

# Utilisation d'éthers de glycol : une enquête dans des PME

Au début de l'année 2001, un groupe de médecins du travail du service de santé au travail Nord Franche-Comté (Association des services médicaux et sociaux Belfort - Montbéliard - Haute-Saône) a décidé de conduire une enquête dans les quatre activités professionnelles suivantes : garages automobiles et poids lourds, entreprises de nettoyage, salons de coiffure, ateliers de mécanique générale. Les objectifs étaient d'identifier, grâce aux fiches de données de sécurité, les produits contenant des éthers de glycol toxiques pour la reproduction. Les résultats de cette étude sont démonstratifs des efforts de substitution réalisés ces dernières années puisqu'aucun des dix éthers de glycol classés ou proposés au classement toxique pour la reproduction n'a été retrouvé.

Depuis le début des années soixante, l'usage de la famille de solvants constituée par les éthers de glycol s'est largement développé. En effet, les éthers de glycol ont la propriété d'être solubles dans l'eau et dans les composés organiques, ce qui leur permet d'entrer dans la composition de nombreux produits, notamment ceux dits « à l'eau ».

Jusque dans les années quatre-vingts, les éthers de glycol utilisés appartenaient à la série éthylénique. La publication des travaux de Nagano et al. (1979), puis de nombreux travaux expérimentaux ont commencé à montrer la toxicité sur la reproduction de l'éthylène glycol méthyl éther (EGME) et de l'éthylène glycol éther (EGEE), puis progressivement d'autres éthers de glycol.

C'est à la suite de ces travaux qu'a débuté un mou-

vement de substitution des dérivés éthyléniques par les dérivés propyléniques<sup>(1)</sup>.

En 2003, six éthers de glycol étaient classés toxiques pour la reproduction en catégorie 2 par l'Union Européenne et un en catégorie 3 (voir encadré 1). Par ailleurs, quatre d'entre eux étaient interdits en France dans les produits à usage domestique, les cosmétiques et les médicaments.

Une expertise collective INSERM sur les risques des éthers de glycol pour la santé et un avis de la Commission de sécurité des consommateurs ont été publiés successivement. Depuis 2002, le dossier sur les éthers de glycol a fait partie des dossiers les plus consultés sur le site internet de l'INRS ([www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)).

Dans un contexte de médiatisation provoquant l'inquiétude du grand public et un questionnement des professionnels de santé, les médecins du travail s'interrogent sur les risques encourus par les populations qu'ils

M.M. BEAUJEAN,  
R. BIOLCHINI, L. BOUNIOL,  
M.C. BOUVERESSE,  
P. CORDIER, B. FEUVRIER,  
C. GAUDRY, A. GERBET,  
M. GIRARDIN, C. KOELHY,  
J.M. LAMANT, G. LESIEUR,  
J.M. LOUIS, S. MATHIEUX,  
F. MOYEN, S. PIOTTE,  
C. PROVENAT, B. ROUSSEL,  
P. SCHULER, S. SIGNORATO,  
M. VERGNE,  
A.M. WINISZEWSKI,  
R. WOLFF.

Service de santé au travail  
Nord Franche-Comté,  
Belfort.

(1) NDLR : il faut rappeler que la substitution ne doit être effectuée qu'avec des substances pour lesquelles il existe des données toxicologiques suffisantes.

## Classification CEE des substances toxiques pour la reproduction (annexe à la directive 67/548 CEE)

### Catégorie 1

- Substances connues pour altérer la fertilité dans l'espèce humaine.
- Substances connues pour provoquer des effets toxiques sur le développement dans l'espèce humaine.

### Catégorie 2

- Substances devant être assimilées à des substances altérant la fertilité dans l'espèce humaine.
- Substances devant être assimilées à des substances causant des effets toxiques sur le développement dans l'espèce humaine.

### Catégorie 3

- Substances préoccupantes pour la fertilité dans l'espèce humaine.
- Substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets toxiques possibles sur le développement dans l'espèce humaine.

## Symbole, phrase de risque, seuil de concentration (directive 1999/45/CEE)

Classement	Symbole	Phrase de risque	Seuil (préparation non gazeuse)
Catégorie 1	T(toxique)	R 60 et/ou R 61	> ou = 0,5 %
Catégorie 2	T(toxique)	R 60 et/ou R 61	> ou = 0,5 %
Catégorie 3	Xn(nocif)	R 62 et/ou R 63	> ou = 5 %

R60 : peut altérer la fertilité.

R61 : risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.

R62 : risque possible d'altération de la fertilité.

R63 : risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.

## ENCADRÉ 1



Documents pour le Médecin du Travail  
N° 101  
1<sup>er</sup> trimestre 2005

(2) La base SEPIA est alimentée par la collecte d'informations auprès des industriels sur les préparations chimiques. Elle permet de répondre à toute demande concernant la prévention des risques chimiques associés aux préparations ainsi qu'à des questions d'ordre médical destinées au traitement des affections voire à des cas d'intoxication. Compte tenu du mode d'alimentation de cette base, on ne peut pas considérer que les données soient représentative de l'ensemble des préparations utilisées en milieu de travail.

(3) Le 1PG2ME et son acétate sont classés toxiques pour la reproduction : catégorie 2 R61.

suivent. Ils s'inquiètent notamment pour les femmes enceintes et pour les hommes en âge de procréer exposés à des produits commerciaux susceptibles de contenir des éthers de glycol reprotoxiques en concentration variable et mal connue. Ils s'inquiètent également de l'usage très répandu de l'éthylène glycol butyl éther (EGBE) qui s'est révélé être expérimentalement cancérigène chez la souris, même si cet effet est considéré aujourd'hui comme non transposable à l'homme.

Pour ces raisons, au début de l'année 2001, un groupe de médecins du travail du Service de santé au travail du Nord Franche-Comté (STNFC) a décidé de conduire une enquête sur le sujet, avec l'appui de la Direction du service et de l'Institut de médecine du travail de Bourgogne-Franche-Comté.

Pour faciliter la lecture des différents sigles, la rédaction a ajouté à l'article un tableau récapitulatif des différents éthers de glycol de la série E (éthylénique) cités dans le texte, de leur dénomination développée et de leur classification (voir tableau I).

## Données générales

### PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les éthers de glycol sont des solvants aux qualités remarquables : ce sont des liquides incolores, quasi-inodores, stables dans le temps, peu persistants dans l'environnement, non toxiques pour les milieux aquatiques, peu inflammables, relativement peu volatils qui ont comme principale propriété d'être des solvants amphiphiles : c'est-à-dire qu'à la fois hydrophiles et lipophiles, ils sont solubles dans l'eau et dans les composés organiques.

Cette propriété leur permet d'entrer dans la composition de nombreux produits, notamment ceux dits « à l'eau » : peintures, vernis, encres, produits d'entretien, cosmétiques, fluides de coupe, produits phytosanitaires. C'est aussi cette propriété qui explique leur fort pouvoir de pénétration cutanée, qui est le plus souvent la voie de pénétration préférentielle.

### UTILISATIONS

En 1997, le marché mondial de l'ensemble des éthers de glycol était de 900 000 tonnes, le marché européen était de 350 000 tonnes, et le marché français de 30 000 tonnes (données de la FIPEC : Fédération internationale des peintures, encres et colles, et du SICOS: Syndicat de l'industrie chimique organique de synthèse et de

la biochimie, citées dans « Expertise Collective INSERM. Ethers de glycol. Quels risques pour la santé ? »).

D'après les données rassemblées dans la base SEPIA<sup>(2)</sup> de l'INRS entre 1993 et 1998, 9 % des préparations contenaient des éthers de glycol de la série éthylénique, et 7 % contenaient des éthers de glycol de la série propylénique.

D'après l'enquête SUMER 1994, 3,4 % des salariés utilisant des agents chimiques étaient potentiellement exposés aux éthers de glycol.

### MÉTABOLISME

Les éthers de glycol se divisent en deux séries de produits :

#### La série éthylénique

Dénommée série E, elle possède une fonction alcool primaire qui se métabolise dans l'organisme par la voie de l'alcool déshydrogénase puis de l'aldéhyde déshydrogénase en acides alkoxyacétiques.

Certains de ces acides alkoxyacétiques sont responsables d'effets toxiques sur la reproduction, notamment l'acide méthoxyacétique (MAA), métabolite de l'EGME, et l'acide éthoxyacétique (EAA), métabolite de l'EGEE.

#### La série propylénique

Dénommée série P, seuls les isomères minoritaires, qui sont des impuretés de synthèse n'ayant pas eux-mêmes d'intérêt commercial, ont une fonction alcool primaire se métabolisant en acides alkoxypropioniques potentiellement toxiques.

L'acide méthoxypropionique (MPA) notamment, métabolite du 1PG2MEA<sup>(3)</sup> (1-propylène glycol 2 méthyl éther acétate), est reconnu toxique pour la reproduction, mais les études manquent pour beaucoup de ces isomères minoritaires.

Les isomères majoritaires, du type 2PG, n'ont pas de fonction alcool primaire. Ils se métabolisent par les voies oxydatives de type cytochrome P450 en eau et gaz carbonique, ce qui en fait des produits de choix pour éviter les risques de toxicité pour la reproduction.

Il est également nécessaire d'évoquer les acétates qui se transforment rapidement en éther de glycol correspondant et ont donc une toxicité similaire.

Trois métabolites urinaires sont couramment dosés :

- Acide méthoxyacétique (MAA), métabolite de EGME, EGDME, DEGME, DEGDME, TEGME, TEGDME,
- Acide éthoxyacétique (EAA), métabolite de EGEE, EGDEE, DEGEE, DEGDEE, TEGEE,
- Acide butoxyacétique (BAA), métabolite de EGBE, DEGBE, TEGBE.

## Éther de glycol de la série E, dénomination, classification

Éther de glycol	Appellation développée	N°CAS Index CE	Classification de la directive 67/548/CEE (Santé humaine/physico-chimie)
EGME	éthylène glycol méthyl éther	109-86-4 603-011-00-4	R10 Repr. Cat. 2 ; R60-61 Xn ; R 20/21/22 (19 <sup>e</sup> ATP)
EGEE	éthylène glycol éthyl éther	110-80-5 603-012-00-X	R10 Repr. Cat. 2 ; R60-61 Xn ; R 20/21/22 (19 <sup>e</sup> ATP)
EGBE	éthylène glycol n-butyl éther	111-76-2 603-014-00-0	Xn ; R 20/21/22 Xi ; R36/38 (28 <sup>e</sup> ATP)
EGDEE	éthylène glycol diéthyl éther	629-14-1 601-107-00-0	R11 R19 Repr. Cat. 2 ; R61 Repr. Cat. 3 ; R62 Xi ; R36 (30 <sup>e</sup> ATP)*
EGHE	éthylène glycol n-hexyl éther	112-25-4 603-178-00-3	C ; R34, Xn ; R21/22
EGDME	éthylène glycol diméthyl éther	110-71-4 603-031-00-3	F ; R11 R19 Repr. Cat. 2 ; R60-61 Xn ; R20
EGPhE	éthylène glycol phényl éther	122-99-6 603-098-00-9	Xn ; R22 Xi ; R36 (19 <sup>e</sup> ATP)
EGnPE	éthylène glycol n-propyl éther	2807-30-9 603-095-00-2	Xn ; R21 Xi ; R36 (29 <sup>e</sup> ATP)
EGiPE	éthylène glycol iso-propyl éther	109-59-1 603-013-00-5	Xn ; R20/21 Xi ; R36 (19 <sup>e</sup> ATP)
DEGME	diéthylène glycol méthyl éther	111-77-3 603-107-00-6	Repr. Cat. 3 ; R63 (25 <sup>e</sup> ATP)
DEGEE	diéthylène glycol éthyl éther	111-90-0	Aucune classification retenue après discussion du groupe CMR
DEGDDEE	diéthylène glycol diéthyl éther	112-36-7	Pas de proposition de classification
DEGBE	diéthylène glycol butyl éther	112-34-5 603-096-00-8	Xi ; R36 (25 <sup>e</sup> ATP)
DEGHE	diéthylène glycol n-hexyl éther	112-59-4 603-175-00-7	Xn ; R21 Xi ; R41 (29 <sup>e</sup> ATP)
DEGDME	diéthylène glycol diméthyl éther	111-96-6 603-139-00-0	R10 R19 Repr. Cat. 2 ; R60-R61 (28 <sup>e</sup> ATP)
TEGME	triéthylène glycol méthyl éther	112-35-6	Aucune classification retenue après discussion du groupe CMR
TEGDME	triéthylène glycol diméthyl éther	112-49-2 603-176-00-2	R19 Repr. Cat. 2 ; R61 Repr. Cat. 3 ; R62 (29 <sup>e</sup> ATP)
TEGEE	triéthylène glycol éthyl éther	112-50-5	Pas de proposition de classement
TEGBE	triéthylène glycol n-butyl éther	143-22-6 603-183-00-0	Xi ; R41 (29 <sup>e</sup> ATP)

Repr. Cat. = reprotoxique catégorie n ; Xn = nocif ; Xi = irritant ; C = corrosif ; F = inflammable.

\* La 30<sup>e</sup> adaptation au progrès technique (ATP) sera publiée dans le courant de l'année 2005.

## TOXICITÉ

### Effets irritants chez l'animal

Certains éthers de glycol ont, en cas de contact bref, un pouvoir irritant nul ou faible pour la peau, mais tous peuvent être responsables de dermite d'irritation en cas de contact répété.

Certains éthers de glycol (EGnPE, EGiPE, EGBE, EGHE, EGPhE, EGDEE, DEGBE, DEGHE, TEGBE, 2PG1BE) sont potentiellement responsables de lésions plus sévères.

### Effets hémolysants chez l'animal

Les éthers de glycol dont les effets hémolysants sont démontrés sont : L'EGBE, le DEGBE, l'EGPhE, l'EGnPE et le EGiPE.

Les éthers de glycol ayant des effets hémolysants peu importants sont l'EGME, et l'EGEE.

### Effets sur la lignée myéloïde chez l'animal

Les éthers de glycol ayant une toxicité démontrée sur la moelle osseuse sont l'EGME, l'EGEE et le DEGDME.

Les éthers de glycol ayant peut-être une toxicité sur la moelle osseuse sont l'EGnPE, et le DEGME.

L'EGBE n'a pas de toxicité médullaire.

### Effets sur la lignée lymphoïde chez l'animal

Les éthers de glycol dont les effets sur la lignée lymphoïde sont démontrés sont l'EGME, l'EGEE et le DEGME.

Les éthers de glycol ayant peut-être une immunotoxicité sont l'EGnPE et l'EGBE.

### Effets sur les gonades mâles chez l'animal

Les éthers de glycol pour lesquels un effet sur les gonades mâles est démontré et ayant un effet sur la fertilité sont l'EGME et l'EGEE.

Les éthers de glycol ayant probablement un effet sur les gonades mâles sont l'EGnPE, l'EGPhE, l'EGDME, le DEGME, le DEGEE, le DEGBE, le DEGDME et le TEGDME.

Les éthers de glycol n'ayant probablement pas d'ef-

fet sur les gonades mâles sont l'EGBE et le 2PG1ME (2-propylène glycol 1-méthyl éther).

### Effets sur les gonades femelles chez l'animal

Les éthers de glycol ayant probablement un effet sur les gonades femelles sont l'EGME, l'EGEE, l'EGBE, l'EGPhE et le TEGDME.

### Effets sur le développement chez l'animal

Les éthers de glycol pour lesquels un effet sur le développement (foetotoxicité et tératogénicité) est démontré sont l'EGME et l'EGEE.

L'éther de glycol pour lequel un effet foetotoxique sans effet tératogène est démontré est l'EGBE.

Les éthers de glycol pour lesquels il existe une forte suspicion d'un effet sur le développement (foetotoxicité et tératotoxicité) sont le DEGME, le DEGDME, le TEGDME, l'EGDEE et le 1PG2ME.

L'éther de glycol pour lequel il existe une forte suspicion d'un effet foetotoxique sans effet tératogène est le TEGME.

Les éthers de glycol pour lesquels des données expérimentales suggèrent un effet sur le développement (foetotoxicité et tératogénicité) sont l'EGDME, le DEGDEE et l'EGnPE.

Les éthers de glycol pour lesquels des données expérimentales suggèrent une innocuité sont le 2PG1ME et le DPGME.

### Génotoxicité

Les éthers de glycol dont la génotoxicité est démontrée *in vitro* sont l'EGBE, l'EGEE, l'EGME et le DEGME (et surtout leur métabolites le méthoxyaldéhyde[MALD], le butoxyaldéhyde[BALD], l'éthoxyaldéhyde[EALD], le BAA, le MAA et le EAA).

Les éthers de glycol dont la génotoxicité est démontrée *in vivo* chez l'animal sont l'EGME et le DEGME (et surtout MALD).

Les éthers de glycol probablement non génotoxiques *in vitro* et *in vivo* sont le 2PG1ME, le 2PG1BE (2-propylène glycol 1-butyl éther) et le DPGBE (di-propylène glycol butyl éther).

### Cancérogénicité chez l'animal

L'EGBE s'est révélé cancérogène chez la souris. L'étude chez le rat est considérée comme négative.

En revanche, l'EGEE ne présente pas de potentialité cancérogène.

## Matériel et méthode

Pour cette enquête, les objectifs suivants ont été fixés :

- identifier les produits contenant des éthers de glycol de la série éthylénique toxiques pour la reproduction et interdits pour le grand public, utilisés dans les métiers choisis ;
- confirmer l'exposition des salariés par des dosages adaptés aux produits repérés ;
- inciter les employeurs à rechercher des solutions de remplacement et, en cas d'impossibilité, les conseiller sur des moyens de protection.

### DURÉE DE L'ENQUÊTE

L'enquête a débuté le 15 avril 2002 (début du recueil des fiches de données de sécurité) et s'est poursuivie jusqu'à avril 2003 (fin de la phase de traitement des données).

### MÉTHODOLOGIE

Il s'agissait d'une enquête épidémiologique transversale dont le protocole a été mis au point par un groupe de pilotage composé de 12 médecins du service.

L'accord des entreprises et des salariés tirés au sort a été sollicité par écrit après remise d'une lettre d'information sur les motivations de l'enquête.

Les médecins qui ont participé à l'enquête étaient volontaires. Ils ont été réunis au départ pour préciser les objectifs et la méthode utilisée. Ils ont également bénéficié d'une journée de formation organisée par l'Institut de médecine du travail et d'ergonomie de Bourgogne-Franche-Comté et le médecin-inspecteur régional du travail et de la main d'œuvre de Franche-Comté sur le thème des éthers de glycol.

### POPULATIONS ÉTUDIÉES

Les entreprises et les salariés exerçant les métiers suivants ont été inclus :

#### Garages automobiles et camions poids-lourds

- Laveurs de voitures (produits lave-vitres, renouveaux de plastiques, détachants de garnitures, détergents de carrosserie...).
- Carrossiers-peintres de réparation automobile ou poids-lourds (peintures et apprêts...).

#### Entreprises de nettoyage

Agents de nettoyage (produits lave-vitres, cires, encaustiques, produits lustrants de sols, dépoussiérants, décapants de fours, détergents à effet dégraissant, shampooings à moquettes...).

#### Salons de coiffure

Employés des salons de coiffure (colorants, produits de mise-en-plis, gels fixants, shampooings...).

#### Ateliers de mécanique générale

Mécaniciens en ateliers de mécanique générale (fluides de coupe)

Ces métiers ont été choisis car ils s'exercent la plupart du temps dans des petites entreprises, où la fonction sécurité est la moins structurée et où les employeurs et les salariés ignorent souvent la nature des produits utilisés. Par ailleurs, ces entreprises représentent un grand nombre de salariés potentiellement exposés, ce qui semble important à considérer, même si les quantités et les fréquences d'utilisation des produits sont faibles.

### ÉCHANTILLONNAGE

Le but était, en premier lieu, d'avoir pour les entreprises des secteurs d'activité étudiés un échantillon représentatif dont l'effectif ne devait pas être trop important, pour rester compatible avec l'activité quotidienne des médecins.

En second lieu, les auteurs souhaitaient pondérer le tirage au sort sur l'effectif des entreprises, de façon à ce que les grosses entreprises, moins nombreuses mais représentant beaucoup de salariés, ne soient pas exclues par le hasard.

Le choix a donc été fait d'effectuer un tirage par pas de dix, non pas directement sur les entreprises, mais sur un listing de salariés obtenu à partir de la base de données administratives du service. Le taux du sondage était donc de 1/10 sur les salariés, de 1/10 également sur les entreprises d'un salarié, de 1/5 sur les entreprises de deux salariés..., et toutes les entreprises d'au moins dix salariés ont été retenues, avec au moins un salarié tiré au sort.

### DÉROULEMENT DE L'ENQUÊTE

La présence ou l'absence d'éthers de glycol dans les produits a été définie par une cellule centralisée de traitement des données composée de médecins volontaires du service. Celle-ci a émis un avis exclusivement

d'après les informations contenues dans les fiches de données de sécurité.

Les médecins enquêteurs ont fait remonter à la cellule centralisée de traitement des données la liste des produits susceptibles de contenir des éthers de glycol ainsi que les fiches de données de sécurité quand c'était possible.

Pour les salons de coiffure, les auteurs ont choisi de procéder différemment, car si la liste des composants doit figurer sur l'étiquetage des produits de coiffure, il n'y a pas pour ces produits obligation de délivrance de fiches de données de sécurité. Dans ce cas, les fournisseurs ont été interrogés au sujet des éthers de glycol utilisés et une enquête a eu lieu directement dans les salons, à partir de l'étiquetage des emballages.

## Résultats

### RÉSULTATS DU TIRAGE AU SORT DES ENTREPRISES ET TAUX D'ENQUÊTE

Cent quatre-vingt-dix entreprises ont été tirées au sort et, sur ces 190 entreprises, 123 (64,7 %) ont été enquêtées, dont :

- 21 salons de coiffure sur 40 tirés au sort, soit un taux d'enquête de 52,5 %;
- 20 ateliers de mécanique générale sur 30 tirés au sort, soit un taux d'enquête de 66,6 %;
- 56 garages sur 83 tirés au sort, soit un taux d'enquête de 67,5 %;
- 26 entreprises de nettoyage sur 37 tirées au sort, soit un taux d'enquête de 70,3 %.

### RÉSULTATS DE LA RECHERCHE D'ÉTHERS DE GLYCOL CLASSÉS TOXIQUE POUR LA REPRODUCTION

Pour les salons de coiffure :

- les fournisseurs de produits ont été questionnés (ils sont peu nombreux et quelques-uns d'entre eux dominent le marché) au sujet des éthers de glycol utilisés;
- pour ceux d'entre eux qui n'ont pas répondu, une enquête a eu lieu directement dans les salons, à partir de l'étiquetage des emballages.

Pour les produits soumis à obligation de fiches de données de sécurité :

- les médecins enquêteurs se sont procurés les fiches

de données de sécurité ou les fiches techniques des produits ou au moins une liste de produits ;

- une cellule de traitement de données a recherché les éthers de glycol :

- à partir des fiches techniques fournies par les employeurs,
- à partir des fiches de données de sécurité transmises par le médecin enquêteur ou demandées par la cellule de traitement de données en seconde intention (fiches fournies trop anciennes) ;
- à partir des indications des fournisseurs (hors fiches de données de sécurité).

### Les produits de coiffure

Au cours de l'enquête, neuf fabricants différents de produits de coiffure ont été identifiés dans les salons enquêtés.

Ils ont tous été interrogés par courrier sur la présence éventuelle d'éthers de glycol dans les produits qu'ils distribuent, avec une relance au bout de deux mois en cas de non-réponse.

Sur les neuf fabricants identifiés au cours de l'enquête, deux ont répondu aux courriers de façon exhaustive, signalant la présence d'éthers de glycol dans 25 produits seulement.

Un de ces fabricants a même fourni les formules détaillées avec les compositions centésimales, où il apparaissait que les éthers de glycol n'y sont utilisés que comme conservateurs, à des concentrations de 0,1 à 0,2 %.

Pour les autres fabricants, aucune information n'a pu être obtenue, si ce n'est qu'ils n'utilisaient pas de produits interdits pour deux d'entre eux, ce qui a nécessité une recherche dans les salons, d'autant plus fastidieuse que les N° CAS (Chemical Abstract System) des produits ne figurent pas sur les emballages et que les éthers de glycol peuvent se présenter sous plusieurs synonymes.

Au total 359 produits de coiffure ont pu être examinés, que leur composition ait été indiquée par les fabricants, ou qu'elle ait été connue après enquête directement dans les salons.

Aucun éther de glycol interdit par la réglementation ou faisant l'objet d'un classement comme agent toxique pour la reproduction dans les produits de coiffure n'a été dépisté. Ce résultat correspond à l'objectif de cette enquête qui était d'identifier les produits contenant des éthers de glycol toxiques pour la reproduction de la série éthylénique et interdits pour le grand public, utilisés dans les métiers choisis».

### Les produits soumis à obligation de fiches de données de sécurité

L'enquête a permis de réunir 1 112 produits différents, et pour 996 (soit 89,6 %) d'entre eux, il n'a pas été possible d'obtenir une fiche de données de sécurité.

Sur l'ensemble des 996 produits pour lesquels aucune fiche de données de sécurité n'a pu être obtenue, les auteurs n'ont retrouvé, comme produit toxique pour la reproduction, que du 1PG2MEA, signalé à titre d'impuretés de synthèse du 2PG1MEA (acétate du 2-propylène glycol 1-méthyl éther) dans 7 produits de peinture.

Ces impuretés de synthèse sont inévitables. Elles sont tolérées à moins de 0,5 % de concentration sans que le produit soit soumis à l'étiquetage réglementaire des produits toxiques pour la reproduction.

Au regard de l'objectif, qui était d'identifier les produits contenant des éthers de glycol, toxiques pour la reproduction de la série éthylénique et interdits pour le grand public, utilisés dans les métiers choisis, les auteurs ont estimé pouvoir négliger ces impuretés.

#### AUTRES ÉTHERS DE GLYCOL PRÉSENTS AU COURS DE L'ENQUÊTE

Un certain nombre d'autres éthers de glycol, y compris de la série propylénique, en dehors de ceux faisant l'objet d'un classement toxique pour la reproduction, ont pu être recensés.

Sur un total de 1 355 produits examinés, en tenant compte des produits de coiffure, 448 contenaient des éthers de glycol, dont :

- 115 produits de coiffure sur 359 examinés (32 %) ;
- 6 fluides de coupe sur 85 examinés (7 %) ;
- 235 peintures et produits de préparation automobile sur 708 examinés (33,2 %) ;
- 92 produits de nettoyage (45,3 %).

#### Ethers de glycol présents dans les salons de coiffure

##### Nature des éthers de glycol chez les fabricants ayant donné une réponse exhaustive

Deux fabricants ont donné au total une liste de 25 produits et une gamme de teintures contenant des éthers de glycol.

Il s'agissait :

- d'EGPhE dans 20 produits (1 teinture, 6 shampoings, 13 autres produits) ;
- d'EGBE dans 3 produits (1 teinture, 2 autres produits) ;
- de 2PG1ME dans 2 produits ;
- de DPGME dans une gamme de teinture sans que le fabricant précise le nombre de produits concernés.

##### Nature des éthers de glycol chez les fabricants n'ayant pas donné une réponse exhaustive

Pour les 7 fabricants non-répondants, il a fallu enquêter directement dans les salons et rechercher les

éthers de glycol en lisant l'étiquetage des emballages.

Ainsi, 334 produits différents ont été examinés, dont 90 (26,95 %) contenaient des éthers de glycol, pour 244 (73,05 %) qui n'en contenaient pas.

Parmi ces 90 produits contenant des éthers de glycol :

- 56, (62,2 %) contiennent du 2,4 diaminophénoxyéthanol dérivé aminé de l'EGPhE (tous des teintures) ;
- 29, (32,2 %) contiennent de l'EGPhE (5 shampoings, 9 teintures, 15 autres produits) ;
- 4, (4,4 %) contiennent du DEGEE (4 produits autres) ;
- 1, (1,1 %) contiennent du DPGME (dipropylène glycol méthyl éther) (1 produit autre).

Sur les 334 produits différents étudiés au cours de l'enquête, presque les trois quarts (73 %) ne contiennent pas d'éthers de glycol.

L'éther de glycol le plus souvent rencontré est l'EGPhE ou son dérivé le 2,4 diaminophénoxyéthanol

#### Ethers de glycol présents dans les entreprises de mécanique générale

##### Catégories des produits recensés

Sur 85 produits recensés : 45 sont des huiles, 10 sont des fluides de coupe, 11 sont des lubrifiants, les autres produits sont des graisses ou des dégrissants (plusieurs produits sont des mélanges d'huiles minérales et d'additifs sans autre précision).

##### Nature des éthers de glycol retrouvés

Sur les 85 produits recensés, 6 (7 %) contiennent des éthers de glycol, la nature des éthers de glycol retrouvés était la suivante : EGBE 1 fois dans un lubrifiant inhibiteur de corrosion ; DEGEE 1 fois dans une solution de brunissage à froid ; DPGnBE (dipropylène glycol n-butyl éther) 1 fois dans un fluide de coupe miscible dans l'eau ; DEGBE 2 fois dans des fluides de coupe ; EGPhE 1 fois dans un fluide de coupe.

Il faut préciser que, pour 3 produits lubrifiants et lubroréfrigérants, il est noté la présence de « glycol et/ou glycol-éther » ou « glycol et/ou éther de glycol » sans autre détail.

#### Ethers de glycol rencontrés dans les garages de véhicules légers (VL) et de poids-lourds (PL)

Les produits des garages ont été classés comme suit :

- les produits de peinture (peintures, vernis, durcisseurs, diluants...);

- les produits de préparation (nettoyants carrosserie, vitres, dégrissants...).

La présence d'éthers de glycol a été retrouvée dans 235 produits sur 820, soit 28,7 %. Les types d'éthers de glycol retrouvés sont détaillés dans le [tableau II](#).

Le nombre total d'éthers de glycol retrouvé est supérieur au nombre de produits contenant des éthers de glycol car certains produits contiennent plusieurs éthers de glycol.

Les éthers de glycol sont contenus principalement dans les produits de peinture : dans la plupart des cas, on retrouve des dérivés propyléniques avec du 2PG1MEA et du 2PG1ME, mais également, bien que moins fréquemment de l'EGBEA<sup>(4)</sup> et de l'EGBE.

Le 1PG2MEA a été signalé plus haut comme impurétés de synthèse du 2PG1MEA dans 7 produits de peinture. Ces impuretés sont inévitables et sont tolérées à moins de 0,5 % de concentration sans que le produit soit soumis à l'étiquetage réglementaire des produits toxiques pour la reproduction.

### Ethers de glycol présents dans les entreprises de nettoyage

Sur les 328 produits examinés, les différentes sources d'information (fiches techniques, fiches de données de sécurité, courriers fabricants) ont permis d'identifier 103 produits avec solvants dont 92 contiennent des éthers de glycol (5 produits en contiennent 2).

Sur ces 92 produits contenant au moins un éther de glycol, l'éther n'était pas nommé 9 fois, 3 fois il était simplement signalé «série P», 3 fois il était signalé «non EGBE», 42 fois EGBE, 13 fois DPGME, 7 fois DEGEE, 4 fois 2PG1ME, 3 fois 2PG1nBE, 2 fois DEGBE, 2 fois DEGME / DEGMEA, 2 fois DPGEE

(dipropylène glycol éthyl éther), 2 fois PGME (propylène glycol méthyl éther), 2 fois PGBE (propylène glycol butyl éther), 1 fois 2PG1PhE (2-propylène glycol 1-phényl éther).

20 produits contiennent un solvant indéterminé et pour 9 d'entre eux il s'agit d'un éther de glycol non nommé.

Donc un peu moins de 20 % des fiches de données de sécurité ne donnent pas de renseignement précis.

Dans 7 cas l'éther de glycol est signalé dans la fiche technique et n'apparaît pas dans la fiche de données de sécurité (mention non obligatoire s'agissant d'un éther de glycol non toxique ou à une concentration inférieure à 12,5 %).

Pour 32 produits le renseignement a été obtenu par le courrier du fabricant.

Les éthers de glycol de la série E (EGBE et DEGBE) sont fréquents.

Un fabricant signale avoir totalement éliminé les éthers de glycol de ses produits.

Deux autres prennent la peine de préciser qu'ils n'utilisent que des éthers de glycol de la série P.

L'usage des produits contenant des éthers de glycol n'est pas aisé à déterminer à la seule lecture des fiches de données de sécurité, cependant il semble que les éthers de glycol soient présents surtout dans :

- les produits pour vitres, mais pas dans tous (des détergents polyvalents ou le produit vaisselle sont utilisés pour le nettoyage des vitres dans certaines entreprises, l'usage d'un produit spécifique n'est pas inévitable). Un de ces produits contient 10 à 20 % de PGME, et 20 à 30 % de PGBE;
- les décapants pour sols où ils sont pratiquement omniprésents, à des concentrations allant de 10 à 30 %. La «palme» revient à un décapant de graffitis qui contient 20 à 30 % de 2PG1ME;
- les nettoyants pour sols, à des concentrations inférieures à 10 %.

(4) A pour acétate de l'éther de glycol correspondant.

TABLEAU II

Nombre et pourcentage des dérivés propyléniques et éthyléniques dans les produits de peinture et de préparation utilisés dans les garages.

Famille	Éther de glycol	Produits de peinture	Produits de préparation	Total	%
Dérivés propyléniques	2PG1MEA	141	1	142	55,7 %
	2PG1ME	13	4	17	6,6 %
	2 PG1nBE	4	3	7	2,7 %
	1PG2MEA	7		7	2,7 %
	DPGME	5	2	7	2,7 %
	PGEE	1		1	0,4 %
	2PGEEA	1		1	0,4 %
	TOTAL	172	10	182	71,4 %
Dérivés éthyléniques	EGBEA	51		51	20 %
	EGBE	11	9	20	7,8 %
	DEGBE	2		2	0,8 %
	TOTAL	64	9	73	28,6 %
<b>Total</b>		<b>236</b>	<b>19</b>	<b>255</b>	<b>100 %</b>
<b>Pourcentage</b>		<b>92,5 %</b>	<b>7,5 %</b>	<b>100 %</b>	

## Discussion

Si cette enquête ne retrouve aucun éther de glycol interdit par la réglementation ni faisant l'objet d'un classement comme agent toxique pour la reproduction, il faut cependant tenir compte de quelques possibilités de biais, essentiellement liés à trois faits :

- le volontariat des médecins enquêteurs ;
- la représentativité de l'échantillon enquêté par rapport à l'échantillon tiré au sort ;
- l'usage exclusif de la fiche de données de sécurité pour identifier les éthers de glycol est insuffisant comme cela a été constaté dans l'étude des produits de nettoyage.

### LE VOLONTARIAT DES MÉDECINS ENQUÊTEURS

Sur les 38 médecins salariés du service, 25 se sont portés volontaires pour participer à l'enquête.

Il aurait été préférable d'un point de vue théorique que les médecins soient tirés au sort, ou que tous participent ; mais il n'était pas acceptable d'imposer un travail de ce type à des non volontaires.

### LA REPRÉSENTATIVITÉ DE L'ÉCHANTILLON ENQUÊTÉ

Sur 190 entreprises tirées au sort, 64,7 % seulement ont été enquêtées, posant le problème de la représentativité des entreprises enquêtées par rapport à l'ensemble de celles tirées au sort.

Cependant, il semble peu probable d'avoir involontairement introduit une sélection des entreprises sur le caractère présence ou non d'éthers de glycol, car cette présence était très vraisemblablement inconnue des employeurs et mal connue des médecins avant le début de l'enquête ; elle ne pouvait donc guère influencer l'accord des employeurs à participer et la motivation des médecins à aller jusqu'au terme de l'enquête.

### LE DÉPISTAGE DE LA PRÉSENCE D'ÉTHERS DE GLYCOL PAR LA SEULE FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

Des difficultés ont été rencontrées pour analyser les fiches de données de sécurité, parmi lesquelles peuvent être signalées des fiches de données de sécurité en anglais, des fiches de données de sécurité non da-

tées, des fiches de données de sécurité dont le chapitre deux (composition) n'est pas détaillé ou est ambigu quant à la présence ou la nature des solvants, des fiches de données de sécurité comportant des erreurs de traduction dues à des systèmes de traduction électroniques, des fiches techniques comportant des indications contradictoires avec les fiches de données de sécurité...

Dès lors, il se peut que les insuffisances et imprécisions constatées dans la rédaction des fiches de données de sécurité aient fait ignorer aux auteurs la présence d'éthers de glycol, et éventuellement d'éthers de glycol toxiques pour la reproduction.

Certes, une demande systématique de la fiche de composition confidentielle que les médecins du travail sont habilités à solliciter, aurait permis de disposer d'un document beaucoup plus fiable et précis quant à la composition des produits, mais l'expérience prouve que ces fiches sont plus difficiles à obtenir, et il aurait fallu faire face à de nombreuses non réponses.

## Conclusion

Malgré quelques réserves méthodologiques, aucun des 10 éthers de glycol officiellement classés toxiques pour la reproduction ou proposés au classement n'a pu être mis en évidence dans cette étude, à part des traces de 1-propylène glycol 2-méthyl éther acétate (1PG2MEA) signalées dans des garages, et qui peuvent être négligées.

Cette étude répond ainsi à l'objectif fixé au départ, qui était la recherche des éthers de glycol toxiques pour la reproduction et interdits pour le grand public.

Ces résultats laissent supposer que les fabricants ont bien adapté leur formulations aux connaissances toxicologiques, ce qui est rassurant pour les salariés exposés, leurs employeurs et les médecins du travail.

À la fin de l'enquête, les employeurs ont d'ailleurs été informés des résultats par leur médecin du travail, une lettre type a été rédigée à cet effet.

Pour autant, il convient de rester prudent, car pour de nombreux éthers de glycol, les données scientifiques restent insuffisantes, ou même absentes. D'autre part, l'EGBE, pour lequel se posait la question de sa cancérogénicité, est souvent retrouvé.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier particulièrement :  
le Professeur Henri-Jacques Smolik, président de l'Institut de médecine du travail et d'Ergonomie de Bourgogne-Franche-Comté,  
Jean-Louis Mignotte, directeur du Service de santé au travail Nord Franche-Comté,  
le Docteur Robert Garnier, Centre antipoison, hôpital Fernand-Widal, Paris,  
le Docteur Geneviève Marguet, Médecin inspecteur régional du travail et de la main d'œuvre de Franche-Comté,

pour leurs conseils et leurs encouragements.

## Bibliographie

- CHARRETON M, FALCY M, TRIOLET J** – Peintures en phase aqueuse (ou peintures à l'eau). Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention. Note documentaire ND 2142. *Cah Notes Doc – Hyg Séc Trav*. 2001 ; 182 ; 1<sup>er</sup> trimestre : 5-16.
- CICOLLELA A** – Les éthers de glycol. Etat actuel des connaissances. Perspectives de recherche. Note documentaire ND 1890. *Cah Notes Doc – Hyg Séc Trav*. 1992 ; 148 ; 3<sup>e</sup> trimestre : 359-378.
- Avis de la Commission de la sécurité des consommateurs relatif aux éthers de glycol. Bulletin Officiel de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des fraudes n° 1 du 23 janvier 2001 ([www.finances.gouv.fr/DGCCRF/boccrf/01\\_01/a0010026.htm](http://www.finances.gouv.fr/DGCCRF/boccrf/01_01/a0010026.htm)).
- GORIS AM** – Dossier : Des industriels chassent les éthers de glycol. *Trav Sécur*. 1998 ; 577 ; octobre : 14-28.
- BRASSEUR G** – Éthers de glycol : bien choisir ses gants de protection. *Trav Sécur*. 2001 ; 607 ; mai : 14-16.
- INSERM. Éthers de glycol. Quels risques pour la santé ? Expertise Collective. Paris : Les Editions INSERM ; 1999 : 348 p.
- FALCY M** – Symposium international sur les risques pour la santé liés aux éthers de glycol. Pont-à-Mousson, 19-21 avril 1994. Notes de congrès TD 61. *Doc Méd Trav*. 1994 ; 59 ; 3<sup>e</sup> trimestre : 295-297.
- GARNIER R** – Éthers de glycol et leurs acétates. In : Bismuth C, Baud F, Conso C, Dally S et al. - Toxicologie clinique. 5<sup>e</sup> édition. Paris : Editions Médecine-Sciences Flammarion ; 2000 : 854-864, 1092 p.
- GARNIER R** – Éthers de glycol : quels risques ? *Rev Prat*. 2001, 536 (15), pp. 2106-2112.
- GARNIER R** – Éthers du propylène glycol : les données actuelles. *Cah Méd Inter Prof*, 2003 (1), pp. 38-40.
- INRS : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr).
- JARGOT D, DIEUDONNE M, HECHT C, MASSON A ET AL** – Peintures en phase aqueuse pour l'industrie automobile. Formulations et risques à la mise en œuvre. Note documentaire ND 2115. *Cah Notes Doc – Hyg Séc Trav*. 1999 ; 177 ; 4<sup>e</sup> trimestre : 5-13.
- Pour en savoir plus. La famille « éthers de glycol ». *Trav Sécur*. 1998 ; 569 ; février : 48-51.
- LAUDET-HESBERT A, LEFEVRE B, MAHIEU C, TRIOLET J ET AL** – Les éthers de glycol. Le Point des connaissances sur... Edition INRS ED 5014. Paris : INRS ; 2002 : 4 p.
- LELEU J** – Peintures à solvants. Composition et risques toxicologiques Mise à jour novembre 1994. Note documentaire ND 1228. Paris : INRS ; 1994 : 8 p.
- MAITRE A, MAUMET S, STOKLOV M, PERDRIX A** – Évaluation des risques liés aux éthers de glycol lors de l'application de peintures en phase aqueuse. À propos d'expériences menées dans la région Rhône Alpes. *Arch Mal Prof*. 2002 ; 63 (3-4) : 138-139.
- MAREZ T, BERTRAND C, BLANCHARD AM, DEBUSE F ET AL** – Évaluation du risque d'exposition aux éthers de glycol chez les salariés travaillant dans des PME de tôlerie et de carrosserie. *Arch Mal Prof*. 2002 ; 63 (3-4) : 142.
- MAREZ T, NISSE C, FRIMAT P** – Toxicité des éthers de glycol dans les peintures à l'eau. *Arch Mal Prof*. 2002 ; 63 (3-4) : 140-141.
- NAGANO K, NAKAYAMA E, KOYANO M, OOBAYASHI H ET AL** – Testicular atrophy of mice induced by ethylene glycol mono alkyl ethers. *Sangyo Igaku*. 1979 ; 21 (1) : 29-35.
- PERDRIX A, WHITE A, MAITRE A** – Les effets sur la santé des composants des peintures en phase aqueuse ou la réalité contre l'idée d'innocuité. *Arch Mal Prof*. 2002 ; 63 (3-4) : 139-140.
- CNAMTS** – Prévention des risques liés à la fabrication et à l'utilisation des éthers de glycol. Recommandation R 391. Paris : INRS ; 2002 : 23 p.
- TRICOT M** – Cartographie des éthers de glycol dans le département du Cher. *Arch Mal Prof*. 2002 ; 63 (3-4) : 143.
- VINCENT R** – Éthers de glycol. Matrice emplois-expositions. Note documentaire ND 2009. *Cah Notes Doc – Hyg Séc Trav*. 1996 ; 162 ; 1<sup>er</sup> trimestre : 5-17.