

Article original / Original article

Utilisation des khôls traditionnels, une source sous-estimée de saturnisme infantile – Analyse élémentaire de dix-huit khôls traditionnels par ICP-AES et spectrométrie de fluorescence X

Use of kohl, an underestimated cause of childhood lead poisoning – measurements of content with wavelength dispersive X-ray spectrometry analysis and an ICP-OES spectrometer

Catherine Sainte*, Sophie Gille, Patricia Montout, Christine Droguet, Annie Coursimault, Bruno Fargette

Laboratoire Central de la Préfecture de Police, Pôle Environnement, 39 rue de Dantzig, 75015 Paris, France

Résumé – Objectif : En France, la principale cause de saturnisme chez l'enfant reste la peinture au plomb, interdite d'utilisation depuis 1948. L'intoxication se fait par voie digestive, par assimilation de poussières et d'écaillés de peintures contaminées. Lors de diagnostic de saturnisme, les services de santé (ARS, PMI...) réalisent une enquête environnementale pour déterminer les sources potentielles d'intoxications ; quinze khôls ont été saisis dans ce contexte, trois ont été achetés par nos soins. **Méthode** : Nous avons recherché et analysé le plomb total contenu dans dix-huit khôls traditionnels en fluorescence X à dispersion de longueurs d'onde et en ICP-AES. Pour se replacer dans le contexte d'une digestion, nous avons également travaillé sur le plomb acido-soluble présent dans les échantillons, qui donne une idée de la quantité éventuellement assimilable par l'organisme. **Résultats** : La majorité de ces produits cosmétiques traditionnels sont à base de galène ou sulfure de plomb. **Conclusion** : Outre le fait que ces produits soient non conformes à la législation, leur utilisation peut être corrélée à des plombémies élevées chez les enfants.

Mots clés : Khôls, saturnisme infantile, plomb, ICP-AES, fluorescence X

Abstract – Objective: Children have been exposed to lead from many sources, used as a component of paint, as an additive to gasoline, etc. Although each of these uses is now banned (since 1948 for paints), children continue to be exposed to lead, primarily as a result of the presence in housing of lead-contaminated paint and the resulting dust and chips. Most of the cases of symptomatic lead poisoning result from the ingestion of lead paint chips. When lead poisoning is detected, the health services lead an environmental investigation. Kohls were seized in this context. **Method**: Eighteen samples of kohls were examined for lead content. The measurements were made with wavelength dispersive X-ray spectrometry analysis and an ICP-OES spectrometer. **Results**: Many samples are composed of lead sulphide. **Conclusion**: Although French legislation forbids using lead in cosmetic products, many kohls are full of lead. It may be a potential cause of childhood lead poisoning.

Key words: Kohls, childhood lead poisoning, lead, ICP-OES spectrometer, X-ray spectrometer

Reçu le 12 avril 2010, accepté après modifications le 19 octobre 2010

Publication en ligne le 11 janvier 2011

1 Introduction

Définition

Le saturnisme est une intoxication aiguë ou chronique, professionnelle ou domestique, par le plomb qui pénètre dans

l'organisme. La toxicité est essentiellement hématologique, neurologique et rénale.

Des symptômes variés peuvent apparaître [1] : troubles digestifs, pâleur en rapport avec l'anémie, troubles du comportement, troubles de l'attention et du sommeil, troubles du développement psychomoteur.

Cette maladie est extrêmement grave chez les enfants en bas âge. Ceux-ci sont à haut risque d'exposition car ils ont [1] une sensibilité plus élevée du système nerveux en

* Correspondance :

Catherine Sainte, Tél. 01 55 76 22 51, Fax. 01 55 76 27 17,
catherine.sainte@interieur.gouv.fr

développement ; une absorption plus efficace du plomb (50 % du plomb ingéré est absorbé chez l'enfant contre 10 à 15 % chez l'adulte) et un risque plus élevé d'ingestion suite aux habitudes comportementales (main-bouche et comportement de PICA).

Le saturnisme infantile entraîne des troubles irréversibles du système nerveux central. Dans les intoxications importantes, il provoque des retards sur le développement neuro-comportemental qui peuvent laisser des enfants handicapés à vie.

Action du Laboratoire Central de la Préfecture de Police dans la lutte contre le saturnisme

Le pôle Environnement du Laboratoire Central de la Préfecture de Police est un des chaînons de la lutte contre le saturnisme en Île-de-France, comme le sont les collectivités locales, la médecine préventive, l'institut de veille sanitaire. . .

Le laboratoire travaille essentiellement dans le cadre du dépistage infantile.

Le saturnisme est une maladie à déclaration obligatoire (plombémie à partir de 100 µg/L).

Outre la prise en charge médicale [1], un diagnostic du risque d'intoxication par le plomb est réalisé dans l'environnement du malade, afin d'identifier les sources et de prendre les mesures palliatives nécessaires. Dans ce cadre, le laboratoire analyse des prélèvements de poussières et de peintures.

Principale source d'intoxication au plomb

Le saturnisme touche essentiellement les enfants vivant dans des logements anciens et délabrés [1]. En effet, les peintures à la céruse (sel de plomb), largement utilisées jusqu'en 1948, s'écaillent dans les logements dégradés. Les enfants s'intoxiquent en absorbant les poussières en suspension, ou en ingérant directement les fragments de peinture qui se détachent des murs.

Le saturnisme infantile lié à la présence de plomb dans l'habitat a été reconnu en France comme un problème de santé publique à la fin des années quatre-vingts. À titre d'information, 70 % des cas de saturnisme sont recensés sur la seule région Île-de-France [1].

Autres sources potentielles

D'autres sources de contamination existent dans l'environnement [2]. Les origines sont multiples. Elles peuvent provenir de plats en céramique, de khôls en poudre [3], de médicaments traditionnels et des canalisations d'eau en plomb ou de pollutions industrielles (très rares en Île-de-France [1]).

Les khôls

Le khôl est un produit cosmétique utilisé pour le maquillage des yeux dans les pays du Moyen-Orient, du Maghreb et d'Asie. C'est une substance poudreuse ou pâteuse, de couleur sombre à laquelle sont parfois associées des croyances

spirituelles et médicales. Les khôls traditionnels, souvent ramenés dans les bagages des particuliers ou vendus dans des commerces de produits étrangers, présentent une composition qui n'est pas toujours conforme à la réglementation en vigueur en France. Ils contiennent fréquemment du plomb. Dans l'arrêté du 6 février 2001, NOR : MES P0120406A version consolidée au 15 juillet 2010, qui fixe la liste des substances qui ne peuvent entrer dans la composition des produits cosmétiques, le plomb est nommé avec un numéro d'ordre 289 qui fait référence à la directive 76/768/CEE. Dans certaines études [4], son utilisation peut être corrélée à des plombémies élevées chez les enfants.

Cette étude ne concerne pas les khôls commercialisés par les grandes firmes de cosmétiques.

2 Méthodes d'analyses

Le plomb total contenu dans chacun des échantillons prélevés est évalué par deux techniques : la spectrométrie d'émission atomique en plasma induit (ICP-AES) et la spectrométrie de fluorescence X (SFX). L'ICP-AES nécessite une minéralisation en milieu acide (eau régale pour le plomb total et HCl à 0,15 N pour l'acido-soluble) alors que la fluorescence X permet une analyse directe sans traitement préalable de l'échantillon.

Aucun article bibliographique n'évoque la possibilité d'une intoxication chronique due à une absorption directe du plomb par la peau de la paupière. Le risque proviendrait, en premier lieu et essentiellement de l'ingestion ; la pénétration dans l'organisme par le biais du canal naso-lacrymal [5] n'est cependant pas à exclure mais est mal évaluée à ce jour.

Lors de notre étude, le principe de l'extraction consiste à simuler la solubilisation du plomb dans l'estomac.

Parties instrumentales

La SFX

L'appareil utilisé est un spectromètre BRU-CKER AXS S4 Explorer à dispersion de longueur d'onde de puissance 1 kW. Les mesures ont été réalisées sur des pastilles auto-portées de 8 mm de diamètre, avec le programme pré-établi MultiRESVac[®] du logiciel SPECTRA[®]. La durée moyenne d'une analyse est de trente minutes.

L'ICP-AES

L'appareil utilisé est un modèle Ultima 2, Horiba Jobin Yvon. Le dosage du plomb total et de la partie acido-soluble s'effectue selon la norme NF EN ISO 11885 (1997).

La minéralisation

Plomb acido-soluble : la minéralisation est réalisée selon la norme NF X 46-031 (avril 2008) qui décrit dans ses paragraphes 5 et 6 le matériel et la préparation de l'échantillon et dans le paragraphe 7 l'extraction du plomb acido-soluble.

Tableau I. Compositions élémentaires des différents khôls analysés.

Provenance	Aspect	ICP-AES (concentration)		Fluorescence X (pourcentage massique)
		Pb acido-soluble	Pb total	
inconnue	Poudre gris sombre	1,90 %	85,40 %	Poudre composée de 86 % de plomb et de 11 % de soufre
Maroc	Poudre noire à reflets métalliques	16,90 %	74,70 %	Poudre composée à 75,2 % de plomb et de 7 % de soufre
Maroc	Poudre gris sombre avec des particules brillantes	1,10 %	90,00 %	Poudre composée à 87 % de plomb et 12 % de soufre
Algérie	Poudre noire à reflets métalliques	0,90 %	84,00 %	Poudre composée à 92 % de plomb et 6 % de soufre
Arabie saoudite	Poudre gris métal	10,80 %	81,00 %	Poudre composée de 92 % de plomb et de 5,6 % de soufre
Arabie saoudite	Poudre gris métal	7,20 %	non réalisé	Poudre composée à 91 % de plomb et 2 % de soufre et 5,5 % de chlore
Maroc	Poudre noire fine à reflet argenté	6,60 %	non réalisé	Poudre composée de 38 % de plomb, de 53 % de calcium et de 1,8 % de soufre
Maroc	Poudre noire fine	10,20 %	87,00 %	Poudre composée à 92 % de plomb et 7 % de soufre
Pakistan (*)	Pâte collante noire	–	moins de 0,79 %	Pâte composée à plus de 80 % de zinc, de carbone et de soufre (% non estimés)
Algérie	Poudre noire à fine granulométrie	3,70 %	non réalisé	Poudre composée de 89 % de plomb et de 7,5 % de soufre
Algérie (*)	Pâte collante noire	–	0,69 %	Pâte composée de zinc à plus de 90 %
Tunisie	Poudre noire fine à reflet métallique argenté	4,30 %	non réalisé	Poudre composée à 88 % de plomb et 4,5 % de soufre
Maroc (acheté par nos soins)	Poudre gris noir métallique	1,00 %	81,20 %	Poudre composée à 83 % de plomb et 4 % de soufre
Pakistan	Poudre noire fine à reflet argenté	3,20 %	non réalisé	Poudre composée à 90 % de plomb et de 6 % de soufre
Inde (**) (acheté par nos soins)	Pâte noire collante	–	–	Pâte composée de noir de carbone et de suie
Pakistan	Poudre grise à fine granulométrie	8,70 %	95,00 %	Poudre composée de 90 % de plomb et de 6 % de soufre
Pakistan (acheté par nos soins)	Poudre noire à fine granulométrie	6,70 %	83,50 %	Poudre composée de 92 % de plomb et de 6 % de soufre
Pakistan (*)	Pâte noire collante	–	–	Pâte composée de 99 % de zinc

(*) : khôls à base de zinc ; (**): khôl sans éléments minéraux analysé avec un analyseur élémentaire.

Plomb total : la minéralisation est décrite dans l'annexe C de la norme NF EN ISO 15587-1, « digestion dans un système fermé avec chauffage aux micro-ondes ».

Pour l'ICP-AES, la prise d'essai était d'environ 100 mg pour la détermination du plomb total.

3 Khôls analysés et résultats

Des khôls de provenances variées (Maghreb, Moyen-Orient, Pakistan, Inde), de textures différentes (poudre, pâte) ont été analysés suite aux demandes des acteurs de la mission saturnisme, dans le cadre du dépistage environnemental. Quelques-uns ont été achetés par nos soins dans des boutiques ethniques ; trois produits différents ont été sélectionnés car ils correspondaient à ce que l'on peut trouver le plus fréquemment dans ces échoppes. Il n'y a pas de critère de sélection quant à la provenance ou la texture (Figures 1–4).

Pour l'analyse par SFX, environ 5 g de matière ont été pastillés sous presse à 10 t.

Résultats

Sur les dix-huit khôls ayant fait l'objet de notre étude, trois sont composés de zinc et un de noir de carbone. Seuls ces quatre sont conformes à la législation. Tous les autres sont à base de plomb, la forme sulfure de plomb (appelée galène) étant majoritaire dans la plupart des khôls. La concentration en plomb total est supérieure à 80 %, à l'exception de deux khôls (Tableau 1).

Le sulfure de plomb a pour formule PbS ; le plomb représente 86,6 %, le soufre 13,4 % en poids. D'une manière générale, le soufre est sous estimé en SFX. C'est un élément qui est plus difficile à mettre en évidence que le plomb en raison



Fig. 1. Exemple de poudre composée de galène.



Fig. 3. Exemple de produits pâteux à base de zinc.



Fig. 2. Exemple de poudre composée de galène.



Fig. 4. Exemple de produits pâteux à base de carbone.

de son faible nuage électronique ($Z = 12$). Pour les éléments légers, l'idéal serait de travailler sur une surface analytique de 34 mm. Or, cette surface impose une grande quantité de matière. Les prélèvements pèsent au maximum 5 g, ce qui est insuffisant pour faire une pastille auto-portée de 34 mm avec une bonne cohésion. L'analyse est donc conditionnée par la quantité de l'échantillon. Les raies d'émission du soufre sont énergétiquement proches des raies d'émission du tube (rhodium) d'excitation de la SFX, ce qui gêne également l'estimation de la teneur en soufre d'un échantillon.

Le plomb acido-soluble, mesuré selon la norme NF X 46-031 (avril 2008), ne représente qu'une faible partie du plomb total. Les teneurs mesurées sont très variables. Cette norme n'est peut-être pas la plus adaptée au contexte car elle s'applique aux peintures et non à des cosmétiques dont la composition est différente et peut influencer la diffusion. De plus, la variété des formes physiques (granulométrie, cohésion...) et l'ajout de certaines substances peuvent modifier la solubilité en milieu acide dans les conditions de la norme. On ne peut préciser la forme (oxyde, cristallographique) de nos échantillons par les deux techniques utilisées. Pour compléter notre étude, une approche par diffraction X [6]

serait intéressante d'autant plus que le travail s'effectue majoritairement sur des poudres.

4 Discussion et conclusion

Les demandes d'analyse des missions saturnisme municipales mettent en évidence deux grandes familles de khôls :

- celles composées d'une poudre fine pulvérulente, de couleur noire à grise, à reflets métalliques, constituée majoritairement de sulfure de plomb appelé galène. Cette catégorie présente un risque d'intoxication par ingestion [7]. Les jeunes enfants auraient tendance à se frotter les yeux lorsque ceux-ci sont irrités par le khôl, pour ensuite porter leurs doigts contaminés à leur bouche. L'absorption par le canal nasolacrimal a été également suggérée [5] ;
- celles composées d'une pâte noire collante, malléable sous l'action de la chaleur, composée essentiellement de zinc mais parfois de carbone ; cette catégorie ne présente pas de risque d'intoxication lié au plomb.

Les khôls traditionnels, que nous avons eus à analyser, sont bien identifiés comme une source d'exposition, lors des investigations environnementales. Seuls quatre sur dix-huit étaient

conformes à la législation. Le plomb est interdit dans la composition des produits cosmétiques [9]. En effet, l'arrêté du 6 février 2001, NOR : MES P0120406A version consolidée au 15 juillet 2010, fixe la liste des substances qui ne peuvent entrer dans la composition des produits cosmétiques ; le plomb y est nommément cité.

Ces sources inhabituelles peuvent passer inaperçues lorsqu'elles sont présentes soit seules soit en même temps que des sources plus classiques.

La peinture à la céruse est indiscutablement la première source d'intoxication mais, au vu de leur teneur en plomb, ces khôls peuvent être considérés comme une source potentielle [8].

La présence de plomb dans les peintures dégradées peut faire oublier l'usage de cosmétiques par exemple. La conséquence pourra être que l'amélioration de l'habitat aura un effet limité sur la plombémie de l'enfant.

Les khôls vendus en parfumerie et grandes surfaces sont des produits contrôlés qui respectent la législation en vigueur, avec une absence totale de plomb. Le problème se rencontre sur les khôls traditionnels, qui entrent par les bagages des particuliers lors de voyages à l'étranger ou par des voies d'importation non contrôlées et que l'on retrouve à la vente dans les magasins ethniques.

Comme le préconise une note technique « Sources inhabituelles d'intoxication par le plomb chez l'enfant et la femme enceinte », de l'Institut de veille sanitaire en date de janvier 2006 [2], il serait bénéfique de :

- réprimer la vente de produits non conformes à la législation [9] ; quelques-uns de ces produits ont été achetés par nos soins dans des boutiques ethniques qui ont pignon sur rue ;
- bannir l'usage du plomb dans tous les produits où il existe des solutions de remplacement économiquement acceptables ;
- informer la population des risques liés au plomb.

Conflit d'intérêt. Les auteurs déclarent ne pas avoir de conflit d'intérêt.

Références

1. Lutte contre le saturnisme infantile lié à l'habitat indigne : analyse du dispositif dans trois départements d'Île-de-France, Rousseau Giral Anne Chantal, Tricard Dominique, Crepey Georges, Conseil général des ponts et chaussées Paris ; Inspection générale des affaires sociales ; document consulté sur le site : <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapports-publics/044000235/index.shtml> le 10 mars 2010
2. Sources inhabituelles d'intoxication par le plomb chez l'enfant et la femme enceinte ; note technique de l'Institut de veille sanitaire en date de janvier 2006.
3. La chimie de la beauté dans l'Égypte Ancienne, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, C2RMF, document consulté sur le site : http://www.c2rmf.fr/homes/home_id21974_u112.htm le 11 mars 2010.
4. Le khôl, un cosmétique responsable d'intoxications au plomb, Institut national de santé publique du Québec, Vol. 17, No. 4, juillet-août 2006.
5. Sprinkle RV. Leaded eye cosmetics: A cultural cause of elevated lead levels in children. *J Fam Pract.* 1995; 40(4): 358-362.
6. Hardy AD, Walton RI, Myers KA, Vaishnav R. Availability and Chemical Composition of Traditional Eye Cosmetics ("Kohls") Used in the United Arab Emirates of Dubai, Sharjah, Ajman, Umm Al-Quwain, Ras Al-Khaimah, and Fujairah. Centre for Medical History, School of Humanities and Social Sciences, University of Exeter, Exeter EX4 4RJ, Devon, UK.
7. Bruyneel M, De Caluwé JP, Des Grottes JM, Collart F. Usage de khôl et intoxication saturnisme grave à Bruxelles. *Rev Med Brux.* 2002; 519-522
8. De Caluwé JP. Lead poisoning caused by prolonged use of kohl, an underestimated cause in french-speaking countries. *J Fr Ophtalmol.* 2009; 32(7): 459-463.
9. Arrêté du 12 mars 2010 modifiant l'arrêté du 6 février 2001 fixant la liste des substances qui ne peuvent être utilisées dans les produits cosmétiques en dehors des restrictions et conditions fixées par cette liste. JO du 13/04/2010, 6938-6940.