11%	72,9	30%	60,4	24%	51,4	19%	0,328 ⁴
2,4-DDD	Organochlorés	63,62	20%	66,83	15%	0,765 ¹	81%	70%	-2%	9%	84,8	4%	78,7	3%	65,2	6%	0,039 ⁵
2,4-DDE	Organochlorés	68,03	36%	74,52	19%	0,727 ¹	67%	73%	-15%	9%	90,1	3%	83,0	3%	72,2	6%	0,001 ⁴
2,4-DDT	Organochlorés	61,89	25%	67,25	13%	0,641 ¹	46%	62%	-15%	10%	78,2	8%	77,6	3%	60,8	6%	0,061 ⁵
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	Azines et dérivés	60,23	26%	71,03	13%	0,384 ¹	-3%	7%	6%	2%	106,2	3%	91,6	2%	77,0	3%	0,000 ⁴
2-Imidazolidinethione	Urées et dérivés	97,86	4%	115,22	58%	0,750 ¹	4%	7%	-29%	5%	102,5	2%	99,9	9%	95,7	4%	0,386 ⁴
2-Imidazolidone	Urées et dérivés	131,51	3%	198,29	33%	0,262 ¹	-2%	5%	-54%	11%	102,5	2%	99,9	9%	95,7	4%	0,386 ⁴
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Azines et dérivés	62,67	27%	82,27	13%	0,192 ¹	4%	5%	11%	3%	107,4	1%	97,4	4%	84,9	3%	0,000 ⁴
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	Azines et dérivés	62,40	8%	80,98	15%	0,141 ¹	28%	28%	9%	5%	76,9	8%	80,4	7%	68,0	7%	0,074 ⁴
3-méthyl-4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	58,23	35%	75,27	13%	0,284 ¹	1%	5%	1%	3%	95,0	5%	94,3	5%	76,9	2%	0,002 ⁴
4,4-DDD	Organochlorés	58,35	30%	69,12	16%	0,444 ¹	49%	55%	-6%	9%	89,8	5%	79,1	4%	70,6	4%	0,001 ⁴
4,4-DDE	Organochlorés	63,39	25%	70,89	21%	0,628 ¹	93%	74%	-9%	10%	89,0	3%	81,9	3%	72,1	4%	0,001 ⁴
4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	56,94	36%	77,70	14%	0,226 ¹	-7%	7%	-8%	3%	109,7	4%	102,7	1%	90,5	3%	0,001 ⁴
Acéphate	Organophosphorés	62,21	30%	72,15	16%	0,508 ¹	6%	2%	-7%	3%	88,5	8%	84,1	9%	74,7	4%	0,089 ⁴
Acétamipride	Azines et dérivés	60,12	20%	78,98	13%	0,156 ¹	0%	4%	-2%	2%	99,0	1%	89,7	5%	85,9	2%	0,003 ⁴
Acétochlore	Amides et dérivés	60,01	15%	64,14	16%	0,683 ¹	-2%	6%	4%	1%	72,1	5%	59,8	2%	59,3	8%	0,007 ⁴
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	46,35	14%	54,86	2%	0,320 ²	-1%	8%	-4%	3%	90,7	8%	60,3	5%	46,3	18%	0,001 ⁴
Acide 3-Phénoxybenzoïque	Acides organiques et dérivés	46,91	18%	42,77	9%	0,491 ¹	-9%	9%	0%	7%	109,1	12%	48,3	19%	51,1	12%	0,000 ⁴
Aclonifène	Nitrobenzènes et dérivés	71,23	22%	80,52	9%	0,408 ¹	19%	32%	18%	10%	79,3	7%	76,8	6%	69,9	7%	0,121 ⁴
Alachlore	Amides et dérivés	61,40	12%	68,37	15%	0,485 ¹	-3%	9%	-6%	2%	67,9	2%	65,2	4%	59,7	3%	0,008 ⁴
Aldrine	Organochlorés	55,20	12%	58,76	16%	0,674 ¹	-17%	44%	-1%	5%	75,6	4%	61,1	2%	55,1	4%	0,000 ⁴
Allethrine	Pyréthroïdes	57,93	27%	69,82	7%	0,271 ¹	19%	58%	-14%	5%	75,3	1%	69,5	10%	55,9	6%	0,061 ⁵
Alpha-HCH	Organochlorés	55,69	22%	74,90	11%	0,116 ¹	-17%	100%	36%	25%	86,8	7%	72,6	8%	73,8	3%	0,066 ⁵
Atrazine	Azines et dérivés	67,98	19%	75,34	13%	0,509 ¹	1%	3%	2%	2%	92,9	5%	85,7	4%	75,8	6%	0,008 ⁴
Atrazine-déiisopropyl	Azines et dérivés	66,61	15%	75,68	13%	0,400 ¹	0%	15%	-13%	4%	97,7	2%	90,3	3%	108,3	6%	0,005 ⁴
Atrazine-déséthyl	Azines et dérivés	66,26	22%	76,81	13%	0,398 ¹	0%	12%	-7%	5%	98,9	2%	86,5	5%	75,5	5%	0,000 ⁴
Azinphos-éthyl	Organophosphorés	58,92	23%	62,14	17%	0,778 ¹	6%	8%	18%	5%	84,0	9%	79,2	7%	69,0	1%	0,034 ⁴
Azinphos-méthyl	Organophosphorés	60,03	25%	62,69	24%	0,861 ¹	13%	6%	5%	8%	74,3	17%	79,3	5%	66,8	2%	0,210 ⁴
Azoxystrobine	Bêta-méthoxyacrylates	52,59	17%	55,05	10%	1,000 ³	-1%	3%	4%	3%	82,4	10%	71,1	3%	58,0	7%	0,005 ⁴
Bêta-HCH	Organochlorés	58,59	15%	66,03	14%	0,443 ¹	28%	27%	9%	7%	87,4	3%	73,8	7%	65,0	3%	0,001 ⁴
Bifenthrine	Pyréthroïdes	63,29	20%	56,23	8%	0,424 ¹	79%	70%	-11%	10%	66,0	10%	73,9	11%	56,3	11%	0,055 ⁴
Boscalid	Amides et dérivés	56,46	27%	56,71	7%	0,979 ¹	11%	4%	15%	3%	101,5	8%	81,6	17%	60,3	6%	0,005 ⁴

1 : test de Student – variances égales ; 2 : test de Student – variances inégales ; 3 : test de Wilcoxon-Mann-Whitney ; 4 : ANOVA variance égale ; 5 : Kruskal Wallis

Tableau B (2/5)

Composé	Famille chimique	Influence du nb de branches sur le RE				Influ. du nb de br. sur le biais				Influence de l'HCT sur le RE							
		1 branche		4 branches		p-value	1 branche		4 branches		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Biais	RSD	Biais	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Bromophos-éthyl	Organophosphorés	56,90	14%	71,97	13%	0,167 ¹	50%	65%	-7%	8%	74,0	8%	81,2	6%	67,1	10%	0,070 ⁴
Bromopropylate	Acides organiques et dérivés	67,72	11%	59,55	10%	0,266 ¹	81%	65%	-7%	11%	68,1	12%	74,3	9%	59,0	16%	0,147 ⁴
Carfentrazone-éthyl	Polyazoles et dérivés	46,15	28%	37,66	18%	0,394 ¹	19%	7%	18%	21%	26,1	39%	41,8	33%	30,8	39%	0,328 ⁴
Chlordane 1	Organochlorés	71,75	17%	52,85	23%	0,185 ¹	52%	59%	-19%	16%	68,0	10%	72,2	10%	50,5	21%	0,042 ⁴
Chlordane 2	Organochlorés	49,78	28%	60,39	13%	0,339 ¹	59%	60%	-11%	10%	66,2	11%	71,5	14%	57,2	10%	0,149 ⁴
Chlorfenvinphos	Organophosphorés	56,61	22%	69,11	10%	0,234 ¹	-5%	8%	2%	2%	91,2	6%	86,0	5%	72,2	3%	0,003 ⁴
Chlorothal-diméthyl	Acides organiques et dérivés	57,13	6%	75,48	24%	0,268 ¹	39%	38%	4%	6%	79,3	8%	85,5	7%	69,8	9%	0,048 ⁴
Chlorpyriphos	Organophosphorés	62,89	10%	67,65	10%	0,481 ¹	21%	35%	-2%	6%	76,2	8%	80,6	8%	67,1	7%	0,067 ⁴
Chlorpyriphos-méthyl	Organophosphorés	51,66	8%	79,21	12%	0,037 ¹	0%	28%	38%	3%	89,2	5%	81,3	8%	72,0	3%	0,012 ⁴
Chlortoluron	Urées et dérivés	62,31	19%	74,47	13%	0,281 ¹	0%	3%	3%	2%	98,3	3%	93,4	4%	82,3	4%	0,051 ⁵
Cinétrine I	Pyréthroïdes	52,17	36%	61,81	20%	0,524 ¹	4%	9%	-9%	11%	99,6	6%	100,9	23%	64,7	10%	0,038 ⁴
Clomazone	Polyazoles et dérivés	62,40	22%	83,02	14%	0,161 ¹	-12%	87%	24%	23%	109,2	3%	97,3	9%	77,6	4%	0,002 ⁴
Cyanazine	Azines et dérivés	67,35	18%	69,11	12%	0,853 ¹	0%	18%	-5%	4%	98,8	8%	85,1	3%	70,8	4%	0,001 ⁴
Cyproconazole	Polyazoles et dérivés	54,82	22%	63,23	14%	0,423 ¹	6%	6%	-1%	5%	82,3	12%	79,5	7%	65,5	10%	0,069 ⁴
Cyprodinil	Guanidines	59,78	24%	66,82	12%	0,515 ¹	1%	7%	11%	4%	95,1	5%	87,5	3%	74,0	3%	0,001 ⁴
Diazinon	Organophosphorés	62,26	24%	68,79	12%	0,558 ¹	-20%	65%	6%	12%	77,9	8%	79,6	4%	62,9	9%	0,014 ⁴
Dicamba	Acides organiques et dérivés	50,45	23%	43,31	13%	0,414 ¹	-10%	7%	-12%	4%	83,1	8%	57,8	8%	50,8	2%	0,027 ⁵
Dicofol	Organochlorés	56,45	20%	62,32	16%	0,575 ¹	26%	33%	19%	10%	77,1	8%	70,6	13%	59,1	7%	0,047 ⁴
Dieldrine	Organochlorés	56,25	25%	55,24	10%	0,913 ¹	61%	73%	-16%	10%	69,3	4%	73,7	8%	57,7	4%	0,006 ⁴
Diéthylphosphate	Organophosphorés	59,35	17%	55,11	13%	0,611 ¹	5%	5%	3%	3%	87,1	4%	72,6	2%	60,3	6%	0,000 ⁴
Diéthylthiophosphate	Organophosphorés	50,54	22%	53,01	6%	0,717 ¹	6%	5%	4%	4%	75,9	32%	110,5	13%	49,3	40%	0,051 ⁵
Difénoconazole	Polyazoles et dérivés	53,10	23%	58,56	11%	0,546 ¹	6%	5%	6%	3%	82,8	5%	74,4	4%	57,5	6%	0,000 ⁴
Diflufénican	Amides et dérivés	62,99	16%	65,02	10%	0,800 ¹	56%	58%	6%	8%	74,9	8%	73,2	12%	49,8	30%	0,049 ⁴
Diméthoate	Organophosphorés	70,53	19%	86,39	15%	0,272 ¹	-4%	6%	-2%	1%	94,2	5%	84,6	6%	74,3	3%	0,004 ⁴
Diméthomorphe	Morpholines	50,65	18%	58,17	13%	0,378 ¹	-3%	3%	-1%	2%	77,0	8%	69,1	6%	47,9	14%	0,002 ⁴
Diméthylthiophosphate	Organophosphorés	109,99	11%	81,22	35%	0,280 ¹	0%	9%	-6%	5%	89,3	34%	108,0	47%	31,2	42%	0,000 ⁴
Diméthylphosphate	Organophosphorés	118,37	8%	84,20	32%	0,202 ¹	3%	6%	-24%	5%	93,9	4%	81,8	3%	66,6	7%	0,010 ⁴
Diuron	Urées et dérivés	62,37	20%	74,02	16%	0,360 ¹	3%	8%	7%	6%	100,6	2%	91,1	6%	85,2	4%	0,039 ⁵
Dyphonate (fonofos)	Organophosphorés	60,22	20%	73,79	17%	0,321 ¹	55%	68%	115%	16%	98,1	10%	77,1	12%	72,2	3%	0,014 ⁵
Endosulfan-alpha	Organochlorés	56,42	8%	57,18	13%	0,906 ¹	30%	41%	-7%	21%	45,6	76%	75,1	51%	55,3	31%	0,537 ⁴
Endrine	Organochlorés	51,53	24%	57,93	12%	0,507 ¹	41%	52%	-6%	8%	65,0	9%	73,7	4%	55,8	11%	0,016 ⁴
Époxiconazole	Polyazoles et dérivés	53,92	23%	65,91	11%	0,255 ¹	0%	3%	0%	3%	89,8	8%	82,0	3%	64,7	7%	0,002 ⁴
Ethion	Organophosphorés	71,16	13%	71,21	9%	0,995 ¹	54%	49%	12%	4%	70,1	14%	81,3	11%	63,6	14%	0,133 ⁴
Etrimfos	Organophosphorés	58,59	28%	71,92	12%	0,302 ¹	-21%	53%	4%	6%	69,2	8%	68,1	5%	58,0	9%	0,049 ⁴

1 : test de Student – variances égales ; 2 : test de Student – variances inégales ; 3 : test de Wilcoxon-Mann-Whitney ; 4 : ANOVA variance égale ; 5 : Kruskal Wallis

Tableau B (3/5)

Composé	Famille chimique	Influence du nb de branches sur le RE				Influ. du nb de br. sur le biais				Influence de l'HCT sur le RE							
		1 branche		4 branches		p-value	1 branche		4 branches		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Biais	RSD	Biais	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Fenamidone	Polyazoles et dérivés	42,36	23%	38,12	10%	0,516 ¹	6%	7%	8%	2%	67,4	13%	57,1	11%	47,5	7%	0,025 ⁴
Fenchlorphos	Organophosphorés	59,31	23%	74,42	14%	0,246 ¹	15%	7%	30%	6%	80,4	9%	76,9	6%	64,4	4%	0,020 ⁴
Fenhexamid	Amides et dérivés	21,61	20%	34,57	3%	0,148 ²	1%	9%	7%	2%	50,6	10%	40,8	4%	30,7	8%	0,001 ⁴
Fénitroton	Organophosphorés	64,79	4%	81,00	15%	0,179 ¹	-1%	11%	16%	5%	79,8	10%	65,5	9%	59,1	5%	0,014 ⁴
Fenprothrin	Pyréthroïdes	70,76	3%	67,75	12%	0,652 ¹	31%	48%	-15%	15%	47,3	81%	78,7	12%	58,1	15%	0,319 ⁴
Fensulfotion	Organophosphorés	71,43	18%	79,68	12%	0,466 ¹	5%	26%	-12%	6%	81,3	13%	85,6	8%	67,0	3%	0,053 ⁴
Fenthion-sulfoxide	Organophosphorés	79,34	18%	97,34	11%	0,203 ¹	2%	2%	7%	4%	113,5	3%	94,7	2%	84,5	3%	0,000 ⁴
Fipronil	Polyazoles et dérivés	50,16	30%	53,69	9%	0,715 ¹	1%	4%	6%	1%	107,4	9%	79,7	12%	55,9	11%	0,001 ⁴
Fipronil sulfone	Polyazoles et dérivés	53,76	28%	51,86	10%	0,844 ¹	0%	5%	0%	3%	96,3	6%	78,3	3%	58,3	7%	0,000 ⁴
Fluazinam	Nitrobenzènes et dérivés	31,01	26%	29,41	7%	0,700 ³	-4%	4%	-7%	3%	58,1	4%	36,4	16%	24,0	9%	0,000 ⁴
Fludioxonil	Polyazoles et dérivés	58,89	34%	70,75	12%	0,411 ¹	1%	4%	-7%	6%	111,7	4%	93,4	3%	74,9	2%	0,000 ⁴
Flufénoxuron	Urées et dérivés	53,15	25%	48,62	9%	0,596 ¹	-5%	8%	-13%	5%	70,4	24%	338,6	53%	110,8	44%	0,045 ⁴
Fluroxypyr	Azines et dérivés	46,27	26%	41,03	4%	0,700 ³	-3%	6%	-4%	5%	77,8	18%	59,5	10%	39,5	16%	0,007 ⁴
Flusilazole	Polyazoles et dérivés	55,16	26%	64,98	14%	0,399 ¹	9%	4%	8%	3%	99,8	6%	81,5	4%	67,0	4%	0,000 ⁴
HCB	Organochlorés	62,02	22%	74,06	24%	0,479 ¹	-80%	123%	-57%	51%	99,8	14%	61,5	19%	66,8	14%	0,013 ⁴
Heptachlore	Organochlorés	53,27	23%	55,28	17%	0,845 ¹	-43%	104%	-16%	10%	82,1	9%	64,9	7%	58,4	1%	0,003 ⁴
Heptachlore epoxide (cis)	Organochlorés	52,85	19%	55,88	13%	0,713 ¹	22%	39%	-10%	4%	75,7	9%	76,1	9%	57,0	6%	0,066 ⁵
Heptachlore epoxide (trans)	Organochlorés	58,35	24%	68,02	20%	0,496 ¹	26%	40%	-13%	4%	69,9	2%	73,8	7%	61,6	8%	0,030 ⁴
Hexazinone	Azines et dérivés	68,04	11%	57,97	14%	0,261 ¹	-7%	5%	-8%	4%	101,8	6%	90,7	4%	76,7	5%	0,027 ⁵
Hexythiazox	Urées et dérivés	54,80	29%	57,97	9%	0,755 ¹	-11%	9%	-8%	13%	77,9	6%	82,7	5%	65,1	2%	0,004 ⁴
Imidaclopride	Guanidines	62,72	17%	73,60	13%	0,319 ¹	1%	5%	2%	3%	88,0	1%	83,4	6%	74,6	4%	0,007 ⁴
Indoxacarbe	Urées et dérivés	55,40	25%	32,33	41%	0,159 ¹	5%	34%	-38%	22%	68,0	6%	80,5	21%	50,5	2%	0,061 ⁵
Ioxynil	Benzonitriles	40,42	21%	35,07	6%	0,538 ²	0%	5%	-3%	5%	77,5	8%	59,7	5%	46,0	10%	0,001 ⁴
Iprovalicarbe	Carbamates et dérivés	53,65	19%	57,41	7%	0,583 ¹	4%	5%	6%	2%	89,3	9%	72,5	3%	56,4	6%	0,001 ⁴
Isoproturon	Urées et dérivés	59,73	21%	70,16	13%	0,354 ¹	-2%	1%	1%	2%	93,0	5%	87,9	6%	76,2	3%	0,051 ⁵
Isoxaben	Polyazoles et dérivés	52,03	19%	51,89	9%	0,984 ¹	2%	4%	3%	2%	79,5	6%	68,6	3%	52,6	7%	0,027 ⁵
Krésoxim-méthyl	Bêta-methoxyacrylates	51,20	29%	68,53	15%	0,207 ¹	4%	8%	13%	7%	96,3	14%	74,0	12%	60,6	1%	0,010 ⁴
Lindane	Organochlorés	55,40	19%	80,49	5%	0,030 ¹	-44%	50%	-35%	4%	94,8	5%	78,5	6%	72,1	5%	0,002 ⁴
Linuron	Urées et dérivés	52,12	10%	74,84	27%	0,229 ¹	14%	19%	-5%	11%	92,3	9%	84,8	17%	74,2	4%	0,150 ⁴
Lufénurone	Urées et dérivés	114,29	9%	81,41	51%	0,373 ¹	12%	5%	9%	7%	111,2	39%	59,0	81%	77,6	33%	0,337 ⁴
Malaaxon	Organophosphorés	57,38	15%	71,59	15%	0,223 ¹	3%	33%	26%	14%	36,7	76%	34,3	39%	31,2	26%	0,937 ⁴
Malathion	Organophosphorés	56,06	19%	71,37	12%	0,170 ¹	2%	12%	17%	9%	58,7	51%	55,6	29%	62,2	14%	0,924 ⁴
MCPA	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	44,49	4%	37,56	12%	0,133 ¹	-13%	11%	-15%	5%	68,6	7%	56,2	16%	61,2	11%	0,171 ⁴
Mécoprop	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	52,18	41%	43,86	8%	0,679 ²	-7%	5%	-5%	8%	75,3	18%	54,5	9%	44,3	13%	0,015 ⁴

1 : test de Student – variances égales ; 2 : test de Student – variances inégales ; 3 : test de Wilcoxon-Mann-Whitney ; 4 : ANOVA variance égale ; 5 : Kruskal Wallis

Tableau B (4/5)

Composé	Famille chimique	Influence du nb de branches sur le RE			Influ. du nb de br. sur le biais				Influence de l'HCT sur le RE								
		1 branche		4 branches		p-value	1 branche		4 branches		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Biais	RSD	Biais	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Mépanipirim	Azines et dérivés	63,15	21%	67,45	12%	0,672 ¹	-2%	3%	1%	3%	94,4	4%	85,4	3%	71,7	4%	0,000 ⁴
Métalaxyl	Amides et dérivés	61,85	16%	68,36	11%	0,464 ¹	-5%	10%	3%	3%	100,6	5%	85,4	2%	71,8	4%	0,000 ⁴
Méthamidophos	Organophosphorés	64,37	33%	92,47	17%	0,184 ¹	-7%	22%	-13%	3%	110,0	7%	92,5	7%	84,2	2%	0,004 ⁴
Méthomyl	Carbamates et dérivés	29,74	24%	37,39	32%	0,490 ¹	-4%	30%	19%	7%	45,1	5%	27,7	10%	19,2	2%	0,000 ⁴
Métidathion	Organophosphorés	60,84	21%	90,96	24%	0,186 ¹	7%	15%	4%	12%	84,4	7%	93,2	3%	66,7	18%	0,017 ⁴
Métolachlore	Amides et dérivés	60,82	17%	63,86	10%	0,703 ¹	20%	36%	-5%	4%	75,4	7%	79,0	5%	67,0	7%	0,047 ⁴
Métribuzine	Azines et dérivés	74,54	17%	77,95	18%	0,802 ¹	53%	37%	28%	4%	85,7	4%	77,3	8%	73,7	6%	0,054 ⁴
Mirex	Organochlorés	54,60	21%	40,40	6%	0,339 ²	57%	81%	-42%	13%	52,5	9%	54,6	8%	39,9	15%	0,024 ⁴
Monocrotophos	Organophosphorés	64,70	21%	85,19	14%	0,162 ¹	-1%	12%	-3%	4%	85,8	6%	74,1	7%	59,5	5%	0,001 ⁴
Myclobutanil	Polyazoles et dérivés	55,14	24%	67,79	11%	0,250 ¹	12%	6%	10%	4%	105,7	1%	82,4	4%	65,6	8%	0,000 ⁴
N-déséthyl-pyrimphos-méthyl	Organophosphorés	60,76	16%	74,65	12%	0,192 ¹	-6%	5%	-6%	3%	89,2	7%	81,9	4%	71,9	5%	0,010 ⁴
Ométhoate	Organophosphorés	63,89	26%	82,20	14%	0,233 ¹	11%	7%	11%	3%	73,1	6%	59,4	7%	53,6	6%	0,002 ⁴
Oryzalin	Nitrobenzènes et dérivés	50,74	22%	54,98	11%	0,612 ¹	-3%	13%	3%	8%	122,4	8%	114,3	11%	68,7	17%	0,002 ⁴
Oxadiazon	Polyazoles et dérivés	58,46	20%	60,78	12%	0,793 ¹	65%	68%	-10%	9%	70,6	14%	78,9	10%	61,8	11%	0,109 ⁴
Oxadixyl	Amides et dérivés	61,84	15%	66,19	10%	0,579 ¹	0%	6%	-2%	6%	96,2	5%	85,4	4%	73,7	2%	0,001 ⁴
Paraoxon-éthyl	Organophosphorés	60,44	18%	88,11	12%	0,068 ¹	11%	12%	11%	6%	117,7	3%	78,3	11%	63,0	1%	0,027 ⁵
Parathion	Organophosphorés	77,60	10%	77,30	13%	0,974 ¹	7%	23%	7%	9%	81,2	8%	74,6	6%	68,7	5%	0,052 ⁴
Parathion-méthyl	Organophosphorés	68,21	14%	77,90	12%	0,344 ¹	-24%	69%	33%	7%	86,7	6%	88,1	7%	68,8	5%	0,007 ⁴
Penconazole	Polyazoles et dérivés	57,22	24%	70,99	12%	0,239 ¹	4%	1%	7%	3%	107,8	3%	84,8	4%	71,4	5%	0,000 ⁴
Pendiméthaline	Nitrobenzènes et dérivés	56,76	23%	79,05	14%	0,133 ¹	9%	21%	24%	4%	102,2	10%	56,1	47%	66,6	1%	0,030 ⁴
Pentachloroanisole	Organochlorés	54,12	22%	82,70	27%	0,400 ³	-68%	115%	-18%	51%	100,2	13%	63,9	16%	72,0	7%	0,010 ⁴
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	Organochlorés	64,23	13%	65,58	21%	0,911 ¹	23%	35%	-1%	4%	80,8	4%	76,7	6%	69,2	5%	0,021 ⁴
Perméthrine	Pyréthrinoïdes	72,58	12%	64,49	7%	0,248 ¹	117%	70%	-9%	12%	68,5	7%	80,5	11%	60,9	16%	0,063 ⁴
Péthoxamide	Amides et dérivés	58,05	17%	53,66	13%	0,596 ¹	-8%	13%	-1%	4%	80,9	5%	67,9	2%	57,7	5%	0,000 ⁴
Phosalone	Organophosphorés	51,11	21%	54,89	9%	1,000 ³	-3%	6%	-14%	15%	56,9	88%	47,4	88%	72,6	32%	0,749 ⁴
Pipéronyl butoxide	Polyazoles et dérivés	66,23	22%	77,67	16%	0,410 ¹	101%	108%	-31%	8%	73,5	11%	80,7	10%	67,5	13%	0,229 ⁴
Procymidone	Amides et dérivés	58,90	29%	66,92	12%	0,400 ³	64%	58%	-2%	9%	78,0	6%	86,7	9%	74,5	7%	0,118 ⁴
Profénofos	Organophosphorés	55,04	15%	58,05	13%	1,000 ³	10%	19%	1%	14%	38,5	35%	64,3	27%	44,6	8%	0,105 ⁴
Propiconazole	Polyazoles et dérivés	54,69	26%	56,63	12%	0,843 ¹	3%	2%	3%	3%	78,6	7%	76,7	3%	61,7	8%	0,008 ⁴
Propoxur	Carbamates et dérivés	68,12	22%	79,68	14%	0,391 ¹	-13%	44%	9%	12%	110,2	9%	88,6	6%	78,0	8%	0,005 ⁴
Propylène thiourea	Urées et dérivés	31,02	40%	42,84	11%	0,211 ¹	17%	6%	36%	5%	109,7	60%	115,7	106%	14,4	90%	0,297 ⁴
Propyzamide	Amides et dérivés	69,51	24%	82,76	20%	0,451 ¹	-2%	15%	-2%	9%	99,8	10%	91,5	8%	67,0	9%	0,006 ⁴
Prothiofos	Organophosphorés	71,94	12%	68,77	19%	0,786 ¹	68%	57%	7%	10%	70,7	9%	78,9	11%	64,6	9%	0,124 ⁴
Pyraclostrobine	Bêta-methoxyacrylates	59,22	18%	55,63	10%	0,637 ¹	-2%	4%	1%	2%	76,9	7%	76,9	2%	61,9	5%	0,061 ⁵

1 : test de Student – variances égales ; 2 : test de Student – variances inégales ; 3 : test de Wilcoxon-Mann-Whitney ; 4 : ANOVA variance égale ; 5 : Kruskal Wallis

Tableau B (5/5)

Composé	Famille chimique	Influence du nb de branches sur le RE			Influ. du nb de br. sur le biais				Influence de l'HCT sur le RE								
		1 branche		4 branches		p-value	1 branche		4 branches		35% HCT		45% HCT		55% HCT		p-value
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		Biais	RSD	Biais	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	
Pyréthrine I	Pyréthroïdes	50,91	28%	45,56	9%	0,556 ¹	-14%	10%	-24%	13%	65,7	21%	99,6	34%	49,9	5%	0,072 ⁴
Pyréthrine II	Pyréthroïdes	53,51	0%	53,81	8%	0,936 ¹	-24%	11%	-23%	11%	66,6	23%	49,9	33%	38,2	15%	0,102 ⁴
Pyriméthanol	Guanidines	62,89	20%	89,16	14%	0,104 ¹	-15%	34%	12%	6%	128,3	3%	95,9	3%	77,6	3%	0,000 ⁴
Pyrimiphos-éthyl	Organophosphorés	55,06	19%	63,93	9%	0,304 ¹	63%	60%	-4%	5%	73,3	5%	84,7	10%	64,1	14%	0,043 ⁴
Pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	58,47	26%	67,43	13%	0,445 ¹	-12%	44%	18%	9%	82,0	9%	81,9	6%	69,0	3%	0,042 ⁴
Quinalphos	Organophosphorés	61,27	23%	71,33	15%	0,424 ¹	-2%	11%	13%	6%	91,3	2%	90,7	5%	74,3	4%	0,001 ⁴
Quinoxifène	Azines et dérivés	60,41	22%	71,81	11%	0,305 ¹	9%	6%	-22%	11%	79,4	10%	95,1	8%	72,9	3%	0,013 ⁴
Simazine	Azines et dérivés	71,02	19%	78,80	13%	0,518 ¹	5%	5%	7%	2%	101,8	5%	96,1	5%	79,8	4%	0,002 ⁴
Spiroxamine	Morpholines	33,00	21%	36,57	12%	0,518 ¹	-8%	43%	19%	8%	69,9	10%	53,9	5%	41,3	4%	0,001 ⁴
Tébuconazole	Polyazoles et dérivés	54,91	23%	54,08	11%	0,924 ¹	10%	6%	9%	4%	81,1	6%	75,7	1%	61,1	6%	0,001 ⁴
Tébufénozide	Amides et dérivés	50,65	21%	46,36	8%	0,539 ¹	-2%	3%	0%	3%	73,5	9%	68,0	2%	49,4	8%	0,002 ⁴
Terbuméton	Azines et dérivés	59,31	24%	59,57	13%	0,980 ¹	-4%	25%	12%	3%	99,9	5%	84,3	3%	70,3	5%	0,000 ⁴
Terbuméton-déséthyl	Azines et dérivés	62,59	21%	61,76	12%	0,932 ¹	-13%	11%	-7%	4%	95,4	5%	87,8	3%	73,1	6%	0,001 ⁴
Terbuthylazine	Azines et dérivés	63,82	20%	69,42	13%	0,596 ¹	-2%	4%	4%	3%	83,6	11%	80,9	6%	70,5	5%	0,091 ⁴
Terbuthylazine-déséthyl	Azines et dérivés	68,61	16%	75,24	11%	0,485 ¹	7%	11%	7%	1%	111,4	3%	87,5	1%	74,9	3%	0,000 ⁴
Tétraconazole	Polyazoles et dérivés	55,35	27%	67,78	11%	0,287 ¹	10%	3%	13%	3%	85,8	5%	78,1	1%	65,5	4%	0,000 ⁴
Tétradifon	Organochlorés	69,74	23%	62,35	11%	0,514 ¹	133%	91%	-22%	12%	72,8	7%	81,0	11%	63,3	16%	0,094 ⁴
Tétraméthrine	Pyréthroïdes	64,19	23%	61,83	11%	0,818 ¹	-2%	31%	-23%	22%	52,9	52%	68,4	37%	50,7	25%	0,610 ⁴
Transfluthrine	Pyréthroïdes	61,42	14%	67,68	10%	0,422 ¹	23%	31%	1%	3%	77,9	9%	78,8	6%	64,5	6%	0,030 ⁴
Triadiménol	Polyazoles et dérivés	53,80	23%	72,70	11%	0,124 ¹	5%	10%	6%	5%	104,0	3%	79,4	3%	65,8	7%	0,000 ⁴
Trifloxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	54,57	22%	58,35	10%	0,655 ¹	0%	5%	-11%	7%	74,8	7%	77,6	5%	60,6	4%	0,005 ⁴
Trifluraline	Nitrobenzènes et dérivés	56,22	18%	69,99	22%	0,353 ¹	17%	26%	1%	8%	88,9	16%	58,7	18%	54,3	6%	0,013 ⁴
Vinclozoline	Polyazoles et dérivés	50,47	19%	55,62	13%	0,530 ¹	17%	26%	1%	8%	24,1	6%	28,1	3%	28,2	16%	0,186 ⁴
Zoxamide	Amides et dérivés	57,56	20%	57,01	10%	0,945 ¹	-1%	21%	-16%	5%	60,2	13%	58,9	7%	48,4	11%	0,096 ⁴

1 : test de Student – variances égales ; 2 : test de Student – variances inégales ; 3 : test de Wilcoxon-Mann-Whitney ; 4 : ANOVA variance égale ; 5 : Kruskal Wallis

Tableau C (1/5)

Composé	Famille chimique	Influence du volume de sang déposé sur la justesse											
		150 µL		125 µL		100 µL		75 µL		50 µL		p-value	p-value
		Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	(50-150 µL)	(75-125 µL)
2,4,5-T	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	118,16	15%	151,06	13%	100,00	8%	138,86	14%	98,46	23%	0,008 ²	0,039 ²
2,4-D	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	53,96	36%	87,31	22%	100,00	21%	82,26	31%	65,03	45%	0,193 ¹	0,621 ¹
2,4-DDD	Organochlorés	107,78	8%	113,49	8%	100,00	4%	95,72	11%	83,27	16%	0,011 ²	0,193 ²
2,4-DDE	Organochlorés	101,97	2%	118,10	9%	100,00	1%	100,50	9%	90,26	11%	0,019 ¹	0,062 ¹
2,4-DDT	Organochlorés	119,19	5%	105,64	4%	100,00	5%	91,25	9%	72,88	6%	0,000 ¹	0,072 ¹
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	Azines et dérivés	140,95	6%	120,35	2%	100,00	2%	89,24	4%	63,66	2%	0,001 ²	0,027 ²
2-Imidazolidinethione	Urées et dérivés	130,18	9%	127,04	2%	100,00	4%	92,29	9%	75,33	6%	0,000 ¹	0,001 ¹
2-Imidazolidone	Urées et dérivés	130,18	9%	127,04	2%	100,00	4%	92,29	9%	75,33	6%	0,000 ¹	0,001 ¹
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Azines et dérivés	144,34	5%	121,60	2%	100,00	2%	86,71	4%	61,30	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	Azines et dérivés	131,51	9%	109,03	4%	100,00	4%	81,34	6%	57,22	2%	0,000 ¹	0,001 ¹
3-méthyl-4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	139,01	2%	117,11	3%	100,00	2%	79,92	3%	56,17	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
4,4-DDD	Organochlorés	116,96	12%	125,70	8%	100,00	4%	92,25	12%	82,69	18%	0,005 ¹	0,008 ¹
4,4-DDE	Organochlorés	105,51	7%	112,30	9%	100,00	3%	94,31	8%	84,92	11%	0,013 ¹	0,060 ¹
4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	147,43	5%	131,63	1%	100,00	3%	84,68	10%	58,99	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
Acéphate	Organophosphorés	143,69	5%	118,63	2%	100,00	1%	84,58	2%	61,88	2%	0,000 ¹	0,000 ¹
Acétamipride	Azines et dérivés	138,77	5%	128,53	1%	100,00	2%	84,27	1%	59,15	2%	0,000 ¹	0,000 ¹
Acétochlore	Amides et dérivés	117,65	7%	122,71	3%	100,00	6%	88,63	6%	73,83	7%	0,002 ²	0,039 ²
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	94,69	6%	91,90	9%	100,00	14%	91,77	19%	63,40	4%	0,024 ²	0,721 ¹
Acide 3-Phénoxybenzoïque	Acides organiques et dérivés	92,19	20%	100,60	9%	100,00	2%	81,46	17%	66,52	5%	0,018 ¹	0,083 ¹
Aclonifène	Nitrobenzènes et dérivés	173,01	5%	159,82	12%	100,00	6%	80,06	8%	53,69	5%	0,000 ¹	0,001 ¹
Alachlore	Amides et dérivés	103,04	4%	115,95	1%	100,00	2%	95,02	7%	73,72	8%	0,000 ¹	0,002 ¹
Aldrine	Organochlorés	125,54	9%	133,22	15%	100,00	3%	98,59	7%	73,11	7%	0,000 ¹	0,024 ¹
Allethrine	Pyréthroïdes	158,77	5%	142,93	11%	100,00	7%	83,10	18%	58,11	19%	0,000 ¹	0,003 ¹
Alpha-HCH	Organochlorés	130,06	12%	137,07	11%	100,00	2%	102,44	25%	75,43	10%	0,006 ²	0,193 ²
Atrazine	Azines et dérivés	136,95	5%	114,46	1%	100,00	2%	84,33	4%	59,59	6%	0,001 ²	0,027 ²
Atrazine-déiisopropyl	Azines et dérivés	123,19	17%	98,91	13%	100,00	3%	79,13	12%	60,64	5%	0,001 ¹	0,055 ¹
Atrazine-déséthyl	Azines et dérivés	135,31	5%	111,16	2%	100,00	2%	82,18	4%	60,63	4%	0,000 ¹	0,000 ¹
Azinphos-éthyl	Organophosphorés	136,37	3%	115,92	8%	100,00	5%	89,16	7%	61,30	4%	0,000 ¹	0,010 ¹
Azinphos-méthyl	Organophosphorés	152,46	5%	123,09	11%	100,00	8%	87,20	12%	62,32	10%	0,000 ¹	0,018 ¹
Azoxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	137,10	2%	109,99	7%	100,00	7%	93,26	4%	67,49	3%	0,002 ²	0,056 ¹
Bêta-HCH	Organochlorés	135,63	14%	136,41	4%	100,00	2%	88,85	8%	74,36	14%	0,000 ¹	0,000 ¹
Bifenthrine	Pyréthroïdes	113,91	4%	92,25	5%	100,00	7%	79,30	7%	64,42	10%	0,000 ¹	0,015 ¹
Boscalid	Amides et dérivés	130,95	14%	110,74	4%	100,00	5%	86,59	4%	74,39	8%	0,000 ¹	0,002 ¹
Bromophos-éthyl	Organophosphorés	118,36	4%	108,11	9%	100,00	3%	80,53	6%	55,86	9%	0,000 ¹	0,006 ¹

1 : ANOVA variance égale ; 2 : Kruskal Wallis

Tableau C (2/5)

		Influence du volume de sang déposé sur la justesse											
		150 µL		125 µL		100 µL		75 µL		50 µL		p-value (50-150 µL)	p-value (75-125 µL)
Composé	Famille chimique	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		
Bromopropylate	Acides organiques et dérivés	115,39	11%	97,29	8%	100,00	8%	76,16	11%	56,65	8%	0,000 ¹	0,020 ¹
Carfentrazone-éthyl	Polyazoles et dérivés	124,72	11%	100,09	13%	100,00	7%	95,43	20%	56,49	14%	0,008 ²	0,901 ¹
Chlordane 1	Organochlorés	114,47	4%	93,84	6%	100,00	2%	85,51	10%	62,53	8%	0,000 ¹	0,067 ¹
Chlordane 2	Organochlorés	78,88	69%	100,32	9%	100,00	1%	86,94	12%	56,83	17%	0,274 ¹	0,140 ¹
Chlorfenvinphos	Organophosphorés	141,82	4%	121,06	4%	100,00	3%	92,31	11%	64,06	7%	0,000 ¹	0,005 ¹
Chlorothal-diméthyl	Acides organiques et dérivés	121,68	8%	117,41	8%	100,00	3%	81,88	8%	60,69	4%	0,000 ¹	0,002 ¹
Chlorpyriphos	Organophosphorés	131,00	8%	111,20	2%	100,00	3%	82,27	5%	58,13	4%	0,000 ¹	0,000 ¹
Chlorpyriphos-méthyl	Organophosphorés	166,64	9%	147,74	9%	100,00	1%	89,61	5%	61,37	8%	0,000 ¹	0,000 ¹
Chlortoluron	Urées et dérivés	141,93	5%	116,08	4%	100,00	3%	84,01	3%	58,53	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
Cinétrine I	Pyréthrinoïdes	120,44	24%	126,76	10%	100,00	7%	87,06	4%	54,74	10%	0,002 ²	0,027 ²
Clomazone	Polyazoles et dérivés	138,25	8%	123,11	1%	100,00	4%	87,96	7%	61,32	5%	0,000 ¹	0,000 ¹
Cyanazine	Azines et dérivés	137,06	3%	115,39	8%	100,00	5%	85,84	6%	56,72	4%	0,000 ¹	0,005 ¹
Cyproconazole	Polyazoles et dérivés	130,71	4%	98,85	4%	100,00	2%	88,17	6%	62,88	6%	0,000 ¹	0,015 ¹
Cyprodinil	Guanidines	128,92	7%	112,42	2%	100,00	2%	84,60	5%	61,56	2%	0,000 ¹	0,000 ¹
Diazinon	Organophosphorés	126,87	8%	111,87	3%	100,00	2%	86,90	4%	62,74	4%	0,000 ¹	0,000 ¹
Dicamba	Acides organiques et dérivés	113,99	12%	103,78	3%	100,00	2%	95,09	18%	88,72	7%	0,100 ¹	0,599 ¹
Dicofol	Organochlorés	145,10	5%	130,74	4%	100,00	4%	80,59	4%	60,56	9%	0,001 ²	0,027 ²
Dieldrine	Organochlorés	115,34	8%	101,15	6%	100,00	8%	88,47	13%	64,71	7%	0,000 ¹	0,216 ¹
Diéthylphosphate	Organophosphorés	118,99	6%	98,46	3%	100,00	3%	90,25	9%	69,92	3%	0,000 ¹	0,129 ¹
Diéthylthiophosphate	Organophosphorés	179,93	21%	98,56	24%	100,00	14%	90,43	60%	94,93	21%	0,040 ²	0,937 ¹
Difénoconazole	Polyazoles et dérivés	132,24	2%	108,86	2%	100,00	2%	93,70	8%	68,47	3%	0,000 ¹	0,025 ¹
Diflufénican	Amides et dérivés	139,65	3%	113,09	4%	100,00	11%	76,65	11%	52,59	11%	0,000 ¹	0,005 ¹
Diméthoate	Organophosphorés	149,52	5%	123,33	7%	100,00	0%	85,96	5%	56,66	5%	0,000 ¹	0,001 ¹
Diméthomorphe	Morpholines	132,30	2%	102,31	13%	100,00	7%	86,05	12%	62,12	8%	0,003 ²	0,393 ²
Diméthylthiophosphate	Organophosphorés	172,66	24%	162,27	32%	100,00	24%	139,07	53%	86,57	31%	0,187 ¹	0,420 ¹
Diméthylphosphate	Organophosphorés	116,68	5%	104,17	9%	100,00	1%	92,50	10%	67,29	6%	0,000 ¹	0,253 ¹
Diuron	Urées et dérivés	142,02	3%	114,91	1%	100,00	2%	86,39	2%	59,89	5%	0,000 ¹	0,000 ¹
Dyphonate (fonofos)	Organophosphorés	125,19	14%	145,74	11%	100,00	5%	96,57	5%	71,79	5%	0,000 ¹	0,002 ¹
Endosulfan-alpha	Organochlorés	128,49	10%	101,61	9%	100,00	16%	60,53	34%	53,25	21%	0,000 ¹	0,033 ¹
Endrine	Organochlorés	119,89	3%	96,45	4%	100,00	8%	61,12	78%	61,83	7%	0,031 ¹	0,249 ¹
Époxiconazole	Polyazoles et dérivés	136,64	5%	110,78	3%	100,00	2%	92,59	4%	65,86	6%	0,000 ¹	0,002 ¹
Ethion	Organophosphorés	126,73	8%	98,19	10%	100,00	9%	73,56	8%	52,85	12%	0,000 ¹	0,015 ¹
Etrimfos	Organophosphorés	122,87	7%	114,38	3%	100,00	3%	88,99	6%	64,39	5%	0,000 ¹	0,001 ¹
Fenamidone	Polyazoles et dérivés	153,76	5%	121,22	6%	100,00	7%	81,29	7%	62,64	4%	0,000 ¹	0,001 ¹

1 : ANOVA variance égale ; 2 : Kruskal Wallis

Tableau C (3/5)

		Influence du volume de sang déposé sur la justesse											
		150 µL		125 µL		100 µL		75 µL		50 µL		p-value (50-150 µL)	p-value (75-125 µL)
Composé	Famille chimique	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		
Fenchlorphos	Organophosphorés	143,81	9%	135,10	13%	100,00	2%	88,78	7%	58,49	2%	0,000 ¹	0,004 ¹
Fenhexamid	Amides et dérivés	175,55	5%	129,21	12%	100,00	12%	94,61	21%	52,88	42%	0,000 ¹	0,079 ¹
Fénitrotion	Organophosphorés	176,76	6%	136,73	8%	100,00	9%	82,23	9%	46,48	7%	0,000 ¹	0,001 ¹
Fenprothrin	Pyréthroïdes	152,72	5%	114,25	10%	100,00	10%	76,11	14%	47,52	13%	0,001 ²	0,051 ²
Fensulfothion	Organophosphorés	152,01	9%	122,54	17%	100,00	2%	84,21	11%	47,06	7%	0,000 ¹	0,033 ¹
Fenthion-sulfoxide	Organophosphorés	135,24	1%	117,77	4%	100,00	4%	87,47	4%	56,49	9%	0,000 ¹	0,000 ¹
Fipronil	Polyazoles et dérivés	132,78	4%	109,78	2%	100,00	9%	95,54	8%	73,82	5%	0,002 ²	0,066 ²
Fipronil sulfone	Polyazoles et dérivés	119,66	5%	104,55	3%	100,00	4%	94,38	10%	68,37	2%	0,002 ²	0,198 ¹
Fluazinam	Nitrobenzènes et dérivés	87,79	12%	95,85	10%	100,00	18%	135,90	10%	126,24	4%	0,003 ¹	0,026 ¹
Fludioxonil	Polyazoles et dérivés	132,16	5%	112,37	4%	100,00	4%	84,13	7%	56,39	5%	0,000 ¹	0,001 ¹
Flufénoxuron	Urées et dérivés	110,57	6%	114,30	7%	100,00	5%	98,18	3%	86,81	9%	0,003 ¹	0,029 ¹
Fluroxypyr	Azines et dérivés	116,54	7%	87,58	15%	100,00	12%	101,30	6%	89,20	10%	0,032 ¹	0,310 ¹
Flusilazole	Polyazoles et dérivés	131,50	4%	112,68	3%	100,00	3%	88,51	2%	62,65	6%	0,000 ¹	0,000 ¹
HCB	Organochlorés	130,51	13%	174,83	13%	100,00	12%	115,70	13%	87,15	14%	0,003 ²	0,004 ¹
Heptachlore	Organochlorés	129,36	11%	143,26	13%	100,00	2%	99,73	7%	72,34	3%	0,002 ²	0,061 ²
Heptachlore epoxide (cis)	Organochlorés	110,68	10%	112,96	11%	100,00	4%	83,53	9%	62,21	8%	0,000 ¹	0,017 ¹
Heptachlore epoxide (trans)	Organochlorés	103,58	6%	103,96	7%	100,00	5%	87,36	10%	64,14	9%	0,000 ¹	0,072 ¹
Hexazinone	Azines et dérivés	143,30	0%	115,43	4%	100,00	3%	87,95	3%	60,52	4%	0,000 ¹	0,000 ¹
Hexythiazox	Urées et dérivés	124,97	5%	109,14	12%	100,00	5%	86,51	4%	65,92	5%	0,002 ²	0,051 ²
Imidaclopride	Guanidines	135,61	14%	100,46	9%	100,00	1%	73,86	20%	57,29	3%	0,000 ¹	0,028 ¹
Indoxacarbe	Urées et dérivés	127,42	4%	102,96	2%	100,00	5%	88,65	13%	73,77	8%	0,000 ¹	0,120 ¹
Ioxynil	Benzonitriles	110,70	5%	96,86	4%	100,00	6%	103,13	10%	84,33	4%	0,006 ¹	0,593 ¹
Iprovalicarbe	Carbamates et dérivés	131,87	2%	105,35	1%	100,00	5%	91,69	6%	64,96	4%	0,002 ²	0,025 ¹
Isoproturon	Urées et dérivés	145,23	5%	116,11	4%	100,00	2%	82,08	4%	58,45	4%	0,000 ¹	0,000 ¹
Isoxaben	Polyazoles et dérivés	135,83	4%	110,37	4%	100,00	5%	97,76	6%	70,66	2%	0,000 ¹	0,055 ¹
Krésoxim-méthyl	Bêta-méthoxyacrylates	133,36	13%	103,07	4%	100,00	7%	88,37	14%	55,19	8%	0,000 ¹	0,157 ¹
Lindane	Organochlorés	131,43	19%	134,97	4%	100,00	2%	98,18	5%	66,83	6%	0,000 ¹	0,000 ¹
Linuron	Urées et dérivés	184,03	14%	140,47	10%	100,00	12%	104,94	24%	62,67	19%	0,002 ²	0,064 ¹
Lufénurone	Urées et dérivés	106,19	8%	98,61	5%	100,00	4%	92,75	5%	75,74	2%	0,000 ¹	0,204 ¹
Malaoxon	Organophosphorés	148,67	10%	119,91	16%	100,00	9%	86,79	41%	72,58	16%	0,008 ¹	0,064 ¹
Malathion	Organophosphorés	140,80	20%	120,69	23%	100,00	11%	59,51	28%	48,09	21%	0,001 ¹	0,024 ¹
MCPA	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	90,81	15%	86,11	13%	100,00	7%	90,82	7%	82,44	15%	0,371 ¹	0,205 ¹
Mécoprop	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	112,87	12%	95,26	2%	100,00	9%	113,05	20%	79,24	11%	0,050 ¹	0,343 ¹
Mépanipyrin	Azines et dérivés	129,87	5%	112,09	1%	100,00	1%	91,20	4%	63,86	3%	0,000 ¹	0,000 ¹

1 : ANOVA variance égale ; 2 : Kruskal Wallis

Tableau C (4/5)

		Influence du volume de sang déposé sur la justesse											
		150 µL		125 µL		100 µL		75 µL		50 µL		p-value (50-150 µL)	p-value (75-125 µL)
Composé	Famille chimique	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		
Métalaxyl	Amides et dérivés	140,35	2%	113,82	1%	100,00	3%	88,71	5%	64,02	4%	0,000 ¹	0,000 ¹
Méthamidophos	Organophosphorés	160,96	6%	144,27	7%	100,00	3%	94,98	3%	61,87	6%	0,000 ¹	0,000 ¹
Méthomyl	Carbamates et dérivés	307,58	17%	187,05	12%	100,00	7%	86,65	4%	118,34	0%	0,000 ¹	0,000 ¹
Métidathion	Organophosphorés	150,32	14%	150,30	3%	100,00	38%	84,65	24%	58,72	1%	0,001 ¹	0,040 ¹
Métolachlore	Amides et dérivés	132,48	6%	108,57	2%	100,00	6%	82,69	5%	59,70	4%	0,000 ¹	0,001 ¹
Métribuzine	Azines et dérivés	140,74	6%	133,30	1%	100,00	2%	84,38	9%	60,35	11%	0,000 ¹	0,000 ¹
Mirex	Organochlorés	100,22	9%	90,63	5%	100,00	11%	92,57	13%	73,33	9%	0,027 ¹	0,508 ¹
Monocrotophos	Organophosphorés	153,48	7%	125,62	10%	100,00	1%	85,73	7%	55,49	2%	0,000 ¹	0,002 ¹
Myclobutanil	Polyazoles et dérivés	132,88	1%	110,10	4%	100,00	6%	90,93	10%	63,30	1%	0,000 ¹	0,039 ¹
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	138,91	3%	117,91	6%	100,00	2%	88,10	4%	56,28	4%	0,001 ²	0,027 ²
Ométhoate	Organophosphorés	148,69	5%	125,38	7%	100,00	2%	88,05	10%	61,12	1%	0,000 ¹	0,002 ¹
Oryzalin	Nitrobenzènes et dérivés	141,33	24%	124,25	3%	100,00	13%	91,11	16%	76,21	12%	0,010 ¹	0,033 ¹
Oxadiazon	Polyazoles et dérivés	117,12	4%	95,04	7%	100,00	8%	77,56	5%	57,09	10%	0,000 ¹	0,010 ¹
Oxadixyl	Amides et dérivés	139,60	2%	114,94	7%	100,00	3%	89,09	3%	60,32	3%	0,000 ¹	0,002 ¹
Paraoxon-éthyl	Organophosphorés	157,61	1%	118,57	6%	100,00	2%	82,12	10%	59,33	6%	0,000 ¹	0,001 ¹
Parathion	Organophosphorés	165,60	4%	153,17	10%	100,00	8%	67,68	2%	41,76	17%	0,001 ²	0,000 ¹
Parathion-méthyl	Organophosphorés	172,37	8%	150,09	8%	100,00	1%	88,50	11%	56,16	8%	0,001 ²	0,051 ²
Penconazole	Polyazoles et dérivés	135,59	5%	113,46	4%	100,00	4%	85,63	7%	61,69	2%	0,000 ¹	0,001 ¹
Pendiméthaline	Nitrobenzènes et dérivés	131,30	11%	128,49	7%	100,00	5%	88,83	5%	57,61	8%	0,000 ¹	0,001 ¹
Pentachloroanisole	Organochlorés	129,69	12%	157,79	14%	100,00	11%	108,39	8%	81,55	11%	0,002 ²	0,006 ¹
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	Organochlorés	140,43	12%	131,75	11%	100,00	3%	95,25	8%	68,26	3%	0,000 ¹	0,007 ¹
Perméthrine	Pyréthroïdes	113,55	7%	108,77	6%	100,00	6%	78,80	10%	60,12	13%	0,000 ¹	0,004 ¹
Péthoxamide	Amides et dérivés	119,34	4%	107,08	3%	100,00	2%	97,16	5%	70,08	4%	0,000 ¹	0,024 ¹
Phosalone	Organophosphorés	147,99	30%	138,75	38%	100,00	11%	80,64	41%	48,38	47%	0,035 ¹	0,218 ¹
Pipéronyl butoxide	Polyazoles et dérivés	118,25	4%	100,67	10%	100,00	7%	78,58	7%	57,96	6%	0,000 ¹	0,023 ¹
Procymidone	Amides et dérivés	112,80	5%	102,11	4%	100,00	4%	80,86	7%	59,55	6%	0,000 ¹	0,003 ¹
Profénofos	Organophosphorés	112,69	13%	105,84	12%	100,00	4%	80,69	17%	63,85	17%	0,003 ¹	0,076 ¹
Propiconazole	Polyazoles et dérivés	133,79	4%	110,35	2%	100,00	3%	90,45	4%	65,59	4%	0,000 ¹	0,001 ¹
Propoxur	Carbamates et dérivés	141,61	3%	115,61	4%	100,00	4%	80,63	1%	61,95	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
Propylène thiourea	Urées et dérivés	613,31	27%	752,16	101%	100,00	42%	724,76	89%	162,54	74%	0,293 ¹	0,357 ¹
Propyzamide	Amides et dérivés	134,01	1%	108,56	19%	100,00	14%	75,61	18%	52,86	13%	0,000 ¹	0,113 ¹
Prothiofos	Organophosphorés	127,12	4%	101,30	6%	100,00	6%	78,32	5%	56,18	5%	0,000 ¹	0,003 ¹
Pyraclostrobine	Bêta-methoxyacrylates	127,36	5%	106,34	2%	100,00	4%	92,39	7%	69,07	3%	0,000 ¹	0,023 ¹
Pyréthrine I	Pyréthroïdes	137,38	18%	118,03	8%	100,00	12%	88,59	5%	59,08	16%	0,000 ¹	0,018 ¹

1 : ANOVA variance égale ; 2 : Kruskal Wallis

Tableau C (5/5)

		Influence du volume de sang déposé sur la justesse											
		150 µL		125 µL		100 µL		75 µL		50 µL		p-value (50-150 µL)	p-value (75-125 µL)
Composé	Famille chimique	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD	Moyenne	RSD		
Pyréthrine II	Pyréthroïdes	126,29	5%	116,69	31%	100,00	8%	84,50	22%	58,41	9%	0,009 ¹	0,323 ¹
Pyriméthanil	Guanidines	142,46	2%	127,72	8%	100,00	3%	88,46	5%	58,35	4%	0,000 ¹	0,001 ¹
Pyrimiphos-éthyl	Organophosphorés	126,82	6%	112,59	15%	100,00	6%	83,79	6%	59,77	6%	0,002 ²	0,044 ¹
Pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	134,47	9%	115,56	3%	100,00	4%	88,87	3%	64,69	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
Quinalphos	Organophosphorés	137,50	10%	116,52	2%	100,00	2%	87,47	4%	59,95	4%	0,000 ¹	0,000 ¹
Quinoxifène	Azines et dérivés	132,91	5%	114,73	4%	100,00	1%	83,89	4%	59,52	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
Simazine	Azines et dérivés	143,12	5%	118,14	4%	100,00	4%	83,90	4%	55,44	6%	0,000 ¹	0,000 ¹
Spiroxamine	Morpholines	154,31	4%	138,43	16%	100,00	6%	99,70	6%	64,76	4%	0,000 ¹	0,020 ¹
Tébuconazole	Polyazoles et dérivés	130,85	3%	110,43	2%	100,00	0%	95,14	9%	68,55	3%	0,000 ¹	0,023 ¹
Tébufénozide	Amides et dérivés	132,04	4%	103,19	2%	100,00	5%	95,61	7%	69,67	4%	0,000 ¹	0,247 ¹
Terbuméton	Azines et dérivés	140,94	4%	115,43	2%	100,00	1%	86,30	3%	59,15	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
Terbuméton-déséthyl	Azines et dérivés	139,70	6%	114,34	0%	100,00	3%	87,47	4%	61,69	3%	0,000 ¹	0,000 ¹
Terbuthylazine	Azines et dérivés	134,70	6%	116,48	7%	100,00	4%	84,58	3%	56,62	5%	0,000 ¹	0,001 ¹
Terbuthylazine-déséthyl	Azines et dérivés	142,55	3%	121,70	6%	100,00	10%	89,64	2%	61,72	4%	0,001 ²	0,039 ²
Tétraconazole	Polyazoles et dérivés	128,66	3%	108,59	2%	100,00	1%	87,55	5%	60,60	1%	0,000 ¹	0,001 ¹
Tétradifon	Organochlorés	118,10	6%	106,24	4%	100,00	4%	83,72	13%	62,62	14%	0,000 ¹	0,019 ¹
Tétraméthrine	Pyréthroïdes	172,80	2%	129,75	20%	100,00	19%	61,13	23%	41,93	31%	0,002 ²	0,051 ²
Transfluthrine	Pyréthroïdes	127,19	4%	117,62	8%	100,00	4%	84,12	2%	61,49	5%	0,000 ¹	0,001 ¹
Triadimérol	Polyazoles et dérivés	134,66	4%	113,08	3%	100,00	2%	90,32	8%	64,19	4%	0,001 ²	0,027 ²
Trifloxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	130,69	10%	109,07	2%	100,00	4%	91,33	3%	65,99	2%	0,000 ¹	0,001 ¹
Trifluraline	Nitrobenzènes et dérivés	148,83	8%	142,34	2%	100,00	7%	108,53	9%	70,58	3%	0,000 ¹	0,001 ¹
Vinclozoline	Polyazoles et dérivés	73,03	22%	86,87	8%	100,00	9%	116,67	8%	107,03	4%	0,002 ¹	0,015 ¹
Zoxamide	Amides et dérivés	106,87	10%	95,90	7%	100,00	8%	102,54	3%	78,50	9%	0,016 ²	0,587 ²

Annexe 8

Résultats issus de la validation de la méthode de dosage des pesticides dans le sang séché

Tableau (1/5)		LQ		QCM		QCH		RE moyen
Composé	Famille chimique	Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	
2,4,5-T	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	100,0	54,00%	500,0	33,92%	2000,0	34,36%	95,36%
2,4-D	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	1000,0	34,51%			2000,0	36,05%	64,43%
2,4-DDD	Organochlorés	20,0	55,21%	200,0	39,86%	1000,0	26,34%	81,96%
2,4-DDE	Organochlorés	20,0	47,17%	200,0	34,56%	1000,0	31,47%	65,29%
2,4-DDT	Organochlorés	50,0	43,88%	200,0	36,45%	1000,0	38,37%	81,35%
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	Azines et dérivés	5,0	35,15%	100,0	28,07%	2000,0	26,55%	106,79%
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Azines et dérivés	10,0	35,86%	100,0	27,27%	2000,0	17,87%	113,93%
3-méthyl-4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	20,0	45,48%	200,0	30,69%	1000,0	30,05%	98,38%
4,4-DDD	Organochlorés	100,0	42,10%	500,0	36,97%	2000,0	34,84%	103,48%
4,4-DDE	Organochlorés	50,0	43,72%	100,0	32,92%	1000,0	38,98%	64,20%
4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	20,0	48,21%	200,0	24,54%	1000,0	34,03%	96,87%
Acéphate	Organophosphorés	20,0	43,29%	200,0	26,62%	1000,0	28,98%	98,83%
Acétamipride	Azines et dérivés	2,0	42,10%	100,0	21,00%	2000,0	12,59%	97,00%
Acétochlore	Amides et dérivés	100,0	50,30%	200,0	38,90%	2000,0	17,92%	77,36%
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	500,0	52,93%	1000,0	26,00%	2000,0	24,74%	66,18%
Acide 3-Phénoxybenzoïque	Acides organiques et dérivés	500,0	45,22%	1000,0	20,07%	2000,0	25,86%	57,54%
Acionifène	Nitrobenzènes et dérivés	500,0	52,58%	1000,0	30,78%	2000,0	28,09%	119,56%
Alachlore	Amides et dérivés	100,0	33,99%	200,0	29,76%	2000,0	29,38%	77,90%
Aldrine	Organochlorés	100,0	46,24%	200,0	31,04%	2000,0	28,55%	69,35%
Alpha-HCH	Organochlorés	20,0	48,31%	100,0	30,91%	1000,0	28,28%	100,31%
Atrazine	Azines et dérivés	2,0	42,55%	100,0	18,33%	1000,0	20,22%	112,99%
Atrazine-déisopropyl	Azines et dérivés	10,0	44,39%	100,0	32,65%	2000,0	28,46%	108,15%
Atrazine-déséthyl	Azines et dérivés	5,0	50,78%	100,0	23,40%	2000,0	22,08%	87,45%
Azinphos-éthyl	Organophosphorés	20,0	53,26%	200,0	32,31%	1000,0	31,83%	95,90%
Azinphos-méthyl	Organophosphorés	20,0	51,51%	100,0	42,74%	2000,0	23,13%	96,37%
Azoxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	5,0	48,40%	100,0	28,88%	2000,0	19,86%	79,69%
Bêta-HCH	Organochlorés	100,0	54,35%	500,0	31,93%	2000,0	18,01%	124,56%
Bifenthrine	Pyréthri-noïdes	10,0	49,04%	100,0	33,87%	1000,0	34,56%	103,72%
Boscalid	Amides et dérivés	100,0	44,05%	500,0	33,80%	2000,0	21,01%	81,63%
Bromophos-éthyl	Organophosphorés	200,0	43,14%	500,0	32,25%	2000,0	32,99%	83,60%
Bromopropylate	Acides organiques et dérivés	200,0	56,84%	1000,0	29,89%	2000,0	27,97%	118,90%
Carfentrazone-éthyl	Polyazoles et dérivés	100,0	48,10%	500,0	29,15%	2000,0	26,31%	43,96%

Tableau (2/5)

Composé	Famille chimique	LQ		QCM		QCH		RE moyen
		Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	
Chlordane 1	Organochlorés	200,0	59,03%	500,0	33,41%	2000,0	32,74%	85,28%
Chlordane 2	Organochlorés	200,0	41,16%	500,0	31,97%	2000,0	33,34%	82,71%
Chlorfenvinphos	Organophosphorés	5,0	45,58%	200,0	24,61%	2000,0	25,04%	93,13%
Chlorothal-diméthyl	Acides organiques et dérivés	20,0	56,39%	200,0	29,29%	1000,0	24,69%	96,80%
Chlorpyriphos	Organophosphorés	50,0	54,85%	200,0	33,99%	1000,0	30,90%	98,50%
Chlorpyriphos-méthyl	Organophosphorés	200,0	47,74%	1000,0	29,03%	2000,0	27,78%	83,50%
Chlortoluron	Urées et dérivés	5,0	35,68%	100,0	26,38%	1000,0	21,73%	102,28%
Cinétrine I	Pyréthroïdes	500,0	43,14%	1000,0	28,38%	2000,0	28,00%	74,04%
Clomazone	Polyazoles et dérivés	50,0	43,95%	200,0	32,55%	1000,0	21,92%	94,87%
Cyanazine	Azines et dérivés	5,0	39,40%	200,0	19,11%	2000,0	22,13%	86,83%
Cyproconazole	Polyazoles et dérivés	2,0	45,77%	200,0	22,51%	2000,0	18,32%	82,93%
Cyprodinil	Guanidines	5,0	41,72%	200,0	22,24%	1000,0	28,46%	94,81%
Diazinon	Organophosphorés	5,0	42,54%	100,0	24,45%	2000,0	16,34%	93,71%
Dicamba	Acides organiques et dérivés	200,0	35,98%	500,0	28,27%	2000,0	26,65%	61,29%
Dicofol	Organochlorés	20,0	52,57%	100,0	30,56%	1000,0	33,55%	95,12%
Dieldrine	Organochlorés	100,0	44,23%	500,0	31,74%	2000,0	29,89%	85,59%
Diéthylphosphate	Organophosphorés	20,0	41,59%	200,0	31,93%	1000,0	33,72%	70,94%
Difénoconazole	Polyazoles et dérivés	20,0	48,55%	200,0	28,57%	2000,0	21,08%	92,49%
Diflufenican	Amides et dérivés	100,0	54,60%	200,0	41,92%	2000,0	39,68%	115,42%
Diméthoate	Organophosphorés	5,0	49,91%	100,0	31,88%	2000,0	21,87%	95,89%
Diméthomorphe	Morpholines	5,0	51,45%	100,0	23,90%	2000,0	24,06%	77,31%
Diuron	Urées et dérivés	10,0	39,80%	100,0	31,08%	2000,0	27,21%	117,57%
Endosulfan-alpha	Organochlorés	100,0	30,96%	200,0	33,90%	2000,0	35,20%	83,97%
Endrine	Organochlorés	1000,0	34,00%			2000,0	33,56%	71,47%
Époxiconazole	Polyazoles et dérivés	10,0	39,36%	200,0	27,91%	2000,0	20,06%	86,32%
Ethion	Organophosphorés	100,0	47,11%	200,0	27,81%	1000,0	32,16%	93,49%
Etrimfos	Organophosphorés	10,0	52,63%	200,0	29,20%	2000,0	31,25%	77,62%
Fenamidone	Polyazoles et dérivés	10,0	49,96%	200,0	33,02%	2000,0	20,34%	90,30%
Fenhexamid	Amides et dérivés	500,0	43,88%	1000,0	35,29%	2000,0	34,51%	53,71%
Fénitrothion	Organophosphorés	500,0	31,80%	1000,0	25,75%	2000,0	36,62%	72,12%
Fenprothrin	Pyréthroïdes	200,0	47,98%	1000,0	36,11%	2000,0	26,81%	95,35%
Fensulfothion	Organophosphorés	50,0	54,80%	200,0	33,98%	2000,0	36,38%	88,81%
Fenthion-sulfoxide	Organophosphorés	10,0	48,91%	100,0	23,82%	2000,0	27,65%	84,23%
Fipronil	Polyazoles et dérivés	100,0	48,02%	200,0	31,92%	2000,0	27,27%	100,96%
Fipronil sulfone	Polyazoles et dérivés	5,0	49,14%	200,0	24,45%	1000,0	37,96%	85,49%
Fluazinam	Nitrobenzènes et dérivés	100,0	36,13%	200,0	15,43%	1000,0	38,50%	36,71%

Tableau (3/5)		LQ		QCM		QCH		RE moyen
Composé	Famille chimique	Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	
Fludioxonil	Polyazoles et dérivés	50,0	42,58%	200,0	28,88%	1000,0	27,88%	102,44%
Fluroxypyr	Azines et dérivés	200,0	37,41%	500,0	29,87%	2000,0	18,72%	57,85%
Flusilazole	Polyazoles et dérivés	20,0	41,57%	200,0	33,35%	2000,0	19,61%	92,17%
HCB	Organochlorés	20,0	56,78%	100,0	27,78%	1000,0	24,51%	51,16%
Heptachlore	Organochlorés	100,0	48,12%	200,0	24,30%	2000,0	30,73%	86,68%
Heptachlore epoxide (cis)	Organochlorés	100,0	47,80%	500,0	33,75%	2000,0	30,86%	79,61%
Heptachlore expoxide (trans)	Organochlorés	50,0	52,01%	200,0	30,64%	1000,0	38,96%	72,07%
Hexazinone	Azines et dérivés	5,0	26,41%	100,0	27,65%	2000,0	13,73%	86,14%
Hexythiazox	Urées et dérivés	50,0	49,97%	200,0	28,56%	1000,0	26,24%	79,37%
Imidaclopride	Guanidines	10,0	50,33%	200,0	18,18%	2000,0	24,43%	94,31%
Iprovalicarbe	Carbamates et dérivés	2,0	37,67%	200,0	34,63%	2000,0	10,91%	91,11%
Isoproturon	Urées et dérivés	2,0	57,30%	100,0	21,36%	2000,0	33,42%	124,34%
Isoxaben	Polyazoles et dérivés	2,0	44,98%	200,0	24,30%	2000,0	29,08%	85,20%
Krésoxim-méthyl	Bêta-methoxyacrylates	100,0	37,38%	200,0	30,80%	1000,0	30,06%	88,51%
Lindane	Organochlorés	100,0	26,84%	500,0	32,23%	2000,0	27,13%	97,86%
Linuron	Urées et dérivés	100,0	54,60%	500,0	33,05%	2000,0	23,72%	111,38%
Malaoxon	Organophosphorés	20,0	24,55%	50,0	35,40%	1000,0	31,54%	58,42%
Malathion	Organophosphorés	100,0	41,43%	500,0	28,80%	2000,0	25,77%	72,78%
MCPA	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	200,0	36,08%	500,0	31,30%	2000,0	30,24%	49,99%
Mécoprop	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	200,0	39,94%	500,0	36,68%	2000,0	25,36%	64,14%
Mépanipirim	Azines et dérivés	10,0	43,14%	200,0	32,30%	2000,0	19,80%	87,64%
Métalaxyl	Amides et dérivés	5,0	30,92%	200,0	29,54%	1000,0	33,37%	109,01%
Méthamidophos	Organophosphorés	5,0	39,56%	200,0	33,67%	1000,0	23,99%	92,61%
Métidathion	Organophosphorés	200,0	41,81%	500,0	33,28%	2000,0	32,65%	101,42%
Métolachlore	Amides et dérivés	20,0	31,70%	100,0	28,34%	1000,0	34,62%	91,62%
Métribuzine	Azines et dérivés	100,0	46,03%	200,0	34,24%	2000,0	20,84%	105,69%
Mirex	Organochlorés	20,0	32,97%	200,0	37,74%	1000,0	27,90%	69,77%
Monocrotophos	Organophosphorés	5,0	45,29%	100,0	33,36%	2000,0	34,56%	74,33%
Myclobutanil	Polyazoles et dérivés	10,0	46,96%	200,0	28,57%	1000,0	31,86%	90,62%
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	5,0	49,13%	200,0	28,57%	2000,0	20,82%	85,55%
Ométhoate	Organophosphorés	5,0	44,94%	200,0	34,90%	2000,0	33,40%	73,79%
Oxadiazon	Polyazoles et dérivés	10,0	49,91%	200,0	33,95%	1000,0	34,23%	99,88%
Oxadixyl	Amides et dérivés	10,0	46,90%	100,0	20,97%	2000,0	29,31%	91,13%
Paraoxon-éthyl	Organophosphorés	100,0	44,82%	500,0	26,82%	2000,0	19,60%	88,20%
Parathion	Organophosphorés	500,0	47,70%	1000,0	27,02%	2000,0	22,18%	100,28%
Parathion-méthyl	Organophosphorés	500,0	45,21%	1000,0	26,06%	2000,0	38,03%	33,85%

Tableau (4/5)

Composé	Famille chimique	LQ		QCM		QCH		RE moyen
		Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	
Penconazole	Polyazoles et dérivés	100,0	43,06%	200,0	26,26%	1000,0	32,59%	89,97%
Pendiméthaline	Nitrobenzènes et dérivés	100,0	46,60%	500,0	34,50%	2000,0	27,84%	88,68%
Pentachloroanisole	Organochlorés	20,0	26,74%	200,0	31,04%	1000,0	29,81%	70,24%
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	Organochlorés	100,0	38,64%	500,0	31,83%	2000,0	30,67%	95,40%
Perméthrine	Pyréthroïdes	100,0	46,07%	200,0	34,90%	2000,0	15,57%	115,81%
Péthoxamide	Amides et dérivés	5,0	50,47%	200,0	24,51%	2000,0	25,70%	69,33%
Phosalone	Organophosphorés	200,0	48,80%	500,0	36,72%	2000,0	30,57%	77,51%
Procymidone	Amides et dérivés	50,0	46,87%	100,0	32,58%	1000,0	28,93%	108,17%
Profénofos	Organophosphorés	100,0	47,12%	500,0	18,94%	2000,0	35,20%	69,86%
Propiconazole	Polyazoles et dérivés	20,0	55,83%	200,0	34,17%	1000,0	34,29%	83,19%
Propoxur	Carbamates et dérivés	5,0	52,20%	200,0	30,05%	2000,0	12,90%	101,06%
Propyzamide	Amides et dérivés	100,0	44,04%	500,0	27,67%	2000,0	19,83%	104,00%
Prothiofos	Organophosphorés	20,0	58,61%	100,0	36,98%	1000,0	35,75%	105%
Pyraclostrobine	Bêta-methoxyacrylates	50,0	29,24%	200,0	29,75%	1000,0	30,00%	87,53%
Pyréthrine I	Pyréthroïdes	100,0	35,19%	500,0	22,56%	2000,0	22,09%	56,26%
Pyréthrine II	Pyréthroïdes	500,0	49,95%	1000,0	32,38%	2000,0	27,19%	60,96%
Pyriméthanil	Guanidines	5,0	44,41%	100,0	26,53%	2000,0	18,39%	101,89%
Pyrimiphos-éthyl	Organophosphorés	100,0	37,70%	200,0	34,77%	2000,0	27,52%	98,07%
Pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	5,0	52,33%	200,0	31,84%	2000,0	11,46%	76,00%
Quinalphos	Organophosphorés	10,0	42,65%	100,0	24,06%	2000,0	18,01%	100,50%
Quinoxifène	Azines et dérivés	5,0	53,04%	200,0	20,73%	2000,0	24,87%	97,33%
Simazine	Azines et dérivés	10,0	43,84%	200,0	25,47%	2000,0	13,96%	114,43%
Spiroxamine	Morpholines	2,0	55,70%	200,0	31,03%	2000,0	16,53%	67,72%
Tébuconazole	Polyazoles et dérivés		10,0	54,69%	200,0	30,00%	1000,0	37,76%
Tébufénozide	Amides et dérivés		5,0	28,35%	100,0	27,87%	1000,0	28,49%
Terbuméton	Azines et dérivés		2,0	46,93%	200,0	33,73%	2000,0	28,35%
Terbuméton-déséthyl	Azines et dérivés	5,0	22,39%	200,0	35,45%	1000,0	35,35%	104,17%
Terbuthylazine	Azines et dérivés	5,0	48,10%	100,0	24,16%	2000,0	17,88%	90,75%
Terbuthylazine-déséthyl	Azines et dérivés	2,0	38,82%	100,0	19,46%	2000,0	11,66%	99,42%
Tétraconazole	Polyazoles et dérivés	10,0	54,62%	100,0	28,30%	1000,0	29,41%	87,12%
Tétradifon	Organochlorés	200,0	57,40%	1000,0	28,21%	2000,0	28,01%	110,98%
Tétraméthrine	Pyréthroïdes	100,0	48,77%	200,0	33,24%	2000,0	32,55%	97,06%
Transfluthrine	Pyréthroïdes	10,0	46,14%	100,0	26,21%	1000,0	26,05%	99,00%
Triadiménol	Polyazoles et dérivés	20,0	45,47%	200,0	31,28%	1000,0	29,52%	81,42%
Trifloxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	10,0	36,38%	100,0	30,36%	1000,0	25,76%	81,85%
Trifluraline	Nitrobenzènes et dérivés	20,0	48,48%	100,0	24,84%	1000,0	34,79%	91,17%

Tableau (5/5)

Composé	Famille chimique	LQ		QCM		QCH		RE moyen
		Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	Conc. (ng/mL)	Incertitude	
Vinclozoline	Polyazoles et dérivés	50,0	47,15%	200,0	32,59%	1000,0	30,46%	40,38%
Zoxamide	Amides et dérivés	10,0	51,58%	200,0	37,33%	2000,0	25,25%	71,99%

Annexe 9

Résultats obtenus lors des études de stabilité

Tableau 1/3		Stabilité transport			Stabilité stockage	
Composé	Famille chimique	TA	5°C	40°C	5°C	-18°C
2,4,5-T	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
2,4-D	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
2,4-DDD	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	15j ≥ stab > 43j
2,4-DDE	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
2,4-DDT	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
2-Diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
3-méthyl-4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
4,4-DDD	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
4,4-DDE	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
4-nitrophénol	Nitrobenzènes et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Acéphate	Organophosphorés	4j ≤ Stab < 7j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Acétamipride	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Acétochlore	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Acide 3-Phénoxybenzoïque	Acides organiques et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Aclonifène	Nitrobenzènes et dérivés	7j ≤ Stab < 10j	7j ≤ Stab < 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Alachlore	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Aldrine	Organochlorés	4j ≤ Stab < 7j	4j ≤ Stab < 7j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Alpha-HCH	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	15j ≥ stab > 43j	Stab ≥ 43j
Atrazine	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Atrazine-déiisopropyl	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Atrazine-déséthyl	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Azinphos-éthyl	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Azinphos-méthyl	Organophosphorés	4j ≤ Stab < 7j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Azoxystrobine	Bêta-methoxyacrylates	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Bêta-HCH	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Bifenthrine	Pyréthroïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Boscalid	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Bromophos-éthyl	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Bromopropylate	Acides organiques et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Carfentrazone-éthyl	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Chlordane 1	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Chlordane 2	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Chlorfenvinphos	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Chlorothal-diméthyl	Acides organiques et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Chlorpyriphos	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Chlorpyriphos-méthyl	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Chlortoluron	Urées et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Cinétrine I	Pyréthroïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Clomazone	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Cyanazine	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Cyproconazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Cyprodinil	Guanidines	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Diazinon	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Dicamba	Acides organiques et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	15j ≥ stab > 43j
Dicofol	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	15j ≥ stab > 43j	Stab ≥ 43j
Dieldrine	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Diéthylphosphate	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Difénoconazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j

Tableau 2/3

Composé	Famille chimique	Stabilité transport			Stabilité stockage	
		TA	5°C	40°C	5°C	-18°C
Diflufenican	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Diméthoate	Organophosphorés	4j ≤ Stab < 7j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Diméthomorphe	Morpholines	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Diuron	Urées et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Endosulfan-alpha	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Endrine	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Époxiconazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Ethion	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Etrifos	Organophosphorés	2j ≤ Stab < 4j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Fenamidone	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Fenhexamid	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Fénitrotion	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Fenprothrin	Pyréthriinoïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Fensulfothion	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Fenthion-sulfoxide	Organophosphorés	4j ≤ Stab < 7j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Fipronil	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Fipronil sulfone	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Fludiazinone	Nitrobenzènes et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Fludioxonil	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Fluroxypyr	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab < 15j
Flusilazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
HCB	Organochlorés	4j ≤ Stab < 7j	4j ≤ Stab < 7j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Heptachlore	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab < 15j
Heptachlore epoxide (cis)	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Heptachlore epoxide (trans)	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Hexazinone	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Hexythiazox	Urées et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Imidaclopride	Guanidines	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Iprovalicarbe	Carbamates et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Isoproturon	Urées et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Isoxaben	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Krésoxim-méthyl	Bêta-methoxyacrylates	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Lindane	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Linuron	Urées et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Malaoxon	Organophosphorés	Stab < 1j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Malathion	Organophosphorés	2j ≤ Stab < 4j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
MCPA	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	15j ≥ Stab > 43j	Stab ≥ 43j
Mécoprop	Ac. aryloxy-carboxyliques et dér.	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Mépanipyrin	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Métalaxyl	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Méthamidophos	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Métidathion	Organophosphorés	2j ≤ Stab < 4j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Métolachlore	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Métribuzine	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Mirex	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Monocrotophos	Organophosphorés	2j ≤ Stab < 4j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Myclobutanil	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	4j ≤ Stab < 7j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Ométhoate	Organophosphorés	1j ≤ Stab < 2j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Oxadiazon	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	15j ≥ Stab > 43j
Oxadixyl	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Paraoxon-éthyl	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Parathion	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Parathion-méthyl	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Penconazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Pendiméthaline	Nitrobenzènes et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Pentachloroanisole	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j

Tableau 3/3

Composé	Famille chimique	Stabilité transport			Stabilité stockage	
		TA	5°C	40°C	5°C	-18°C
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Perméthrine	Pyréthroïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Péthoxamide	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Phosalone	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Procymidone	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Profénofos	Organophosphorés	2j ≤ Stab < 4j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Propiconazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Propoxur	Carbamates et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Propyzamide	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Prothiofos	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Pyraclostrobine	Bêta-méthoxyacrylates	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Pyréthrine I	Pyréthroïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab < 15j
Pyréthrine II	Pyréthroïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab < 15j
Pyriméthanol	Guanidines	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Pyrimiphos-éthyl	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Pyrimiphos-méthyl	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Quinalphos	Organophosphorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Quinoxifène	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Simazine	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Spiroxamine	Morpholines	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Tébuconazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Tébufénozide	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Terbuméton	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Terbuméton-déséthyl	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Terbuthylazine	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Terbuthylazine-déséthyl	Azines et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Tétraconazole	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Tétradifon	Organochlorés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Tétraméthrine	Pyréthroïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Transfluthrine	Pyréthroïdes	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Triadimérol	Polyazoles et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Trifloxystrobine	Bêta-méthoxyacrylates	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 43j	Stab ≥ 43j
Trifluraline	Nitrobenzènes et dérivés	7j ≤ Stab < 10j	7j ≤ Stab < 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j
Vinclozoline	Polyazoles et dérivés	2j ≤ Stab < 4j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab < 15j
Zoxamide	Amides et dérivés	Stab ≥ 10j	Stab ≥ 10j	Stab < 1j	Stab < 15j	Stab ≥ 43j

Annexe 10

Pesticides étudiés dans le projet CAMPOL

Tableau 1/4

Nom	CAS	Catégorie	Matrice cheveux		Matrice sang	
			LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)
2,4,5-T	93-76-5	H	133,3	400,0	33,3	100,0
2,4-D	94-75-7	H	333,3	1000,0	333,3	1000,0
2,4-DDD	53-19-0	I,M(I)	3,3	10,0	6,7	20,0
2,4-DDE	3424-82-6	M(I)	3,3	10,0	6,7	20,0
2,4-DDT	789-02-6	I	3,3	10,0	16,7	50,0
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	42487-72-9	M(I)	6,7	20,0	1,7	5,0
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	2814-20-2	M(I)	6,7	20,0	3,3	10,0
3-méthyl-4-nitrophénol	2581-34-2	M(I)	6,7	20,0	6,7	20,0
4,4-DDD	72-54-8	I,M(I)	3,3	10,0	33,3	100,0
4,4-DDE	72-55-9	M(I)	1,3	4,0	16,7	50,0
4,4-DDT	50-29-3	I	3,3	10,0	NA	NA
4-nitrophénol	100-02-7	F,M(F)	6,7	20,0	6,7	20,0
Acéphate	30560-19-1	I	33,3	100,0	6,7	20,0
Acétamipride	135410-20-7	I	1,3	4,0	0,7	2,0
Acétochlore	34256-82-1	H	13,3	40,0	33,3	100,0
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	2012-74-0	M(I)	333,3	1000,0	166,7	500,0
Acide 3-phénoxybenzoïque	3739-38-6	M(I)	333,3	1000,0	166,7	500,0
Aclonifène	74070-46-5	H	13,3	40,0	NA	NA
Alachlore	15972-60-8	H	6,7	20,0	33,3	100,0
Aldrine	309-00-2	I	6,7	20,0	33,3	100,0
Alpha-HCH	319-84-6	I	6,7	20,0	6,7	20,0
Atrazine	1912-24-9	H	1,3	4,0	0,7	2,0
Atrazine-déiisopropyl	1007-28-9	M(H)	1,3	4,0	3,3	10,0
Atrazine-déséthyl	6190-65-4	M(H)	1,3	4,0	1,7	5,0
Azinphos-éthyl	2642-71-9	I	33,3	100,0	6,7	20,0
Azinphos-méthyl	86-50-0	I	13,3	40,0	6,7	20,0
Azoxystrobine	131860-33-8	F	1,3	4,0	1,7	5,0
Bêta-cyfluthrine	68359-37-5	I	33,3	100,0	NA	NA
Bêta-HCH	319-85-7	M(I)	6,7	20,0	33,3	100,0
Bifenthrine	82657-04-3	I	3,3	10,0	3,3	10,0
Boscalid	188425-85-6	F	13,3	40,0	33,3	100,0
Bromophos-éthyl	4824-78-6	I	13,3	40,0	66,7	200,0
Bromophos-méthyl	2104-96-3	I	66,7	200,0	NA	NA
Bromopropylate	18181-80-1	I	1,3	4,0	66,7	200,0
Carfentrazone-éthyl	128639-02-1	H	3,3	10,0	33,3	100,0
Chlordane 1	57-74-9	I	33,3	100,0	66,7	200,0
Chlordane 2	57-74-9	I	33,3	100,0	66,7	200,0
Chlorfenvinphos	470-90-6	I	6,7	20,0	1,7	5,0
Chlorothal-diméthyl	1861-32-1	H	13,3	40,0	6,7	20,0
Chlorpyrifos	2921-88-2	I	6,7	20,0	16,7	50,0
Chlorpyrifos-méthyl	5598-13-0	I,M(I)	6,7	20,0	66,7	200,0
Chlortoluron	15545-48-9	H	1,3	4,0	1,7	5,0
Cinétrine I		I	NA	NA	166,7	500,0
Clomazone	81777-89-1	H	6,7	20,0	16,7	50,0
Cyanazine	21725-46-2	H	1,3	4,0	1,7	5,0
Cyperméthrine	52315-07-8	I	33,3	100,0	NA	NA
Cyproconazole	94361-06-5	F	6,7	20,0	0,7	2,0
Cyprodinil	121552-61-2	F	1,3	4,0	1,7	5,0
Delta-HCH	319-86-8	M(I)	6,7	20,0	NA	NA
Deltaméthrine	52918-63-5	I	666,7	2000,0	NA	NA
Diazinon	333-41-5	I	1,3	4,0	1,7	5,0
Dicamba	1918-00-9	H	333,3	1000,0	66,7	200,0

Tableau 2/4

Nom	CAS	Catégorie	Matrice cheveux		Matrice sang	
			LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)
Dichlobénil	1194-65-6	H	3,3	10,0	NA	NA
Dichlorvos	62-73-7	I,M(I)	66,7	200,0	NA	NA
Dicofol	115-32-2	I	1,3	4,0	6,7	20,0
Dieldrine	60-57-1	I,M(I)	13,3	40,0	33,3	100,0
Diéthylphosphate	598-02-7	M(I)	6,7	20,0	6,7	20,0
Diéthylthiophosphate	2465-65-8	M(I)	33,3	100,0	NA	NA
Difénoconazole	119446-68-3	F	1,3	4,0	6,7	20,0
Diflufénican	83164-33-4	H	3,3	10,0	33,3	100,0
Diméthoate	60-51-5	I	1,3	4,0	1,7	5,0
Diméthomorphe	110488-70-5	F	1,3	4,0	1,7	5,0
Diuron	330-54-1	H	1,3	4,0	3,3	10,0
Endosulfan-alpha	959-98-8	I	6,7	20,0	33,3	100,0
Endosulfan-bêta	33213-65-9	I	13,3	40,0	NA	NA
Endosulfan-sulfate	1031-07-8	M(I)	133,3	400,0	NA	NA
Endrine	72-20-8	I	13,3	40,0	333,3	1000,0
Époxiconazole	133855-98-8	F	3,3	10,0	3,3	10,0
Ethion	563-12-2	I	6,7	20,0	33,3	100,0
Etrimfos	38260-54-7	I	1,3	4,0	3,3	10,0
Fenamidone	161326-34-7	F	1,3	4,0	3,3	10,0
Fenchlorphos	299-84-3	I	6,7	20,0	NA	NA
Fenhexamid	126833-17-8	F	33,3	100,0	166,7	500,0
Fénitrothion	122-14-5	I	6,7	20,0	166,7	500,0
Fenpropathrin	39515-41-8	I	66,7	200,0	66,7	200,0
Fensulfothion	115-90-2	I	33,3	100,0	16,7	50,0
Fenthion	55-38-9	I	6,7	20,0	NA	NA
Fenthion-sulfone	3761-42-0	M(I)	333,3	1000,0	NA	NA
Fenthion-sulfoxide	3761-41-9	M(I)	NA	NA	3,3	10,0
Fipronil	120068-37-3	I	1,3	4,0	33,3	100,0
Fipronil sulfone	120068-36-2	M(I)	1,3	4,0	1,7	5,0
Fluazinam	79622-59-6	F	1,3	4,0	33,3	100,0
Fludioxonil	131341-86-1	F	33,3	100,0	16,7	50,0
Flufénoxuron	101463-69-8	I	33,3	100,0	NA	NA
Fluroxypyr	69377-81-7	H	133,3	400,0	66,7	200,0
Flusilazole	85509-19-9	F	1,3	4,0	6,7	20,0
HCB	118-74-1	F	6,7	20,0	6,7	20,0
Heptachlore	76-44-8	I	6,7	20,0	33,3	100,0
Heptachlore epoxide (cis)	1024-57-3	M(I)	6,7	20,0	33,3	100,0
Heptachlore epoxide (trans)	28044-83-9	M(I)	6,7	20,0	16,7	50,0
Hexazinone	51235-04-2	H	1,3	4,0	1,7	5,0
Hexythiazox	78587-05-0	I	33,3	100,0	16,7	50,0
Imidaclopride	138261-41-3	I	3,3	10,0	3,3	10,0
Ioxynil	1689-83-4	H	6,7	20,0	NA	NA
Iprovalicarbe	140923-17-7	F	1,3	4,0	0,7	2,0
Isoproturon	34123-59-6	H	1,3	4,0	0,7	2,0
Isoxaben	82558-50-7	H	1,3	4,0	0,7	2,0
Krésoxim-méthyl	143390-89-0	F	13,3	40,0	33,3	100,0
Lambda-cyhalothrine	91465-08-6	I	13,3	40,0	NA	NA
Lindane	58-89-9	I	3,3	10,0	33,3	100,0
Linuron	330-55-2	H	133,3	400,0	33,3	100,0
Malaoxon	1634-78-2	M(I)	1,3	4,0	NA	NA
Malathion	121-75-5	I	13,3	40,0	33,3	100,0
MCPA	94-74-6	H	333,3	1000,0	66,7	200,0
Mécarbame	2595-54-2	I	33,3	100,0	NA	NA
Mécoprop	7085-19-0	H	666,7	2000,0	66,7	200,0
Mépanipyrin	110235-47-7	F	1,3	4,0	3,3	10,0
Métalaxyl	70630-17-0	F	1,3	4,0	1,7	5,0
Méthamidophos	10265-92-6	I,M(I)	6,7	20,0	1,7	5,0

Tableau 3/4

Nom	CAS	Catégorie	Matrice cheveux		Matrice sang	
			LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)
Méthacryphos	62610-77-9	I	6,7	20,0	NA	NA
Méthomyl	16752-77-5	I,M(I)	1,3	4,0	NA	NA
Méthoxychlor	72-43-5	I	66,7	200,0	NA	NA
Métidathion	950-37-8	I	133,3	400,0	66,7	200,0
Métolachlore	51218-45-2	H	6,7	20,0	6,7	20,0
Métribuzine	21087-64-9	H	13,3	40,0	33,3	100,0
Mirex	2385-85-5	I	6,7	20,0	6,7	20,0
Monocrotophos	6923-22-4	I	6,7	20,0	1,7	5,0
Myclobutanil	88671-89-0	F	3,3	10,0	3,3	10,0
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	67018-59-1	M(I)	1,3	4,0	1,7	5,0
Ométhoate	1113-02-6	I,M(I)	6,7	20,0	NA	NA
Oryzalin	19044-88-3	H	13,3	40,0	NA	NA
Oxadiazon	19666-30-9	H	3,3	10,0	3,3	10,0
Oxadixyl	77732-09-3	F	3,3	10,0	3,3	10,0
Oxyfluorène	42874-03-3	H	6,7	20,0	NA	NA
Paraoxon-éthyl	311-45-5	I,M(I)	66,7	200,0	33,3	100,0
Parathion	56-38-2	I	13,3	40,0	166,7	500,0
Parathion-méthyl	298-00-0	I	6,7	20,0	166,7	500,0
Penconazole	66246-88-6	F	1,3	4,0	33,3	100,0
Pendiméthaline	40487-42-1	H	13,3	40,0	33,3	100,0
Pentachloroanisole	1825-21-4	M(H,I,F)	13,3	40,0	6,7	20,0
Pentachlorophénylsulfure de méthyl	1825-19-0	M(H,I,F)	33,3	100,0	33,3	100,0
Perméthrine	52645-53-1	I	33,3	100,0	33,3	100,0
Péthoxamide	106700-29-2	H	1,3	4,0	1,7	5,0
Phosalone	2310-17-0	I	333,3	1000,0	66,7	200,0
Phosmet	732-11-6	I	33,3	100,0	NA	NA
Pipéronyl butoxide	51-03-6	Autre/I	33,3	100,0	NA	NA
Procymidone	32809-16-8	F	6,7	20,0	16,7	50,0
Profénofos	41198-08-7	I	13,3	40,0	33,3	100,0
Propiconazole	60207-90-1	F	6,7	20,0	6,7	20,0
Propoxur	114-26-1	I	1,3	4,0	1,7	5,0
Propylène thiourea	2122-19-2	M(F)	33,3	100,0	NA	NA
Propyzamide	23950-58-5	H	66,7	200,0	33,3	100,0
Prothiofos	34643-46-4	I	6,7	20,0	6,7	20,0
Pyraclostrobine	175013-18-0	F	1,3	4,0	16,7	50,0
Pyréthrine I		I	133,3	400,0	33,3	100,0
Pyréthrine II		I	666,7	2000,0	166,7	500,0
Pyriméthanol	53112-28-0	F	1,3	4,0	1,7	5,0
Pyrimiphos-éthyl	23505-41-1	I	13,3	40,0	33,3	100,0
Pyrimiphos-méthyl	29232-93-7	I	1,3	4,0	1,7	5,0
Quinalphos	13593-03-8	I	3,3	10,0	3,3	10,0
Quinoxifène	124495-18-7	F	1,3	4,0	1,7	5,0
Quintozène	82-68-8	F	66,7	200,0	NA	NA
S421	127-90-2	Autre	33,3	100,0	NA	NA
Simazine	122-34-9	H	1,3	4,0	3,3	10,0
Spiroxamine	118134-30-8	F	1,3	4,0	0,7	2,0
Tébuconazole	107534-96-3	F	1,3	4,0	3,3	10,0
Tébufénozide	112410-23-8	I	1,3	4,0	1,7	5,0
Tecnazène	117-18-0	F	33,3	100,0	NA	NA
Terbuméton	33693-04-8	H	1,3	4,0	0,7	2,0
Terbuméton déséthyl	30125-64-5	M(H)	1,3	4,0	1,7	5,0
Terbutylazine	5915-41-3	H	1,3	4,0	1,7	5,0
Terbutylazine-déséthyl	30125-63-4	M(H)	3,3	10,0	0,7	2,0
Tétrachlorvinphos	22248-79-9	I	13,3	40,0	NA	NA
Tétraconazole	112281-77-3	F	1,3	4,0	3,3	10,0
Tétradifon	116-29-0	I,M(I)	6,7	20,0	66,7	200,0
Tétraméthrine	7696-12-0	I	13,3	40,0	33,3	100,0

Tableau 4/4

Nom	CAS	Catégorie	Matrice cheveux		Matrice sang	
			LD (pg/mg)	LQ (pg/mg)	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)
Transfluthrine	118712-89-3	I	6,7	20,0	3,3	10,0
TriadiménoI	55219-65-3	F,M(F)	6,7	20,0	6,7	20,0
Trifloxystrobine	141517-21-7	F	1,3	4,0	3,3	10,0
Trifluraline	1582-09-8	H	13,3	40,0	6,7	20,0
Vinclozoline	50471-44-8	F	6,7	20,0	16,7	50,0
Zoxamide	156052-68-5	F	1,3	4,0	3,3	10,0

Annexe 11

Pesticides potentiellement dégradés durant le transport des échantillons de sang

Tableau A : Pesticides dégradés durant le transport des échantillons français

Tableau B : Pesticides dégradés durant le stockage et le transport des échantillons péruviens

Tableau C : Pesticides dégradés durant le stockage et le transport des échantillons laotiens

Tableau A	Pesticides dégradés durant le transport des échantillons français	
	durée de transport à température ambiante comprise ...	
	entre 4 et 6 jours ⁽¹⁾	entre 7 et 9 jours ⁽²⁾
Acéphate	Conforme	-45%
Aldrine	Conforme	-41%
Azinphos-méthyl	Conforme	-55%
Diméthoate	Conforme	-43%
Etrimfos	-36%	-40%
Fenthion-sulfoxide	Conforme	-36%
HCB	Conforme	-41%
Malathion	-47%	-59%
Métidathion	-46%	-50%
Monocrotophos	-54%	-71%
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Conforme	-37%
Profénofos	-42%	-52%
Vinclozoline	-39%	-44%

(1) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à température ambiante pour une durée de 4 jours

(2) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à température ambiante pour une durée de 7 jours

Tableau B (1/3)	Pesticides dégradés durant le stockage et le transport des échantillons péruviens			
	Stockage à 5°C pendant 6 jours ⁽¹⁾	Stockage à -18°C pendant 7 jours ⁽²⁾	Transport à 5°C pendant 7 jours ⁽¹⁾	Durée totale de stockage à 5°C de 13 jours ⁽³⁾
2,4,5-T	Conforme	Conforme	Conforme	-37%
2,4-DDD	Conforme	Conforme	Conforme	-50%
2,4-DDE	Conforme	Conforme	Conforme	-50%
2,4-DDT	-33%	Conforme	-33%	-55%
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	Conforme	Conforme	Conforme	-45%
3-méthyl-4-nitrophénol	Conforme	Conforme	Conforme	-44%
4,4-DDD	Conforme	Conforme	Conforme	-50%
4,4-DDE	Conforme	Conforme	Conforme	-48%
Acéphate	Conforme	Conforme	Conforme	-48%
Acétochlore	Conforme	Conforme	Conforme	-49%
Acide 2-(4-chlorophényl)-3-méthyl-butanoïque	Conforme	Conforme	Conforme	-38%
Alachlore	Conforme	Conforme	Conforme	-54%
Aldrine	-45%	Conforme	-45%	-44%
Atrazine	Conforme	Conforme	Conforme	-41%
Atrazine-déisopropyl	Conforme	Conforme	Conforme	-36%
Atrazine-déséthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-44%
Azinphos-éthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-41%
Azinphos-méthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-62%
Bêta-HCH	Conforme	Conforme	Conforme	-39%
Bifenthrine	Conforme	Conforme	Conforme	-46%
Bromophos-éthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-45%
Bromopropylate	Conforme	Conforme	Conforme	-55%
Chlordane 1	Conforme	Conforme	Conforme	-59%
Chlorfenvinphos	Conforme	Conforme	Conforme	-39%

(1) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à 5°C pour une durée de 7 jours

(2) Données issues des essais de stabilité en condition de stockage à -18°C pour une durée de 15 jours

(3) Données issues des essais de stabilité en condition de stockage à +5°C pour une durée de 15 jours

Tableau B (2/3)

Composé	Pesticides dégradés durant le stockage et le transport des échantillons péruviens			
	Stockage à 5°C pendant 6 jours ⁽¹⁾	Stockage à -18°C pendant 7 jours ⁽²⁾	Transport à 5°C pendant 7 jours ⁽¹⁾	Durée totale de stockage à 5°C de 13 jours ⁽³⁾
Chlorothal-diméthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-38%
Chlorpyrifos	Conforme	Conforme	Conforme	-45%
Chlorpyrifos-méthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-42%
Cinétrine I	Conforme	Conforme	Conforme	-62%
Clomazone	Conforme	Conforme	Conforme	-43%
Cyanazine	Conforme	Conforme	Conforme	-42%
Cyproconazole	Conforme	Conforme	Conforme	-38%
Cyprodinil	Conforme	Conforme	Conforme	-36%
Diazinon	Conforme	Conforme	Conforme	-45%
Dicamba	Conforme	Conforme	Conforme	-43%
Dieldrine	-50%	Conforme	-50%	-31%
Diéthylphosphate	Conforme	Conforme	Conforme	-46%
Difénoconazole	Conforme	Conforme	Conforme	-44%
Diméthoate	Conforme	Conforme	Conforme	-53%
Diuron	Conforme	Conforme	Conforme	-42%
Endosulfan-alpha	Conforme	Conforme	Conforme	-35%
Époxiconazole	Conforme	Conforme	Conforme	-43%
Ethion	Conforme	Conforme	Conforme	-56%
Etrifos	Conforme	Conforme	Conforme	-54%
Fénitrothion	-46%	Conforme	-46%	-58%
Fenprothrin	Conforme	Conforme	Conforme	-61%
Fensulfothion	Conforme	Conforme	Conforme	-60%
Fenthion-sulfoxyde	Conforme	Conforme	Conforme	-56%
Fluazinam	Conforme	Conforme	Conforme	-36%
Fludioxonil	Conforme	Conforme	Conforme	-52%
Fluroxypyr	Conforme	Conforme	Conforme	-47%
Flusilazole	Conforme	Conforme	Conforme	-47%
HCB	-41%	Conforme	-41%	-54%
Heptachlore	Conforme	Conforme	Conforme	-66%
Heptachlore exopside (trans)	Conforme	Conforme	Conforme	-46%
Imidaclopride	Conforme	Conforme	Conforme	-44%
Krésoxim-méthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-33%
Linuron	Conforme	Conforme	Conforme	-55%
Malathion	Conforme	Conforme	Conforme	-46%
Mécoprop	Conforme	Conforme	Conforme	-38%
Mépanipirim	Conforme	Conforme	Conforme	-38%
Métalaxyl	Conforme	Conforme	Conforme	-32%
Méthamidophos	Conforme	Conforme	Conforme	-42%
Métidathion	Conforme	Conforme	Conforme	-54%
Métolachlore	Conforme	Conforme	Conforme	-47%
Métribuzine	Conforme	Conforme	Conforme	-54%
Monocrotophos	Conforme	Conforme	Conforme	-68%
Myclobutanil	Conforme	Conforme	Conforme	-52%
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-47%
Oxadiazon	Conforme	Conforme	Conforme	-45%
Oxadixyl	Conforme	Conforme	Conforme	-44%
Paraoxon-éthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-53%
Parathion	Conforme	Conforme	Conforme	-47%
Parathion-méthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-50%
Penconazole	Conforme	Conforme	Conforme	-47%
Pendiméthaline	Conforme	Conforme	Conforme	-47%
Pentachloroanisole	-35%	Conforme	-35%	-42%
Perméthrine	Conforme	Conforme	Conforme	-48%

(1) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à 5°C pour une durée de 7 jours

(2) Données issues des essais de stabilité en condition de stockage à -18°C pour une durée de 15 jours

(3) Données issues des essais de stabilité en condition de stockage à +5°C pour une durée de 15 jours

Composé	Pesticides dégradés durant le stockage et le transport des échantillons péruviens			
	Stockage à 5°C pendant 6 jours ⁽¹⁾	Stockage à -18°C pendant 7 jours ⁽²⁾	Transport à 5°C pendant 7 jours ⁽¹⁾	Durée totale de stockage à 5°C de 13 jours ⁽³⁾
Phosalone	Conforme	Conforme	Conforme	-35%
Profénofos	Conforme	Conforme	Conforme	-48%
Propyzamide	Conforme	Conforme	Conforme	-51%
Prothiofos	Conforme	Conforme	Conforme	-57%
Pyraclostrobin	Conforme	Conforme	Conforme	-31%
Pyréthrine I	-32%	Conforme	-32%	-58%
Pyréthrine II	Conforme	Conforme	Conforme	-53%
Pyriméthanyl	Conforme	Conforme	Conforme	-41%
Pyrimiphos-éthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-49%
Pyrimiphos-méthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-38%
Quinalphos	Conforme	Conforme	Conforme	-38%
Quinoxifène	Conforme	Conforme	Conforme	-33%
Simazine	Conforme	Conforme	Conforme	-42%
Tébuconazole	Conforme	Conforme	Conforme	-41%
Terbuthylazine	Conforme	Conforme	Conforme	-42%
Terbuthylazine-déséthyl	Conforme	Conforme	Conforme	-41%
Tétraconazole	Conforme	Conforme	Conforme	-49%
Tétraméthrine	Conforme	Conforme	Conforme	-42%
Transfluthrine	Conforme	Conforme	Conforme	-45%
Triadiménil	Conforme	Conforme	Conforme	-50%
Trifluraline	Conforme	Conforme	Conforme	-62%
Vinclozoline	Conforme	Conforme	Conforme	-52%
Zoxamide	Conforme	Conforme	Conforme	-33%

(1) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à 5°C pour une durée de 7 jours

(2) Données issues des essais de stabilité en condition de stockage à -18°C pour une durée de 15 jours

(3) Données issues des essais de stabilité en condition de stockage à +5°C pour une durée de 15 jours

Composé	Pesticides dégradés durant le stockage et le transport des échantillons laotiens			
	Stockage à TA (25°C) pendant 5 jours ⁽¹⁾	Stockage à 37°C pendant 5 jours ⁽²⁾	Stockage à -18°C pendant 3 jours ⁽³⁾	Transport à 5°C pendant 3 jours ⁽⁴⁾
Acéphate	Conforme	-97%	Conforme	Conforme
Acétochlore	Conforme	-45%	Conforme	Conforme
Alachlore	Conforme	-45%	Conforme	Conforme
Azinphos-méthyl	Conforme	-98%	Conforme	Conforme
Chlorpyrifos-méthyl	Conforme	-57%	Conforme	Conforme
Diméthoate	Conforme	-99%	Conforme	Conforme
Etrifos	-36%	-95%	Conforme	Conforme
Fénitrothion	Conforme	-85%	Conforme	Conforme
Fenthion-sulfoxyde	Conforme	-96%	Conforme	Conforme
Fluazinam	Conforme	-78%	Conforme	Conforme
HCB	Conforme	-46%	Conforme	Conforme
Malathion	-47%	-100%	Conforme	Conforme
Métidathion	-46%	-100%	Conforme	Conforme
Monocrotophos	-54%	-100%	Conforme	Conforme
N-déséthyl-pyrimiphos-méthyl	Conforme	-97%	Conforme	Conforme
Paraoxon-éthyl	Conforme	-80%	Conforme	Conforme
Parathion-méthyl	Conforme	-46%	Conforme	Conforme
Péthoxamide	Conforme	-79%	Conforme	Conforme
Profénofos	-42%	-95%	Conforme	Conforme
Pyréthrine I	Conforme	-48%	Conforme	Conforme
Pyrimiphos-méthyl	Conforme	-75%	Conforme	Conforme
Vinclozoline	-39%	-47%	Conforme	Conforme
Zoxamide	Conforme	-88%	Conforme	Conforme

(1) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à TA pour une durée de 4 jours

(2) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à 40°C pour une durée de 4 jours

(3) Données issues des essais de stabilité en condition de stockage à -18°C pour une durée de 15 jours

(4) Données issues des essais de stabilité en condition de transport à 5°C pour une durée de 4 jours

Annexe 12

Résultats des analyses du projet CAMPOL pour la France

Pour des raisons de clarté, seuls les pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés au moins une fois sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau A : Résultats des analyses de cheveux pour les participants FR-01 à FR-09

Tableau B : Résultats des analyses de cheveux pour les participants FR-10 à FR-18

Tableau C : Résultats des analyses de cheveux pour les participants FR-19 à FR-27

Tableau D : Résultats des analyses de cheveux pour les participants FR-28 à FR-37

Tableau E : Résultats des analyses de cheveux pour les participants FR-38 à FR-47

Tableau F : Résultats des analyses de cheveux pour les participants FR-48 à FR-49

Tableau G : Résultats des analyses de sang pour les participants FR-01 à FR-09

Tableau H : Résultats des analyses de sang pour les participants FR-10 à FR-18

Tableau I : Résultats des analyses de sang pour les participants FR-19 à FR-27

Tableau J : Résultats des analyses de sang pour les participants FR-28 à FR-37

Tableau K : Résultats des analyses de sang pour les participants FR-38 à FR-47

Tableau L : Résultats des analyses de sang pour les participants FR-48 à FR-49

Tableau A Nom	Matrice cheveux								
	FR-CHX-01	FR-CHX-02	FR-CHX-03	FR-CHX-04	FR-CHX-05	FR-CHX-06	FR-CHX-07	FR-CHX-08	FR-CHX-09
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26,4	ND
Chlorpyriphos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Cyproconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	< LQ	ND	7,1	ND	ND	< LQ	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	< LQ	ND	5,5	ND	ND	ND	ND
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flusilazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hexazinone	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Lindane	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Méthomyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	2	4	6	1	3	3	1	2	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	2	0	0	1	0
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,5	<LQ	<LQ	26,4	ND
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7,1	<LQ	<LQ	26,4	ND

Tableau B	Matrice cheveux									
	Nom	FR-CHX-10	FR-CHX-11	FR-CHX-12	FR-CHX-13	FR-CHX-14	FR-CHX-15	FR-CHX-16	FR-CHX-17	FR-CHX-18
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	69,5	ND	20,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyproconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	7,0	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	27,6	ND	37,6	36,1	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	8,5	ND	9,0	9,6	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Fluroxypyr	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flusilazole	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hexazinone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	< LQ	ND	ND	423,5	ND	ND	ND	ND
Lindane	11,3	ND	ND	ND	ND	25,8	< LQ	ND	ND	ND
Méthomyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	< LQ	ND	42,0	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	< LQ	ND	ND	140,5	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	ND	108,5	ND	< LQ	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Pyriméthanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	315,4	ND	ND	ND	ND	34,2	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	6	2	5	5	0	2	8	1	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	5	0	4	3	1	4	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	8,5	<LQ	7,0	9,6	108,5	25,8	<LQ	<LQ	ND	ND
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	315,4	<LQ	37,6	140,5	108,5	423,5	<LQ	<LQ	ND	ND

Tableau C Nom	Matrice cheveux								
	FR-CHX-19	FR-CHX-20	FR-CHX-21	FR-CHX-22	FR-CHX-23	FR-CHX-24	FR-CHX-25	FR-CHX-26	FR-CHX-27
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	18,6
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,7
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20,6
4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Azoxystrobine	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyproconazole	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Delta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Fipronil	4,7	4,2	6,4	ND	ND	< LQ	ND	ND	13,2
Fipronil sulfone	ND	< LQ	15,3	ND	ND	13,7	ND	ND	11,9
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flusilazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hexazinone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Lindane	< LQ	< LQ	ND	ND	< LQ	24,0	ND	ND	73,1
Méthomyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	73,0
Perméthrine	< LQ	< LQ	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	125,8
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	27,5	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Propoxur	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	< LQ	ND	ND	ND	ND	6,6	< LQ	ND	< LQ
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	56,8	< LQ
Nombre de pesticides détectés	5	5	2	1	8	4	3	2	8
Nombre de pesticides quantifiés	1	2	2	0	0	3	0	1	8
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	4,7	4,2	6,4	<LQ	<LQ	6,6	<LQ	56,8	5,7
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	4,7	27,5	15,3	<LQ	<LQ	24,0	<LQ	56,8	125,8

Tableau D Nom	Matrice cheveux								
	FR-CHX-28	FR-CHX-29	FR-CHX-30	FR-CHX-31	FR-CHX-32	FR-CHX-34	FR-CHX-35	FR-CHX-36	FR-CHX-37
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl- pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4- pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
4,4-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrine	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	69,8	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyproconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	ND	ND	4,1	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	7,0	ND	ND	ND
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	46,3	6,4	ND	< LQ	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	9,1	7,7	ND	ND	ND	ND	< LQ
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flusilazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hexazinone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Lindane	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ
Méthomyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	11,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	< LQ	ND	ND	133,7	ND	ND	ND	ND	156,7
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanil	5,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	1	0	2	2	0	2	1	1	4
Nombre de pesticides quantifiés	3	0	2	3	1	1	0	0	1
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	5,0	ND	9,1	6,4	4,1	7,0	<LQ	<LQ	156,7
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	69,8	ND	46,3	133,7	4,1	7,0	<LQ	<LQ	156,7

Tableau E Nom	Matrice cheveux								
	FR-CHX-38	FR-CHX-39	FR-CHX-40	FR-CHX-41	FR-CHX-42	FR-CHX-43	FR-CHX-44	FR-CHX-45	FR-CHX-47
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	10,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	< LQ	ND	< LQ	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	20,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acéphate	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	9,9	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyriphos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyproconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Delta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	6,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	22,6	ND	ND	ND	12,6	61,1	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	5,8	ND	ND	< LQ	6,1	< LQ	ND	ND	ND
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flusilazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hexazinone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	10,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Lindane	ND	ND	< LQ	ND	ND	33,5	ND	ND	ND
Méthomyl	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	76,7	ND	ND	ND
Perméthrine	154,4	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	387,3	< LQ
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Pyriméthanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ
Transfluthrine	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	< LQ
Nombre de pesticides détectés	2	0	2	7	2	5	0	4	5
Nombre de pesticides quantifiés	8	0	0	0	2	3	0	1	0
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	5,8	ND	<LQ	<LQ	6,1	33,5	ND	387,3	<LQ
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	154,4	ND	<LQ	<LQ	12,6	76,7	ND	387,3	<LQ

Tableau F Nom	Matrice cheveux	
	FR-CHX-48	FR-CHX-49
2,4-DDD	ND	ND
2,4-DDT	ND	< LQ
2-diéthylamino-6-méthyl- pyrimidin-4-ol	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4- pyrimidinol	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND
4,4-DDE	< LQ	< LQ
4,4-DDT	ND	ND
4-nitrophénol	< LQ	ND
Acéphate	ND	ND
Alachlore	ND	ND
Aldrine	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND
Azoxystrobine	ND	15,3
Bêta-HCH	ND	ND
Chlorpyriphos-éthyl	ND	ND
Cyanazine	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND
Cyproconazole	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND
Delta-HCH	ND	ND
Diazinon	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND
Diuron	ND	ND
Époxiconazole	< LQ	ND
Fenhexamid	ND	ND
Fipronil	ND	6,1
Fipronil sulfone	ND	< LQ
Fluroxypyr	ND	ND
Flusilazole	ND	ND
Hexazinone	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND
Lindane	ND	33,9
Méthomyl	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	88,6
Perméthrine	< LQ	< LQ
Pipéronyl butoxide	ND	ND
Procymidone	ND	ND
Propiconazole	ND	ND
Propoxur	ND	ND
Pyriméthanil	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND
Simazine	ND	< LQ
Tébuconazole	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	4	5
Nombre de pesticides quantifiés	0	4
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	<LQ	6,1
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	<LQ	88,6

Tableau G	Matrice sang								
	FR-DBS-01	FR-DBS-02	FR-DBS-03	FR-DBS-04	FR-DBS-05	FR-DBS-06	FR-DBS-07	FR-DBS-08	FR-DBS-09
Nom									
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Etrimfos	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanol	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	2,8	ND	ND	ND
Terbuméton	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	0	2	0	4	0	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	ND	<LQ	ND	2,8	ND	ND	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	ND	<LQ	ND	2,8	ND	ND	ND

Tableau H	Matrice sang								
	FR-DBS-10	FR-DBS-11	FR-DBS-12	FR-DBS-13	FR-DBS-14	FR-DBS-15	FR-DBS-16	FR-DBS-17	FR-DBS-18
Nom									
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ	32,7
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10,1	ND
Cyanazine	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Etrimfos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Pyriméthanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuméton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	1	2	0	0	1	0	1	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	1	1
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	10,1	32,7
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	10,1	32,7

Tableau I	Matrice sang								
	FR-DBS-19	FR-DBS-20	FR-DBS-21	FR-DBS-22	FR-DBS-23	FR-DBS-24	FR-DBS-25	FR-DBS-26	FR-DBS-27
Nom									
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Etrimfos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuméton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	1	0	1	0	0	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND

Tableau J	Matrice sang									
	Nom	FR-DBS-28	FR-DBS-29	FR-DBS-30	FR-DBS-31	FR-DBS-32	FR-DBS-34	FR-DBS-35	FR-DBS-36	FR-DBS-37
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Etrimfos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Terbuméton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	1	0	0	1	0	3	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	<LQ	<LQ	<LQ
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	<LQ	<LQ	<LQ

Tableau K	Matrice sang									
	Nom	FR-DBS-38	FR-DBS-39	FR-DBS-40	FR-DBS-41	FR-DBS-42	FR-DBS-43	FR-DBS-44	FR-DBS-45	FR-DBS-47
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyanazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Etrimfos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	5,5	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuméton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	ND	ND	5,5	ND	ND	ND	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	ND	ND	5,5	ND	ND	ND	ND

Tableau L	Matrice sang	
	Nom	FR-DBS-48
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND
Cyanazine	ND	ND
Diflufénican	ND	< LQ
Etrimfos	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND
Pyriméthanol	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND
Terbuméton	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ

Annexe 13

Résultats des analyses du projet CAMPOL pour le Pérou

Pour des raisons de clarté, seuls les pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés au moins une fois sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau A : Résultats des analyses de cheveux pour les participants PE-01 à PE-09

Tableau B : Résultats des analyses de cheveux pour les participants PE-10 à PE-18

Tableau C : Résultats des analyses de cheveux pour les participants PE-19 à PE-27

Tableau D : Résultats des analyses de cheveux pour les participants PE-28 à PE-36

Tableau E : Résultats des analyses de cheveux pour les participants PE-37 à PE-45

Tableau F : Résultats des analyses de cheveux pour les participants PE-46 à PE-50

Tableau G : Résultats des analyses de sang pour les participants PE-01 à PE-09

Tableau H : Résultats des analyses de sang pour les participants PE-10 à PE-18

Tableau I : Résultats des analyses de sang pour les participants PE-19 à PE-27

Tableau J : Résultats des analyses de sang pour les participants PE-28 à PE-36

Tableau K : Résultats des analyses de sang pour les participants PE-37 à PE-45

Tableau L : Résultats des analyses de sang pour les participants PE-46 à PE-50

Tableau A (1/2) Nom	Matrice cheveux								
	PE-CHX-01	PE-CHX-02	PE-CHX-03	PE-CHX-04	PE-CHX-05	PE-CHX-06	PE-CHX-07	PE-CHX-08	PE-CHX-09
2,4-D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	ND	6,1	< LQ	< LQ	< LQ	ND	18,5	18,4	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	23,4	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acétamipride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aclonifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,7	< LQ
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	19,9
Bêta-cyfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorfenvinphos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	32,1	110,1	ND
Cyperméthrine	ND	< LQ	275,2	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dicofol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tableau A (2/2)		Matrice cheveux								
Nom	PE-CHX-01	PE-CHX-02	PE-CHX-03	PE-CHX-04	PE-CHX-05	PE-CHX-06	PE-CHX-07	PE-CHX-08	PE-CHX-09	
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Diéthylthiophosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	
Diméthoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Diuron	ND	7,6	19,5	ND	34,2	5,1	ND	ND	ND	
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Fipronil	4,3	92,5	< LQ	ND	4,2	< LQ	ND	ND	ND	
Fipronil sulfone	8,9	10,4	8,8	6,9	10,6	6,1	< LQ	5,9	< LQ	
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Lambda-cyhalothrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	43,7	ND	
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Malathion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	4,1	ND	
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Méthomyl	ND	ND	4,5	ND	4,4	4,7	4,6	30,0	< LQ	
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Perméthrine	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Pipéronyl butoxide	135,3	ND	321,4	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	43,2	124,7	24,6	
Profénofos	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Propoxur	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Propylène thiourea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Pyraclostrobin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	
Pyriméthanol	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	
Pyrimiphos-méthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
S421	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,6	30,1	4,3	
Tébufénozide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Terbuthylazine	ND	ND	4,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Tétraméthrine	ND	ND	94,6	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Trifloxystrobine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Nombre de pesticides détectés	3	2	3	3	6	4	3	1	6	
Nombre de pesticides quantifiés	3	4	8	1	4	3	5	9	3	
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	4,3	6,1	4,2	6,9	4,2	4,7	4,6	4,1	4,3	
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	135,3	92,5	321,4	6,9	34,2	6,1	43,2	124,7	24,6	

Tableau B (1/3)		Matrice cheveux								
Nom	PE-CHX-10	PE-CHX-11	PE-CHX-12	PE-CHX-13	PE-CHX-14	PE-CHX-15	PE-CHX-16	PE-CHX-17	PE-CHX-18	
2,4-D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1 574,8	
2,4-DDE	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

Tableau B (2/3)	Matrice cheveux								
	Nom	PE-CHX-10	PE-CHX-11	PE-CHX-12	PE-CHX-13	PE-CHX-14	PE-CHX-15	PE-CHX-16	PE-CHX-17
3-méthyl-4-nitrophénol	48,6	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND
4,4-DDE	ND	4,1	< LQ	34,8	66,7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	103,3	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	100,0	ND	< LQ	32,1	< LQ	< LQ	114,3	ND	ND
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acétamipride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Aclonifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	4,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	205,0
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Azoxystrobine	13,9	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	85,2
Bêta-cyfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorfenvinphos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	31,6	< LQ	53,9	< LQ	ND	ND	767,4
Cyperméthrine	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dicofol	ND	ND	ND	ND	25,5	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylthiophosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	ND	1 064,0
Diméthoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	< LQ	ND	ND	9,5	7,3	11,6	ND	ND	4,9
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	< LQ	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	7,9	7,6	< LQ	< LQ	9,4	ND	ND
Fipronil sulfone	< LQ	5,8	10,0	6,4	5,4	< LQ	22,4	< LQ	< LQ
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	30,6
Lambda-cyhalothrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5 380,6
Malathion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	338,2
Méthamidophos	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	44,7
Méthomyl	6,0	ND	5,0	7,1	ND	ND	< LQ	ND	1 109,7
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	319,7
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pipéronyl butoxide	ND	632,9	724,4	624,2	421,5	ND	ND	ND	ND
Procymidone	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23,1	ND
Profénofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	< LQ	ND	< LQ	ND	7,8	< LQ	ND	ND	ND
Propylène thiourea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobin	4,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13,7
Pyriméthanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyrimiphos-méthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
S421	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,2
Tébuconazole	13,1	7,8	12,2	ND	5,6	ND	ND	ND	80,9
Tébufénozide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Nom	Matrice cheveux								
	PE-CHX-10	PE-CHX-11	PE-CHX-12	PE-CHX-13	PE-CHX-14	PE-CHX-15	PE-CHX-16	PE-CHX-17	PE-CHX-18
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	120,7	139,6	115,5	49,7	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifloxystrobine	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Nombre de pesticides détectés	6	2	9	3	8	6	4	2	6
Nombre de pesticides quantifiés	7	5	7	8	10	1	3	1	15
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	4,2	4,1	5,0	6,4	5,4	11,6	9,4	23,1	4,9
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	100,0	632,9	724,4	624,2	421,5	11,6	114,3	23,1	5 380,6

Nom	Matrice cheveux								
	PE-CHX-19	PE-CHX-20	PE-CHX-21	PE-CHX-22	PE-CHX-23	PE-CHX-24	PE-CHX-25	PE-CHX-26	PE-CHX-27
2,4-D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	ND	18,6	85,9	87,8	ND	< LQ	6,6	< LQ	14,9
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	33,4	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acétamipride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aclonifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	573,7	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Atrazine-déséthyl	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	380,7	ND	ND	ND	< LQ	11,9	ND	ND	ND
Bêta-cyfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	41,5	ND	ND
Boscalid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorfenvinphos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Chlorpyrifos-éthyl	197,0	ND	21,6	ND	36,4	160,0	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	< LQ	108,5	ND	ND	ND
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	9,3	34,2	4,7	ND	ND
Diazinon	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Dicofol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylthiophosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	595,9	< LQ	ND	ND	59,8	121,5	28,3	ND	ND
Diméthoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	244,9	31,2	118,3	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	29,7	ND	12,4	ND	ND
Fenhexamid	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	111,8
Fipronil	5,6	30,0	283,9	861,0	29,8	39,3	< LQ	ND	ND
Fipronil sulfone	10,1	12,8	8,3	104,3	4,7	13,1	6,4	6,0	5,0
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	72,7	3 426,5	ND	ND	ND
Lambda-cyhalothrine	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Malathion	ND	ND	< LQ	171,6	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	158,1	ND	ND	ND	< LQ	5,4	ND	ND	ND
Méthamidophos	1 636,6	ND	< LQ	ND	40,5	668,0	ND	ND	ND
Méthomyl	10,0	7,0	26,5	ND	< LQ	15,5	ND	ND	< LQ

Tableau C (2/2)	Matrice cheveux									
	Nom	PE-CHX-19	PE-CHX-20	PE-CHX-21	PE-CHX-22	PE-CHX-23	PE-CHX-24	PE-CHX-25	PE-CHX-26	PE-CHX-27
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	ND	124,5	190,0	ND	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Profénofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propylène thiourea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobin	12,2	ND	ND	< LQ	53,5	18,1	9,3	ND	ND	ND
Pyriméthanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Pyrimiphos-méthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
S421	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	6,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	9,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	18,1	ND	ND	ND	12,3	73,1	8,0	ND	ND	ND
Tébufénozide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifloxystrobin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	3	2	2	1	4	8	4	4	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	13	5	5	4	12	15	9	1	1	3
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	5,6	7,0	8,3	87,8	4,7	5,4	4,7	6,0	6,0	5,0
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	1 636,6	33,4	283,9	861,0	244,9	3 426,5	118,3	6,0	6,0	111,8

Tableau D (1/2)	Matrice cheveux									
	Nom	PE-CHX-28	PE-CHX-29	PE-CHX-30	PE-CHX-31	PE-CHX-32	PE-CHX-33	PE-CHX-34	PE-CHX-35	PE-CHX-36
2,4-D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	26,7	ND	< LQ	< LQ	23,0	11,3	5,1	5,2	ND	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	52,4	< LQ	< LQ	ND	< LQ	888,5	< LQ	ND	ND	20,4
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acétamipride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aclonifène	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	4,3	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobin	4,7	ND	ND	ND	ND	4,8	ND	184,6	ND	ND
Bêta-cyfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorfenvinphos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND
Cyperméthrine	ND	107,0	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tableau D (2/2)	Matrice cheveux								
	PE-CHX-28	PE-CHX-29	PE-CHX-30	PE-CHX-31	PE-CHX-32	PE-CHX-33	PE-CHX-34	PE-CHX-35	PE-CHX-36
Nom									
Cyprodinil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dicofol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylthiophosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	4,6	< LQ	71,1	< LQ
Diméthoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	47,5	ND
Diuron	ND	ND	ND	4,1	ND	ND	ND	ND	63,3
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	23,1	ND	< LQ	ND	5,7	< LQ	24,0	8,1	ND
Fipronil sulfone	20,1	< LQ	4,9	< LQ	12,7	5,1	18,0	40,2	< LQ
Imidaclopride	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	ND
Lambda-cyhalothrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Malathion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Métalaxyl	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22,4	ND
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Méthomyl	ND	ND	ND	ND	4,4	25,1	ND	7,2	< LQ
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	< LQ	109,1	ND	ND	ND	673,1
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Profénofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propoxur	ND	ND	ND	ND	5,4	ND	ND	ND	ND
Propylène thiourea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Pyraclostrobine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	35,2	ND
Pyriméthanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyrimiphos-méthyl	ND	ND	ND	ND	< LQ	5,2	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S421	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	< LQ	131,9	< LQ
Tébufénozide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	95,4
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifloxystrobine	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19,7	ND
Nombre de pesticides détectés	4	3	6	4	8	5	5	5	5
Nombre de pesticides quantifiés	5	1	1	1	7	7	3	11	4
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	4,7	107,0	4,9	4,1	4,3	4,6	5,1	5,2	20,4
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	52,4	107,0	4,9	4,1	109,1	888,5	24,0	184,6	673,1

Tableau E (1/2)	Matrice cheveux									
	Nom	PE-CHX-37	PE-CHX-38	PE-CHX-39	PE-CHX-40	PE-CHX-41	PE-CHX-42	PE-CHX-43	PE-CHX-44	PE-CHX-45
2,4-D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2 918,6
2,4-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-DDT	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	35,9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	23,4	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	36,2	16,3	14,4	12,2	ND	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6,6
4,4-DDT	ND	ND	16,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	38,0	44,8	< LQ	41,9	< LQ	109,8	ND	346,3	24,3	24,3
Acéphate	666,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acétamipride	11,6	5,5	ND	ND	9,0	ND	ND	ND	ND	ND
Aclonifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	4,7	ND	10,6	1 081,9	1 081,9
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,8	8,8
Azoxystrobine	5,2	< LQ	< LQ	ND	4 720,2	< LQ	4,5	ND	69,9	69,9
Bêta-cyfluthrine	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Boscalid	ND	ND	ND	ND	1 051,9	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorfenvinphos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	4 941,8	26,6	23,2	35,1	ND	116,7	ND	288,7	1 692,3	1 692,3
Cyperméthrine	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Cyprodinil	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	37,6	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Dicofol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	26,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Diéthylthiophosphate	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	< LQ	4,5	ND	ND	890,2	6,6	< LQ	6,7	< LQ	< LQ
Diméthoate	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	< LQ	< LQ
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	164,9	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	32,6	17,4	10,9	5,8	ND	ND	ND	ND
Époxiconazole	ND	ND	ND	ND	31,0	ND	ND	ND	ND	ND
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Fipronil	< LQ	ND	18,6	ND	163,3	50,3	ND	12,8	ND	ND
Fipronil sulfone	< LQ	< LQ	9,4	5,3	29,5	22,4	5,9	15,2	< LQ	< LQ
Imidaclopride	1 419,0	29,2	< LQ	49,8	679,4	< LQ	< LQ	ND	< LQ	< LQ
Lambda-cyhalothrine	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Malathion	ND	ND	ND	ND	ND	107,2	ND	51,4	ND	ND
Métalaxyl	44,4	ND	< LQ	ND	< LQ	49,9	< LQ	22,9	17,4	17,4
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Méthomyl	95,0	6,4	11,6	4,9	5,9	1 512,4	9,4	2 572,8	1 944,6	1 944,6
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	< LQ	118,6	118,6
Myclobutanil	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND
Pipéronyl butoxide	4 246,3	111,7	188,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Profénofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	ND	ND	39,2	ND	ND	ND	ND	20,4
Propoxur	< LQ	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propylène thiourea	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobine	ND	ND	ND	ND	21,4	ND	ND	ND	ND	ND
Pyriméthanil	< LQ	ND	< LQ	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND

Tableau E (2/2)		Matrice cheveux							
Nom	PE-CHX-37	PE-CHX-38	PE-CHX-39	PE-CHX-40	PE-CHX-41	PE-CHX-42	PE-CHX-43	PE-CHX-44	PE-CHX-45
Pyrimiphos-méthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S421	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22,6
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	7,5	< LQ	< LQ	ND	157,9	< LQ	ND	< LQ	78,1
Tébufénozide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Terbutylazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	353,1	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	51,8	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Trifloxystrobine	ND	ND	ND	ND	9,1	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	8	8	10	2	11	7	4	4	8
Nombre de pesticides quantifiés	16	8	8	8	15	10	3	9	13
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	5,2	4,5	9,4	4,9	5,9	4,7	4,5	6,7	6,6
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	4941,8	111,7	188,5	49,8	4720,2	1512,4	9,4	2572,8	2918,6

Tableau F (1/2)		Matrice cheveux				
Nom	PE-CHX-46	PE-CHX-47	PE-CHX-48	PE-CHX-49	PE-CHX-50	
2,4-D	ND	ND	ND	ND	ND	
2,4-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	
2,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	
2-diéthylamino-6-méthyl-pyrimidin-4-ol	< LQ	ND	ND	ND	ND	
2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinol	ND	57,3	ND	ND	ND	
3-méthyl-4-nitrophénol	< LQ	ND	< LQ	ND	< LQ	
4,4-DDE	7,7	9,4	ND	ND	ND	
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	
4-nitrophénol	26,0	23,6	< LQ	< LQ	20,0	
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	
Acétamipride	ND	ND	ND	9,6	ND	
Aclonifène	ND	ND	ND	ND	ND	
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	
Atrazine	5,4	4,3	< LQ	ND	14,7	
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	
Azoxystrobine	ND	ND	196,0	2 375,2	19,7	
Bêta-cyfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	
Bêta-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	
Boscalid	ND	ND	54,8	409,3	ND	
Chlorfenvinphos	ND	ND	ND	ND	ND	
Chlorpyrifos-éthyl	31,9	< LQ	ND	ND	ND	
Cyperméthrine	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	
Cyprodinil	ND	ND	ND	< LQ	ND	
Diazinon	ND	30,8	ND	ND	ND	
Dicofol	ND	ND	ND	ND	ND	
Diéthylphosphate	ND	44,6	ND	< LQ	ND	
Diéthylthiophosphate	ND	ND	ND	ND	ND	
Difénoconazole	ND	ND	131,1	927,6	10,2	
Diméthoate	ND	ND	ND	< LQ	ND	
Diméthomorphe	ND	ND	6,0	93,0	ND	
Diuron	ND	ND	ND	11,6	ND	
Époxiconazole	ND	ND	ND	35,0	15,6	
Fenhexamid	ND	ND	ND	ND	ND	
Fipronil	ND	ND	53,6	124,9	ND	
Fipronil sulfone	< LQ	< LQ	13,2	17,2	< LQ	

Tableau F (2/2) Nom	Matrice cheveux				
	PE-CHX-46	PE-CHX-47	PE-CHX-48	PE-CHX-49	PE-CHX-50
Imidaclopride	< LQ	< LQ	300,7	462,6	ND
Lambda-cyhalothrine	ND	ND	< LQ	< LQ	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND
Malathion	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	< LQ	5,5	< LQ
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND
Méthomyl	10,7	5,4	10,9	13,3	20,3
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND
Myclobutanil	ND	ND	ND	10,4	ND
Pendiméthaline	ND	ND	ND	ND	ND
Pentachloroanisole	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Pipéronyl butoxide	ND	ND	ND	ND	ND
Procymidone	ND	ND	ND	ND	ND
Profénofos	ND	ND	ND	ND	ND
Propiconazole	ND	ND	43,4	25,4	ND
Propoxur	< LQ	< LQ	ND	ND	7,6
Propylène thiourea	ND	ND	ND	105,2	ND
Pyraclostrobin	ND	ND	6,7	93,8	16,7
Pyriméthanil	ND	ND	4,6	6,7	ND
Pyrimiphos-méthyl	6,8	ND	ND	ND	ND
Quinoxifène	ND	ND	ND	ND	ND
S421	ND	ND	ND	ND	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	6,0	ND
Tébuconazole	ND	ND	172,9	141,9	17,9
Tébufénozide	ND	ND	< LQ	ND	ND
Terbuthylazine	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	43,5	ND
Trifloxystrobin	ND	ND	22,8	12,7	< LQ
Nombre de pesticides détectés	5	4	6	6	5
Nombre de pesticides quantifiés	6	7	13	21	9
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	5,4	4,3	4,6	5,5	7,6
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	31,9	57,3	300,7	2375,2	20,3

Tableau G	Matrice sang								
	Nom	PE-DBS-01	PE-DBS-02	PE-DBS-03	PE-DBS-04	PE-DBS-05	PE-DBS-06	PE-DBS-07	PE-DBS-08
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	< LQ	26,0	ND	ND	ND	ND	< LQ
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,1	< LQ	ND
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Azoxystrobine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bromopropylate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenpropathrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19,3	11,5	ND
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	37,5	ND
Triadiménol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	1	0	0	0	3	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	1	0	0	2	2	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	26,0	ND	ND	9,1	11,5	<LQ
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	<LQ	26,0	ND	ND	19,3	37,5	<LQ

Tableau H	Matrice sang								
	Nom	PE-DBS-10	PE-DBS-11	PE-DBS-12	PE-DBS-13	PE-DBS-14	PE-DBS-15	PE-DBS-16	PE-DBS-17
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	< LQ	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	90,4
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14,4
Bromopropylate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	161,9
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenpropathrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	103,7
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	38,3
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,3
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Triadiménol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	1	1	1	0	0	0	1	0	3
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND	3,3
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND	161,9

Tableau I	Matrice sang								
	Nom	PE-DBS-19	PE-DBS-20	PE-DBS-21	PE-DBS-22	PE-DBS-23	PE-DBS-24	PE-DBS-25	PE-DBS-26
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	110,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-déséthyl	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	181,9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bromopropylate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	342,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenprothrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	< LQ	ND	7,6	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Linuron	386,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	159,2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Méthamidophos	15,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métribuzine	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	5,7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	17,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Triadimérol	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	7	1	1	0	1	1	1	1	0
Nombre de pesticides quantifiés	8	0	0	1	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	5,7	<LQ	<LQ	7,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	386,3	<LQ	<LQ	7,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND

Tableau J	Matrice sang								
	Nom	PE-DBS-28	PE-DBS-29	PE-DBS-30	PE-DBS-31	PE-DBS-32	PE-DBS-33	PE-DBS-34	PE-DBS-35
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Bromopropylate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
Fenprothrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Imidaclopride	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	1	1	0	0	0	2	3	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	<LQ	<LQ

Tableau K	Matrice sang									
	Nom	PE-DBS-37	PE-DBS-38	PE-DBS-39	PE-DBS-40	PE-DBS-41	PE-DBS-42	PE-DBS-43	PE-DBS-44	PE-DBS-45
2,4-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	ND	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,5
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	ND	ND	ND	ND	165,2	ND	ND	ND	ND	ND
Bromopropylate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyriphos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	20,2	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	7,3	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenprothrin	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	27,0	ND	ND	ND	111,4	ND	ND	ND	ND	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	0	1	1	2	0	0	0	1
Nombre de pesticides quantifiés	1	0	0	0	4	0	0	0	0	1
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	27,0	ND	ND	<LQ	7,3	<LQ	ND	ND	ND	7,5
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	27,0	ND	ND	<LQ	165,2	<LQ	ND	ND	ND	7,5

Tableau L	Matrice sang				
	Nom	PE-DBS-46	PE-DBS-47	PE-DBS-48	PE-DBS-49
2,4-DDD	ND	< LQ	ND	ND	ND
4-nitrophénol	< LQ	< LQ	ND	ND	ND
Alpha-HCH	ND	ND	ND	ND	< LQ
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine-déséthyl	ND	ND	ND	ND	ND
Azoxystrobine	ND	ND	ND	35,4	ND
Bromopropylate	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorpyriphos-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND
Diéthylphosphate	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	< LQ	< LQ	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	6,0	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND
Fenprothrin	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	ND
Imidaclopride	ND	ND	15,4	< LQ	ND
Linuron	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND
Méthamidophos	ND	ND	ND	ND	ND
Métribuzine	ND	ND	ND	ND	ND
Spiroxamine	ND	ND	ND	2,2	ND
Tébuconazole	ND	ND	13,1	< LQ	ND
Triadimérol	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	1	2	1	3	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	2	3	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	<LQ	<LQ	13,1	2,2	<LQ
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	<LQ	<LQ	15,4	35,4	<LQ

Annexe 14

Résultats des analyses du projet CAMPOL pour le Laos

Pour des raisons de clarté, seuls les pesticides qui ont été détectés et/ou quantifiés au moins une fois sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau A : Résultats des analyses de cheveux pour les participants LA-01 à LA-09

Tableau B : Résultats des analyses de cheveux pour les participants LA-10 à LA-18

Tableau C : Résultats des analyses de cheveux pour les participants LA-19 à LA-27

Tableau D : Résultats des analyses de cheveux pour les participants LA-28 à LA-36

Tableau E : Résultats des analyses de cheveux pour les participants LA-37 à LA-45

Tableau F : Résultats des analyses de cheveux pour les participants LA-46 à LA-50

Tableau G : Résultats des analyses de sang pour les participants LA-01 à LA-09

Tableau H : Résultats des analyses de sang pour les participants LA-10 à LA-18

Tableau I : Résultats des analyses de sang pour les participants LA-19 à LA-27

Tableau J : Résultats des analyses de sang pour les participants LA-28 à LA-36

Tableau K : Résultats des analyses de sang pour les participants LA-37 à LA-45

Tableau L : Résultats des analyses de sang pour les participants LA-46 à LA-50

Tableau A	Matrice cheveux								
	LA-CHX-01	LA-CHX-02	LA-CHX-03	LA-CHX-04	LA-CHX-05	LA-CHX-06	LA-CHX-07	LA-CHX-08	LA-CHX-09
Nom									
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	ND	26,8	ND	ND	102,6	ND	ND
4,4-DDE	ND	6,1	12,1	7,2	4,5	7,1	< LQ	4,2	9,3
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	ND	526,8	< LQ	79,7	ND	< LQ	400,3	97,3	25,9
Acéphate	ND	ND	ND	108,8	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	18,5	ND	< LQ	ND	7,1	ND
Fipronil	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	ND	< LQ	< LQ
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobine	ND	ND	4,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	1	1	3	2	1	3	1	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	2	2	5	1	1	2	3	2
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	<LQ	6,1	4,4	7,2	4,5	7,1	102,6	4,2	9,3
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	<LQ	526,8	12,1	108,8	4,5	7,1	400,3	97,3	25,9

Tableau B	Matrice cheveux								
	Nom	LA-CHX-10	LA-CHX-11	LA-CHX-12	LA-CHX-13	LA-CHX-14	LA-CHX-15	LA-CHX-16	LA-CHX-17
3-méthyl-4-nitrophénol	113,8	ND	134,1	ND	ND	ND	88,7	21,7	ND
4,4-DDE	ND	< LQ	4,8	4,2	5,7	4,4	ND	< LQ	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	369,9	42,9	444,6	ND	ND	< LQ	242,8	78,0	ND
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	37,5
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	244,9	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	115,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobin	ND	ND	4,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	2	3	0	0	0	1	0	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	2	1	5	1	2	1	2	2	1
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	113,8	42,9	4,4	4,2	5,7	4,4	88,7	21,7	37,5
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	369,9	42,9	444,6	4,2	244,9	4,4	242,8	78,0	37,5

Tableau C	Matrice cheveux								
	Nom	LA-CHX-19	LA-CHX-20	LA-CHX-21	LA-CHX-22	LA-CHX-23	LA-CHX-24	LA-CHX-25	LA-CHX-26
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	33,4	64,6	42,6	ND	58,3	ND	ND	ND
4,4-DDE	< LQ	< LQ	7,9	ND	ND	< LQ	ND	ND	19,5
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	21,5	79,0	267,0	152,1	< LQ	261,3	39,5	21,0	< LQ
Acéphate	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Diuron	ND	4,3	7,1	10,5	ND	89,7	ND	ND	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,1	< LQ
Fipronil sulfone	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	< LQ	< LQ
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	117,8	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	3	1	2	0	2	1	0	3	3
Nombre de pesticides quantifiés	1	3	4	3	1	3	1	2	1
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	21,5	4,3	7,1	10,5	117,8	58,3	39,5	9,1	19,5
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	21,5	79,0	267,0	152,1	117,8	261,3	39,5	21,0	19,5

Tableau D	Matrice cheveux									
	Nom	LA-CHX-28	LA-CHX-29	LA-CHX-30	LA-CHX-31	LA-CHX-32	LA-CHX-33	LA-CHX-34	LA-CHX-35	LA-CHX-36
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	23,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	28,0	ND	ND	ND
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	84,1	ND	148,7	21,5	66,8	61,5	< LQ	199,1	30,4	30,4
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bifenthrine	37,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	< LQ	41,0	ND	ND	ND	ND	226,0	ND	ND
Fipronil	ND	ND	4,3	ND	ND	4,2	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	1	2	1	0	3	1	0	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	2	0	4	1	1	2	1	2	2	1
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	37,0	<LQ	4,3	21,5	66,8	4,2	28,0	199,1	30,4	30,4
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	84,1	<LQ	148,7	21,5	66,8	61,5	28,0	226,0	30,4	30,4

Tableau E	Matrice cheveux									
	Nom	LA-CHX-37	LA-CHX-38	LA-CHX-39	LA-CHX-40	LA-CHX-41	LA-CHX-42	LA-CHX-43	LA-CHX-44	LA-CHX-45
3-méthyl-4-nitrophénol	ND	ND	< LQ	ND	33,6	26,2	ND	ND	ND	ND
4,4-DDE	< LQ	ND	< LQ	134,4	< LQ	< LQ	< LQ	8,9	< LQ	< LQ
4,4-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-nitrophénol	< LQ	53,3	82,2	ND	143,2	93,5	22,2	83,2	26,8	26,8
Acéphate	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	138,4	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	ND	27,7	ND	ND	9,3	ND	ND
Fipronil	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	4,1	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	5,3	ND	ND	4,2	9,4	ND	ND
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	ND	ND	ND	ND	ND	53,2	ND	< LQ	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyraclostrobin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	2	1	3	0	1	1	3	1	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	1	1	2	3	3	2	6	1	1
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	<LQ	53,3	82,2	5,3	27,7	26,2	4,2	4,1	26,8	26,8
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	<LQ	53,3	82,2	134,4	143,2	93,5	22,2	138,4	26,8	26,8

Tableau F Nom	Matrice cheveux				
	LA-CHX-46	LA-CHX-47	LA-CHX-48	LA-CHX-49	LA-CHX-50
3-méthyl-4-nitrophénol	< LQ	ND	ND	< LQ	ND
4,4-DDE	ND	ND	ND	9,7	< LQ
4,4-DDT	ND	ND	ND	29,4	ND
4-nitrophénol	< LQ	120,4	28,4	79,5	34,1
Acéphate	ND	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	< LQ
Bifenthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Cyperméthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Difénoconazole	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	ND	ND	ND	15,8	ND
Fipronil	ND	ND	ND	ND	ND
Fipronil sulfone	ND	ND	ND	ND	< LQ
Fluroxypyr	ND	ND	ND	ND	ND
Métalaxyl	18,1	ND	ND	ND	ND
Perméthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND
Tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND
Tétraméthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	2	0	0	1	3
Nombre de pesticides quantifiés	1	1	1	4	1
Conc. min. quantifiée (pg/mg)	18,1	120,4	28,4	9,7	34,1
Conc. max. quantifiée (pg/mg)	18,1	120,4	28,4	79,5	34,1

Tableau G Nom	Matrice sang								
	LA-DBS-01	LA-DBS-02	LA-DBS-03	LA-DBS-04	LA-DBS-05	LA-DBS-06	LA-DBS-07	LA-DBS-08	LA-DBS-09
4-nitrophénol	ND	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paraoxon-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prothiofos	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifluraline	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	2	0	1	1	1	0	0	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	<LQ	ND	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	<LQ	ND	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	ND

Tableau H Nom	Matrice sang								
	LA-DBS-10	LA-DBS-11	LA-DBS-12	LA-DBS-13	LA-DBS-14	LA-DBS-15	LA-DBS-16	LA-DBS-17	LA-DBS-18
4-nitrophénol	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paraoxon-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prothiofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifluraline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	0	1	0	0	0	1	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND

Tableau I	Matrice sang									
	Nom	LA-DBS-19	LA-DBS-20	LA-DBS-21	LA-DBS-22	LA-DBS-23	LA-DBS-24	LA-DBS-25	LA-DBS-26	LA-DBS-27
4-nitrophénol	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazine	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Paraoxon-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prothiofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifluraline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	1	1	1	0	0	0	1	0	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND

Tableau J	Matrice sang									
	Nom	LA-DBS-28	LA-DBS-29	LA-DBS-30	LA-DBS-31	LA-DBS-32	LA-DBS-33	LA-DBS-34	LA-DBS-35	LA-DBS-36
4-nitrophénol	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	< LQ	ND	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paraoxon-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prothiofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifluraline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	<LQ	ND	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	ND	ND

Tableau K	Matrice sang									
	Nom	LA-DBS-37	LA-DBS-38	LA-DBS-39	LA-DBS-40	LA-DBS-41	LA-DBS-42	LA-DBS-43	LA-DBS-44	LA-DBS-45
4-nitrophénol	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paraoxon-éthyl	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Prothiofos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trifluraline	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	<LQ	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	<LQ	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND

Tableau L Nom	Matrice sang				
	LA-DBS-46	LA-DBS-47	LA-DBS-48	LA-DBS-49	LA-DBS-50
4-nitrophénol	ND	ND	ND	< LQ	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND
Diflufénican	ND	ND	ND	ND	< LQ
Diméthomorphe	ND	ND	ND	ND	ND
Paraoxon-éthyl	ND	ND	ND	ND	ND
Prothiofos	ND	ND	ND	ND	ND
Transfluthrine	ND	ND	ND	ND	ND
Trifluraline	ND	ND	ND	ND	ND
Nombre de pesticides détectés	0	0	0	1	1
Nombre de pesticides quantifiés	0	0	0	0	0
Conc. min. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	ND	<LQ	<LQ
Conc. max. quantifiée (ng/mL)	ND	ND	ND	<LQ	<LQ

**Apports de solutions innovantes de
prélèvement et d'analyse pour l'évaluation
de l'exposition aiguë et chronique aux
agents chimiques**

Résumé

Une méthode pour doser 142 pesticides dans le sang séché (Dried Blood Spot) avec le dispositif HemaSpot HF de Spot on Sciences a été développée et validée selon la norme NF T90-210. En fonction de la substance, les limites de quantification sont comprises entre 2 et 1000 ng/mL. Afin d'évaluer l'efficacité sur le terrain du dispositif DBS, une étude exploratoire de biosurveillance humaine a été réalisée. Cette étude, appelée projet CAMPOL, avait pour principaux objectifs d'étudier l'exposition humaine aux pesticides et de comparer l'imprégnation d'un échantillon des populations française, laotienne et péruvienne. Lors de ce projet, 50 participants par pays ont réalisé un prélèvement de sang séché avec le dispositif DBS et un prélèvement de cheveux. Les résultats ont mis en évidence des différences d'expositions entre les échantillons des populations étudiées : les participants laotiens et français étaient exposés à des quantités relativement similaires de pesticides mais moindres que les participants péruviens. Ces différences d'exposition sont probablement liées à l'utilisation de pesticides agricoles (France > Pérou > Laos) combinée aux périodes d'exposition étudiées (période de traitement au Laos et au Pérou, hors période de traitement en France). De plus, cette étude exploratoire a permis de valider l'approche terrain du DBS. En conclusion, le dispositif DBS pourra être utilisé dans des campagnes de biosurveillance humaine (évaluation de l'exposition professionnelle, évaluation de l'efficacité des équipements de protection individuelle...).

Mots clefs : Sang séché, pesticide, biosurveillance humaine, DBS

Résumé en anglais

A method for measuring 142 pesticides in dried blood (Dried Blood Spot) with the HemaSpot HF device from Spot on Sciences has been developed and validated according to the NF T90-210 standard. Depending on the substance, the limits of quantification are between 2 and 1000 ng/mL. In order to assess the effectiveness of the DBS device in the field, an exploratory human biomonitoring study was carried out. The main objectives of this study, called the CAMPOL project, were to study human exposure to pesticides and to compare the impregnation of a sample of the French, Laotian and Peruvian populations. During this project, 50 participants per country took a sample of dried blood with the DBS device and a hair sample. The results revealed differences in exposure between samples from the populations studied: the Laotian and French participants were exposed to relatively similar amounts of pesticides but less than the Peruvian participants. These differences in exposure are probably related to the use of agricultural pesticides (France > Peru > Laos) combined with the exposure periods studied (treatment period in Laos and Peru, outside treatment period in France). In addition, this exploratory study validated the DBS field approach. In conclusion, the DBS device can be used in human biomonitoring campaigns (evaluation of occupational exposure, evaluation of the effectiveness of personal protective equipment, etc.).

Keywords: Dried blood, pesticide, human biomonitoring, DBS