



ENSP
ECOLE NATIONALE DE
LA SANTÉ PUBLIQUE

RENNES

Ingénieur du Génie Sanitaire

Promotion : **2005 - 2006**

Atelier Santé Environnement

**Evaluation et gestion du risque
sanitaire lié au dépassement de la
limite de qualité du chrome dans
l'eau de distribution**

Marie DECKER

Olivier DOSSO

Remerciements

Nous tenons tout particulièrement à remercier M. CARRE et M. CLEMENT de l'ENSP pour leurs conseils et leur disponibilité.

Nous remercions également M. DURAN de la DDASS des Hautes-Pyrénées et M. DAVEZAC de la DRASS Midi-Pyrénées pour leur contribution dans la collecte des données SISE-Eaux.

Merci enfin à MM. LEROY et BARON du CRECEP et à M. MOULINIER de l'Institut du Développement de l'Inox pour avoir répondu à nos questions.

Sommaire

Introduction.....	1
1 Le chrome.....	2
1.1 Généralités.....	2
1.1.1 Propriétés physico-chimiques.....	2
1.1.2 Composés chimiques du chrome.....	3
1.1.3 Comportement dans l'eau.....	3
1.2 Cycle du chrome dans l'environnement.....	5
1.2.1 Etat naturel.....	5
1.2.2 Exploitation minière.....	5
1.2.3 Usages industriels.....	6
1.2.4 Usages domestiques	6
1.2.5 Usages dans le domaine médical.....	7
1.2.6 Rejets dans l'environnement	7
1.2.7 Devenir dans l'environnement	7
1.3 Teneurs dans l'environnement du chrome.....	8
1.3.1 Teneurs dans l'air	8
1.3.2 Teneurs dans les sols.....	9
1.3.3 Teneurs dans les eaux.....	9
1.3.4 Teneurs dans les aliments.....	11
1.4 Méthodes de détection et de quantification dans l'environnement	12
2 Evaluation des risques sanitaires	16
2.1 Identification des dangers.....	16
2.1.1 Toxicocinétique du chrome.....	16
2.1.2 Mode d'action – Toxicité générale	18
2.1.3 Toxicologie par voie orale	20
2.1.4 Toxicologie par voie respiratoire.....	24
2.1.5 Toxicologie par voie cutanée	27
2.2 Détermination des Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR).....	27
2.2.1 Effets toxiques à seuil (non cancérigènes).....	28
2.2.2 Effets toxiques sans seuil (cancérigènes).....	33
2.2.3 Conclusion	36
2.3 Evaluation des expositions	37

2.3.1	Voies d'exposition retenues	37
2.3.2	Scénarios choisis.....	39
2.4	Caractérisation du risque	40
2.4.1	Caractérisation du risque pour une eau de distribution contenant 1µg/L de chrome.....	40
2.4.2	Calcul de la teneur en chrome dans l'eau de distribution à partir de laquelle le quotient de danger est supérieur à 1 (teneur « critique »)	42
2.4.3	Analyse de sensibilité	42
2.5	Incertitudes	45
2.5.1	Incertitudes sur les VTR.....	45
2.5.2	Incertitudes sur les scénarios.....	45
2.6	Discussion.....	46
2.6.1	L'évaluation des risques sanitaires	46
2.6.2	Les valeurs toxicologiques de référence	47
2.6.3	Amélioration des connaissances.....	47
3	Gestion du risque	48
3.1	Traitements pour éliminer le chrome	48
3.1.1	Procédés d'adsorption.....	48
3.1.2	Déchromatation	48
3.1.3	Autres traitements	49
3.2	Recommandations en cas de dépassement.....	49
3.2.1	Mesures techniques prises lors d'accidents	49
3.2.2	Mesures administratives.....	50
3.2.3	Protocole de gestion.....	51
	Conclusion.....	53
	Bibliographie	55
	Liste des annexes.....	61

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du chrome.....	3
Tableau 2 : Principaux producteurs de chromite en 1995 (en millier de tonnes de métal contenu).....	5
Tableau 3 : Exemples de dépassement de la norme de qualité en France	10
Tableau 4 : Apports journaliers conseillés en chrome.....	18
Tableau 5 : CL ₅₀ pour différents composés du chrome VI.....	25
Tableau 6 : Résumé des VTR pour les effets à seuil par voie orale	30
Tableau 7 : Résumé des VTR pour les effets à seuil par voie respiratoire	32
Tableau 8 : Résumé des VTR pour les effets cancérigènes par voie respiratoire	36
Tableau 9 : Ensemble des VTR retenues pour les voies orales et respiratoires (Cr III et Cr VI)	36
Tableau 10 : Consommation d'eau chauffée et non chauffée	38
Tableau 11 : Récapitulatif des quatre scénarios retenus.....	39
Tableau 12 : Détermination des quotients de danger (QD) pour le chrome hexavalent	40
Tableau 13 : Détermination des quotients de danger (QD) pour le chrome trivalent	41
Tableau 14 : Teneur « critique » en chrome dans l'eau (en µg/L)	42
Tableau 15 : Analyse de sensibilité relative au calcul des quotients de danger	43
Tableau 16 : Analyse de sensibilité relative aux calculs des teneurs « critiques » en chrome VI	44

Liste des figures

Figure 1 : Spéciation du chrome et équilibre minéral dans un aquifère	4
Figure 2 : Schéma de barrière chimique avec réduction du Cr^{6+} en Cr^{3+}	50
Figure 3 : Protocole de gestion lié aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les eaux de distribution.....	51

Glossaire

- **Acidose métabolique** : abaissement du pH sanguin en dessous de 7,38 et des bicarbonates plasmatiques en dessous de 21 nM ; le pH urinaire est bas en cas d'acidose métabolique (<5,3).
- **Acier inoxydable** : 70% Fe, 20% Cr, 10% Ni
- **Acier inoxydable ferritique** : acier inoxydable contenant au minimum 10% de chrome et au maximum 1% de nickel.
- **Acier inoxydable austénitique** : acier inoxydable contenant au minimum 16% de chrome et 6% de nickel.
- **Carcinome** : tumeur maligne épithéliale.
- **Coagulopathie** : maladie due à un dysfonctionnement de la coagulation sanguine
- **Concentration tumorigène 0,05** : concentration généralement dans l'air (exprimée en mg/m³ par exemple) qui cause une augmentation de 5% de l'incidence des tumeurs ou de la mortalité due aux tumeurs.
- **Corps lutéal** ou corps jaune : formation temporaire, à l'intérieur de l'ovaire, qui résulte de la transformation du follicule de De Graaf après expulsion de l'ovocyte lors de l'ovulation. Ce corps jaune, qui se forme donc dans la seconde partie du cycle de l'ovaire appelée phase lutéale, a pour fonction de sécréter de la progestérone sous contrôle d'une hormone hypophysaire, la LH. Elle existe normalement en très faible proportion dans le sang et entraîne des cyanoses si cette proportion augmente ; c'est le cas dans certaines maladies congénitales mais également en cas d'intoxication aiguë par des produits oxydants.
- **Dictyosome** : organite aplati et formé par un empilement de 3 à 12 saccules dans lequel se fait la maturation des protéines.
- **Epistaxis** : écoulement de sang extériorisé par le nez. Cette hémorragie d'origine nasale est une des urgences les plus fréquente en ORL. Elle est le plus souvent bénigne mais peut du fait de son abondance et/ou de sa répétition mettre le pronostic vital du patient en jeu.
- **Filtration glomérulaire** : la fonction globale de rein est estimée par la filtration glomérulaire. L'évaluation de la fonction rénale repose sur la mesure du débit de filtration glomérulaire qui fait elle-même appel au concept de clairance rénale. Le concept de clairance rénale repose sur le fait que pour une substance ayant une concentration plasmatique stable, la quantité filtrée par le rein est égale à la quantité éliminée dans l'urine.
- **Golgi apparatus ou appareil de Golgi** : organite présent dans l'espace intracellulaire ; regroupe la totalité des dictyosomes.
- **Haptène** : petit déterminant antigénique capable de provoquer une réaction immunitaire quand il est attaché sur un porteur. Les haptènes se lient aux anticorps mais seuls ne peuvent pas provoquer une réponse d'anticorps.
- **Histologie** : branche de la biologie qui étudie les tissus. Elle se situe entre la cytologie et la physiologie.

- **Lanthane** : élément chimique, de symbole La et de numéro atomique 57. A température ambiante le lanthane est un métal gris argent, malléable, ductile, assez mou pour être coupé au couteau. Il s'oxyde à l'air et dans l'eau.
- **Métablasie** : anomalie tissulaire acquise résultant de la transformation d'un tissu normal en un autre tissu normal, de structure et de fonction différentes.
- **Méthémoglobine** : forme d'hémoglobine oxydée, incapable d'assurer sa fonction de transport de l'oxygène vers les tissus.
- **Papillome** : tumeur bénigne épithéliale.
- **Phagocytose** : mécanisme qui permet à certaines cellules spécialisées (macrophages, etc. ...) ainsi qu'à certains organismes unicellulaires l'ingestion de particules étrangères telles que des bactéries, des débris cellulaires, des poussières... La phagocytose a un rôle important dans la fonction immunitaire : c'est en effet un moyen de défense de l'organisme, notamment lors d'infections bactériennes et parasitaires.
- **Phanères** : terme générique pour désigner ce qui est apparent : les poils, les cheveux, les ongles et les dents.
- **Rhinorrhée** : écoulement nasal qui s'extériorise soit le plus souvent en avant par les narines soit en arrière par les choanes (orifices postérieurs des fosses nasales) dans le pharynx.
- **Sarcome** : désigne un cancer développé à partir de cellules conjonctives ; ces tumeurs malignes sont principalement représentées par les sarcomes des os ou ostéosarcomes, et les sarcomes des tissus mous. Ils sont beaucoup moins fréquents que les cancers d'origine épithéliale (carcinomes).
- **Septum nasal** : paroi séparant les deux cavités nasales, composée d'éléments cartilagineux, membraneux et osseux.
- **β-2-microglobuline** : marqueur biologique de tumeurs, en particulier de la moelle osseuse.
- **Transferrine** : glycoprotéine plasmatique transporteuse de fer (appelée également sidérophiline). Elle est synthétisée par le foie et est formée de deux chaînes polypeptidiques ; elle peut fixer deux atomes de fer sous forme ferrique, accompagnés chacun d'un anion bicarbonate.
- **Xylophage** : littéralement, dont le régime alimentaire est composé de bois ; se dit des insectes qui creusent les branches et les troncs des arbres.

Liste des sigles utilisés

- ADN : Acide DésoxyriboNucléique
- AFSSA : Agence Française pour la Sécurité Sanitaire des Aliments
- ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- BCF : BioConcentration Factor (facteur de bioconcentration)
- BRGM : Bureau de Recherche Géologiques et Minières
- Cr, Cr III, Cr VI : chrome, chrome trivalent, chrome hexavalent
- CCA : Cuivre – Chrome – Arsenic
- CE : Communauté Européenne
- CR : excess lifetime Cancer Risk
- CRECEP : Centre de Recherche, d'Expertise et de Contrôle des Eaux de Paris
- CT_{0,05} : Concentration Tumorigène 0,05
- DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales
- DJA : Dose Journalière Admissible
- DJE : Dose Journalière d'Exposition
- DJT : Dose Journalière Tolérable
- DMSENO : Dose Maximale Sans Effet Nocif Observable
- DRASS : Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales
- ERUi : Excès de Risque Unitaire par inhalation
- ERUo : Excès de Risque Unitaire par voie orale
- ETM : Élément Trace Métallique
- F-AAS : spectrométrie d'absorption atomique avec flamme
- GF-AAS : spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique
- GTF : Glucose Tolerable Factor
- ICDA : International Chromium Development Association
- ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
- ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
- INCA : enquête Individuelle et Nationale des Consommations Alimentaires
- INRA : Institut National de Recherche Agronomique
- MRL : Minimal Risk Levels
- MS : Matière Sèche
- N° CAS : Chemical Abstracts Service (Registry Number)
- NOAEC : No Observed Adverse Effect Concentration
- NOAEL : No Observed Adverse Effect Level
- NRC : National Research Council
- NTP : National Toxicology Program

- OEHHA : Office for Environmental Health Hazard Assessment
- P₉₅ : Percentile 95
- ppm : partie par million
- QD : Quotient de Danger
- REL : Reference Exposure Levels
- RfC : Reference Concentration
- RfD : Reference Dose : Dose de Référence
- RIVM : RijksInstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene
- Sfo : Oral slope factor
- SISE-Eaux : Système d'Information en Santé Environnement sur les Eaux
- STEP : STation d'EPuration
- TCA : Tolerable Concentration in Air
- TDI : Tolerable Daily Intake
- UDI : Unité de Distribution
- US EPA : United States Environmental Protection Agency
- VCI : Valeur de Constat d'Impact
- VDSS : Valeur de Définition de Source-Sol
- VTR : Valeur Toxicologique de Référence
- WHO : World Health Organisation (Organisation Mondiale de la Santé -OMS-)

INTRODUCTION

Le chrome est un métal présent en petites quantités dans la nature. De nombreux sols et roches en contiennent un peu, essentiellement sous forme de chrome trivalent et en moindre abondance sous forme de chrome hexavalent.

Le chrome métallique et ses sels sont très utilisés dans l'industrie, principalement dans la métallurgie, la fabrication de produits réfractaires et de produits chimiques.

Des cas de pollutions importantes peuvent exister à l'aval de rejets d'eaux usées industrielles et d'eaux de circuits de refroidissement utilisant du chrome.

Si le chrome trivalent est indispensable à l'organisme humain et animal à une certaine dose, des teneurs trop importantes peuvent peut-être entraîner un risque pour la santé. De même, les composés du chrome hexavalent présentent des risques avérés pour la santé.

La teneur en chrome total dans les eaux de distribution a été fixée à 50 µg/L par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). L'objectif de ce rapport est d'évaluer les risques sanitaires liés aux situations de dépassements de cette limite de qualité.

Il sera donc fait un point sur l'élément chrome, ses caractéristiques et ses teneurs dans l'environnement. Puis, la démarche d'évaluation des risques sera appliquée à l'eau de distribution : les dangers liés au chrome seront identifiés, les valeurs toxicologiques de référence explicitées, l'exposition de la population quantifiée (dans l'objectif d'identifier la part d'exposition pouvant être attribuable à l'eau) et enfin le risque caractérisé. Cette démarche permettra de cerner les principales recommandations qui peuvent être émises pour la gestion des dépassements en chrome dans l'eau de distribution.

1 Le chrome

1.1 Généralités

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24.

Son étymologie vient du grec chroma signifiant couleur, car les composés du chrome sont différemment colorés.

En 1761, Johann Gottlob Lehmann trouva un minerai rouge orange dans les montagnes de l'Oural, qu'il nomma le plomb rouge de Sibérie. Ce minerai identifié au départ comme un composé de plomb avec du sélénium et du fer, était en fait un chromate de plomb (PbCrO_4).

En 1770, Peter Simon Pallas visita le même site que Lehmann et trouva un minerai de «plomb» rouge, qui trouva très vite une utilisation comme pigment dans les peintures. L'utilisation du plomb rouge sibérien comme pigment se développa rapidement. Un jaune brillant obtenu à partir de crocoïte (PbCrO_4) devint une couleur très à la mode.

En 1797, Nicolas Louis Vauquelin reçut quelques échantillons de minerai de crocoïte. Il fut alors capable de produire de l'oxyde de chrome (CrO_3) en addition de l'acide chlorhydrique à la chromite. En 1798, il découvrit qu'il pouvait isoler le chrome métallique en chauffant l'oxyde dans un four à charbon. Il fut aussi capable de détecter des traces de chrome dans certaines pierres précieuses comme les rubis ou les émeraudes. Il démontra aussi avec son collègue Laugier qu'on en trouvait dans presque toutes les météorites.

En 1898, Goldschmidt découvrit l'aluminothermie qui, seule, permettait de préparer de grandes quantités de chrome pur.

1.1.1 Propriétés physico-chimiques

Le chrome (Cr), dont la masse molaire est de 52 g/mol, porte fait partie du groupe VI-B du tableau périodique (métaux de transition). Le chrome élémentaire est un métal blanc - argenté qui résiste extrêmement bien aux agents corrodants ordinaires, au ternissement et à l'usure.

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, et +6 ; +3 étant le plus stable. +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 sont de puissants oxydants.

Les principales propriétés physico-chimiques du chrome sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du chrome

Symbole	Cr	Configuration électronique	[Ar] 3d⁵ 4s¹
Numéro atomique	24	Etat d'oxydation (oxyde)	6, 3, 2 (acide fort)
N° CAS	7440-47-3	Structure cristalline	Cubique face centrée
Masse volumique	7140 kg/m³	Etat de la matière	Solide
Masse molaire	51,996 g/mol	Densité	7,19
Couleur	Blanc argenté	Température de fusion	2130 K
Rayon atomique	140 ppm	Température de vaporisation	2945 K
Rayon de covalence	127 ppm	Electronégativité	1,66 Pauling
Isotopes	⁵⁰Cr (4,31%), ⁵¹Cr (-), ⁵²Cr (83,789%), ⁵³Cr (9,501%), ⁵⁴Cr (2,365%)		

Source : Wikipédia

Notons également que le chrome est considéré comme non volatil.

1.1.2 Composés chimiques du chrome

Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (VI), seuls le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexavalent Cr (VI) sont communs en milieu naturel.

La solubilité du chrome VI est importante alors que le chrome III est généralement peu soluble. Ainsi, à l'exception de l'acétate, du chlorure d'hexahydrate et des sels de nitrate, les composés trivalents du chrome sont généralement insolubles dans l'eau, contrairement à la plupart des composés hexavalents.

Différentes caractéristiques de plusieurs composés du chrome sont présentées en annexe 1.

1.1.3 Comportement dans l'eau

Dans l'eau, le chrome existe majoritairement sous deux formes: le chrome trivalent et le chrome hexavalent. La distribution relative de deux espèces est habituellement illustrée par un diagramme potentiel (E)/pH : ce diagramme représente l'espèce thermodynamiquement dominante en fonction du potentiel rédox du système et du pH. La

distribution des espèces inorganiques dans l'eau souterraine est donnée par la Figure 1 (Deutch, 1997) ; le domaine de stabilité du précipité $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se situe entre des pH de 6 et 12. Le diagramme indique que l'état du chrome le plus stable dans la plupart des eaux souterraines (pH compris entre 6,5 et 8,5 et pour des conditions réductrices à faiblement oxydantes) est le chrome trivalent (CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$), alors que les espèces anioniques du chrome hexavalent (HCrO_4^- et CrO_4^{2-}) sont majoritaires pour des conditions plus oxydantes. On peut cependant noter que les formes de chrome trivalent sont plus réactives que les formes de chrome hexavalent mais aussi que les formes de chrome hexavalent sont plus solubles que celles de chrome trivalent dans les gammes de potentiels et de pH les plus fréquemment rencontrées dans les aquifères (Deutch, 1997).

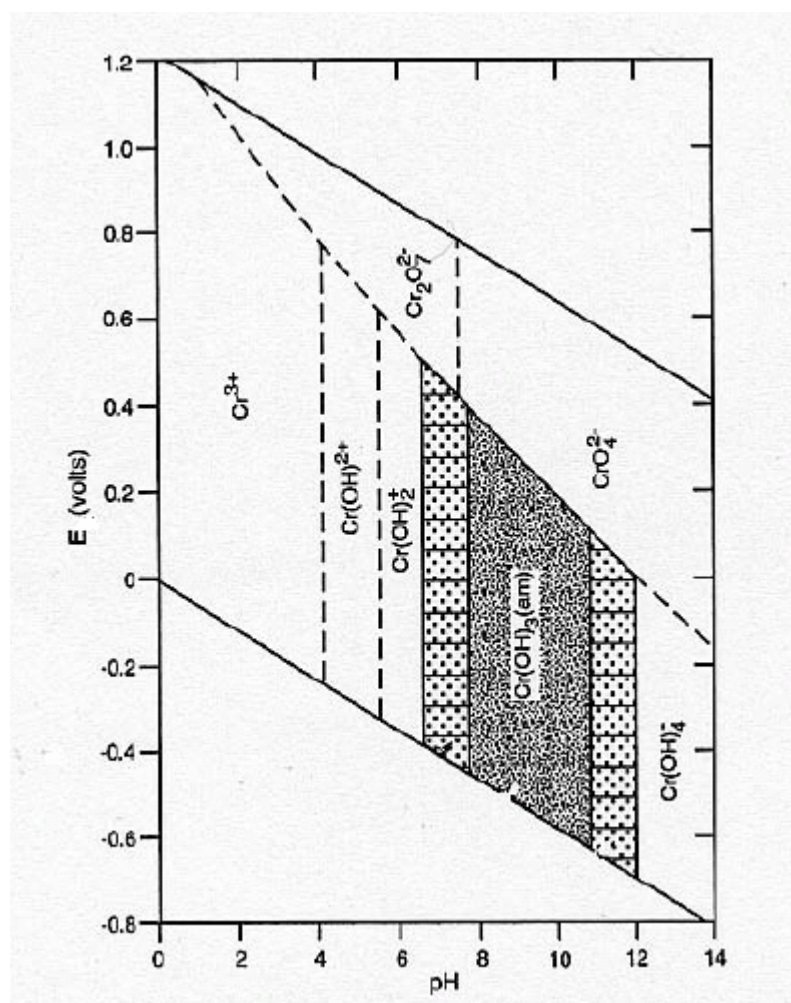


Figure 1 : Spéciation du chrome et équilibre minéral dans un aquifère

Source : Deutch, 1997

Notons que la présence ou l'absence de chrome hexavalent dans les eaux souterraines ne peut pas s'expliquer uniquement par des conditions thermodynamiques (E, pH). L'état d'oxydation est influencé par la présence d'autres ions inorganiques, de matière organique (qui peut dans certaines conditions réduire le chrome hexavalent), de la

présence ou non d'oxydants ou de réducteurs. De plus, la cinétique des réactions d'oxydoréduction du chrome est très lente, de telle sorte que l'équilibre thermodynamique peut ne pas être atteint dans les aquifères. Il est donc difficile de prédire l'état d'oxydation du chrome que seule une mesure directe permet d'estimer. Dans les eaux de surface (eaux oxygénées), le chrome ne peut théoriquement exister que sous forme hexavalente.

1.2 Cycle du chrome dans l'environnement

1.2.1 Etat naturel

Le chrome ne se trouve pas à l'état natif ; il n'existe à l'état natif que dans les météorites. Les minéraux les plus importants (plus de quarante minéraux ont été identifiés comme contenant du chrome) sont :

- la chromite (FeCr_2O_4) ;
- la chromatite (CaCrO_4) ;
- la crocoïte (PbCrO_4).

Le chrome est surtout concentré dans certains minéraux (silicates de fer et magnésium ou olivines) des basaltes ou serpentines. Ce genre de contexte se rencontre sur le territoire métropolitain dans les régions volcaniques des Puys, du Cantal ou de l'Aubrac (rapport BRGM R39544).

La concentration moyenne du chrome dans les roches est de 100 mg/kg. Celle-ci est très faible dans les formations sableuses et calcaires (1 à 120 mg/kg) Elle peut atteindre plus de 3000 mg/kg dans les roches magmatiques ultrabasiques, alors qu'elle présente des valeurs intermédiaires dans les schistes et les phosphorites (de 30 à 1000 mg/kg).

1.2.2 Exploitation minière

Le chrome est extrait des mines sous forme de chromite (à l'état de minerai) : en 1995, la production mondiale annuelle était de l'ordre de 5 millions de tonnes, assurée pour l'essentiel par l'Afrique du Sud, le Kazakhstan, le Zimbabwe et l'Inde (Testud, 2005). En 2000, approximativement 15 millions de tonnes de chromite ont été produites, et converties en à peu près 4 millions de tonnes de ferrochrome pour une valeur marchande de 2,5 milliards de dollars (Wikipédia). En 2005, cette production atteint 19 millions de tonnes (ICDA/ geography of chromite ore).

Tableau 2 : Principaux producteurs de chromite en 1995 (en millier de tonnes de métal contenu)

Afrique du Sud	1490	Turquie	250
Kazakhstan	1200	Albanie	250
Zimbabwe	550	Finlande	175
Inde	260	Brésil	160

En France, la chromite provient d'importations (à hauteur de 90 000 tonnes en 1990 réparties comme suit : Albanie, 41% ; Turquie, 22% et Afrique du Sud, 20%) puisqu'il n'y a pas de gisement sur le territoire métropolitain et que la production de chromite en Nouvelle-Calédonie a cessé depuis 1989.

Les minerais riches (48 à 55 % de Cr_2O_3 , avec un rapport $\text{Cr/Fe} > 3$) sont destinés à la fabrication des ferrochromes : ils sont extraits en Turquie, Albanie et en Grèce.

Les minerais pauvres (40 % de Cr_2O_3 , rapport Cr/Fe environ égal à 1,6), initialement utilisés comme matériaux réfractaires sont également employés pour élaborer des ferrochromes à basse teneur en chrome (50-55 % de Cr et 6-8 % de C) appelés charge-chrome : ils sont extraits en Afrique du Sud.

Selon l'US Geological Survey (2003), les ressources mondiales de chromite excèdent les 12 milliards de tonnes et ces ressources sont essentiellement réparties entre l'Afrique du Sud et le Kazakhstan.

1.2.3 Usages industriels

Durant le XVIII^e siècle, le chrome fut principalement utilisé comme pigment dans la peinture. De nos jours, on l'utilise principalement (à 85%) dans les alliages de métaux. Le chrome est utilisé dans le chromage des métaux (et évite ainsi leur corrosion), le tannage du cuir, la teinture de tissus, les matériaux d'enregistrement audio et vidéo (oxyde de chrome) ou encore la fabrication de pigments (le chromate de plomb est un pigment jaune et l'oxyde de chrome est utilisé dans l'industrie du verre pour donner la couleur vert émeraude). Il est également employé pour faire des alliages comme l'acier inoxydable (70% Fe, 20% Cr, 10% Ni), utilisé dans de nombreux domaines, comme par exemple dans l'agroalimentaire. Plusieurs de ses sels sont de puissants oxydants. Une application bien connue, l'alcootest, utilise cette propriété oxydante.

Différents usages industriels du chrome et de ses composés sont listés en annexe 1.

1.2.4 Usages domestiques

Le chrome est ubiquitaire : constituant de multiples objets de la vie courante en acier inox, il est présent à l'état de trace dans de nombreux produits. On en trouve dans le matériel de bureau tel que les colles, encres, stylos, timbres de caoutchouc et autoadhésifs. On signale aussi la présence de chrome dans les savons, détergents et cosmétiques, les lessives mais aussi dans les peintures, cirages, cuirs, sprays, émail, décongelant, allumettes de sécurité, piles sèches, produits de nettoyage des métaux, lames et crème à raser.

1.2.5 Usages dans le domaine médical

Certains appareils dentaires sont constitués de stellite, alliage à base de cobalt, de chrome et de molybdène. Notons que lorsqu'il existe une allergie muqueuse aux métaux, c'est le nickel qui en est responsable : il a de ce fait été retiré des alliages.

Près de 100 000 prothèses totales de hanches sont implantées chaque année en France (prothèse de type McKee-Farrar en alliage chrome/cobalt).

L'isotope ^{51}Cr est utilisé en médecine nucléaire pour la mesure de la masse sanguine, du débit de filtration glomérulaire, de la durée de vies de hématies, de la durée de vie des plaquettes mais aussi pour la détection d'un manque d'albumine dans l'intestin ($^{51}\text{CrCl}_3$), la recherche de sang dans les selles ou encore pour un examen de la rate.

Des compléments sur ces différentes utilisations sont rassemblés en annexe 2.

1.2.6 Rejets dans l'environnement

Dans l'atmosphère, les principales sources d'émission de chrome sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. S'ajoute à cela le transport par le vent des poussières de routes, les usines de production de ciment et les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome.

Dans les eaux naturelles, le chrome peut provenir de filons métallifères (chromite). Cependant, cela est assez rare du fait de sa faible solubilité. La présence de chrome dans les eaux est donc le plus souvent anormale. Elle est due principalement à des rejets d'eaux usées industrielles et à la pollution par les véhicules.

Une liste non exhaustive d'accidents ayant entraîné des contaminations en chrome est fournie en annexe 4.

1.2.7 Devenir dans l'environnement

a) *Transfert et distribution*

➤ **Transfert air-sol et air-eau**

Le chrome dans l'air est la plupart du temps présent sous forme de particules fines d'un diamètre de $1\mu\text{m}$ environ. Ces particules, qui se fixent sur la pluie ou la neige, se déposent ensuite progressivement sur les sols et dans les eaux.

➤ **Transfert sol-eau**

Le chrome hexavalent est transformé de manière importante en chrome trivalent dans les sols et les sédiments. Ce phénomène est d'autant plus important que les sols sont riches en matière organique et que le pH est faible.

L'essentiel du chrome présent dans les sols est insoluble. La faible fraction soluble peut être mobile et contaminer a priori les eaux souterraines. Néanmoins, d'après le BRGM,

aucune corrélation n'a pu être montrée entre l'environnement géochimique des sols ou des fines d'alluvions et les concentrations dans les eaux en chrome.

b) Bioaccumulation

➤ **Chez les végétaux**

Sous sa forme adsorbée sur des hydroxydes métalliques, le chrome est peu disponible pour les plantes. Cependant, en présence de chrome dans les sols, on constate une quantité plus importante de chrome dans les végétaux avec une concentration supérieure dans les racines, que dans les feuilles et que dans les graines (Kabata-Pendias *et al.*, 1992). Les essais montrent une meilleure translocation du chrome vers la tige à partir d'une solution de chrome VI qu'avec une solution de chrome III.

➤ **Chez les animaux**

Des facteurs de bioconcentration (BCF) ont été déterminés pour différents organismes. Ils représentent le rapport entre la concentration du chrome dans l'organisme vivant et sa concentration dans le milieu. Le chrome VI (BCF de l'ordre de 1 donné par l'US EPA en 1980) ne s'accumule pas chez les poissons alors que le chrome III s'y accumule davantage.

1.3 Teneurs dans l'environnement du chrome

1.3.1 Teneurs dans l'air

a) Air extérieur

La teneur en chrome dans l'air a été estimée inférieure à 10 ng/m³ par la Communauté européenne en 2000. Aux USA, une étude a montré que l'air dans les zones rurales contient moins de 10 ng/m³ de chrome, alors que l'air dans les zones urbaines en contient de 10 à 30 ng/m³ (Fishbein, 1984). Une autre étude effectuée aux USA sur des zones urbaines et non urbaines pour les années 1977 à 1984 indique des teneurs en chrome dans l'air variant de 5 à 525 ng/m³ (EPA 1984, 1990). Saltzman *et al.* (1985) ont observé que ces teneurs correspondaient à une diminution par rapport aux teneurs dans les années 1960 et 1970.

b) Air intérieur

La concentration dans l'air intérieur peut être de 10 à 400 fois plus élevée que celle de l'air extérieur à cause de la fumée de cigarette. Les cigarettes contiennent en effet entre 0,24 et 14,6 mg/kg de chrome (Langard, 1986). Une estimation de la teneur en chrome dans la fumée de cigarette a été proposée à 0,147 µg par cigarette canadienne (Labstat, Incorporated, 1992).

Les données actuelles ne permettent pas de déterminer la part respective de chrome hexavalent et de chrome trivalent dans l'air (intérieur comme extérieur).

1.3.2 Teneurs dans les sols

Le chrome fait partie des éléments traces métalliques (ETM), éléments chimiques ubiquistes présents à la surface de la terre à des concentrations inférieures à 0,1% (la teneur moyenne des sols mondiaux est de 50 mg/kg). Le chrome présent dans le sol provient essentiellement de la roche mère. Il est essentiellement présent sous forme de chrome trivalent, plus rarement sous forme de chrome hexavalent. La répartition dans le profil est uniforme ou va en augmentant avec la profondeur (Raihane, 1999). En France métropolitaine, la teneur moyenne dans les sols varie de 3 à 100 mg/kg (Juste, 1995). Dans les sols réunionnais, une teneur moyenne de 166 ppm (teneur médiane égale à 300 ppm) a été mesurée (Rodicq, 2005). Les sédiments en contiennent moins de 100 mg/kg d'après une étude de la CE en 2000.

Les valeurs guides en matière de pollution des sols pour le chrome (chrome total) sont les suivantes :

- Valeur Définition Source-Sol : 65 mg/kg MS ;
- Valeur de Constat d'Impact Usage sensible : 130 mg/kg MS;
- Valeur de Constat d'Impact Usage non sensible : 7 000 mg/kg MS.

L'annexe 5 fournit des éléments sur la signification de ces différentes valeurs guides.

1.3.3 Teneurs dans les eaux

a) Eaux souterraines

Le chrome dans les eaux souterraines se trouve essentiellement sous forme trivalente. Les eaux souterraines ont des teneurs en chrome relativement faibles, en moyenne inférieures à 1 µg/L (World Health Organization, 1996). En France, seuls quelques points ont des valeurs supérieures à ce seuil analytique. Il y a par exemple une source thermale en Ardèche (3 µg/L) et une eau en Auvergne (2 µg/L) obtenue sur une source captée dans des terrains volcaniques (les basaltes à olivine sont en principe riches en chrome). Les mesures faites par le BRGM sur les nappes aquifères des Yvelines, dans des aquifères de nature calcaire ou sableuse, confirment le fait que les concentrations naturelles (hors contaminations) sont en général inférieures à 2 µg/L. Les données des DDASS (base de données SISE-Eaux) sont en accord avec ces valeurs. En effet, entre 2000 et 2005, seulement 4% des eaux souterraines captées pour l'eau potable et analysées dans le cadre du contrôle sanitaire ont une concentration supérieure à 1µg/L et leur concentration varie de 1,1 à 59 µg/L au maximum. Il faut toutefois noter qu'une unité de distribution (UDI) a présenté des valeurs maximales supérieures à 50 µg/L (59 µg/L au maximum et 32 µg/L en moyenne).

b) Eaux de surface

Les eaux de surface ont des teneurs en chrome qui varient de 1 à 10 µg/L (World Health Organization, 1996). Les données françaises (SISE-Eaux) montrent que 22% des eaux superficielles captées pour l'eau potable et analysées entre 2000 et 2005 présentent une concentration en chrome total supérieure à 1 µg/L, les valeurs allant de 1,2 à 180 µg/L. La teneur en chrome dans les eaux superficielles est donc bien supérieure à celle dans les eaux souterraines. Ceci peut s'expliquer par le fait que les fortes concentrations en Cr VI, donc en Cr total, ne peuvent théoriquement exister (hors complexation) que dans des eaux très oxygénées. En effet, en présence de Mn II, il y a une réduction en Cr III, qui a tendance à coprécipiter sous forme d'hydroxydes (Fe, Cr)(OH)₃.

La valeur réglementaire en chrome total pour toutes les eaux douces superficielles destinées à la production d'eau potable (groupe A1 à A3) est de 50 µg/L. On remarque qu'il n'y a qu'une UDI pour laquelle la teneur en chrome a dépassé cette limite (180 µg/L au maximum et 12,09 µg/L en moyenne).

c) Eaux de mer

Des mesures dans l'eau de mer indiquent des teneurs naturelles en chrome variant de 0,04 à 0,5 µg/L (World Health Organization, 1988). En mer du Nord, on a obtenu une valeur de 0,7 µg/L.

d) Eaux de distribution

La limite pour les eaux destinées à la consommation humaine est de 50 µg/L pour le chrome total. Il y a très peu de dépassements de cette valeur en France, sauf accident près d'industries fabriquant ou utilisant du chrome dans leurs process. Deux dépassements ont été observés en France métropolitaine entre 2000 et 2005 (SISE-Eaux). Ils sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Exemples de dépassement de la norme de qualité en France

Dep	Code UDI	Nom UDI	Population UDI	Nb PLV total	Nb PLV non conf.	% Conformité	Durée NC	Moy	Max	Moy des NC	Date 1er PLV	Date dernier PLV
34	34000917	Agde	20000	25	1	96	58	2,04	51	51	23/03/2000	06/12/2005
91	91000353	Etampes Hautes	8619	9	1	88,9	162	22,11	199	199	28/04/2000	14/06/2005

L'annexe 6 fournit l'ensemble des eaux de distribution dont les teneurs maximales en chrome sont supérieures à 10 µg/L. Dans le département de la Réunion, des données provenant de la DRASS estiment la teneur moyenne en chrome à 0,13 µg/L et la teneur maximale à 17 µg/L (Rodicq, 2005).

Dans la mesure où de nombreux matériaux en acier inoxydable (avec une teneur en chrome supérieure à 12%) sont utilisés dans des installations de production, de traitement et de distribution d'eau potable, on peut s'interroger sur l'influence de ces mêmes matériaux sur la teneur en chrome dans l'eau. Selon l'AFSSA (2002), les connaissances scientifiques sur les conditions de migration du chrome et du nickel dans l'eau en fonction du mode d'application sont encore insuffisantes. Néanmoins, toutes les études concordent sur le fait que la migration du chrome est toujours très faible. Ainsi, le CRECEP (1999) a étudié la migration du chrome dans l'eau à partir de 3 nuances d'acier inoxydable : la quantité de chrome mesurée ne dépasse pas les 2 µg/L. On peut également noter que l'espèce chimique libérée était du chrome trivalent.

D'autre part, les revêtements de nickel/chrome sont depuis longtemps employés pour protéger la surface externe de robinetterie. Il arrive cependant que ces revêtements entrent en contact direct avec l'eau, ce qui est notamment le cas des vannes à boisseau sphérique couramment utilisées dans les réseaux de distribution d'eau. L'AFSSA (2002) estime que les revêtements de chrome des supports métalliques et plastiques des robinets et accessoires peuvent être mis au contact direct avec l'eau destinée à la consommation humaine.

Il est important de noter que la chloration de l'eau après traitement de potabilisation peut convertir le chrome trivalent résiduel en chrome hexavalent (LCPE, 1994 ; Ministère de l'Environnement Ontario, 2003).

e) Eaux embouteillées

D'après les données disponibles dans la littérature actuelle, il semble que les eaux embouteillées ne contiennent pas de chrome.

1.3.4 Teneurs dans les aliments

a) Les aliments eux-mêmes

La plupart du chrome présent dans les aliments est sous forme trivalente. Sa teneur dans une grande partie des aliments est comprise entre 0,10 et 0,34 mg/kg (Leblanc, 2004). Les aliments les plus riches en chrome sont de manière décroissante le chocolat, les céréales et produits céréaliers, les fromages, les abats et la charcuterie, les sucres et dérivés, les entrées et les condiments et sauces. Les autres groupes d'aliments présentent en général des teneurs inférieures à 90 µg/kg. Les teneurs en chrome par aliment sont précisées en annexe 7.

b) Modification des teneurs par les matériaux en contact avec les aliments

L'acier inoxydable est utilisé aussi bien pour la préparation, la transformation et le transport des produits agroalimentaires que dans les différentes étapes de la préparation

d'un repas (épluchage, cuisson, homogénéisation). On peut donc s'interroger sur les éventuels apports en chrome dans les aliments. Bien que les denrées alimentaires mises en conserve dans des boîtes non laquées et d'autres aliments préparés (particulièrement les aliments acides tels que les jus de fruits) peuvent présenter des teneurs en chrome sensiblement plus élevées que les aliments frais et bien qu'une faible migration du chrome des conserves vers l'alimentation soit susceptible d'augmenter légèrement la dose de métal ingérée, l'importance du phénomène reste toutefois négligeable (Conseil de l'Europe, 2002). Le chrome migre depuis les matières et les objets sous forme de chrome trivalent et non sous forme de chrome hexavalent (Guglhofer et Bianchi, 1991). Le chrome trivalent ne contamine pas les denrées alimentaires dans un environnement où le pH est neutre. Ainsi la migration de Cr III dans les aliments où le pH est supérieur ou égal à 5 est limitée. On peut donc en conclure l'absence de formation de Cr VI dans les denrées alimentaires (Conseil de l'Europe, 2002). Une étude (Büning-Pfaue *et al.*, 1999) faite sur des repas cuisinés avec des ustensiles en verre, en acier inoxydable ferritique et en acier inoxydable austénitique, a démontré que les taux de chrome mesurés dans les aliments sont quasiment identiques à ceux indiqués dans la littérature pour le chrome.

1.4 Méthodes de détection et de quantification dans l'environnement

Il existe de nombreuses méthodes pour doser le chrome et ses composés (en particulier le chrome hexavalent) que ce soit dans l'air, l'eau, les sols et dans d'autres substrats (comme les peintures par exemple). Il existe différentes méthodes spectroscopiques pour le dosage du chrome qui dépendent de la teneur attendue et des limites de détection souhaitées.

a) La spectrométrie d'absorption atomique

La norme NF EN 1233 (*Qualité de l'eau – Dosage du chrome - septembre 1996 -*) prescrit deux méthodes de dosage du chrome : par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F - AAS) et par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF - AAS).

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F – AAS).

La méthode est basée sur le dosage par spectrométrie d'absorption atomique. L'échantillon acidifié est injecté dans une flamme d'air - acétylène et détecté à la longueur d'onde de 357,9 nm. Pour diminuer les interférences dues à la matrice, l'ajout de sel de lanthane est nécessaire. La norme s'applique à l'analyse des eaux pour des **concentrations en chrome comprises entre 0,5 mg/L et 20 mg/L.**

- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF – AAS)

Le chrome est dosé directement dans les échantillons acidifiés par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. L'échantillon est introduit dans un tube en graphite chauffé électriquement et l'absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 357,9 nm. Si nécessaire, la technique des ajouts dosés est utilisée. La norme s'applique à l'analyse des eaux pour des **concentrations en chrome comprises entre 5 µg/L et 100 µg/L**.

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe « chrome »). La différence entre les deux méthodes se situe au niveau de l'atomisation : la flamme ne permet pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection faibles.

Certains éléments peuvent interférer lorsque leurs concentrations dépassent un niveau compris entre 100 et 10 000 mg/L. La salinité de la solution ne doit pas excéder 15 g/L. De manière générale, la méthode des ajouts dosés est préférée dès qu'il y a un doute sur des effets de matrices.

Domaine d'application

Le projet de norme ISO/DIS 15586 (*Qualité de l'eau - Détermination d'éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique four graphite - septembre 2002 -*) décrit une méthode de dosage pour plusieurs éléments (dont le chrome) dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux de rejets, les eaux potables et les sédiments. Cette méthode permet d'atteindre de faibles concentrations.

Les mesures d'absorbance sont réalisées à 232 nm en utilisant le $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ comme modifiant de matrice.

Certaines solutions comme les eaux de rejets ou la digestion des éléments peuvent contenir une grande quantité de substances pouvant affecter les résultats. Une concentration élevée en chlorures peut rendre certains éléments plus volatils et occasionner des pertes pendant l'étape de pyrolyse. Il est conseillé d'utiliser des tubes pyrolytiques, des plates-formes, des modifiants de matrice, la technique des ajouts dosés ou une correction de fonds pour minimiser ces effets.

Pour le dosage du chrome dans l'air, on peut se référer à la norme NF X 43-275 (*Qualité de l'air – Air des lieux de travail – Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique - juin 2002 -*) et pour la qualité des sols à la norme ISO 11047 (*Qualité du sol – dosage du chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et*

zinc dans les extraits de sol à l'eau régale – Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et atomisation électrothermique - mai 1998 -).

b) La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP – AES).

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du chrome suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution. Les spectres d'émission des raies caractéristiques sont dispersés par un réseau et l'intensité des raies est mesurée par un détecteur.

La norme NF EN ISO 11885 (*Qualité de l'eau – Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction - mars 1998 -*) prescrit une méthode de dosage pour 33 éléments (totaux, dissous ou particuliers) dans les eaux brutes, potables ou résiduaires. **La limite de détection pour le chrome se situe à 10 µg/L.**

Le choix des longueurs d'onde dépend de la matrice, car il existe de nombreuses interférences inter éléments. De même, les interférences liées au fond spectral doivent être compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'échantillon analysé.

c) La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP – MS).

La solution à analyser est injectée dans un plasma d'argon porté à haute température où les éléments sont ionisés puis introduits dans un spectromètre de masse où ils sont caractérisés.

Le projet de norme ISO/CD 17291 (*Qualité de l'eau - Détermination de 61 éléments par ICP-MS -décembre 2001 -*) décrit une méthode de dosage pour 61 éléments dans les eaux potables et relativement peu chargées. Elle peut s'étendre aux boues et sédiments après digestion en tenant compte des interférences possibles. Dans les eaux potables et relativement peu polluées, **les limites de dosage se situent entre 0,1 et 1 µg/L pour la plupart des éléments.**

Les limites peuvent être plus élevées quand il y a présence d'interférences ou d'effets mémoires.

Il existe deux types d'interférences :

- o Les interférences spectrales : dans le cas du chrome :
 - Avec l'isotope 52, il existe une interférence avec ArO, ArC, ClOH ;
 - Avec l'isotope 53, il existe une interférence avec ClO, ArOH.
- o Les interférences non spectrales : elles proviennent des différentes propriétés physiques des solutions (matrice, viscosité) qui ont tendance à avoir un effet sur

le signal et peuvent être corrigées dans ce cas avec l'utilisation d'un étalon interne ou par dilution de l'échantillon.

Elles peuvent également provenir de la salinité de la solution ou des résidus de l'échantillon qui ont tendance à créer un effet mémoire, d'où la nécessité d'utiliser des contrôles avec des blancs de solution.

d) Méthodes spécifiques à la détection du chrome hexavalent

Les différentes méthodes citées précédemment permettent d'accéder à une teneur en chrome total. Il existe cependant quelques méthodes spécifiques à la détection du chrome hexavalent comme :

- La spectrophotométrie d'absorption dans le visible (colorimétrie) après action de 1,5 diphénylcarbazine à environ 540 nm (*NF T 90-043 Qualité de l'eau – Dosage du chrome VI - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec la 1,5 diphénylcarbazine (octobre 1988) et ISO 11083: Qualité de l'eau – Dosage du Chrome VI - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec 1.5-diphénylcarbazine (août 1994)*) ;
- L'absorption UV ou la conductimétrie après séparation par chromatographie ionique ;
- L'absorption UV après séparation par électrophorèse capillaire.

2 Evaluation des risques sanitaires

2.1 Identification des dangers

2.1.1 Toxicocinétique du chrome

a) *Incorporation et absorption*

L'absorption du chrome peut se faire par voie orale, respiratoire ou cutanée.

➤ **Voie orale**

Le chrome trivalent est faiblement absorbé (jusqu'à 2%) par le tube digestif.

Le pourcentage d'absorption du chrome hexavalent est plus important, bien qu'il n'excède pas les 5%. L'estomac et l'intestin grêle réduisent en grande partie le chrome hexavalent en chrome trivalent, ce qui explique la faible biodisponibilité du chrome VI. Seule l'ingestion de fortes doses déborde les capacités de réduction digestive et conduit à l'absorption de quantités significatives de formes hexavalentes.

Sous forme organique, le chrome est beaucoup plus facilement absorbé qu'à l'état non organique. Il a été montré que l'absorption intestinale du chrome pendant la petite enfance est plus rapide qu'à l'âge adulte.

Comme on ignore quelle proportion du chrome ingéré est hexavalent, trivalent, non organique ou lié organiquement, il est très difficile d'estimer avec fiabilité la quantité de chrome absorbée quotidiennement.

➤ **Voie respiratoire**

La biodisponibilité des particules de chrome inhalables de taille comprise entre 0,2 et 10 µm n'est pas connue, mais les composés solubles du chrome ont vraisemblablement une bonne absorption pulmonaire.

L'absorption réelle du chrome dépend de nombreux facteurs : l'état d'oxydation, la taille des particules, leur solubilité et l'activité de phagocytose des macrophages alvéolaires. Dans la majorité des cas, le chrome hexavalent est plus facilement absorbé que le chrome trivalent car il traverse plus facilement les membranes cellulaires, grâce à des canaux d'anions non spécifiques similaires à des canaux phosphatés ou sulfatés. L'absorption du chrome trivalent se fait par diffusion passive et phagocytose.

Le chrome hexavalent soluble (trioxyde de chrome, chromate de sodium) est absorbé plus rapidement que le chrome hexavalent insoluble (chromate de zinc), d'après Langard *et al.* (1978).

➤ Voie cutanée

L'absorption de chrome par voie cutanée est limitée mais possible. Les sels hexavalents sont généralement bien absorbés de façon topique par la peau intacte. Les sels trivalents sont mal absorbés par la peau intacte mais, une fois que la barrière cutanée est brisée, l'absorption peut se produire. Le dichromate de potassium et le chlorure de chrome peuvent ainsi passer au travers de la peau, lors d'expositions massives provoquant des brûlures, ce qui est impossible avec le sulfate de chrome (Barceloux, 1999).

b) *Distribution dans l'organisme*

Une fois absorbé, le devenir du chrome dépend de son degré d'oxydation.

Le chrome trivalent, incapable de franchir les membranes cellulaires, est transporté par les transferrines plasmatiques du sang et est largement distribué dans tout l'organisme. Le chrome hexavalent au contraire pénètre dans les globules rouges : il se fixe aux chaînes bêta de l'hémoglobine et y est réduit en chrome trivalent par le glutathion (cf. 2.1.2a)); il est retenu dans l'hématie pendant toute sa durée de vie.

Chez l'homme, les concentrations les plus fortes en chrome ont été trouvées dans les canaux lymphatiques et les poumons, suivi de la rate, du foie et des reins (Janus, 1990). On a observé des concentrations en chrome décroissantes avec l'âge dans les tissus à l'exception des poumons (Barceloux, 1999).

c) *Métabolisme*

Le chrome III se complexe avec d'autres composés pour former un complexe de chrome et d'acide nicotinique ou GTF (glucose tolerance factor). Ce complexe semblerait faciliter la fixation de l'insuline aux membranes cellulaires réceptrices et donc jouer un rôle dans le métabolisme du glucose, bien que la structure totale de ce complexe n'ait pas été encore identifiée (Mertz, 1993; Davis *et al.*, 1996).

Le chrome VI est instable dans l'organisme et est réduit en chrome III par différents agents. Dans l'estomac, le chrome VI ingéré est réduit en chrome III par les sucs gastriques (DeFlora *et al.*, 1987). Dans les poumons, cette réduction a lieu par l'ascorbate et le glutathion. La réduction par l'ascorbate est plus rapide que celle par le glutathion et implique des temps de séjour plus courts (Suzuki et Fukuda, 1990). Une fois absorbé dans le sang, le chrome VI entre facilement dans les cellules sanguines par les canaux phosphates et sulfates, alors qu'une partie peut rester dans le plasma pour une période prolongée (Wiegand *et al.*, 1985). Dans le sang, la réduction en chrome trivalent se fait par l'action du glutathion.

d) *Excrétion*

L'élimination du chrome absorbé se fait exclusivement sous forme trivalente en deux phases. La première phase est l'élimination par les urines (80%), la bile (10%) et les

excrétions fécales (5%). Le reste est excrété par la salive et les phanères. Cette élimination est rapide, avec un temps de demi-vie de 7 à 8 heures, correspondant au compartiment sanguin.

La deuxième phase, plus longue, est l'élimination du chrome restant qui s'est déposé dans les os et dans les tissus mous.

2.1.2 Mode d'action – Toxicité générale

a) Effets positifs

Le chrome trivalent est un oligoélément indispensable pour le métabolisme du cholestérol, des graisses et du glucose.

En effet, chez l'homme comme chez les animaux, le chrome forme un complexe avec un tripeptide soufré, le glutathion, complexe très labile qui participe à la synthèse de l'insuline, l'une des hormones secrétées par le pancréas et qui maintient constant le taux de glucose dans le sang (glycémie normale à 1g/L).

Une carence en chrome peut entraîner des changements dans le métabolisme du glucose et des lipides et peut être associé à des diabètes, des maladies cardio-vasculaires, et des désordres du système nerveux (Anderson, 1993, 1995).

Elles peuvent aussi induire une augmentation des concentrations d'insuline circulante, une hyperglycémie, une hypercholestérolémie, une augmentation des graisses corporelles, une diminution de la numération spermatique, une diminution de la fertilité, un raccourcissement de l'espérance de vie (Barceloux, 1999).

Selon l'AFSSA, le besoin quotidien en chrome est d'environ 60µg, mais il est variable selon l'âge des individus (Tableau 4).

Tableau 4 : Apports journaliers conseillés en chrome

Population	Apports conseillés en chrome (µg/jour)
Enfants de 1 à 3 ans	25
Enfants de 4 à 12 ans	35 - 45
Adolescents de 13 à 16 ans	50
Adolescents	50
Hommes (adulte)	65
Femmes (adulte)	55
Femmes enceintes	60

Source : Apports nutritionnels conseillés pour la population Française, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 3^e édition, Ed. Tec & Doc, 2001

D'après l'US National Research Council, l'apport journalier recommandé est compris entre 50 et 200 µg (ICDA, 1996).

La prise journalière de chrome varie selon différentes zones géographiques et est souvent comprise entre 20 et 85 µg/j, bien que certains cas la valeur de 130 µg/j ait été rapportée (ICDA, 1996).

b) Effets négatifs

➤ **Effets cellulaires généraux**

Le mécanisme exact de la toxicité du chrome n'est pas connu. Néanmoins, on sait que des intermédiaires intracellulaires comme le chrome V et des radicaux carbonés sont formés au cours de la réduction du chrome VI en chrome III. Ces intermédiaires réactifs peuvent, en coopération avec des molécules oxygénées endogènes (O₂, H₂O₂ ...), former de puissantes entités oxydantes, qui oxydent les constituants macromoléculaires du noyau à savoir les protéines mais surtout l'ADN.

Des adduits protéines - chrome III – ADN peuvent également se former, ce qui contribue certainement à des mutations, qui permettent ensuite le développement des processus tumoraux. Ces mécanismes sont développés en annexe 8.

➤ **Effets sur les voies respiratoires**

L'acide chromique est caustique ; les vapeurs d'anhydride et de dioxychlorure sont extrêmement irritantes pour les voies respiratoires. Chez les personnes sensibles, ces substances provoquent facilement une sensibilisation et des réactions allergiques des voies respiratoires (danger de pneumonie) et des lésions des muqueuses nasales avec une éventuelle perforation du septum.

➤ **Effets sur les voies digestives**

Après ingestion de la substance, il peut y avoir des troubles importants au niveau du tube digestif, tels que des diarrhées sanglantes, des vomissements (pneumonie aspiratoire), des spasmes, une décompensation circulatoire, une formation de méthémoglobine. L'absorption peut provoquer des lésions du foie et des reins.

➤ **Effets cutanés**

Dans le derme, après réduction du chrome hexavalent sous forme trivalente, le métal se combine aux protéines pour former un haptène à l'origine de réactions immunoallergiques retardées (eczéma), beaucoup plus rarement immédiates (asthme).

➤ **Effets sur les yeux**

Le chrome VI est un irritant pour les yeux. Un contact direct avec de l'acide chromique ou du chromate peut provoquer des dommages permanents.

Les effets vont à présent être étudiés plus précisément à travers la description d'études toxicologiques et épidémiologiques détaillées dans la littérature.

2.1.3 Toxicologie par voie orale

a) *Le chrome trivalent*

➤ **Effets systémiques ou effets à seuil**

Chez l'homme : aucune étude relative aux effets non cancérigènes du chrome trivalent n'a été trouvée dans la littérature scientifique que ce soit pour des effets aigus ou chroniques.

Chez l'animal : Ivankovic et Preussman (1975) ont nourri des rats (mâles et femelles) jusqu'à 5% de Cr_2O_3 (par le pain), 5 jours/semaine pendant 120 semaines. Aucun effet adverse n'a été observé, quelque soit la teneur en chrome dans la nourriture.

➤ **Effets cancérigènes ou effets sans seuil**

Schroeder *et al.* (1965) ont contraint des rats et des souris à boire de l'eau contenant 5 ppm de Cr III (acétate de chrome) pendant toute leur vie. Les auteurs n'ont pas observé d'augmentation de l'incidence des tumeurs chez les animaux « traités ».

Le chrome trivalent est classé dans le groupe D de l'US EPA et dans le groupe 3 du CIRC (**l'agent ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme**). Selon l'US EPA, il n'existe pas de données adéquates pour déterminer le potentiel cancérigène du chrome trivalent. Les données relatives à l'exposition par voie orale et respiratoire pour des animaux ne permettent pas de déterminer le caractère cancérigène du chrome trivalent. Le CIRC estime que les données animales sont inutilisables pour déterminer le potentiel cancérigène des composés contenant du chrome trivalent. De plus, bien qu'il y ait de nombreuses associations entre le caractère cancérigène par voie orale et une exposition au chrome, les contributions relatives du chrome trivalent et du chrome hexavalent, du chrome sous forme métallique, des sels solubles ou insolubles aux effets cancérigènes ne peuvent être mis en évidence.

b) *Le chrome hexavalent*

• Toxicologie aiguë

Chez l'homme : l'ingestion de fortes doses de chrome VI induit des vertiges, une sensation de soif, des douleurs abdominales, des diarrhées hémorragiques et dans les cas les plus sévères, un coma et la mort. Un syndrome hépatorénal, une coagulopathie sévère ou une hémolyse intra vasculaire peuvent également survenir. Si le patient survit, une phase initiale de troubles sévères hépatiques et rénaux peut se développer dès le deuxième jour. Parfois, des dysfonctionnements rénaux peuvent subsister même après

une période de récupération à la suite d'une intoxication massive au chrome VI (Barceloux, 1999).

Kaufman *et al.* (1970) évoquent la mort d'un jeune homme de 14 ans, 8 jours après avoir ingéré 7,5 mg Cr VI/kg sous forme de dichromate de potassium ; le décès est survenu après un ulcère gastro-intestinal et de nombreux dommages sur le foie et les reins.

La dose létale de trioxyde de chrome par la voie orale est estimée entre 1 et 3 g (Lauwerys, 1999) et de 50 à 70 mg/kg de poids corporel pour les chromates (IARC, 1990).

Chez l'animal : les expositions par la voie orale induisent des effets plus importants que par inhalation et que par la voie cutanée. Le dichromate de potassium est plus actif seul qu'en mélange avec le dichromate de sodium lors de l'inhalation. Lors de l'exposition par la voie orale, le classement des dérivés du chrome en fonction des effets croissants est le suivant : dichromate de sodium, dichromate de potassium, chromate de sodium puis dichromate d'ammonium.

- Toxicologie chronique

- **Effets systémiques ou à seuil**

Chez l'homme : le chrome hexavalent est considéré comme étant plus toxique que le chrome trivalent. Une étude transversale évoque la contamination d'une eau de puits située à proximité d'une usine d'alliage de chrome. Les concentrations en Cr VI atteignent 20 mg/L et la dose journalière d'exposition atteint 0,57 mg/kg (Zhang et Li, 1987). Des valeurs plus faibles n'apparaissent pas dans l'étude. Les effets observés regroupent des ulcères buccaux, des diarrhées, des douleurs abdominales, des indigestions, des vomissements. Cependant, du fait qu'une seule valeur (élevée) ait été rapportée dans l'étude, les résultats observés ne sont pas utilisables pour mener une évaluation des risques.

Les autres études faisant état d'effets observés sur des hommes sont limités à des «empoisonnements» accidentels. Certains composants contenant du chrome hexavalent ont des potentiels oxydants non négligeables (tel que le tétra chromate de sodium ou le trioxyde de chrome) et ont de ce fait un plus fort pouvoir irritant des muqueuses. Les effets alors observés incluent des acidoses métaboliques, une nécrose tubulaire aiguë et des dysfonctionnements rénaux (Saryan et Reedy, 1988).

Chez l'animal : L'administration de chromate de potassium dans de l'eau de boisson pendant 1 an chez le rat ne révèle pas d'effet pour des doses jusqu'à 25 ppm. Ce qui permet de définir un NOAEL de 2,5 mg/kg/j en chrome VI (MacKenzie *et al.*, 1958).

➤ Effets cancérigènes ou effets sans seuil

Zhang et Li (1997) ont étudié approximativement 10 000 habitants exposés à de l'eau potable contenant jusqu'à 20 mg Cr VI/L . Le taux de décès imputables aux cancers des villageois vivant à proximité de la rivière contaminée a été comparé à celui de villageois de provinces où le chrome hexavalent était inférieur à la limite de détection dans l'eau potable. Les auteurs n'ont pas décelé d'augmentation statistiquement significative de la mortalité par cancer, notamment parce que la période entre l'exposition et la fin du suivi des cancers n'était que de 13 ans, période trop courte pour que d'éventuels cancers ne se développent. Une étude épidémiologique menée au Mexique (Leon Valley) à proximité d'un site contaminé par le chrome (60 ppm Cr VI dans la nappe phréatique, 0,5 ppm Cr VI dans l'eau potable et 25 µg Cr VI/m³ dans l'air ambiant) est trop limitée au niveau analytique pour déterminer une association entre ingestion de chrome et cancer (Armienta-Hernandez *et al.*, 1995).

Bien que le chrome hexavalent soit reconnu comme cancérigène pour l'homme par voie respiratoire (voir 2.1.4b)), plusieurs auteurs ont conclu qu'il était improbable qu'il le soit par voie orale (Cohen, 1993). Le potentiel cancérigène du chrome par voie orale ne peut être déterminé à la date d'aujourd'hui selon l'US EPA (1998), qui a classé les composés du Cr VI dans le groupe D pour la voie orale (**substance non classifiable quant à sa cancérogénicité pour l'homme**). L'ATSDR conclut également qu'il n'y pas suffisamment de données pour considérer qu'ingestion de chrome et cancer du tractus gastro-intestinal sont reliés (ATSDR, 1993, 1998).

D'autres auteurs argumentent solidement sur le fait qu'il faut considérer le chrome hexavalent comme un cancérigène pour l'homme par voie orale. Costa (1997) rassemble les preuves nécessaires pour conclure que le chrome hexavalent est assimilé par l'appareil gastro-intestinal et transporté dans l'ensemble des tissus du corps. Il compile également différentes données épidémiologiques qui montrent que l'exposition au chrome hexavalent augment le risque de contracter un cancer (des os, de la prostate, de l'estomac,...).

Pour la protection de la santé publique, l'OEHHA juge qu'il est plus prudent de considérer qu'une substance cancérigène pour une voie d'exposition l'est pour les autres voies d'exposition : le chrome hexavalent doit être assimilé à un cancérigène pour l'homme par voie orale (OEHHA, 1999).

En se basant sur des études épidémiologiques réalisées sur des ouvriers dans différents pays (exposition par voie respiratoire), le CIRC/IARC estime qu'il y a suffisamment de preuve pour considérer le chrome hexavalent comme **cancérigène pour l'homme** (groupe 1) (IARC, 1990).

A l'heure actuelle, il n'y a donc pas de consensus international sur la cancérogénicité du chrome hexavalent par voie orale pour l'homme.

Chez l'animal : aucune preuve de cancérogénicité n'a pu être mise en évidence chez des souris exposées à du chromate de potassium dans l'eau de boisson à hauteur de 9 mg Cr VI/kg/jour sur trois générations (880 jours). L'incidence des tumeurs du pré-estomac (papillomes et carcinomes) chez les souris exposées n'est pas significativement différente de celle observée chez les souris non-exposées (Borneff *et al.*, 1968).

➤ **Autres effets**

Dans une étude sur le **développement** (Junaid *et al.*, 1996a), les souris femelles Swiss albinos ont été exposées par voie orale au dichromate dans l'eau de boisson aux doses de 0, 190, 350 ou 520 ppm (70, 125 ou 180 mg Cr VI/kg/j) du 6^e au 14^e jour de la gestation. Une **foetotoxicité** incluant la mort fœtale a été notée ; aucune malformation n'a été rapportée. Les composés les plus hydrosolubles du chrome hexavalent apparaissent toxiques pour le développement chez la souris au moins pour les concentrations les plus élevées. Aucun effet n'a été observé (NOAEL) pour une dose de 190 mg/kg/j soit 70 mg Cr VI/kg/j. Dans une autre étude, les auteurs ont cherché à identifier les effets du chrome hexavalent **avant la période de gestation** (Junaid *et al.*, 1996b). 15 souris femelles Swiss albinos ont été exposées quotidiennement à des doses de 0, 250, 500, 750 ppm de dichromate de potassium (0, 20, 40 ou 60 mg Cr VI/kg/j) dans l'eau de boisson. 24 heures après l'arrêt de l'exposition, les souris ont été accouplées à des mâles non traités. Des effets sur la fertilité (réduction du nombre de corps lutéal et/ou une augmentation de perte des pré-implantations) sont observés à partir de la dose de 40 mg/kg/j. Une foetotoxicité est observée dès la dose la plus faible. Une toxicité maternelle est observée à la dose la plus élevée (mortalité et diminution de la prise de poids). Un NOAEL de 500 ppm (40 mg Cr VI/kg/j) et de 250 ppm (20 mg Cr VI /kg/j) est défini respectivement pour la **toxicité et la fertilité maternelle**.

Kanojia *et al.* (1996) ont exposé des femelles de rat Swiss albinos à 250, 500 ou 750 ppm de dichromate de potassium dans l'eau de boisson pour déterminer **le potentiel tératogène** du chrome hexavalent pendant les 20 jours précédents la gestation. Les auteurs rapportent une réduction du nombre de corps lutéal et des implantations, un retard dans le développement fœtal et embryonnaire et des effets foetotoxiques tels qu'une réduction du nombre de fœtus (mort ou vivant) par mère et une plus forte incidence du nombre de mort né et de perte par post-implantation parmi les groupes de mères exposées à 500 et 750 ppm. Elbetieha et Al-Hamood (1997) ont exposé des souris sexuellement matures (mâle et femelle) à 1000, 2000, 4000 et 5000 mg/L de dichromate de potassium dans l'eau de boisson pendant 12 semaines. Les effets de l'exposition sur **la fertilité** ont été suivis pendant 140 jours. Les auteurs rapportent des effets néfastes observés notamment sur le système de reproduction chez le mâle, bien que la capacité à se reproduire n'ait pas été affectée.

2.1.4 Toxicologie par voie respiratoire

a) *Le chrome trivalent*

➤ **Effets systémiques ou effets à seuil**

Chez l'homme : toutes les études concernant l'exposition de l'homme par inhalation sont relatives à des expositions à la fois au chrome trivalent et au chrome hexavalent. Bien que le chrome VI soit considéré étiologiquement comme l'agent responsable de l'excès de risque pour des cancers chez des ouvriers, il n'a pas été démontré de façon irrévocable qu'il soit l'agent responsable d'effets systémiques suite à une inhalation. Alors qu'il n'existe aucune donnée relative à l'exposition au chrome trivalent seul, certains processus ont pu être démontrés (ATSDR, 1993) : une importante réduction du Cr VI en Cr III s'effectue au niveau des poumons ainsi qu'une absorption du Cr III dans les tissus pulmonaires. Des effets sur les bronches et les reins ont été observés chez des ouvriers exposés de façon sub-chronique à des vapeurs d'acide chromique à des concentrations supérieures à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces effets incluent notamment des rougissements de la muqueuse nasale, des irritations nasales (ulcération, perforation), des modifications du fonctionnement des poumons et des protéines rénales.

Chez l'animal : dans la seule publication relative à l'étude des effets non cancérigènes dus à l'inhalation du chrome trivalent, Johansson *et al.* (1986) ont exposé des lapins à des aérosols de Cr III ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) à des concentrations variant de 0,6 à 0,9 mg/m^3 , 6 heures/jour, 5 jours/semaine et pendant 4 à 6 semaines. De profonds changements morphologiques ont alors été observés, comme notamment des inclusions riches en chrome dans le cytoplasme, un nombre croissant de cellules sans surface active, une hypertrophie de l'appareil de Golgi et un allongement des cellules.

➤ **Effets cancérigènes ou effets sans seuil**

Le chrome trivalent est classé dans le groupe D de l'US-EPA et dans le groupe 3 du CIRC (**l'agent ne peut être classé pour sa cancérogénicité**). Selon l'US EPA, il n'existe pas de données adéquates pour déterminer le potentiel cancérigène du chrome trivalent (cf. 2.1.3a)).

➤ **Autres effets**

Aucune donnée dans la littérature actuelle n'a pu être identifiée concernant les effets (autres que systémiques et cancérigènes) d'une exposition au chrome trivalent par voie respiratoire (US EPA, 1998).

b) *Le chrome hexavalent*

- Toxicologie aiguë

L'Union Européenne (CE, 2001) donne des valeurs de CL₅₀ pour différents composés du chrome et pour différentes espèces animales.

Tableau 5 : CL₅₀ pour différents composés du chrome VI

CL ₅₀		Composés	Espèces
	Equivalent Cr VI		
99 mg/m ³	35 mg Cr VI/m ³	Dichromate de potassium	Rat mâle
200 mg/m ³	70 mg Cr VI/m ³	Sodium + Potassium dichromate	Rat mâle
200 mg/m ³	83 mg Cr VI/m ³	Dichromate d'ammonium	Rat mâle
104 mg/m ³	33 mg Cr VI/m ³	Chromate de sodium	Rat mâle
217 mg/m ³	113 mg Cr VI/m ³	Trioxyde de chrome	Rat

Source : CE, 2001

- Toxicologie chronique

- **Effets systémiques ou effets à seuil**

Chez l'homme : les effets sur les voies respiratoires (Cohen *et al.*, 1974 ; Lucas et Kramkowski, 1975 ; Lindberg et Hedenstierna, 1983) et sur les reins (Lindberg et Vesterberg, 1983 ; Saner *et al.*, 1984) ont été observés pour des ouvriers de l'industrie du chrome exposés de façon sub-chronique à des « brumes » d'acide chromique contenant du chrome hexavalent à des concentrations supérieures à 1 µg/m³. Ces effets incluent notamment des rougissements de la muqueuse nasale, des irritations nasales (ulcération, perforation), des variations dans les fonctions pulmonaires, et l'excrétion de protéines rénales. La plupart des études disponibles ne font pas état de données concernant une relation dose-réponse sur les effets du chrome, utile pour une évaluation des risques.

Chez l'animal: les données provenant d'études menées sur des souris, des rats ou encore des lapins, identifient les voies respiratoires comme la première cible du chrome après une inhalation. Glaser *et al.* (1985) ont exposé des rats à des concentrations en chrome VI de 0 à 0,2 mg/m³ 22 heures/jour, 7 jours/7 pendant 90 jours. Les auteurs ont observé une augmentation de la masse des poumons et de la rate et de l'activité des macrophages. Les auteurs supposent que l'inflammation est un stade nécessaire pour induire d'autres effets dus à l'inhalation de chrome, et pourrait donc influencer le potentiel cancérigène des composés du chrome hexavalent.

Des souris exposées à des concentrations variant de 1,81 à 3,63 mg/m³ de Cr VI sous forme de CrO₃ pendant un an ont développé des perforations du septum nasal, des pertes

de cils et des métaplasies des poumons, de la trachée et des bronches (Adachi, 1987 ; Adachi *et al.*, 1986). Des modifications de l'épithélium variant de la nécrose et de l'atrophie à l'hyperplasie ont été observées chez des souris exposées à 4,3 mg/m³ de chrome sous forme de poussières de CaCrO₄ pendant 18 mois (Nettesheim *et al.*, 1971).

➤ **Effets cancérigènes ou effets sans seuil**

Par voie respiratoire, le chrome hexavalent est considéré comme un **cancérigène certain pour l'homme** (classe A de l'US EPA). Des études épidémiologiques sur des travailleurs exposés au chrome ont permis d'établir des relations dose-réponse entre exposition au chrome et cancer du poumon. Cependant, les ouvriers sont à la fois exposés aux composés du chrome trivalent et à ceux du chrome hexavalent. Mais puisque le chrome hexavalent s'est révélé être un cancérigène dans les études animales, ces données confirment l'hypothèse sur le choix de classification du chrome VI en tant que cancérigène pour l'homme.

Les études animales fournissent des preuves évocatrices du caractère cancérigène du chrome hexavalent. Les composés du chrome hexavalent ont provoqué les tumeurs suivantes : tumeur des poumons (inhalation d'aérosols de chromate de sodium et d'oxydes de Cr(III)/Cr(VI) pyrolysés chez des rats ; administration intra trachéale de dichromate de sodium chez le rat), implantation de tumeurs intra pleurales pour divers composés du chrome hexavalent chez le rat, implantations de tumeurs intra bronchiques pour divers composés du chrome hexavalent, implantation de tumeurs sur le site d'injection intramusculaire chez le rat et la souris, sarcome sur le site d'injection sub-cutanée chez le rat. L'inflammation est considérée comme essentielle pour le déclenchement de la plupart des effets du chrome par inhalation et peut influencer le caractère cancérigène des composés du chrome hexavalent (Glaser *et al.*, 1985).

En 1990, le CIRC a conclu qu'il y avait suffisamment de preuves du potentiel cancérigène du chrome par voie respiratoire pour l'homme, exposé durant la production de chromate. Les données issues des études animales confortent les données épidémiologiques. Cependant, les contributions relatives dans le risque cancérigène du chrome métal, du chrome trivalent, du chrome hexavalent ou encore des composés du chrome solubles ou non solubles ne peuvent être déterminées.

Il ne fait aucun doute pour différents organismes que le chrome hexavalent est un cancérigène certain pour l'homme pour la voie respiratoire (IARC, 1990 ; ATSDR, 1998 ; US EPA, 1998)

➤ **Autres effets**

Aucun effet n'a été observé sur le développement dans l'étude qu'a menée Glaser *et al.* (1984) sur des rats. Aucun effet histopathologique sur les testicules n'a été observé sur

des rats exposés à 0,2 mg Cr VI/m³ pendant 28 ou 90 jours sous forme de dichromate de sodium (Glaser *et al.*, 1985).

2.1.5 Toxicologie par voie cutanée

- Toxicologie aiguë

Des cas mortels ont également été reportés lors de l'exposition par la voie cutanée aux dérivés du chrome VI (Brieger, 1920 ; Major, 1922).

- Toxicologie chronique

Des ulcérations cutanées et des dermatites de contact allergiques ont aussi été mentionnées dans de nombreuses études épidémiologiques chez des populations exposées par leur travail. La prévalence de la sensibilisation cutanée par le chrome dans la population d'Amérique du Nord en général a été évaluée à 1,6 %, en fonction d'un taux de réaction de 5,2 % au dichromate de potassium chez les patients souffrant de dermatite et en supposant que ces patients peuvent constituer jusqu'à 25 % de la population en général (Paustenbach *et al.*, 1992). En faisant une revue des résultats d'études portant sur 301 tests de provocation chez des sujets humains, Bagdon et Hazen (1991) ont établi que la concentration seuil entraînant une hypersensibilisation cutanée (*i.e.* réaction positive chez 10 % au maximum au test épicutané) au chrome hexavalent était de 0,001 % (10 mg/kg ou mg/L). Les composés du chrome trivalent sont, en général, des sensibilisants cutanés moins puissants que les composés hexavalents; leur seuil d'hypersensibilité (*i.e.* < 10 % de réaction positive) a été évalué à 0,05 % (500 mg/kg or mg/L), d'après les données recueillies chez 28 sujets exposés aux sels de sulfate et de nitrate (Bagdon et Hazen, 1991).

2.2 Détermination des Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR)

Les valeurs toxicologiques de référence permettent d'établir une relation entre une dose d'exposition à une substance dangereuse et l'apparition d'un effet néfaste ou la probabilité de survenue d'un effet.

Elles sont généralement spécifiques d'un effet critique déterminé, d'une voie d'administration et d'une durée d'exposition.

On s'intéressera ici aux expositions chroniques au chrome, les valeurs d'expositions par l'eau et l'alimentation restant faibles par rapport à une exposition aigue au chrome, en milieu professionnel par exemple.

2.2.1 Effets toxiques à seuil (non cancérigènes)

a) Principe

La VTR est obtenue à partir d'études à long terme chez l'animal (plus rarement à partir d'études épidémiologiques chez l'homme), au cours desquelles on détermine le NOAEL (No Observed Adverse Effect Level ou Dose Maximale Sans Effet Nocif Observable, DMSENO) ou le LOAEL (Lowest Observed Advers Effect Level ou Dose Minimale avec Effet Observable). Cette valeur est ensuite divisée par des facteurs d'incertitude pour obtenir un niveau de sécurité acceptable pour l'homme. Ces facteurs d'incertitude tiennent compte des variabilités entre les espèces, entre les individus et des incertitudes liées aux protocoles expérimentaux.

En fonction de l'instance considérée, différents termes sont utilisés pour les désigner :

- Reference doses (RfD) et Reference concentrations (RfC) pour l'US EPA ;
- Minimal risk levels (MRL) pour l'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry);
- Tolerable Daily Intake (TDI) ou Dose Journalière Tolérable (DJT), pour l'OMS, le RIVM ou Santé Canada et Tolerable Concentration in Air (TCA) pour le RIVM ;
- Reference Exposure Levels (REL) pour l'OEHHA (Office for Environmental Health Hazard Assessment).

b) Effets non cancérigènes par ingestion

➤ Approche de l'US EPA

L'US EPA propose une RfD de **1,5 mg/kg/j** pour une exposition chronique par voie orale (1998) pour le Cr III. Cette valeur a été obtenue à partir d'une étude expérimentale chez le rat (Ivankovic et Preussman, 1975) exposé à de l'oxyde chromique Cr_2O_3 et pour laquelle on a déterminé un NOAEL de 1468 mg/kg/j.

Le facteur d'incertitude appliqué de 1000 tient compte de l'extrapolation de l'animal à l'homme (10), de la variabilité de l'espèce humaine (10) et du manque de données expérimentales (10).

L'US EPA propose une RfD de **3.10^{-3} mg/kg/j** pour une exposition chronique par voie orale (1998) pour les composés solubles du chrome VI ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 et Na_2CrO_4). Cette valeur a été calculée à partir d'un NOAEL de 2,5 mg/kg/j associé à un facteur d'incertitude de 900. Le NOAEL provient d'une étude expérimentale chez le rat Sprague Dawley (MacKenzie *et al.*, 1958), au cours de laquelle les animaux ont été exposés à de l'eau de boisson contenant de 0 à 25 mg/L de K_2CrO_4 pendant un an. Le facteur d'incertitude tient compte de l'extrapolation de l'homme à l'animal (10), de la variabilité de l'espèce humaine (10), de l'extrapolation de durée de l'exposition (3) et du temps d'exposition utilisé inférieur à la vie naturelle (3).

➤ **Approche de l' ATSDR**

L' ATSDR estime qu'il n'est pas possible d'établir de NOAEL ou de LOAEL (et donc de MRL) pour une exposition par voie orale pour le chrome III et VI, car les données disponibles sur les effets sur le développement et la reproduction sont insuffisantes ou trop contradictoires.

Cependant, une valeur guide a été choisie à 200 µg de chrome III ou de chrome VI ingéré par jour, qui correspond à **3.10^{-3} mg/kg/j** pour un individu de 70 kg (NRC, 1989).

➤ **Approche de l'OEHHA**

L'OEHHA donne une valeur de référence REL égale à **2.10^{-2} mg/kg/j** (2003) pour le chrome VI soluble excepté CrO₃. Le NOAEL utilisé est le même que pour l'US EPA (2,5 mg/kg/j), mais le facteur d'incertitude est différent. Il est de 100 pour tenir compte de l'extrapolation de l'animal à l'homme (10) et de la variabilité humaine (10).

➤ **Approche du RIVM**

Selon le RIVM, la toxicité du chrome III dépend de sa solubilité dans l'eau, c'est pourquoi il propose deux valeurs toxicologiques de référence. La première TDI égale à **5.10^{-3} mg/kg/j** concerne les composés solubles du chrome III et a été calculée à partir d'un NOAEL égal à 0,46 mg/kg/j obtenu en exposant des rats à de l'acétate de chrome III (Baars *et al.*, 2001), et à partir d'un facteur d'incertitude égal à 100 (10 pour la variabilité intra et inter humaine). Etant donné que les composés solubles sont 1000 fois moins toxiques que les composés insolubles, le RIVM a proposé une TDI égale à **5 mg/kg/j** pour les composés insolubles du chrome III.

Concernant le chrome VI, le RIVM utilise la même étude que l'US EPA, mais applique à la NOAEL de 2,5 mg/kg/j un facteur d'incertitude de 500 (10 pour la variabilité inter et intra espèces et 5 pour le temps d'exposition plus court que la réalité), ce qui donne une TDI de **5.10^{-3} mg/kg/j**. Cette TDI est néanmoins provisoire, en raison du manque de données sur la génotoxicité du chrome VI.

➤ **Résumé des VTR**

Tableau 6 : Résumé des VTR pour les effets à seuil par voie orale

Source	Substance chimique	VTR
US EPA	Chrome III	Rfd = 1,5 mg/kg/j
	Chrome VI	Rfd = 3.10^{-3} mg/kg/j
ATSDR	Chrome III	MRL = 3.10^{-3} mg/kg/j
	Chrome VI	MRL = 3.10^{-3} mg/kg/j
OEHHA	Chrome VI	REL = 2.10^{-2} mg/kg/j
RIVM	Chrome III soluble	TDI = 5.10^{-3} mg/kg/j
	Chrome III insoluble	TDI = 5 mg/kg/j
	Chrome VI	TDI _{provisoire} = 5.10^{-3} mg/kg/j

➤ **Choix d'une VTR**

Il faut tenir compte dans le choix de la VTR de la renommée de l'organisme, du type d'étude (humaine ou animale), de la date de révision de l'étude et des facteurs d'incertitudes.

On prendra la valeur du RIVM pour l'exposition au chrome III, car l'étude de référence est plus récente et de plus, il y a une distinction entre le chrome soluble et insoluble. Par contre, pour l'exposition au chrome VI, on prendra la VTR de l'US EPA car le facteur d'incertitude est plus élevé que pour l'OEHHA et le RIVM, et ce pour la même étude de référence.

c) *Effets non cancérigènes par inhalation*

➤ **Approche de l'US EPA**

L'US EPA ne donne pas de valeur pour le chrome trivalent.

L'US EPA donne deux valeurs de référence pour une exposition par inhalation au chrome VI :

- S'il est sous forme d'aérosol et pour le CrO_3 , l'US EPA propose une RfC de **8.10^{-6} mg/m^3** (1998). Cette valeur a été calculée grâce à une étude épidémiologique Suédoise (Lindberg et Hendenstierna, 1983), au cours de laquelle on s'est intéressé aux poumons et aux muqueuses nasales de salariés exposés pendant 2,5 ans en moyenne à des concentrations supérieures ou égales à 2.10^{-3} mg/m^3 de chrome VI (CrO_3). Un LOAEL de 2.10^{-3} mg/m^3 a pu être défini pour une exposition de 24 heures par jour, 5 jours par semaine, d'où une valeur ajustée de $7,14.10^{-4} \text{ mg/m}^3$ (volume inhalé pendant les heures de travail égal à 10 m^3 et par jour égal à 20 m^3). Le facteur d'incertitude appliqué de 90 prend en compte la

variabilité humaine (10), l'extrapolation d'un LOAEL à un NOAEL (3) et l'extrapolation d'une exposition subchronique à chronique (3).

- S'il est sous forme particulaire, l'US EPA retient comme valeur pour RfC **1.10^{-4} mg/m^3** (1998). Cette valeur a été calculée avec une benchmark dose de 0,016 mg/m^3 , déduite par Malsch et co-auteurs (1994) de l'étude de Glaser *et al.*, 1990 sur les modifications de lactase déshydrogénase dans le liquide de lavage bronchioloalvéolaire de rats exposés. Un facteur de 2,1576 est appliqué à cette valeur afin de tenir compte des variations pharmacocinétiques entre le rat et l'homme, ainsi qu'un facteur d'incertitude de 300 (10 pour la variabilité humaine, 10 pour la durée d'exposition utilisée et 3 pour les différences de pharmacodynamie non comptées dans le facteur précédent de 2,1576).

➤ Approche de l' ATSDR

L' ATSDR ne donne aucune estimation de MRL pour une exposition par inhalation au chrome III.

L' ATSDR donne deux valeurs de MRL pour une exposition par inhalation au chrome VI :

- S'il est sous forme d'aérosol, le MRL est de **5.10^{-6} mg/m^3** (2000). Il a été établi à partir de la même étude épidémiologique Suédoise que celle utilisée pour la détermination de la RfC (Lindberg et Hendenstierna, 1983). Le LOAEL de 2.10^{-3} mg/m^3 a été extrapolé à 5.10^{-4} mg/m^3 pour une exposition continue. Le facteur d'incertitude appliqué de 100 a pris en compte cette extrapolation (10) ainsi que la variabilité humaine (10).
- S'il est sous forme particulaire, l' ATSDR propose un MRL de **1.10^{-3} mg/m^3** (2000). Cette valeur a été calculée avec la même benchmark dose de 0,016 mg/m^3 que l'US EPA. Cependant, le facteur d'incertitude appliqué est différent puisqu'il est de 30 (10 pour la variabilité humaine et 3 pour les différences de pharmacodynamie).

➤ Approche de l'OEHHA

L'OEHHA ne donne pas de valeur pour l'exposition au chrome III.

La valeur donnée par l'OEHHA est de **2.10^{-4} mg/m^3** pour l'inhalation de chrome VI soluble excepté CrO_3 (2003). Cette valeur a été calculée grâce à une étude de Glaser *et al.* (1990), au cours de laquelle des rats ont été exposés à des aérosols de dichromate pendant 90 jours à des doses allant jusqu'à $400 \mu\text{g/m}^3$ de chrome VI. Les effets pulmonaires observés ont permis de déterminer un LOAEL de $50 \mu\text{g/m}^3$, qui a été ajusté à une exposition continue et auquel on a appliqué un facteur d'incertitude de 90 (3 pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, 10 pour la variabilité humaine et 3 pour la durée subchronique de l'étude).

L'OEHHA propose une REL de **2.10^{-6} mg/m^3** pour le trioxyde de chrome CrO_3 (2003) à partir de la même étude suédoise que précédemment, mais avec un LOAEL pour les

effets sur le système respiratoire de $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, une valeur extrapolée pour une exposition continue de $0,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et un facteur d'incertitude de 500 (10 pour l'extrapolation de l'animal à l'homme, 10 pour la variabilité humaine et 5 pour la durée d'exposition faible).

➤ Approche du RIVM

Le RIVM donne une valeur de TCA de $6.10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3$ pour une exposition aux composés du chrome III insolubles par inhalation (2001). Cette TCA a été calculée grâce à la valeur de la NOAEC de $0,6 \text{ mg}/\text{m}^3$ obtenue pour les effets sur les reins humains (Baars *et al.*, 2001) et la valeur du facteur d'incertitude de 10 pour la variabilité humaine. Le RIVM note qu'il n'y a pas de données disponibles sur la toxicité des composés solubles du chrome III.

Le RIVM ne donne pas de valeur pour le chrome hexavalent.

➤ Résumé des VTR

Tableau 7 : Résumé des VTR pour les effets à seuil par voie respiratoire

Source	Substance chimique	VTR
US EPA	Chrome VI aérosol	RfC = $8.10^{-6} \text{ mg}/\text{m}^3$
	Chrome VI particulaire	RfC = $1.10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$
ATSDR	Chrome VI aérosol	MRL = $5.10^{-6} \text{ mg}/\text{m}^3$
	Chrome VI particulaire	MRL = $1.10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3$
OEHHA	Chrome VI excepté CrO_3	REL = $2.10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$
	CrO_3	REL = $2.10^{-6} \text{ mg}/\text{m}^3$
RIVM	Chrome III insoluble	TCA = $6.10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3$

➤ Choix d'une VTR

On prendra pour le chrome III la valeur du RIVM (insoluble) car c'est la seule donnée disponible. Pour le chrome VI sous forme d'aérosols, la valeur retenue sera celle de l'ATSDR car les facteurs d'incertitude sont plus importants pour la même étude épidémiologique et la date de révision est plus récente. Par contre, on prendra la valeur de l'US EPA pour le chrome VI sous forme particulaire (facteur d'incertitude plus grand).

d) Effets non cancérigènes par contact

Il n'y a aucune donnée concernant les effets non cancérigènes par contact.

2.2.2 Effets toxiques sans seuil (cancérogènes)

La VTR de ces substances peut être définie comme la dose correspondant à la probabilité supplémentaire, par rapport à un sujet non exposé, qu'un individu développe un cancer s'il est exposé pendant sa vie entière à une unité de dose de la substance cancérogène.

La démarche utilisée est fondée sur la détermination d'un équivalent de dose pour l'homme, la modélisation des données expérimentales et l'extrapolation à de faibles doses des effets observés expérimentalement chez l'animal à doses élevées.

Différents organismes internationaux proposent des VTR pour le chrome VI et III, dont les expressions sont :

- l'Oral slope factor (Sfo) élaboré par l'US EPA pour la voie orale,
- l'Excès de risque unitaire (ERU) utilisé par l'OMS (que l'on décline en ERUo pour la voie orale et ERUi pour l'inhalation),
- l'Excess lifetime Cancer Risk (CR) élaboré par le RIVM quelle que soit la voie d'exposition,
- la Concentration Tumorigène 0,05 (CT_{0,05}) utilisé par Santé Canada.

Le chrome III a été classé dans la catégorie D par l'US EPA (US EPA, 1986). En revanche, le chrome VI a été classé comme cancérogène pour l'homme, pour certaines voies d'exposition et par certains organismes. Nous allons donc étudier les effets cancérogènes du chrome VI.

a) *Effets cancérogènes par ingestion*

A l'heure actuelle, les organismes ne sont pas unanimes quand à la cancérogénicité du chrome VI par voie orale (cf. 2.1.3b)). Des données définitives devraient être fournies par une étude du NTP (National Toxicology Program), mais les résultats ne seront pas connus avant plusieurs années.

➤ **Approche du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) ou IARC**

Le CIRC a classé les composés du chrome hexavalent dans le groupe 1 (1990), c'est-à-dire cancérogène pour l'homme, mais ne propose pas de VTR.

➤ **Approche de l'OEHHA**

L'OEHHA classe également le chrome VI comme cancérogène pour l'homme. Il est le seul organisme à proposer une valeur de référence pour une exposition au chrome hexavalent par voie orale. Cet ERUo est égal à **0,42 (mg/kg/j)⁻¹** (2002). Il a été calculé grâce à une étude de cancérogénèse expérimentale, au cours de laquelle on a exposé des souris à 1 mg de K₂CrO₄ par jour pendant deux ans (Borneff *et al.*, 1968). Les effets

observés ont été une augmentation significative de l'incidence des carcinomes de l'estomac chez les femelles et une incidence plus élevée de tumeurs bénignes de l'estomac (papillomes) chez les deux sexes. L'ERUo estimé à $3,17 \cdot 10^{-2} \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$ (résultat obtenu par un modèle multi étapes linéarisé) chez la souris a été extrapolé à l'homme pour donner un ERUo de $0,42 \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$ (facteur d'extrapolation = $(70 \text{ kg} / 0,031 \text{ kg})^{(1/3)} = 13,1$).

Néanmoins, l'application de cette étude à l'évaluation quantitative des risques a été discutée par un comité d'experts américain (CTRC, 2001) et déclarée comme inappropriée pour plusieurs raisons.

Le principal problème de l'étude expérimentale de Borneff *et al.* est que de nombreuses maladies, dont la variole, ont touché et tué beaucoup de souris testées la première année de l'étude. Il y aurait dès lors de grandes chances pour que les lésions du pré-estomac chez les souris décrites comme des papillomes par Borneff *et al.* ne soient en fait qu'un syndrome pathologique de la variole de la souris. L'ambiguïté introduite par l'épidémie de variole chez les souris de l'étude est suffisante pour rendre ces données inutilisables pour une évaluation du risque cancérigène. D'autres arguments confirment néanmoins que cette étude ne peut être utilisée :

- l'eau donnée aux souris contient un détergent pour aider à la solubilisation des composés ajoutés. Or, c'est un composé étranger à la souris, il peut donc fausser l'interprétation des résultats ;
- l'OEHHA a combiné les données des 3 générations de souris étudiées, ce qui est inapproprié ;
- une seule dose a été testée dans l'étude (la dose maximale tolérable) alors que le modèle utilisé par l'OEHHA en a utilisé plusieurs (donc extrapolées), ce qui est inapproprié dans l'utilisation d'un modèle dose-réponse d'évaluation quantitative du risque.

En conclusion, la VTR proposée par l'OEHHA, qui se base sur l'étude de Borneff *et al.*, n'est pas pertinente et ne pourra donc pas être utilisée.

➤ Approche de l'US EPA

D'après l'US EPA (1998), il n'existe pas suffisamment de données pour déterminer la cancérogénicité du chrome hexavalent par voie orale (groupe D).

b) Effets cancérigènes par inhalation

Les différents organismes cités sont unanimes pour classer le chrome VI comme un cancérigène certain pour l'homme (cf. 2.1.4b)).

➤ **Approche de l'US EPA**

L'US EPA propose un ERUi de $1,2 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (1999). Cette valeur a été définie en 1998 grâce à une étude épidémiologique portant sur les décès par cancer pulmonaire dus à l'exposition de 332 salariés aux dérivés solubles du chrome VI (Mancuso, 1975).

➤ **Approche de l'OEHHA**

L'OEHHA propose une ERUi de $1,5 \cdot 10^{-1} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (2002), d'après un modèle multi étapes linéarisé appliqué sur la même étude épidémiologique que l'US EPA.

➤ **Approche du RIVM**

La valeur du RIVM pour le chrome VI est CR = $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mg}/\text{m}^3$ (2001). Elle provient d'une étude épidémiologique chez des travailleurs (Sloff, 1990 ; WHO, 1994) et représente un risque vie entière de $4 \cdot 10^{-2}$ pour une exposition au chrome VI à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

➤ **Approche de Santé Canada**

Santé Canada propose comme CT_{0,05} pour le chrome total $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3$ et $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$ pour le chrome VI (1993). Ces valeurs proviennent de la même étude que celle utilisée par l'ATSDR (Mancuso, 1975). La dose provoquant une augmentation de 5 % de l'incidence des tumeurs a été estimée à $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le chrome total. La valeur pour le chrome VI a été obtenue en divisant la valeur pour le chrome total par 7. En effet, une étude plus ancienne au sein de la même usine (Bourne et Yee, 1950) a montré que les concentrations en chrome VI peuvent être estimées à 1/7 des concentrations totales en chrome.

➤ **Approche de l'OMS**

L'OMS propose pour le chrome VI un ERUi égal à $4 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ (2000). Cette valeur est la moyenne de différentes études épidémiologiques ayant analysé des cancers pulmonaires (Hayes *et al.*, 1979 ; Langard, 1980 ; Langard *et al.*, 1990).

➤ **Résumé des VTR**

Tableau 8 : Résumé des VTR pour les effets cancérigènes par voie respiratoire

Source	Substance chimique	VTR
US EPA	Chrome VI	$ERU_i = 1,2 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ $= 8,3 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ pour un risque de 10^{-4}
OEHHA	Chrome VI	$ERU_i = 1,5 \cdot 10^{-1} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$
RIVM	Chrome VI	$CR = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mg}/\text{m}^3$
Santé Canada	Chrome total	$CT_{0,05} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3$
	Chrome VI	$CT_{0,05} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$
OMS	Chrome VI	$ERU_i = 4 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ $= 2,5 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ pour un risque de 10^{-4}

➤ **Choix d'une VTR**

Cinq valeurs sont proposées vis à vis du cancer du poumon. Elles sont toutes bien explicitées mais celle de l'OMS est issue de plusieurs études de cohortes et apparaît plus robuste. On choisira donc comme valeur de référence celle de l'OMS.

2.2.3 Conclusion

Tableau 9 : Ensemble des VTR retenues pour les voies orales et respiratoires (Cr III et Cr VI)

Nature de l'effet	Voie d'exposition	Substance	VTR
Non cancérigène	Ingestion	Chrome III soluble	$TDI = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{kg}/\text{j}$
		Chrome III insoluble	$TDI = 5 \text{ mg}/\text{kg}/\text{j}$
		Chrome VI	$Rfd = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\text{kg}/\text{j}$
	Inhalation	Chrome III insoluble	$TCA = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3$
		Chrome VI particulaire	$RfC = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3$
		Chrome VI aérosol	$MRL = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mg}/\text{m}^3$
Cancérigène	Ingestion	Chrome VI	
	Inhalation	Chrome VI	$ERU_i = 4 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$

2.3 Evaluation des expositions

2.3.1 Voies d'exposition retenues

a) *Par ingestion*

➤ **Apport par l'alimentation**

Les consommations alimentaires des adultes et des enfants en France sont connues grâce à l'enquête INCA (Individuelle et Nationale de la Consommation Alimentaire) réalisée par l'AFSSA en 1999 sur 3003 individus de plus de 3 ans représentatifs de la population française.

Différentes données concernant la teneur en chrome dans les aliments ont été trouvées dans la littérature, émanant d'études américaines (EPA, 1984 ; Expert group on vitamins and minerals, 2002). Il est apparu plus approprié de se servir de données issues d'études françaises (Leblanc, 2004).

Le chrome provenant de la migration des matériaux en contact avec les aliments vers les aliments eux-mêmes étant négligeable (1.3.4b)), il ne sera pas pris en compte dans les apports alimentaires. Les apports journaliers en chrome total (moyenne et percentile 95) dus à l'alimentation sont fournis en annexe 9. Ceux-ci sont de 71 µg/j ($P_{95} = 96,2 \text{ µg/j}$) pour les adultes et de 66 µg/j ($P_{95} = 102 \text{ µg/j}$) pour les enfants.

Comme cela a été mentionné au 1.3.4a), la plupart du chrome présent dans les aliments l'est sous forme de chrome trivalent. En se basant sur l'étude de l'Institut National de Santé Publique (INSP Québec, 2005), on considérera que le **chrome hexavalent représente 10% du chrome total présent dans les aliments** pour la suite de l'étude.

➤ **Apport par l'eau**

Les données disponibles concernant la consommation d'eau du robinet de la population française (Beaudeau, 2003) sont également issues de l'enquête alimentaire INCA. Il y a une distinction entre l'eau chauffée (café et thé) et l'eau non chauffée. L'eau incorporée aux aliments peut représenter 1,2 à 1,9L par semaine, soit 0,17 à 0,28 L par jour (Meyer *et al.*, 1999). On s'intéresse ici à la consommation d'eau « totale », à savoir l'eau chauffée, l'eau non chauffée ainsi que l'eau incorporée aux aliments (en considérant une valeur de 0,17L/j pour les enfants et de 0,28L/j pour les adultes). Dans l'étude, il a été montré que la consommation d'eau varie beaucoup en fonction de l'âge et de la région.

Le tableau suivant présente les consommations d'eau moyennes « totales » pour les adultes et pour les enfants (les valeurs des percentiles 95 seront utilisées dans l'analyse de sensibilité).

Tableau 10 : Consommation d'eau chauffée et non chauffée

Population	Consommation journalière (L/j)			
	Faible consommation		Forte consommation	
	Moyenne	P ₉₅	Moyenne	P ₉₅
Adulte (+ 15 ans)	0,74	1,47	0,91	1,83
Enfant (4-14 ans)	0,46	0,96	0,55	1,23

Source : Beaudeau, 2003

L'OMS donne aussi des éléments sur la consommation d'eau, qui sont de 2L/j pour les adultes et 1L/j pour les enfants. Ces valeurs sont celles utilisées par l'AFSSA pour évaluer les risques sanitaires liés au dépassement des limites de qualité dans les eaux destinées à la consommation humaine. Néanmoins, ces valeurs ont un caractère universel et doivent être adaptées pour différents pays (chaud, froid, pauvre, riche). Pour ces raisons, les données utilisées pour l'évaluation des expositions seront celles de l'enquête INCA, plus représentatives de la population française.

Grâce à ces données, nous avons pu calculer les apports journaliers en chrome par l'eau en fonction de la nature du consommateur, c'est-à-dire faiblement ou fortement consommateur d'eau, et de la teneur en chrome dans l'eau, qui varie de 0 à 199 µg/L (valeur maximale obtenue dans une eau de distribution à Etampes Hautes Pression dans le département 91, SISE-Eaux 2000-2005).

L'essentiel du chrome dans l'eau de distribution se trouve sous forme de chrome VI. L'analyse des données SISE-Eaux le confirme, lorsque des mesures sur le chrome VI et sur le chrome total ont été faites. Nous prendrons donc comme hypothèse pour l'évaluation des risques, que le **chrome dans l'eau de distribution est sous forme hexavalente à 100%**. Comme nous l'avons vu au 1.3.3d), la chloration de l'eau potable peut oxyder le chrome trivalent résiduel en chrome hexavalent, ce qui renforce cette hypothèse.

Concernant l'ingestion d'eau lors de prise de douche (par exemple), on peut considérer que l'apport est négligeable par rapport à l'ensemble de l'apport journalier en eau.

➤ **Apport par le réseau et par la robinetterie**

Comme nous l'avons vu 1.3.3d), d'après l'AFSSA, les revêtements contenant du chrome des supports métalliques et plastiques des robinets et accessoires placés en contact avec l'eau n'entraînent pas, dans des conditions normales d'utilisation, une élévation sensible de la concentration en chrome dans l'eau, la migration du chrome étant toujours très faible. Ces apports seront donc négligés pour l'évaluation des risques.

➤ Autres apports

L'ingestion de sols et de poussières contenant du chrome peut également être une source d'apport à considérer. La teneur moyenne dans les sols français étant de 50 ppm (très faible part de Cr VI) et l'ingestion étant de 190 mg/j pour les enfants et de 50 mg/j pour les adultes (Rodicq, 2005), on peut estimer l'apport journalier en chrome par les sols. Celui-ci est de 9,5 µg/j pour les enfants et de 2,5 µg/j pour les adultes, ce qui est négligeable par rapport à l'apport alimentaire. Ces apports ne seront donc pas pris en compte dans la suite de cette étude.

b) Par inhalation

Comme nous l'avons vu au 1.3.1b), la fumée de cigarette contient du chrome. Néanmoins, la partie inhalée est difficile à évaluer. Elle ne sera donc pas prise en compte. La teneur dans l'air n'est pas liée à la teneur dans l'eau, les composés du chrome n'étant pas considérés comme volatils (cf. 1.1.1). L'inhalation de chrome (vaporisation du chrome à partir de l'eau de distribution, lors de la prise de douche par exemple) paraît donc une voie négligeable

c) Par contact cutané

L'exposition par voie cutanée ne sera pas prise en compte. En effet, les connaissances actuelles sont très limitées pour la voie cutanée et l'exposition au contact d'eau contenant du chrome paraît négligeable (temps de contact faible,...).

En conclusion, hors contexte professionnel, l'exposition au chrome pour l'homme se fait majoritairement par l'eau de boisson et les aliments. Cela est en accord avec les propos de l'OMS (WHO, 1996).

2.3.2 Scénarios choisis

A partir de l'évaluation des expositions, nous avons envisagé plusieurs scénarios, comportant une distinction entre les adultes et les enfants, ainsi qu'entre les faibles et les forts consommateurs d'eau.

Tableau 11 : Récapitulatif des quatre scénarios retenus

	Consommation d'eau		Poids (kg)	N° Scénario
	Faible (L/jr)	Forte (L/j)		
Adulte	0,74		63	1
		0,91		2
Enfant	0,46		24	3
		0,55		4

2.4 Caractérisation du risque

Nous allons donc, au vu des caractéristiques toxicologiques et des expositions, nous intéresser aux risques liés à une exposition chronique au chrome par voie orale, pour les effets non cancérigènes.

2.4.1 Caractérisation du risque pour une eau de distribution contenant 1 µg/L de chrome

Nous avons choisi de calculer le risque lié à l'ingestion d'une eau contenant 1 µg/L de chrome. En effet, l'analyse des données SISE-Eaux montre que 98% des eaux analysées ont une teneur en chrome inférieure ou égale à 1 µg/L.

La caractérisation d'un risque pour des effets non cancérogènes est réalisée en calculant un quotient de danger (QD), qui correspond au rapport de la Dose Journalière d'Exposition (DJE) sur la Dose Journalière Admissible (DJA).

$$QD = \frac{DJE}{DJA} \quad \text{où} \quad DJE = \frac{C \times Q \times F}{P}$$

Avec C = concentration en chrome dans le milieu (mg/kg)

Q = quantité du milieu administrée par voie orale par jour (kg/j)

F = facteur d'exposition = 1 (l'ingestion d'aliments et d'eau représente une exposition continue)

P = poids corporel (kg)

Ce calcul a été fait pour les quatre scénarios, pour le chrome VI puis pour le chrome III.

a) Chrome VI

La DJA est égale à $R_{fd} = 3.10^{-3}$ mg/kg/j (2.2.1b)). Les quotients de danger obtenus pour le chrome VI sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 12 : Détermination des quotients de danger (QD) pour le chrome hexavalent

		Scénario			
		1	2	3	4
Apport en Cr VI (ingestion)	mg/j	0,00784	0,00801	0,00706	0,00715
Facteur de pondération		1	1	1	1
Poids	kg	63	63	24	24
DJE	mg/kg/j	0,00012	0,00013	0,00029	0,00030
DJA	mg/kg/j	3,00E-03	3,00E-03	3,00E-03	3,00E-03
QD		4,15E-02	4,24E-02	9,81E-02	9,93E-02

On remarque que pour cette teneur en chrome dans l'eau, il n'y a aucun risque pour la population concernant le chrome VI, que ce soit pour les adultes et les enfants et quelque soit leur consommation (faible ou forte), les quotients de danger étant inférieurs à 1. On peut cependant noter que les quotients de danger calculés pour les enfants sont plus élevés que pour les adultes, mais que dans cette catégorie de populations, les différences de consommation d'eau influent très peu sur le quotient de danger. L'apport alimentaire en chrome est très proche pour les adultes et pour les enfants alors que le rapport des poids est proche d'un facteur 3.

b) Chrome III

La DJA est égale à $TDI = 5.10^{-3}$ mg/kg/j (2.2.1b)). Etant donné l'hypothèse précédente selon laquelle le chrome dans l'eau de distribution est sous forme hexavalente à 100%, l'apport en chrome III est uniquement dû à l'alimentation. On constate que l'apport total en chrome trivalent par ingestion n'excède pas l'apport nutritionnel conseillé (vu au 2.1.22.1.2a). Le tableau suivant présente les différents quotients de danger.

Tableau 13 : Détermination des quotients de danger (QD) pour le chrome trivalent

		Scénario			
		1	2	3	4
Apport en Cr III (ingestion)	mg/j	0,0639	0,0639	0,0594	0,0594
Facteur de pondération		1	1	1	1
Poids	kg	63	63	24	24
DJE	mg/kg/j	0,00101	0,00101	0,00248	0,00248
DJA	mg/kg/j	5,00E-03	5,00E-03	5,00E-03	5,00E-03
QD		2,03E-01	2,03E-01	4,95E-01	4,95E-01

Remarque : par hypothèse (cf. 2.3.1a)), l'ensemble du chrome présent dans l'eau est sous forme de chrome hexavalent ; les différences de consommation d'eau n'ont donc pas d'influence sur l'apport total par ingestion pour le chrome trivalent.

Les quotients de danger sont également tous inférieurs à 1. Il n'y a donc pas de risque pour le chrome III à des concentrations de 1µg/L en chrome total dans l'eau de distribution. Là encore, les quotients de danger pour les enfants sont supérieurs aux quotients de danger pour les adultes.

On peut constater que les quotients de danger pour le chrome trivalent sont bien supérieurs à ceux calculés pour le chrome hexavalent, bien que la DJA du chrome trivalent soit supérieure à celle du chrome hexavalent. Cependant, l'apport en chrome par les aliments est largement supérieur à l'apport par l'eau (avec une teneur en chrome de 1 µg/L) et la proportion de chrome trivalent y est alors largement supérieure (90% du chrome total).

2.4.2 Calcul de la teneur en chrome dans l'eau de distribution à partir de laquelle le quotient de danger est supérieur à 1 (teneur « critique »)

Il s'agit ici de déterminer une teneur en chrome dans l'eau (en conservant l'hypothèse que l'ensemble du chrome présent dans l'eau est sous forme de chrome hexavalent) à partir de laquelle le quotient de danger devient supérieur à la valeur 1. Le calcul ¹ a été mené pour les quatre scénarios sélectionnés (cf. 2.3.2). Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 14 : Teneur « critique » en chrome dans l'eau (en µg / L)

	Fort consommateur	Faible consommateur
Adulte	200	247
Enfant	120	142

Les forts consommateurs d'eau (adultes comme enfants) sont logiquement plus exposés que les faibles consommateurs, toute chose égale par ailleurs. Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, les enfants sont plus exposés que les adultes. Il est intéressant de comparer ces valeurs «critiques » aux valeurs issues de la base SISE-Eaux et de rappeler à juste titre qu'en France, entre 2000 et 2005, 2 dépassements de la limite de qualité pour le chrome ont été répertoriés (à hauteur de 51 µg/L et 199 µg/L).

Remarquons que les valeurs obtenues dans le cadre de ces scénarios et des hypothèses émises sont relativement supérieures à la limite de qualité de 50 µg/L . De tels dépassements dans les eaux de distribution ne peuvent s'expliquer que par des pollutions accidentelles.

2.4.3 Analyse de sensibilité

- a) *Analyse de sensibilité relative au calcul des quotients de danger pour les quatre scénarios*

L'analyse de sensibilité des résultats est présentée dans le tableau suivant :

¹ Teneur en chrome (µg/L) = (DJA x P/F – Apport Cr alim x 10⁻³) x 10³ / consommation eau

Tableau 15 : Analyse de sensibilité relative au calcul des quotients de danger

Scénario	Paramètre	Valeur utilisée	Gamme de valeurs	Référence	QD	
					Cr VI	Cr III
1	Apport journalier en chrome par les aliments (µg/j)	71	71 - 96,2	Leblanc 2004	0,0415 - 0,0548	0,203 - 0,275
	% de Cr VI / Cr T dans les aliments	10	0 - 50		0,0039 - 0,192	0,225 - 0,113
	Consommation d'eau (L/j)	0,74	0,74 - 2	Beaudeau, OMS	0,0415 - 0,0481	0,203 - 0,203
	Teneur en chrome dans l'eau (µg Cr VI/L)	1	0 - 50		0,0376 - 0,233	0,203 - 0,203
	Poids (kg)	63	42 - 70	Ciblex, US EPA	0,0622 - 0,0373	0,304 - 0,183
2	Apport journalier en chrome par les aliments (µg/j)	71	71 - 96,2	Leblanc 2004	0,0424 - 0,0557	0,203 - 0,275
	% de Cr VI / Cr T dans les aliments	10	0 - 50		0,00481 - 0,193	0,225 - 0,113
	Consommation d'eau (L/j)	0,91	0,91 - 2	Beaudeau, OMS	0,0424 - 0,0481	0,203 - 0,203
	Teneur en chrome dans l'eau (µg Cr VI/L)	1	0 - 50		0,0376 - 0,278	0,203 - 0,203
	Poids (kg)	63	42 - 70	Ciblex, US EPA	0,0636 - 0,0381	0,304 - 0,183
3	Apport journalier en chrome par les aliments (µg/j)	66	66 - 102	Leblanc 2004	0,0981 - 0,148	0,495 - 0,765
	% de Cr VI / Cr T dans les aliments	10	0 - 50		0,00639 - 0,465	0,55 - 0,275
	Consommation d'eau (L/j)	0,46	0,46 - 1	Beaudeau, OMS	0,0981 - 0,106	0,495 - 0,495
	Teneur en chrome dans l'eau (µg Cr VI/L)	1	0 - 50		0,0917 - 0,411	0,495 - 0,495
	Poids (kg)	24	10 - 25	OMS, US EPA	0,0941 - 0,235	0,475 - 1,19
4	Apport journalier en chrome par les aliments (µg/j)	66	66 - 102	Leblanc 2004	0,0993 - 0,149	0,495 - 0,765
	% de Cr VI / Cr T dans les aliments	10	0 - 50		0,00762 - 0,466	0,55 - 0,275
	Consommation d'eau (L/j)	0,55	0,55 - 1,23	Beaudeau, OMS	0,0993 - 0,109	0,495 - 0,495
	Teneur en chrome dans l'eau (µg Cr VI/L)	1	0 - 50		0,0917 - 0,473	0,495 - 0,495
	Poids (kg)	24	10 - 25	OMS, US EPA	0,0953 - 0,238	0,475 - 1,19

Remarques : les valeurs maximales utilisées pour l'apport journalier par les aliments correspondent au P₉₅ (cf. 2.3.1a)) ; dans la mesure où la proportion (Cr VI/Cr III) a été choisie « arbitrairement » et où la majorité du chrome contenu dans les aliments est sous forme trivalente, une gamme de 0 à 50% a été choisie ; les valeurs de consommation maximales correspondent au maximum entre la valeur fournie par l'OMS (2L/j pour les adultes et 1 L/j pour les enfants) et le P₉₅ issu de l'étude Beaudeau ; les teneurs en chrome ont été proposées en tenant compte du fait que la totalité du chrome présent dans l'eau est sous forme de chrome hexavalent (valeurs variant de l'absence de chrome dans l'eau à la limite de qualité de 50 µg/L) ; les poids les plus faibles sont issus de la base CIBLEX pour les adultes, de l'OMS pour les enfants et les plus élevés correspondent aux poids proposés par l'US EPA ; dans la mesure où la totalité du chrome présent dans l'eau de consommation a été assimilé à du chrome hexavalent, les variations sur la consommation d'eau et sur la teneur en chrome dans l'eau n'influent pas sur le QD calculé pour le chrome trivalent (cases grisées dans le tableau).

➤ **Chrome hexavalent**

Quelques soient les valeurs utilisées pour chacun des paramètres, les quotients de danger sont inférieurs à la valeur limite de 1. La plus forte variation observée pour les quotients de danger est due à la variation de la part de Cr VI dans les aliments et dans une moindre mesure à la teneur en chrome (donc en Cr VI) dans l'eau. Dans la mesure où les apports alimentaires journaliers et où les consommations d'eau varient peu (par rapport aux autres paramètres), leur influence est moins importante sur les quotients de danger.

➤ **Chrome trivalent**

De manière générale, les quotients de danger sont plus élevés pour le chrome trivalent que pour le chrome hexavalent (cf. 2.4.1b)). Remarquons que pour les enfants de poids plus faibles (valeur de 10 kg retenue), le quotient de danger vaut **1,19** et par définition des effets à seuils, les effets augmentent avec la dose au-delà de la valeur 1. Cependant, les études toxicologiques ne font état d'aucun effet néfaste, bien qu'une VTR ait pu être proposée (cf. 2.1.3a) et 2.2.1b)). Il n'est pas possible à l'heure actuelle de caractériser le risque encouru. On note également qu'un poids moyen de 10 kg pour les enfants de 4 à 14 ans est une valeur très faible (non représentative pour les enfants français) et donc très maximisante.

b) Analyse de sensibilité relative aux calculs des teneurs « critiques » en chrome

Les teneurs « critiques » en chrome ont été calculées en tenant compte des hypothèses retenues pour les quatre scénarios (valeurs rappelées dans le tableau ci-dessous). L'hypothèse selon laquelle le chrome présent dans l'eau est sous forme de chrome hexavalent dans sa totalité est conservée. Une analyse de sensibilité a donc été menée dans le cadre de ces calculs, dont les résultats sont donnés dans le tableau suivant, les gammes de valeurs étant les mêmes que celles utilisées pour la première étude de sensibilité (cf. 2.4.3a)).

**Tableau 16 : Analyse de sensibilité relative aux calculs des teneurs
« critiques » en chrome VI**

	Adulte		Enfant	
	Valeur utilisée	Teneur en Cr (µg/L)	Valeur utilisée	Teneur en Cr (µg/L)
Scénarios initiaux	0,91L ; 63 kg ; 71 µg/j ; 10%	200	0,55 L ; 24 kg ; 66 µg/j ; 10%	120
Consommation d'eau maximisée	2L	91	1,23 L	53
Poids minimisés	42 kg	131	10 kg	43
Consommation alimentaire maximisée	96 µg/j	197	102 µg/j	113
Part de Cr VI dans les aliments	50%	169	50%	71

Remarque : seules les valeurs pour les forts consommateurs ont été réunies dans le tableau (teneurs critiques inférieures aux teneurs obtenues dans l'hypothèse de faible consommation).

On peut noter que la plupart des valeurs utilisées (permettant le calcul des teneurs « critiques » les plus faibles) ne permettent pas de descendre sous la limite de qualité pour le chrome dans l'eau de distribution. On ne peut cependant pas ignorer qu'un dépassement de cette limite pourrait induire des effets néfastes pour des enfants pour des enfants de faible poids (10 kg) et que les enfants consommant 1,23 L d'eau par jour encourent un risque pour des teneurs très proches de la teneur limite. D'après l'étude de Zhang et Li (1987), ces effets néfastes regroupent des ulcères buccaux, des diarrhées, des douleurs abdominales, des vomissements (effets observés pour des teneurs de 20 mg Cr/L).

2.5 Incertitudes

2.5.1 Incertitudes sur les VTR

La problématique majeure, pour le Cr VI comme pour le Cr III, est l'extrapolation des expérimentations animales à l'homme. Les VTR utilisées ne proviennent en effet que d'études animales. Cette extrapolation a été réalisée par tous les organismes en considérant que l'homme est 10 fois plus sensible que l'animal (facteur maximisant de 10).

Pour le Cr III, la VTR choisie a été celle du RIVM. Cependant, les facteurs d'incertitudes sont assez faibles (100) et ne tiennent pas compte du manque de données expérimentales, ou de facteurs allométriques.

Concernant le Cr VI, la même étude a été exploitée par tous les organismes. La principale limite à cette étude est son ancienneté (1958). Le RIVM annonce même une VTR provisoire, attendant plus de données génotoxiques sur le Cr VI. Seuls les facteurs d'incertitudes changent selon les organismes. Le scénario le plus maximisant possible a été choisi (donc la VTR la plus faible), même s'il faut rester conscient de ces marges de sécurité.

2.5.2 Incertitudes sur les scénarios

➤ Voies d'exposition non retenues

Les voies d'exposition non retenues par manque de données (cutanée, inhalation de particules sous la douche) pourraient représenter une incertitude quant aux quotients de dangers calculés. Néanmoins, l'exposition étant très faible, on peut penser que le risque sera également faible.

➤ **Apport par l'alimentation**

La méthode utilisée pour estimer les teneurs en chrome par l'alimentation (Leblanc, 2004) offre l'avantage d'obtenir des données d'exposition assez fines dans la mesure où les aliments sont analysés « tels que consommés » par le consommateur.

Il y a ainsi moins d'incertitudes qu'en croisant les données de contaminations d'aliments brutes issues de plan de surveillance (INRA) et les données de consommations individuelles alimentaires nationales (INCA). Néanmoins, cela reste un ordre de grandeur des apports en chrome qui ne tient pas compte des variabilités individuelles.

La teneur totale en chrome dans les aliments a été déterminée par ICP-MS, un système de détection multi-élémentaire et sensible, après minéralisation des échantillons par un système de micro-ondes sous pression. L'incertitude est liée à la limite de détection de ce système, qui est de 15 µg/kg de poids frais. Elle est donc assez faible. Par ailleurs, les variations de teneur au sein d'un même genre d'aliment n'ont pas été prises en compte de même que les variations géographiques et temporelles.

➤ **Apport par l'eau**

Les données de l'enquête INCA sont représentatives des années 1998 et 1999 et donc ne reflètent pas réellement la situation actuelle. On peut notamment penser que la consommation d'eau du robinet a chuté depuis, étant donné la tendance à sa désaffection au profit d'eaux embouteillées. Enfin les analyses de chrome dans l'eau de distribution étant peu fréquentes, elles peuvent ne pas être représentatives de la réalité, et donc de l'exposition de la population.

2.6 Discussion

2.6.1 L'évaluation des risques sanitaires

L'évaluation des risques sanitaires menée tient compte de plusieurs paramètres caractéristiques de la population française (consommation alimentaire, consommation d'eau, poids) et des caractéristiques environnementales du chrome relevées sur le territoire français. Une hypothèse maximisante a cependant été retenue : l'ensemble du chrome présent dans l'eau est sous forme hexavalente.

Cette évaluation constitue un état des lieux actuel de l'exposition de la population française. Les quotients de danger, tous inférieurs à la valeur 1, nous permettent de considérer que les risques sont faibles pour la population française.

Le calcul permettant de déterminer la valeur en chrome dans l'eau à partir de laquelle le quotient de danger est supérieur à 1 conduit à des valeurs, dans les cas les plus défavorables (forte consommation d'eau, poids faibles), bien supérieures à la limite de qualité pour le chrome dans l'eau destinée à la consommation humaine.

Au vu des données actuelles disponibles, la limite de qualité pour le chrome dans l'eau de distribution n'est pas remise en cause. Remarquons que cette teneur ne tient pas compte de la part en chrome hexavalent et en chrome trivalent ; l'évaluation des risques a cependant montré que les risques liés à la présence du chrome dans l'eau sont très faibles et il ne serait sans doute pas nécessaire d'imposer la mesure du chrome total et du chrome hexavalent aux unités de distribution. L'US EPA propose cependant d'augmenter la limite de qualité à 100 µg Cr/L. Or, l'analyse de sensibilité a montré que dans des situations maximisantes (forte consommation d'eau pour des enfants de très faible poids), un risque était encouru pour des teneurs de 43 µg/L. La limite de qualité de 50 µg/L n'est donc pas excessive.

2.6.2 Les valeurs toxicologiques de référence

Comme nous venons de le rappeler, le quotient de danger peut être supérieur à 1 pour des situations maximisantes. La VTR utilisée pour le chrome trivalent est également maximisante car elle ne tient compte que des composés solubles (la VTR pour les composés insolubles est 1000 fois supérieure). L'utilisation de cette VTR implique de considérer le chrome trivalent dans les aliments uniquement sous forme soluble (donnée non disponible dans la littérature actuelle). Mais à l'heure actuelle, les effets néfastes liés à une exposition chronique par voie orale ne sont pas connus pour le chrome trivalent et sont largement insuffisants pour le chrome hexavalent. Les différentes études relatives au chrome trivalent ne font état d'aucun effet observé, bien qu'une VTR ait pu être calculée, et cela même pour des expositions aiguës. Pour le chrome hexavalent en revanche, des effets liés à une exposition aiguë et des effets liés à une exposition chronique à plus forte dose ont été observés et la poursuite d'études permettrait de mieux caractériser les risques encourus par les populations exposées et d'améliorer les différentes valeurs toxicologiques de référence. Les données concernant les effets liés à une exposition au chrome par voie orale sont donc limitées, ce qui est moins le cas pour l'exposition par voie respiratoire. Remarquons que les données relatives à l'exposition par voie cutanée sont encore plus limitées que par voie orale.

2.6.3 Amélioration des connaissances

D'autres paramètres nécessitent d'être améliorés et l'acquisition de nouvelles données apparaît donc comme nécessaire afin de mieux quantifier les risques liés à l'ingestion de chrome. Ainsi, la part respective de chrome hexavalent et de chrome trivalent dans les aliments est très peu renseignée ; la situation est identique pour l'eau de consommation. De même, il serait intéressant d'évaluer le risque pour les nourrissons, certainement plus sensibles que les enfants (poids en moyenne de 5 kg selon l'OMS). Mais leurs apports en chrome par l'eau et les aliments n'ont pas été précisément évalués. Des caractérisations plus détaillées permettraient donc d'affiner cette évaluation des risques.

3 Gestion du risque

3.1 Traitements pour éliminer le chrome

Les propriétés ioniques des deux espèces de chrome présentes dans l'eau vont influencer le choix de traitement.

3.1.1 Procédés d'adsorption

➤ Résines échangeuses d'ions

Le chrome III et le chrome VI existent dans l'eau de façon respective sous forme cationique et anionique. Pour les résines échangeuses d'ions, une résine échangeuse de cation est requise pour le chrome III alors qu'une résine échangeuse d'anions est requise pour le chrome VI. Les résines autorisées (Circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166) pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine sont fournies en annexe 10.

➤ Charbon actif

Le principe du charbon actif est l'adsorption, c'est-à-dire la rétention de matières à filtrer sur la surface d'un solide, sans réaction chimique.

Le charbon actif est obtenu après plusieurs opérations (pyrolyse et oxydation ménagée) qui permettent de le rendre plus poreux. La structure poreuse permet d'augmenter notablement la surface d'échange avec l'eau. Il se présente alors comme sous forme de poudre ou de grains très légers. Les types de charbon actif autorisés Circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine sont fournies en annexe 10.

➤ Elimination du chrome par adsorption sélective : utilisation de sables recouverts d'oxydes métalliques (AFSSA, 2005)

Les oxyhydroxydes de fer peuvent retenir à 99 % le chrome hexavalent. La régénération se fait à la soude. Les études sur les compétitions d'adsorption ont montré que la présence d'arsenic V diminue l'adsorption des chromates.

Le dioxyde de manganèse est capable à pH compris entre 4 et 7 d'oxyder le chrome III en chrome VI et de retenir sélectivement le chrome VI.

3.1.2 Déchromatation

Ce traitement se déroule en deux étapes. La première étape consiste à réduire le chrome hexavalent en chrome trivalent, plus facilement précipitable avec un réactif fortement réducteur. Plusieurs réactifs peuvent être employés, notamment le bisulfite de sodium

(NaHSO_3) ou le sulfate ferreux (FeSO_4) qui sont les plus utilisés, mais aussi l'anhydride sulfureux et ses dérivés (cf. annexe 11). L'utilisation de bactéries possédant des enzymes particulières leur permettant de transformer le chrome VI en chrome III a été testée avec succès en laboratoire. Le procédé se composerait d'un bioréacteur dans lequel le chrome III précipite, s'accumule et devient donc récupérable. La deuxième étape consiste à précipiter les composés de chrome trivalent à l'état d'hydroxydes. Cette opération se faisant avec un rendement optimal pour des valeurs de pH entre 7,8 et 8,2. Les bases les plus souvent employées pour la neutralisation sont la chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la soude NaOH . Ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie du chrome pour le traitement des effluents. Notons également qu'il est préconisé de traiter ces effluents avant mélange avec d'autres effluents (contenant notamment des ions CN^- , comme c'est souvent le cas dans les industries de traitement de surface).

3.1.3 Autres traitements

L'US EPA (2003) et Santé Canada suggèrent la coagulation floculation pour éliminer le chrome présent dans l'eau : les sels ferriques et les sels d'aluminium sont efficaces pour éliminer le chrome trivalent et les sels ferreux pour le chrome hexavalent (des compléments sont fournis en annexe 11). Pour le traitement du chrome trivalent, ils proposent également l'adoucissement à la chaux.

3.2 Recommandations en cas de dépassement

3.2.1 Mesures techniques prises lors d'accidents

Lors de contamination de nappes phréatiques par le chrome (le plus souvent du chrome hexavalent), plusieurs techniques de dépollution ont été mises en place.

Le pompage de la langue de pollution avec réduction du chrome par une unité de déchromation (cas de la pollution sur la commune de Saint-Perray et de la nappe de la craie de la vallée de l'Aronde ; cf. annexe 4) ou par un traitement sur résines échangeuses d'ions (contamination d'une nappe par la société Socrati) ont été mis en place.

La mise en place de barrière réactive avec injection d'un réducteur comme le fer (cf. Figure 2) ou d'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$) qui réduisent le chrome hexavalent en chrome trivalent, peuvent être préconisées dans le cas de nappes peu profondes.

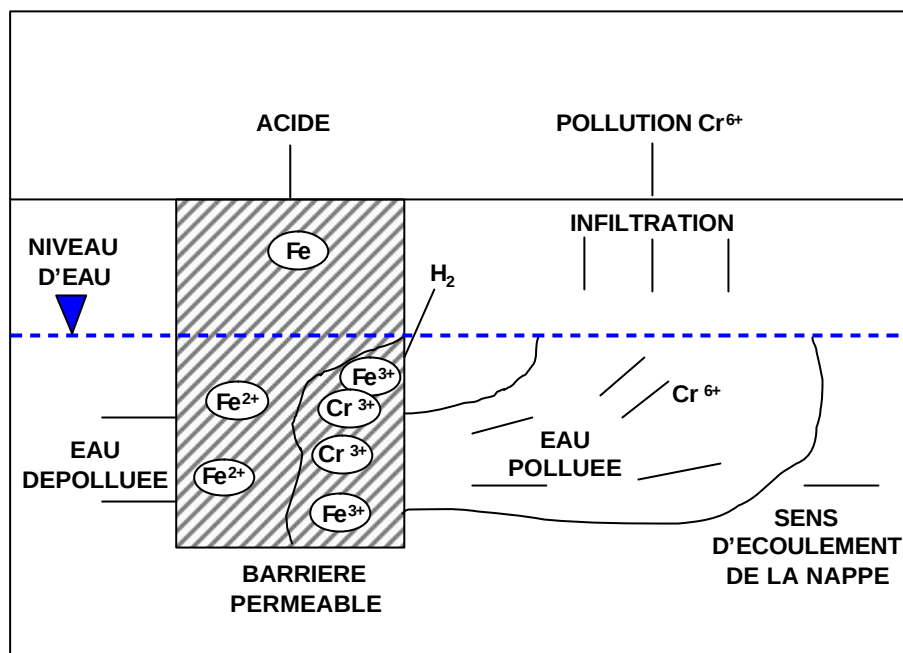


Figure 2 : Schéma de barrière chimique avec réduction du Cr^{6+} en Cr^{3+}

3.2.2 Mesures administratives

A l'heure actuelle, la fréquence des analyses du chrome dans les eaux de distribution est faible. Il est dosé dans les analyses de type RS (eau superficielle) et D2 (distribution), analyse en complément d'une D1. Les fréquences des analyses RS et D2 sont détaillées en fonction du débit et de la population desservie dans le décret n° 2003-461 du 21 mai 2003 (cf. annexe 12). On peut suggérer que ces analyses soient plus fréquentes pour les captages situés à proximité de sites industriels utilisant du chrome.

Lorsque la personne publique ou privée responsable de la distribution d'eau (PPPRDE), dans le cadre de sa surveillance de l'eau distribuée décèle une non-conformité à une limite de qualité, elle en informe immédiatement le maire et le préfet territorialement compétent. Lorsque la non-conformité est révélée lors du contrôle sanitaire, le préfet en est informé par le laboratoire d'analyses agréé.

Dans tous les cas, selon le code de la santé publique, lors d'un dépassement des limites de qualité, une enquête ayant pour but d'identifier l'origine de la présence dans les eaux de cette substance doit être menée et des mesures correctives doivent être prises le plus rapidement possible. Il s'agit en effet de gérer ces situations afin de ne pas engendrer d'éventuels effets néfastes pour la santé des consommateurs. En dernier recours, pour les substances faisant l'objet de limites de qualité, ce qui est le cas du chrome, une dérogation peut être octroyée, à condition qu'il n'y ait pas d'autres moyens raisonnables pour maintenir la distribution de l'eau et que l'ingestion de l'eau ne constitue pas un risque

pour la santé des consommateurs. Cette dérogation est valable pour une période maximale de 3 ans renouvelable une fois, une troisième dérogation pouvant être accordée par la Commission Européenne dans des cas exceptionnels. La demande de dérogation doit bien sûr s'accompagner d'un plan d'action d'amélioration de la qualité de l'eau. Un synoptique résumant ces étapes de gestion figure dans l'annexe 13.

3.2.3 Protocole de gestion

En se basant sur l'évaluation des risques sanitaires menée dans la deuxième partie, nous allons maintenant proposer des seuils pour les différentes options de gestion expliquées ci-dessus, lors d'un dépassement de la limite de qualité de l'eau de distribution en chrome total de 50 µg/L. Ces valeurs seuils correspondent aux teneurs en chrome pour lesquelles le quotient de danger devient supérieur à 1 dans des conditions maximisantes de consommation d'eau. Le protocole de gestion suivant est donc proposé.

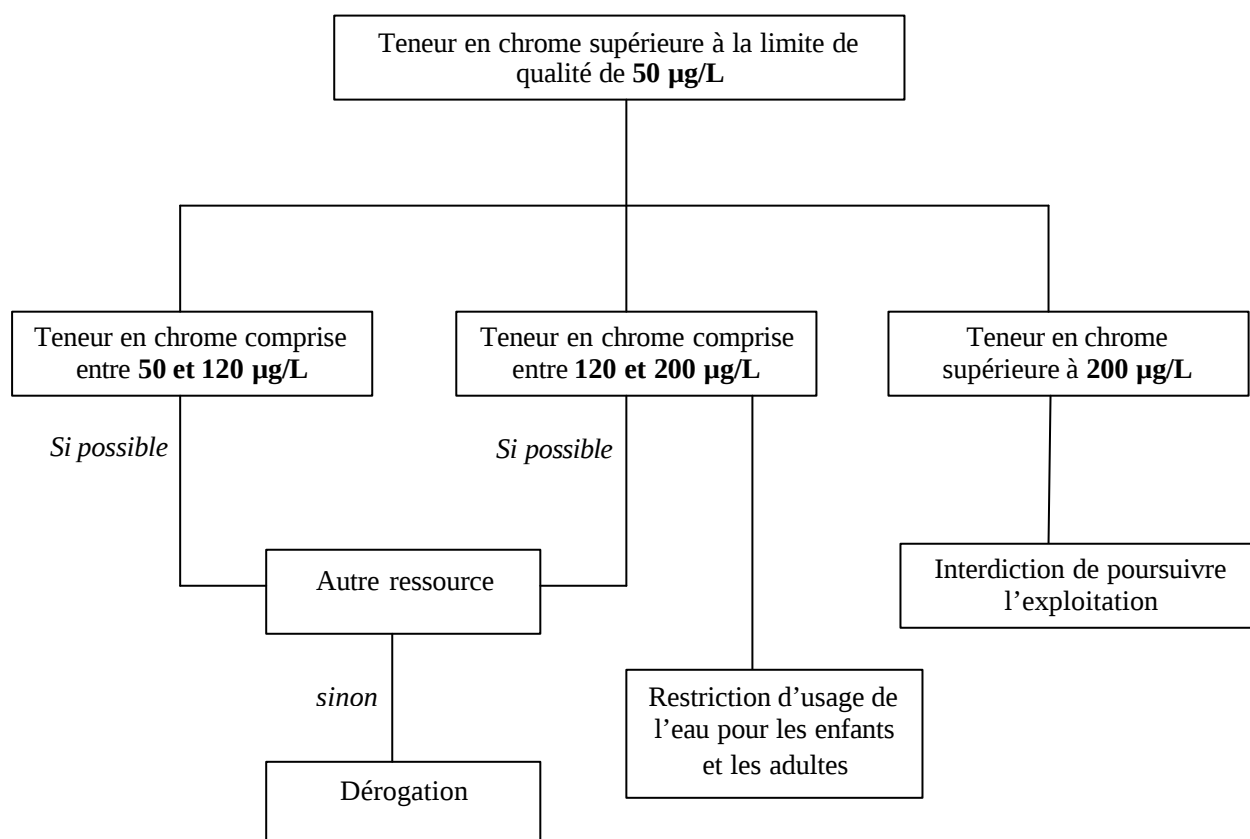


Figure 3 : Protocole de gestion lié aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les eaux de distribution

CONCLUSION

L'essentiel de l'apport quotidien en chrome provient des aliments, où la forme trivalente prédomine. Dans les eaux de distribution, la plus grande partie du chrome se trouve sous forme hexavalente.

Il ressort de l'évaluation des risques menée dans cette étude, que l'ingestion d'une eau contenant 1 µg/L de chrome total (98% des eaux enregistrées dans SISE-Eaux 2000-2005) n'expose pas un individu adulte ou enfant à un risque, les quotients de danger étant inférieurs à 1 pour le chrome hexavalent et le chrome trivalent.

L'analyse de sensibilité a cependant mis en évidence que pour les enfants de poids plus faibles (10 kg), le quotient de danger est supérieur à 1 pour le chrome trivalent. Mais les études toxicologiques actuelles ne font état d'aucun effet néfaste, malgré l'existence de valeurs toxicologiques de référence.

L'ingestion d'une eau dont la concentration en chrome est de 200 µg/L (valeur enregistrée dans la base SISE-Eaux 2000-2005) présente un risque en chrome hexavalent pour les adultes et les enfants. Cependant, de telles concentrations sont très rares et ponctuelles, et la population n'est y pas exposée sur de longues périodes.

A l'issue de cette étude, la limite de qualité de 50 µg/L établie par l'OMS n'est donc pas remise en cause.

L'évaluation des risques menée dans cette étude a également permis de définir des valeurs seuils en chrome total, pour lesquelles il peut y avoir un risque pour la santé. Ces valeurs ont permis d'établir un protocole de gestion des dépassements de la valeur réglementaire.

Néanmoins, il faut souligner la nécessité d'études complémentaires sur les effets du chrome, afin de mieux pouvoir évaluer le risque encouru lors de dépassements.

Une attention particulière devra être apportée aux rejets des industries utilisant du chrome, la contamination des eaux par le chrome étant essentiellement d'origine anthropique.

Quant aux traitements, certains éliminent bien les composés du chrome avant distribution, mais il faudra veiller à la en chrome trivalent résiduel, qui peut s'oxyder en chrome hexavalent lors de l'étape de désinfection.

Bibliographie

- Adachi S. (1987) ; Effect of chromium compounds on the respiratory system. Part 5. Long term inhalation of chromic acid mist in electroplating by C57BL female mice and recapitulation on our experimental studies. Jpn J Ind Health 29, 17-33 (in US EPA Cr VI, 1998).
- Adachi S., Yoshimura H., Katayama H. et al. (1986); Effects of chromium compounds on the respiratory system. Part 4. Long term inhalation of chromic acid mist in electroplating to ICR female mice. Jpn J Ind Health 28, 283-287 (in US EPA Cr VI, 1998).
- AFSSA-CNERNA-CNRS (2001) ; Apports nutritionnels conseillés pour la population française, 3ème édition, Coord. A.Martin, Eds tech et doc.
- AFSSA (1999) ; Enquête INCA (Individuelle et Nationale de la Consommation Alimentaire).
- AFSSA (2002) ; Avis de l'AFSSA relatif au projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 29 mai 1997 relatif aux matériaux et objets utilisés dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eau destinée à la consommation humaine. Saisine 2002-SA-0042.
- AFSSA (2004) ; Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.
- AFSSA (2005) ; Evaluation de l'utilisation des sables recouverts d'oxydes métalliques pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine et des eaux minérales naturelles, Les matériaux de filtration recouverts d'oxydes métalliques, Etude bibliographique, Saisines n° 2004-SA-0236 et 2005-SA-0005.
- Anderson, RA. (1993) ; Recent advances in the clinical and biochemical effects of chromium deficiency. Prog Clin Biol Res 380:221-234 (in US EPA Cr III, 1998).
- Anderson, RA. (1995) ; Chromium and parenteral nutrition, Nutrition 11(1 suppl.):83-86 (in US EPA Cr III, 1998).
- Armienta-Hernandez M. A., Rodriguez-Castillo R. (1995) ; Environmental exposure to chromium compounds in the Valley of Leon, Mexico. Environ. Health Perspect 103, 47-51 (in CTRC, 2001).
- ATSDR (1993) ; Toxicological profile for chromium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR (1998) ; Toxicological profile for chromium (update). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR (2000) ; Toxicological profile for chromium (update). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., et al. (2001) ; Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels RIVM, Rijnsinstituut voor volksgezondheid en milieu. Report 711 701 025 (in INERIS, 2005).
- Bagdon R. E., Hazon R. E. (1991) ; Skin permeation and cutaneous hypersensitivity as the basis for making risk assessments of chromium as a soil contaminant. Environ Health Perspect 92, 111-119 (in LCPE, 1994).
- Barceloux D. G. (1999) ; Chromium. Clin Toxicol, 37, 2, 173-194 (in INERIS, 2005).
- Beaudeau P., Zeghnoun A., Ledrans M., Volatier J.L. (2003) ; Consommation d'eau du robinet pour la boisson en France métropolitaine : résultats tirés de l'enquête alimentaire INCA1; Environnement, Risques et Santé 2003 ; 2(3) : 147-158.
- Borneff I., Engelhardt K., Griem W. et al. (1968) ; Carcinogenic substances in water and soil. XXII. Mouse drinking study with 3,4-benzopyrene and potassium chromate. Arch Hyg 152, 45-53 (in ATSDR, 2000).
- Bourne H.G., Yee H.T. (1950) ; Occupational cancer in a chromate plant, An environmental appraisal, Ind Med Surg, 19, 563-568 (in INERIS, 2005).
- BRGM, R39544 (1997) ; Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application et validation.
- Brieger H. (1920) ; The symptoms of acute chromate poisoning. Ztschr Exper Path Ther, 21, 393-408 (in INERIS 2005).
- Büning-Pfaue H., Strompen C. (1999) ; Bestimmung der Gebrauchssicherheit von Edetstahl-Kochtöpfen – Nickelfreisetzung aus Kochtöpfen aus Nichtrostendem Stahl. Institute for food science and food chemistry of the university of Bonn (in Euroinox, 2000).

- CE (2000) ; Preliminary draft-Risk assessment of chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. European Union. R326-330 0005 env.
- CE (2001) ; Draft risk assessment of chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. European Union. Brussels, Belgium. R326-330_0108_hh_UK (in INERIS, 2005).
- Chol  -doc n  85 (Septembre/Octobre 2004) – « Etude de l'alimentation totale » en France, Les minéraux et oligo  l  ments ; 1  re partie : calcium, chrome, cobalt, cuivre, lithium, magn  sium, manganèse, molybdène ; Jean-Charles Leblanc et Dr Philippe Verger.
- Chromate toxicity review committee - CTRC- (2001) ; Scientific review of toxicological and human health issues related to the development of a public health goal for chromium VI.
- Cohen M. D., Kargacin B., Klein C. B., Costa M. (1993) ; Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. Critical Reviews in Toxicology 23, 255-281 (in OEHA, 1999).
- Cohen S. R., Davis D. M., Kramkowski R.S . (1974) ; Clinical manifestations of chromic acid toxicity – Nasal lesions in electroplate workers. Cutis 13, 558-568 (in INERIS, 2005 ; US EPA Cr VI 1998).
- Conseil de l'Europe (2002) ; Service de la santé et de l'Accord partiel dans le domaine social et de la santé publique. Déclaration de principes du Conseil de l'Europe relatives aux matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires. Déclaration de principes relative aux métaux et aux alliages. Document technique. Lignes directrices sur les métaux et alliages utilisés comme matières destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires.
- Costa M (1997) ; Toxicity and carcinogenicity of Cr VI in animals models and humans. Critical review of Toxicology 27, 431-442 (in OEHA, 1999).
- CRECEP (1999) ; Co-normative research on test methods for materials in contact with drinking water.
- Cunat P.J. (1997) ; Healthy eating and drinking with stainless steel. 1  st SS Congress, Thailand (in Conseil de l'Europe, 2002).
- Davis CM., Sumrall KH., Vincent JB. (1996) ; A biologically active form of chromium may activate a membrane phosphotyrosine phosphatase (PTP), Biochemistry 35:12963-12969 (in US EPA Cr III, 1998).
- DeFlora S., Badolati GS., Serra D., et al. (1987) ; Circadian reduction of chromium in the gastric environment, Mutat Res 192:169-174 (in US EPA Cr VI 1998).
- Deutch W. J. (1997) ; Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination. CRC Press, Boca Ranton, 221pp (in CTRC, 2001).
- Elbetieha A., Al-Hamood M. H. (1997) ; Long-term exposure of male and female mice to trivalent and hexavalent chromium compounds: effect on fertility. Toxicology 116, 19-47 (in US EPA Cr VI 1998).
- EPA. (1984) ; Health effects assessment for trivalent chromium. Report to Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC by Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. EPA-540/1-86-035.
- EPA. (1990) ; Noncarcinogenic effects of chromium: Update to health assessment document. Research Triangle Park, NC: Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency. EPA 600/8 87/048F.
- EuroInox (2000) ; L'acier inoxydable: un matériau sain. Première   dition, 2000.
- Expert group on vitamins and minerals (2002) ; Review of chromium (update).
- Fishbein L. (1984) ; Overview of analysis of carcinogenic and/or mutagenic metals in biological and environmental samples: I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and selenium, Int J Environ Anal Chem 17:113-170.
- Glaser U., Hochrainer D., Kloppe H. et al. (1984) ; Inhalation studies with Wistar rats and pathophysiological effects of chromium. Report to Umweltbundesamt, D-1 UFOTLAN FTE 10606007/2. Berlin 156 (in US EPA Cr VI, 1998).
- Glaser U., Hochrainer D., Kloppe H. et al. (1985) ; Low level chromium VI inhalation effects on alveolar macrophages and immune function in Wistar rats. Arch Toxicol 57, 250-256 (in US EPA Cr VI 1998).
- Glaser U., Hochrainer D., Steinhoff D. (1990) ; Investigating of irritating properties of inhaled Cr VI with possible influence on its carcinogenic action. Eds. Berlin/New York, Springer Verlag (in US EPA Cr VI 1998).
- Guglhofer J., Bianchi V. (1991) ; Metals and their compounds in the environment. VCH Verlag, Weinheim, Germany (in Conseil de l'Europe, 2002).
- Hayes R.B., Lilienfeld A.M. and Snell L.M. (1979) ; Mortality in chromium chemical production workers : a retrospective study. Int J Epidemiol, 8, 365-374 (in WHO, 1988).
- IARC (1990) ; Chromium, nickel and welding. IARC Monographs on the Evaluation of.

- ICDA (1996) ; Stainless steel kitchen utensils as a source of chromium – toxicological implications. The chromium file n°1.
- INERIS - Chrome et ses dérivés (2005) ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ; 80 p.
- INSP Québec (2005) ; Validation de la politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.
- Ivankovic S., Preussman R. (1975) Absence of toxic and carcinogenic effects after administrations of high doses of chromic oxide pigment in subacute and long term feeding experiments in rats. Food Cosmet Toxicol 13:347-351 (in US EPA Cr III, 1998).
- Janus JA., Krajnc EI. (1990) ; Integrated criteria document chromium : effects, Appendix, Bilthoven, Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Protection (in LCPE, 1994).
- Johansson A., Wirenik A., Jarstrand C. et al. (1986) ; Rabbit alveolar macrophages after inhalation of hexa and trivalent chromium. Environ Res 39, 372-385 (in US EPA Cr VI 1998).
- Junaid M., Murthy C. M., Saxena D. K. (1996a) ; Embryotoxicity or orally administered chromium in mice: exposure during the period of organogenesis. Toxicol Lett, 84, 143- 148 (in INERIS, 2005, US EPA Cr VI 1998).
- Junaid M., Murthy C. M., Saxena D. K. (1996b) ;Embryo- and foetotoxicity of chromium in pregestationally exposed mice. Bull Environ Contam, 57, 327-334 (in INERIS, 2005).
- Juste C. (1995) ; Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Convention ADEME-INRA, publié par ADEME Ed. 209pp.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (1992) ; Trace elements in soils and plants, Boca Raton, CRC Press, 315p, 2nd Ed (in INERIS, 2005).
- Kanoja R. K., Junaid M., Murthy R. C. (1996) ; Chromium induced teratogenicity in female rat. Toxicol Lett 89, 207-213. (in US EPA Cr VI 1998).
- Kaufman D. B., DiNicola W., McIntosh R. (1970) ; Acute potassium dichromate poisoning: treated by peritoneal dialysis. Am J Dis Child 119, 374-376 (in OEHA, 1999).
- Labstat Incorporated (1992) ; «An Evaluation of Changes in the Chromium Content of Whole Tobacco from Canadian Cigarettes during the Period 1968-1988», préparé pour Santé et Bien-être social Canada (in LCPE, 1994).
- Langard S., Gundersen NJ., Tsalev DL. et al. (1978) ; Whole blood chromium level and chromium excretion in the rat after zinc chromate inhalation, Acta Pharmacol Toxicol 42:142-149 (in US EPA Cr VI 1998).
- Langard S. (1980) ; A survey of respiratory symptoms and lung function in ferrochromium and ferrosilicon workers. Int Arch Occup Environ Health, 46, 1-9 (in INERIS, 2005).
- Langard S., Norseth T. (1986) ; Chromium. In : Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, ed. Handbook on the toxicology of metals, Vol II : Specific metals. 2nd ed. Amsterdam : Elsevier Science Publishers B.V., 185-210 (in WHO, 2000).
- Langard S., Andersen A. and Ravnstad J. (1990) ; Incidence of cancer among ferrochromium and ferrosilicon workers an extended observation period. Br J Ind Med, 47, 14-19 (in INERIS, 2005).
- Lauwerys R (1999) ; Chrome. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Masson Eds, pp. 188-198 (in INERIS, 2005).
- Leblanc JC., (2004) ; Etude de l'alimentation totale française, Mycotoxines, minéraux et éléments traces, INRA.
- Lindberg E., Versterberg O. (1983) ; Monitoring exposure to chromic acid in chromeplating by measuring chromium in urine. Scand J Work Environ Health 9, 333-340 (in US EPA Cr VI 1998).
- Lindberg E., Hedenstierna G. (1983) ; Chrome plating: symptoms, findings in the upper airways, and effects on lung function. Arch Environ Health 6 367-374 (in INERIS, 2005 ; US EPA Cr VI 1998).
- Lofroth G. (1978) ; The mutagenicity of hexavalent chromium is decreased by microsomal metabolism. Naturwissenschaften 65, 207-208 (in US EPA Cr VI, 1998).
- Lofroth G., Ames, B. N. (1978) ; Mutagenicity of inorganic compounds in Salmonella typhimurium: arsenic, chromium and selenium. Am Environ Mut Soc 8th Meeting. Mutat Res 53, 65-66 (in US EPA Cr VI, 1998).
- Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE)– Liste des substances d'intérêt prioritaire- Rapport d'Evaluation (1994) ; Le chrome et ses composés.
- Lucas J.B., Kramkowski R.S. (1975) ; Health hazard evaluation determination. National Institute for Occupational Safety and Health, U.S. department of Health, Education and Welfare. Cincinnati, OH. 74-87-221 (in INERIS, 2005 ; US EPA Cr VI 1998).
- MacKenzie R. D., Byerrum R. U., Decket C. F. et al. (1958) ; Chronic toxicity studies II. Hexavalent and trivalent chromium administered in drinking waters to rats. Am Med Assoc Arch Ind Health, 18, 232-234 (in INERIS, 2005, US EPA Cr VI 1998).

- Major R. H. (1922) ; Studies on a case of chromic acid nephritis. Johns Hopkins Hospital Bulletin 33, 56-61 (in INERIS, 2005).
- Malsch PA., Proctor DM., Finley BL. (1994) ; Estimation of a chromium reference concentration using the benchmark dose method : a case study, Regl Toxicol Pharmacol 20:58-82 (in US EPA Cr VI 1998).
- Mancuso TF. (1975) ; International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto, Canada, Oct. 27-31 (in US EPA Cr VI 1998).
- Mertz W. (1993) ; Chromium in human nutrition: a review. J Nutr 123:626-633 (in US EPA Cr III, 1998).
- Meyer N., Helynck B., Ledrans M. et al. (1999) ; Evolution of biological impregnation of a population exposed to high concentration of arsenic in water supply, Ferrete, 1997, Rev Epidemiol Santé Publique, 47 : 315-21.
- Ministère de l'Environnement, Ontario (2003) ; Document d'aide technique pour les normes, directives et objectifs associés à la qualité de l'eau potable en Ontario.
- Nettesheim P., Hanna M.G. Jr., Doherty D.G. et al. (1971) ; Effect of calcium chromate dust, influenza virus, and 100 R wholebody X-radiation on lung tumor incidence in mice. J Nat Cancer Inst 47, 1129-1144 (in US EPA Cr VI, 1998).
- NRC National Research Council (1989) ; Recommended dietary allowances, 10th ed. Washington, DC : National Academy of Sciences, 241-243 (in ATSDR, 1993).
- Office of Environmental health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency (1999) ; Public Health Goal for chromium in drinking water.
- Paustenbach D. J., Sheehan P. J., Paull J. M., Wisser L. M., Finley B. L. (1992) ; Review of the Allergic Contact Dermatitis Hazard Posed by chromium-contaminated soil: identifying a Safe Concentration. J. Toxicol Environ Health 37, 177-207 (in LCPE, 1994).
- Raihane K. (1999) – La contamination des ressources en eau par l'arsenic, le nickel et le chrome : situation en France et quelques exemples à l'étranger, ENGREF.
- Rodicq M. (2005) ; Etude préalable à la réalisation d'une EQRS vis-à-vis des ETM présents dans les sols réunionnais, Mémoire IGS, ENSP.
- Saltzman BE., Cholak J., Schafer LJ., et al. (1985) ; Concentration of six metals in the air of eight cities, Environ Sci Technol 19:328-333 (in LCPE, 1994).
- Saner G., Yuzbasiyan V., Cigdem S. (1984) ; hair chromium concentration and chromium excretion in tannery workers. Br J Ind Med 41, 263-266 (in US EPA Cr VI 1998).
- Saryan L.A., Reedy M. (1988) ; Chromium determinations in a case of chromic acid ingestion. J Anal Toxicol, 12, 162-164 (in US EPA Cr VI 1998).
- Schroeder HA, Balassa JJ, Vinton WH Jr (1965) ; Chromium, cadmium and leads in rats: effects on lifespan, tumors and tissue levels. J Nutr 85:51-66 (in US EPA Cr III, 1998).
- Sloff W. (1990) ; Integrated criteria document chromium, RIVM-report n° 710401002, including appendix to the report: JA Janus, El Krajnc (1990): Integrated criteria document chromium: effects (in INERIS, 2005).
- Suzuki Y., Fukuda K. (1990) ; Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid and glutathione with special reference to the rat lung, Arch Toxicol 64:169-176 (in US EPA Cr VI 1998).
- Testud François (2005) ; Pathologie toxique professionnelle et environnementale ; Editions ESKA ; pp. 203, 210.
- US Geological Survey (2003) ; Mineral Commodity Summaries.
- US EPA (1980) ; Ambient water quality criteria for chromium. US Environmental Protection Agency. EPA 440/5-80-006.
- US-EPA (1998) ; Toxicological review of trivalent chromium, IRIS.
- US-EPA (1998) ; Toxicological review of hexavalent chromium, IRIS.
- US EPA (2003) ; Water treatment technology feasibility support document for chemical contaminants; in support of EPA six-year review of national primary drinking water regulations.
- Wiegand HJ., Ottenwalder H., Bolt HM. (1985) ; Fast uptake kinetics in vitro of 51Cr(VI) by red blood cells of man and rat, Arch Toxicol 57:31-34 (in US EPA Cr VI 1998).
- WHO (1988) ; Chromium, Geneva, Environmental Health Criteria No.61.
- WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark (1994) ; Updating and revision of the air quality guidelines for Europe, Report of the WHO Working Group on Inorganic Air Pollutants, publication n° EUR/ICP/EHAZ 94 05/MT04 (in INERIS, 2005).
- WHO (1996) ; Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information, Geneva.
- WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark (2000) ; Air Quality Guidelines Second Edition, Chapter 6.4, Chromium.

- Zhang J., Li X. (1987) ; Chromium pollution of soil and water in Jinzhou. J Chin Prevent Med, 21, 262-264 (in US EPA Cr VI, 1998).
- Zhang J., Li X. (1997) ; Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in water. J Occup Envri Med 39, 315-319 (in OEHHA, 1999).

Textes réglementaires

- Circulaire DG 5/VS 4 n°2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine
- Décret n° 2003-461 du 21 mai 2003 relatif à certaines dispositions réglementaires du code de la santé publique.

Sites internet

- <http://www.brgm.fr/Fichiers/Georama/georamaN5.pdf> (Journal d'info du BRGM Mars 2002)
- <http://www.chromium-asoc.com> (ICDA/ geography of chromite ore)
- <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/reviewofchrome.pdf>
- <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/docsup-appui/chromium-chrome.html> (Santé Canada, Mise à jour : 2004-06-03)
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Chrome>
- http://atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/correction_en10_2005.pdf

Liste des annexes

Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques des différents composés du chrome

Annexe 2 : Usages industriels du chrome et de ses dérivés

Annexe 3 : Usages médicaux du chrome

Annexe 4 : Exemples de contamination en chrome

Annexe 5 : Valeurs guides utilisées pour les sites et sols pollués

Annexe 6 : Eaux de distribution ayant eu des teneurs maximales en chrome supérieures à
10 µg/L en France entre 2000 et 2005 (SISE-Eaux)

Annexe 7 : Concentration en chrome dans les aliments

Annexe 8 : Développement d'un processus tumoral dû à l'ingestion de chrome

Annexe 9 : Estimation des apports journaliers en chrome

Annexe 10 : Procédés autorisés pour l'adsorption du chrome dans les eaux destinées à la
consommation humaine

Annexe 11 : Compléments sur les traitements du chrome dans l'eau

Annexe 12 : Fréquence des prélèvements d'eau à analyser en fonction du type d'analyse
pour l'élément chrome

Annexe 13 : Schéma de gestion des dépassements des limites de qualité des eaux de
distribution

Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques de différents composés du chrome

Composés	Masse molaire (g/mol)	Densité	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité (g/L)
Trichlorure de chrome (III) <chem>CrCl3</chem>	158,36	2,76 à 15°C	1150	Sublimation à 1300	-
Ferrochromite (III) <chem>FeCr2O4</chem>	223,84	4,97 à 20°C	-	-	Insoluble dans l'eau
Oxyde de Chrome (III) <chem>Cr2O3</chem>	151,99	5,21	2266	4000	Insoluble dans l'eau et dans l'éthanol
Dioxyde de chrome (IV) <chem>CrO2</chem>	83,99	-	Décomposition à 300°C	-	Insoluble dans l'eau
Dichromate d'ammonium (VI) <chem>(NH4)2Cr2O7</chem>	252,06	2,15 à 25°C	Décomposition à 170°C		308 g/L à 15°C dans l'eau ; soluble dans l'éthanol
Trioxyde de chrome (VI) <chem>CrO3</chem>	99,99	2,7 à 25°C	196	-	617 g/L à 0°C dans l'eau ; soluble dans l'éthanol et l'éther
Chromate de Potassium (VI) <chem>K2CrO4</chem>	194,2	2,73 à 18°C	968,3	-	629 g/L à 20°C dans l'eau ; insoluble dans l'éthanol
Dichromate de potassium (VI) <chem>K2Cr2O7</chem>	294,18	2,676 à 25°C	398	Décomposition à 500°C	49 g/L à 0°C ; insoluble dans l'éthanol
Chromate de sodium (VI) <chem>Na2CrO4</chem>	161,97	2,710	792	-	873 g/L à 30°C dans l'eau; insoluble dans l'eau
Dichromate de sodium dihydraté (VI) <chem>Na2Cr2O7.2H2O</chem>	298	2,52 à 13°C	356,7	Décomposition à 400°C	2300 g/L à 0°C dans l'eau; insoluble dans l'éthanol

Annexe 2 : Usages industriels du chrome et de ses dérivés

Domaines d'utilisation

- Le chrome se rencontre dans :

- la production du chrome métal;

- la soudure d'alliages contenant du chrome. La soudure sur acier inoxydable par le processus manuel à l'arc électrique libère des particules qui, après leur déposition dans la zone respiratoire, permettent la solubilisation progressive du chrome. D'autre part, les particules libérées par la soudure sous gaz inerte (MIG) ne sont pas très solubles.

- Le chrome entre dans la composition d'alliages durs avec le fer, le nickel, le cobalt...dont il augmente la résistance à la corrosion. L'acier inoxydable dit acier inox contient 12 à 25% de chrome, 0 à 20% de nickel et moins de 0,5% de carbone. L'acier allié au chrome est utilisé dans l'outillage et dans des matériaux de découpe tels que ciseaux, couteaux et mèches. Les alliages connus sont:

- le RVS INOX 18/10; acier inoxydable contenant du chrome à concurrence de 18 % et du nickel à concurrence de 10 %.

- le ferrochrome qui contient du chrome à concurrence de 45 à 85 % (outre, entre autres, du fer et/ou du nickel) et qui manifeste une résistance excellente à la corrosion.

Dans le cas d'une faible teneur en chrome, le chrome détermine la structure de l'alliage; dans le cas d'une teneur élevée (> 12 %), on obtient une couche d'oxyde de chrome imperméable.

- Le chrome permet le revêtement anticorrosion des métaux ferreux, par électrolyse dans un bain d'acides chromique et sulfurique et de sulfate de chrome, à une température comprise entre 20 et 55°C. Les pièces chromées sont employées par l'industrie automobile et aéronautique, pour la fabrication d'ustensiles domestiques (robinetterie), d'appareillages médicaux...Cette couche de chrome permet également de conférer aux objets un bel aspect brillant.

- L'industrie des matériaux réfractaires fait usage des chromites à forte teneur en aluminium et à teneur relativement faible en fer et en silice, particulièrement pour la fabrication de briques de magnésite-chromite et de chromite-magnésite. L'industrie des

produits réfractaires fait appel à la chromite pour la fabrication de briques, de bétons, de mortiers et de pisés² réfractaires. Les bétons, les mortiers et les pisés réfractaires à base de chromite servent à réparer, lier et enduire les briques basiques ou à séparer différents types de brique à l'aide d'une substance chimique neutre. Les produits réfractaires contenant de la chromite et de la magnésite sont utilisés dans les fours lorsque des laitiers et des poussières basiques sont présents, comme dans les industries des métaux ferreux et non ferreux.

- Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre (comme l'oxyde de chrome Cr_2O_3). La crocoïte (PbCrO_4), de couleur jaune, est utilisé en peinture. On utilise comme pigment le vert d'oxyde de chrome, de sulfate de chrome et/ou de phosphate de chrome dans la peinture de camouflage (domaine militaire)
- Les composés de chrome servent en outre d'oxydants et de catalyseurs dans la fabrication de divers produits comme la saccharine, dans le blanchiment et la purification d'huiles, de matières grasses et de produits chimiques, et comme agents pour rendre divers produits insolubles dans l'eau, tels que les colles, les encres et les gels.

Application de quelques composés du chrome

- L'acide chromique (H_2CrO_4), solution aqueuse d'anhydride (CrO_3), est un constituant des fongicides CCA destinés au traitement des bois extérieurs. Depuis le début des années 80, les fongicides CCA remplacent le pentachlorophénol et les créosotes pour le traitement des bois extérieurs : piquets de clôture, tuteurs, pontons, chalets, abris de jardin, bancs, balustrades, tables de pique-nique et jeux de plein air pour les enfants... Jusqu'en 2003 en France, 95% des bois utilisés en extérieurs étaient traités aux fongicides CCA, par environ une soixantaine d'entreprises. L'injection sous pression dans le bois des oxydes métalliques hydrosolubles conduit à la formation d'arséniates de chrome et de cuivre (dérivés pentavalents), qui rendent le matériau résistant à la fois aux champignons et aux insectes xylophages ; ils lui donnent également une couleur bleu-vert.

² Matériau d'un mélange de terre argileuse, d'ajouts divers et de graviers roulés que l'on moule et compacte entre des banches en planche qui sont retirées au fur et à mesure que le mur s'élève.

- Le dichromate de potassium est un oxydant puissant et utilisé pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire afin éliminer toute trace organique.
- Le bioxychlorure (ou dioxychlorure) de chrome (Cl_2CrO_2) est un composé liquide volatil de chrome hexavalent utilisé dans un grand nombre de processus de synthèse: polymérisation oléfinique d'hydrocarbures, oxydation d'hydrocarbures, production d'aldéhydes et cétones.
- Le dichromate de sodium également utilisé pour produire d'autres composés de chrome sert d'autre part à fabriquer des produits de conservation du bois, des vitamines K, de la cire. Il est d'autre part employé pour la finition de l'état de surface des métaux (chromage électrolytique) et dans le mordantage³ des textiles.
- Le trioxyde de chrome est également employé pour la finition de l'état de surface des métaux et dans la fabrication des produits de conservation du bois. Il est d'autre part utilisé pour produire des catalyseurs, du dioxyde de chrome (employé pour la fabrication de bandes magnétiques) et des pigments.
- Le dichromate de potassium sert à fabriquer des teintures, des catalyseurs, des agents colorants pour céramiques. Il est utilisé pour produire du chrome, des pigments et des produits de conservation du bois.
- Le dichromate d'ammonium est utilisé dans la fabrication de bandes magnétiques, de catalyseurs, de pigments. Il est également employé pour le mordantage des textiles.
- L'acide sulfochromique, mélange d'acides sulfurique et chromique, est employé en métallurgie.
- L'oxyde de chrome (Cr_2O_3) est utilisé comme catalyseur pour la production de méthanol et d'ammoniac.

Le chrome dans le domaine agroalimentaire

³ Application d'une substance sur une étoffe, sur les poils d'une fourrure, pour les rendre capable de fixer solidement des colorants.

L'acier inoxydable à teneur en chrome est l'une des principales matières de contact alimentaire utilisées : pour le transport, par exemple les citernes de lait, pour les équipements de transformation, par exemple dans l'industrie des produits laitiers et du chocolat, dans le traitement des fruits tels que les pommes, le raisin, les oranges et les tomates, les conteneurs du type citernes de vin, pour les cuves de brasserie et les tireuses à bière pression, pour le traitement des aliments secs tels que les céréales, la farine et le sucre, pour les ustensiles tels que les mixers et les pétrins, dans les abattoirs, dans le traitement du poisson, dans la quasi intégralité des équipements employés dans les cuisines professionnelles (restaurants, hôpitaux), dans les bouilloires électriques, les appareils ménagers et équipements de cuisine de tout genre comme les éviers et les égouttoirs, dans les récipients, les couteaux, cuillères et fourchettes.

La majorité des aciers inoxydables utilisés au contact avec des denrées alimentaires contiennent environ 18% de chrome. Ci-dessous sont énumérées des nuances d'acier inoxydable utilisées :

- les aciers inoxydables austénitiques : pour les applications impliquant un contact avec les denrées alimentaires, un minimum de 16% de chrome et 6% de nickel.
Les grades austénitiques avec diverses quantités de chrome et de nickel, parfois additionnés à d'autres éléments (molybdène, cuivre), sont utilisés pour des applications particulières. Les grades d'aciers inoxydables austénitiques sont utilisés dans une vaste diversité d'applications entraînant un contact avec les denrées alimentaires, quelles soient domestiques ou industrielles (coutellerie, orfèvrerie de table et ustensiles de cuisine avec 18% de chrome et 8-10% de nickel ; des alliages avec des quantités plus élevées, par exemple 17% de chrome, 11% de nickel et 2% de molybdène, sont employés pour la transformation des aliments, les équipements de stockage et de transport, les tuyauteries, etc.). Les grades contenant du molybdène (approximativement 2%, ou 4,5%) sont particulièrement résistants à la corrosion par les aliments contenant du sel.
- Les aciers austéno-ferritiques, appelés également aciers Duplex : contiennent 21-28% de chrome, 0-4,5% de molybdène, 3,5-8% de nickel, 0,05-0,3% d'azote et jusqu'à 1% de tungstène. Ces aciers inoxydables sont utilisables au contact d'aliments agressifs car ils présentent une très forte résistance à la corrosion causée par exemple par des solutions salines à hautes températures. Les grades super-austénitiques sont employés dans des applications similaires, ainsi que pour des systèmes de cuisson à la vapeur ou à l'eau bouillante, etc.

Annexe 3 : Usages médicaux du chrome

- **Mesure du débit de filtration glomérulaire :**

Le débit de filtration glomérulaire (ou débit de formation de l'urine primitive) est le paramètre de référence pour mesurer la fonction rénale. Il peut être mesuré facilement en médecine nucléaire par l'injection d'une très faible quantité d'une substance radioactive (généralement l'EDTA marqué au chrome 51) et le suivi de la décroissance de ce traceur dans le sang au moyen d'une ou de quelques prises de sang réalisées dans les heures qui suivent l'injection. Cette technique dit "clairance plasmatique du chrome 51-EDTA" l'une des plus précises.

- **Mesure du volume sanguin :**

La détermination des volumes plasmatique et globulaire repose sur le principe de dilution. Le volume globulaire, apprécié par le marquage des globules rouges, est le plus souvent réalisé au chrome 51 ou plus rarement avec du technétium 99m. Le volume plasmatique est approché par un marquage protéique, le plus souvent, l'albumine marquée à iode 125.

- **Durée de vie des hématies :**

Après marquage au Chrome 51, des comptages externes sont réalisés au niveau du coeur, du foie, de la rate et du sacrum, à plusieurs reprises. C'est dans cette indication que les multisondes présentent le plus d'intérêt. Les échantillons sanguins seront mesurés soit avec un passeur soit avec le compteur puits.

- **Durée de vies des plaquettes :**

Le marquage à l'Indium 111 paraît plus adapté surtout en cas de thrombocytopénies importantes. Un double marquage Chrome 51 et Indium 111 sur des plaquettes autologues et homologues peut être réalisé simultanément en cas de transfusion. Les comptages externes ont, comme dans les anémies hémolytiques, une bonne valeur pour prédire l'efficacité d'une splénectomie dans le purpura thrombopénique idiopathique. On pourra aussi rechercher des sites de thromboses actives sur des prothèses.

- **Recherche de sang dans les selles :**

Elle est pratiquée lorsque le saignement est peu important et que les méthodes d'imagerie radiologique ou isotopique ne parviennent pas à le mettre en évidence. L'étude des selles dans un compteur puits, après injection d'hématies marquées au chrome 51, couplée au comptage des prélèvements sanguins peut être d'un bon apport diagnostique.

Annexe 4 : Exemples de contamination en chrome

- Au début des années 90, la commune de Saint-Peray (07) a été confrontée à forte pollution par le chrome. La société Gaillard, établissement de traitement de bois utilisant du cuivre, du chrome et de l'arsenic, a fortement contaminé la nappe, captage d'eau potable de 25 000 habitants.
- Dans la vallée de l'Aronde (Oise), une langue de pollution ponctuelle par le chrome hexavalent (de 2 km de long sur 200 m de large) a contaminé un captage public, suite aux rejets des eaux de rinçage et de bains par une usine de chromage dans un bassin et un puisard. Les concentrations en ce métal lourd variaient de 3,5 mg/L en amont à 0,8 mg/L en aval. Après cinq ans de pompage de dépollution, les valeurs au captage ont chuté de 0,4 mg/L à 0,005 mg/L.
- Dans le Vimeu (Somme), les ateliers de traitement de surface, faute d'avoir un cours d'eau, ont déversé leurs effluents bruts, non détoxiqués, dans la nappe de la craie par l'intermédiaire de puits anciens ou de puisards. Durant de nombreuses années, la nappe de la craie a été progressivement contaminée de sorte qu'en 1973 des traces de chrome hexavalent et de zinc avaient été détectés dans certains captages d'eau potable du Vimeu.
- En février 1998, la DSIN a été informée que la Socatri (Bolène) était à l'origine d'une pollution de la nappe phréatique par du chrome hexavalent.
- Début 2004, sur la commune de Meyzieu, il avait été décelé une pollution accidentelle de la nappe souterraine par des hydrocarbures et du chrome.
- En 2000 à Carouge (Suisse) lors de l'état de pollution d'un site, une contamination de la nappe phréatique par du chrome hexavalent a été mise en évidence. La concentration de chrome présent dans la nappe d'eau souterraine dépassait 13 fois la valeur de concentration admise par la législation sur les sites pollués (législation suisse).
- Début 2005, la municipalité de Durban en Afrique du Sud a trouvé des composés de chrome extrêmement toxiques dans la nappe phréatique. Ces produits cancérogènes ont été détectés dans les environs de l'usine chimique de la firme BAYER.

Annexe 5 : Valeurs guides utilisées pour les sites et sols pollués

Il convient de distinguer deux types de valeurs pour le milieu sol :

- les valeurs de définition de source-sol (VDSS° permettant de définir la source de pollution constituée par un sol ; il s'agit là de définir une valeur par substance qui définira la source de pollution, et ce quels que soient les milieux de transfert et d'exposition retenus dans le schéma conceptuel du site/de la source étudiée(e) ;
- dans le cas où le sol est le milieu d'exposition, les valeurs de constat d'impact (VCI) permettant de constater l'impact de la pollution de ce même milieu sol, selon la sensibilité de l'usage de celui-ci.

Les VCI françaises, développées dans le cadre de l'approche nationale sur la gestion et la réhabilitation des sites et sols pollués par le groupe de travail « santé publique », reposent sur des études d'évaluation de la toxicité des substances pour la santé humaine et de l'exposition des populations à ces substances dans le cadre de scénarios génériques. Ces valeurs prennent en compte les risques chroniques pour la santé des populations (ingestion de fruits et légumes autoproduits, ingestion de sol ou de poussières, absorption cutanée de sol ou de poussières) choisies par le groupe de travail « évaluation simplifiée des risques », et sont définies pour deux types d'usage, l'un sensible et l'autre non sensible. Ils ont déclinés selon deux scénarios d'exposition :

- résidentiel avec culture d'un jardin potage (usage sensible) ;
- industriel (ou commercial) , avec travail en plein air (exemples : travaux de construction,...), pour la moitié de l'exposition et industriel avec une activité de type bureau pour l'autre moitié du temps d'exposition (usage non sensible).

La démarche pour le milieu sol est détaillée dans le guide élaboré par l'INERIS pour le compte du Ministère chargé de l'environnement : »Méthode de calcul des valeurs de constat d'impact dans les sols », INERIS DRC-01-2587/DESP-RO1, novembre 2001.

Annexe 6 : Eaux de distribution ayant eu des teneurs maximales en chrome supérieures à 10 µg/L en France entre 2000 et 2005
(Source : Ministère chargé de la santé/Ddass/SISE-Eaux)

Population UDI	Nb PLV Total	Nb PLV Non Conf	% Conformité	Durée NC	Moy	Max	Moy des NC	Date premier PLV	Date dernier PLV
28000	7		1		1,43	10		36935	38687
55	1		1		11	11		38621	38621
200	1		1		10	10		38616	38616
7500	102		1		7,17	42		36531	38741
1890	4		1		7,5	30		37403	38399
640	3		1		5,67	17		37929	38672
104	1		1		10,9	10,9		37553	37553
4100	8		1		1,88	15		37546	38694
20000	8		1		2,06	16,5		36838	38649
2350	3		1		3,67	11		36642	38615
16674	31		1		0,71	22		36809	38685
165	1		1		13	13		38364	38364
1174	3		1		5,33	16		37082	38622
5544	6		1		2	12		36999	38595
3012	4		1		5	20		36767	38385
714	2		1		15	30		36956	38055
713	2		1		5,5	11		38327	38687
2143	3		1		6,67	20		36854	38615
3735	3		1		5	15		37175	38454
1459	2		1		15	30		36782	38435
35943	12		1		0,92	11		36803	38688
5200	8		1		2,5	20		36734	38541
630	5		1		4	20		36734	38471
5250	8		1		2,5	20		36734	38624
5250	8		1		2,5	20		36734	38674
4397	3		1		10	30		36782	38443
1474	3		1		10,33	31		36977	38449
18	1		1		12	12		38469	38469
189	2		1		7	14		36549	38594
150	1		1		33	33		38299	38299
200	3		1		6,67	20		37285	38582
508	3		1		10	30		37858	38566
20000	25	1	0,96	58	2,04	51	51	36608	38692
73985	36		1		1,47	36		36627	38699
4291	3		1		5,67	17		37921	38406
663	3		1		4,33	10		37684	38492
606	2		1		9	18		38209	38623
1203	4		1		8,25	33		37411	38497
17185	16		1		0,81	13		36613	38645
26174	23		1		0,7	15		36705	38582
1618	3		1		9,33	10		37418	38539
506	3		1		12	13		37431	38541
593	1		1		14	14		38146	38146
1105	54		1		0,19	10		36535	38475
296	48		1		0,21	10		36535	38306
2016	49		1		0,2	10		36535	38386

6774	73		1		0,14	10		36535	38609
13472	52		1		0,19	10		36535	38383
1124	53		1		0,19	10		36535	38582
1752	49		1		0,2	10		36535	38365
4231	68		1		0,15	10		36535	38385
4208	53		1		0,19	10		36535	38386
6418	51		1		0,2	10		36535	38645
4496	49		1		0,2	10		36535	38553
3953	49		1		0,2	10		36535	38491
3021	47		1		0,21	10		36535	37966
20313	49		1		0,2	10		36535	38609
8394	33		1		19,7	39		36559	38523
3341	48		1		0,21	10		36535	38071
31739	35		1		17,8	35		36559	38685
35841	56		1		0,18	10		36535	38691
4758	10		1		1,1	11		36846	38679
3842	48		1		0,21	10		36535	38474
6053	66		1		0,15	10		36535	37966
13874	52		1		0,19	10		36535	38491
663	49		1		0,2	10		36535	38603
1552	52		1		0,19	10		36535	38435
6667	50		1		0,2	10		36535	38623
8480	55		1		0,18	10		36535	38588
2193	53		1		0,19	10		36535	38523
6183	56		1		0,18	10		36535	38504
5077	71		1		0,14	10		36535	38400
5157	58		1		0,17	10		36535	38694
7701	58		1		0,17	10		36535	38475
31818	60		1		0,17	10		36535	38524
5041	3		1		20	39		38063	38575
24009	54		1		0,19	10		36535	38582
72048	62		1		0,16	10		36535	38582
22595	70		1		0,14	10		36535	38607
2206	48		1		0,21	10		36535	38404
8529	61		1		0,16	10		36535	38446
2364	67		1		0,15	10		36535	38148
1466	51		1		0,2	10		36535	37966
0	66		1		0,15	10		36535	37966
1899	49		1		0,2	10		36535	38397
1125	31		1		18,77	35		36559	38036
13113	11		1		1,62	17,8		37027	38679
2449	9		1		16	28		36586	36921
3827	7		1		23,64	30		36592	36781
12837	10		1		2,3	23		36668	38601
3295	6		1		3,83	23		36668	38475
4931	8		1		2,88	23		36668	38628
6886	12		1		3,58	23		36668	38666
10821	14		1		1,64	23		36668	38552
3167	4		1		5,75	23		36668	37760
16079	10		1		2	20		36668	38597
2980	6		1		3,33	20		36668	38551
8497	6		1		3,83	23		36668	38651
11293	10		1		2	20		36668	38659
9268	9		1		2,56	23		36668	38545
1119	6		1		3,83	23		36668	38538
56	4		1		5,75	23		36668	37760
3338	8		1		2,88	23		36668	38673
707	10		1		4,3	23		36668	38688

760	3		1		5	15		37403	38678
82068	26		1		0,46	12		36593	38699
8619	9	1	0,889	162	22,11	199	199	36644	38517
2800	20		1		0,6	12		36593	38643
4178	20		1		0,6	12		36593	38495
2926	21		1		0,57	12		36593	38495
7099	23		1		0,52	12		36593	38699
391	19		1		0,63	12		36593	38201
9593	22		1		0,55	12		36593	38636
7803	6		1		2,67	16		37007	38727
3200	2		1		9,5	15		37441	38252
5400	5		1		6,8	19		36845	38649
58025	9		1		20,89	30		37279	38622
421	2		1		12,5	25		36979	38642
20370	9		1		4,44	24		37182	38622
2000	5		1		23,8	39		38314	38694
350	4		1		10	24		37182	38692
17500	8		1		18,88	39		37279	38694

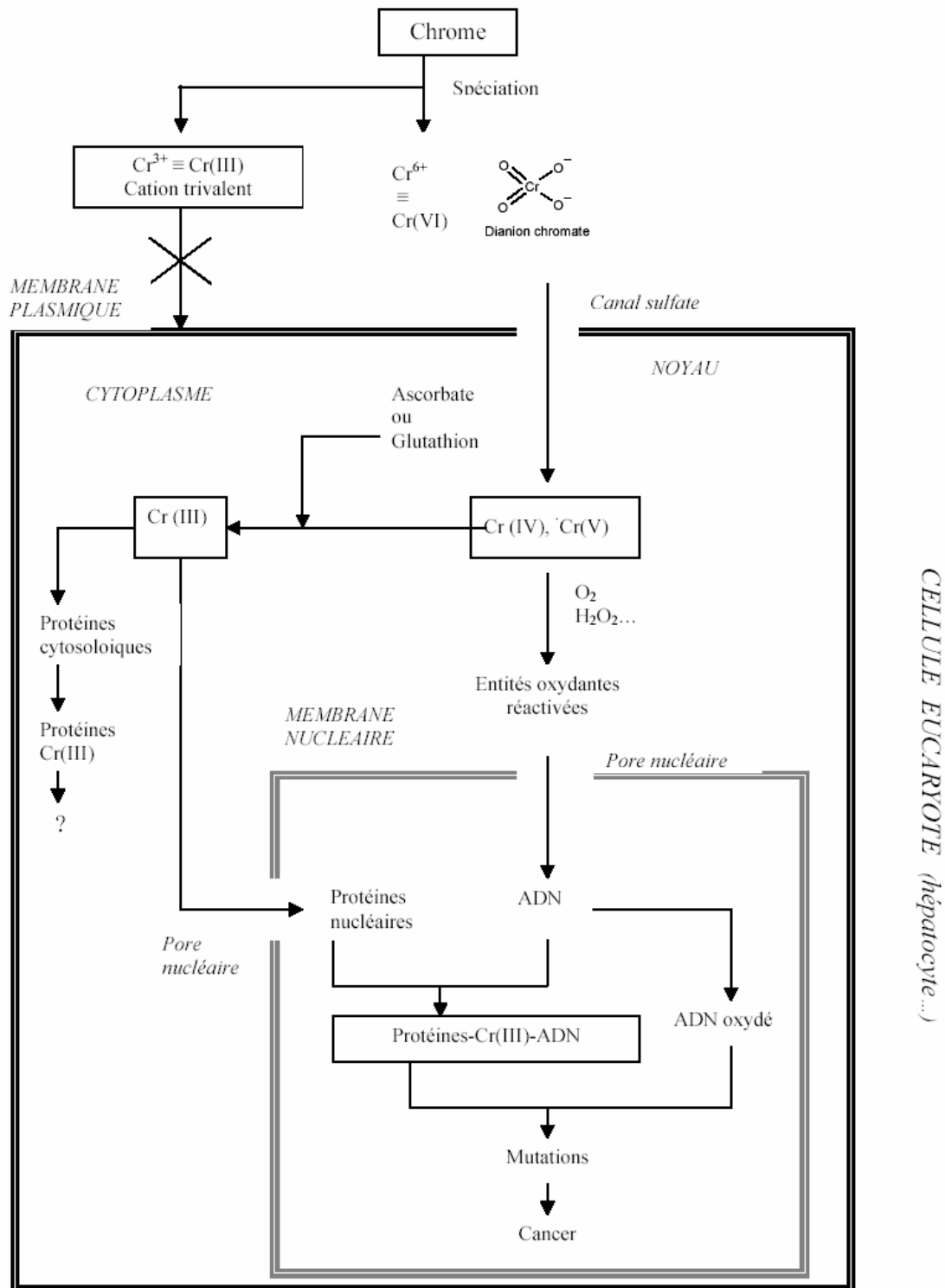
Annexe 7 : Concentration en chrome dans les aliments (mg/kg poids frais)

Pains, biscottes	0,16
Céréales pti déj	0,13
pâtes	0,04
Riz et semoule	0,06
Autres céréales	0,01
Viennoiseries	0,16
Biscuits	0,14
Pâtisserie	0,07
Lait	0,02
Ultra-frais laitier	0,03
Fromages	0,14
Œufs et dérivés	0,05
Beurre	0,07
Huiles	0,04
Margarine	0,06
Viandes	0,05
Volailles et gibiers	0,03
Abats	0,1
Charcuterie	0,17
Poissons	0,08
Crustacés et mollusques	0,09
Légumes (hors pdt)	0,05
Pdt apparentés	0,05
Légumes secs	0,08
Fruits	0,01
Fruits secs	0,06
Glaces	0,1
Chocolat	0,34
Sucres et dérivés	0,12
BRSA*	0,05
Boissons alcoolisées	0,02
Pizzas, quiches, etc...	0,07
Sandwiches, etc...	0,08
Soupes	0,05
Plats composés	0,09
Entrées	0,14
Entremets	0,08
Compote et fruits cuits	0,03
Condiments et sauces	0,12
Substituts de repas	0,06

Source : Leblanc, 2004

* BRSA : Boissons Rafraîchissantes Sans Alcool

Annexe 8 : Développement d'un processus tumoral dû à l'ingestion de chrome



Source : http://atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/correction_en10_2005.pdf

Annexe 9 : Estimation des apports journaliers en chrome (en µg)

	Enfants (3 à 14 ans)		Adultes 15 ans et plus	
	Moyenne	Percentile 95	Moyenne	Percentile 95
Pains, biscottes	6,24	19,4	12,9	33,7
Céréales pti déj	2,11	8	0,51	4
pâtes	1,38	3,75	1,34	3,75
Riz et semoule	1,06	3,18	1,03	3,56
Autres céréales	0,02	0,11	0,01	0
Viennoiseries	3,33	12,2	2,04	10,9
Biscuits	3,94	16,3	1,25	6,34
Pâtisserie	1,4	6,57	1,53	5,94
Lait	2,53	5,38	1,37	4,15
Ultra-frais laitier	1,13	3,79	1,18	5
Fromages	1,49	5,24	3,05	9,32
Œufs et dérivés	0,77	2,41	1,23	3,98
Beurre	0,35	1,33	0,54	2,01
Huiles	0,01	0	0,05	0,16
Viandes	2,43	5,91	2,6	6,44
Volailles et gibiers	0,76	2,35	1,08	3,65
Abats	0,09	0,86	0,19	1,52
Charcuterie	2,48	8,04	3,04	9,66
Poissons	0,94	3,09	1,04	3,75
Crustacés et mollusques	0,1	0,79	0,23	1,55
Légumes (hors pdt)	3,72	9,68	6,13	15,5
Pdt apparentés	3,46	8,41	3,38	8,34
Légumes secs	0,67	3,66	0,95	5,47
Fruits	0,63	1,83	1,03	3,09
Fruits secs	0,03	0,22	0,08	0,51
Glaces	0,74	3,51	0,52	2,64
Chocolat	1,5	6,56	0,8	4,6
Sucres et dérivés	3,23	10,2	3,04	8
BRSA*	7,97	24,7	3,98	17,8
Boissons alcoolisées	0,02	0	1,86	8,75
Pizzas, quiches, etc...	0,31	1,58	0,49	2,34
Sandwiches, etc...	0,65	3,19	0,58	3,59
Soupes	1,28	5,49	2,58	10,2
Plats composés	5,42	16,3	5,87	20,3
Entrées	0,29	2,06	0,59	4,13
Entremets	2,51	11,1	1,67	8,84
Compote et fruits cuits	0,21	1	0,22	1,32
Condiments et sauces	0,35	1,49	0,44	1,95
Total	65,6	101,8	70,5	96,2

Source Leblanc (2004) ;

* BRSA : Boisson rafraîchissante sans alcool

Les apports en chrome par l'eau, le café et les boissons chaudes n'ont pas été retenus (apports pris en compte dans la consommation d'eau).

Annexe 10 : Procédés autorisés pour l'adsorption du chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine

Extrait de la Circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine

Pour le charbon actif :

- charbon actif en grains (NF EN 12915)
- charbon actif en poudre (NF EN 12903) (ajouté à l'eau brute ou en cours de traitement comme adsorbant).

Pour les résines échangeuses d'ions

FONCTIONS	PRODUITS	DÉNOMINATION commerciale	OBSERVATIONS
Echange d'ions*	Echange d'anions*	Société Rohm et Haas : - Imac HP 555 RF ; - Imac HP 494 (1) (3). Société Dow Chemical : - Dowex MSA (1) ; - Dowex SBR P (1). Société Purolite : - Purolite A 400 E (2) ; - Purolite A 520 E (2).	Circulaires des 23 et 24 juillet 1985 et arrêté du 29 mai 1997. (1) Ne pas utiliser sur les eaux préalablement chlorées. (2) Désinfection au chlore. (3) Désinfection à l'acide péracétique.
	Echange de cations*	Société Purolite : - Purolite C 100 E (3). Société Dow Chemical : - Dowex Monosphère C 350 (3) ; - Dowex Monosphère C 400 (3) ; - Dowex Monosphère C 425 ; - Marathon C ; - Dowex Monosphère C 525 ; - Dowex Monosphère C 650 ; - Dowex CM 12 (3) ; - Dowex CM 15 (3) ; - Dowex HCR - D/D (4) ; - Dowex HCR - S (4). Société Rohm et Haas : - Imac HP 111 E (3) - Imac HP 111 RF - Imac HP 332 (3) - Imac HP 334 (2) - Imac HP 336 (4) - Imac HP 336 RF (4) - Amberlite SR 1 L (3) Société BAYER S.A. : - Lewatit S 1428 (4) Société Résindion SRL : - Résine CFA (3)	Circulaire du 27 mai 1987 et arrêté du 29 mai 1997. (2) Ne pas utiliser sur des eaux préalablement chlorées. (3) Désinfection par le chlore. (4) Désinfection par l'acide péracétique.

Marie DECKER, Olivier DOSSENA – Ateliers de l'Arche – 10 rue de l'Arche – 42000 Saint-Etienne – 04 77 20 00 00 – 06 42 00 00 00

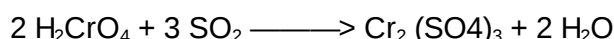
* A compter de la date de publication de cette liste, les agréments des résines devront être réexaminés tous les cinq ans.

Annexe 11 : Compléments sur les traitements du chrome dans l'eau

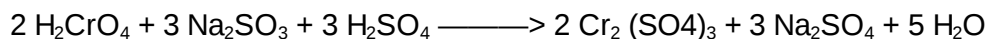
Réduction du chrome hexavalent par différents composés

Utilisation de l'anhydride sulfureux et ses dérivés

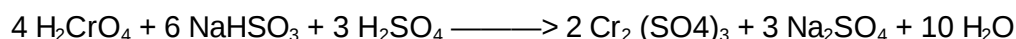
Anhydride sulfureux gazeux >



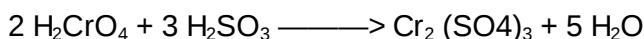
Sulfite de sodium >



Bisulfite de sodium (hydrogénosulfites) >



On peut également réaliser cette réduction du chrome hexavalent en passant directement par l'acide sulfureux; la réaction est beaucoup plus rapide et se traduit par l'équation :



De même, la réaction de réduction du chrome hexavalent dans le cas de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (bichromate) peut s'écrire :



NB : quand la réduction du Cr(VI) en Cr(III) est assurée par le sulfite ou le bisulfite de sodium, il est nécessaire de maintenir un pH très acide (en dessous de 2,5), la vitesse de la réaction étant très dépendante du pH. Elle est pratiquement instantanée à pH inférieur à 2,5 et diminue très rapidement au delà de ce seuil. L'acidité du milieu est assurée en ajoutant avec les réactifs de réduction un excès d'acide sulfurique de manière à obtenir un pH inférieur à 2,5.

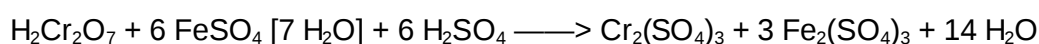
Voir ci-après les quantités théoriques de réactifs à utiliser pour effectuer la réduction du chrome 6 en chrome 3, mais soulignons qu'en pratique ces quantités sont souvent insuffisantes et qu'une augmentation est nécessaire en cours d'utilisation, celle-ci pouvant aller jusqu'à 100 % de la quantité théorique. Pour ces raisons (quantités mais surtout pH), les produits souffrés ne sont pas (à ma connaissance) employés en traitement des eaux de potabilisation, mais principalement en déchromatation industrielle.

Forme de chrome	Quantités théoriques de réactifs
Cr^{6+}	3 kg/kg de bisulfite de sodium 2.85 kg/kg d'acide sulfurique ou 2 kg/kg de gaz sulfureux
CrO_3	1.56 kg/kg de bisulfite de sodium 0.74 kg/kg d'acide sulfurique
H_2CrO_4 (acide chromique)	1.5 kg/kg de sulfite de sodium 1.2 kg/kg d'acide sulfurique ou 0.8 kg/kg de gaz sulfureux

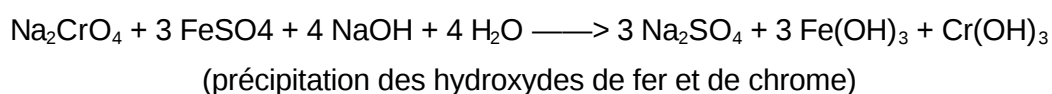
Utilisation du sulfate ferreux

(peut tout aussi bien se dérouler en milieu acide que basique ou même neutre).

En *milieu acide* la réaction peut s'écrire :



en *milieu alcalin* (utilisation de soude), elle s'écrit :



Quantités théoriques de réactifs à utiliser (par kg de Cr^{6+}) :

Milieu	Quantités théoriques de réactifs
acide	16 kg de sulfate ferreux 5.65 kg d'acide sulfurique
alcalin	8.76 kg de sulfate ferreux 3.07 kg de soude

Le principal avantage de cette méthode est l'emploi d'un réducteur très bon marché ainsi que la possibilité de conduire le procédé dans un milieu de pH indifférent. Mais il est recommandé d'effectuer la réaction plutôt en milieu acide ce qui nécessite donc l'addition simultanée d'acide sulfurique. Toutefois en milieu acide, les quantités de produits sont bien plus importantes que celles nécessaires pour la réduction avec le sulfite ou le bisulfite de sodium comme le montrent les chiffres ci-dessus. L'avantage représenté par le faible coût du sulfate ferreux perd un peu de sa valeur en raison des quantités 5 fois plus importantes de produit à utiliser.

Traitement par coagulation-floculation

Pour la coagulation/ filtration, le choix du coagulant va influencer le taux d'abattement en chrome III et chrome VI. Les sels ferriques et les sels d'aluminium sont efficaces pour éliminer le chrome III ; les sels ferreux sont efficaces pour éliminer le chrome VI.

Le chrome trivalent est le moins toxique et le plus facile à éliminer dans l'approvisionnement en eau au cours du traitement de l'eau brute. Il a été établi que la coagulation à l'alun ou par le sulfate ferrique et l'adoucissement à la chaux peuvent éliminer au moins 90 pour cent d'une concentration initiale de chrome trivalent de 0,15 mg/L. L'efficacité de la coagulation par le sulfate ferrique est indépendante d'un pH fixé entre 6,5 et 9,3. La coagulation à l'alun présente une efficacité maximale pour une plage de pH de 7,5 à 8,5, mais elle ne réussit à éliminer qu'environ 80 pour cent du chrome lorsque le pH atteint 9,2. Avec l'adoucissement à la chaux, la coagulation la plus forte est obtenue avec un pH supérieur à 10,5; la quantité de chrome éliminée diminue jusqu'à environ 70 à 80 pour cent lorsque le pH atteint 9,5. Dans le cas de concentrations de chrome initiales de 10 mg/L, les trois méthodes permettent de les réduire dans une proportion de 98 pour cent. Aucune des trois méthodes n'élimine efficacement le chrome hexavalent. C'est la coagulation par le sulfate ferrique qui est la meilleure, car elle permet d'éliminer 35 pour cent du chrome hexavalent lorsque le pH est de 5,5. Ni la coagulation à l'alun, ni l'adoucissement à la chaux ne réussissent à éliminer plus de 10 pour cent du chrome. La méthode par excellence pour éliminer le chrome hexavalent est la coagulation par le sulfate ferreux, qui réduit le chrome à l'état trivalent. Des études effectuées sur l'eau de rivière contenant 0,15 mg/L de chrome hexavalent ont montré que le sulfate ferreux peut en éliminer 98 pour cent lorsque le pH est compris dans une plage de 6,5 à 9,3. Dans le cas de concentrations initiales de chrome hexavalent supérieures à 0,2 mg/L environ, il est nécessaire d'ajuster le pH pendant plusieurs minutes après la coagulation pour permettre une réduction plus complète du chrome hexavalent en chrome trivalent.

Annexe 12 : Fréquence des prélèvements d'eau à analyser en fonction du type d'analyse pour l'élément chrome

DEBIT JOURNALIER (m3/jour)	RS	POPULATION DESSERVIE	DEBIT m3/j	D2**
Inférieur à 10	0,5	0 à 50 habitants	0-10	Entre 0,1 et 0,2
De 10 à 100	1	50 à 499 habitants	oct-99	Entre 0,2 et 0,5
De 100 à 399	2	500 à 1 999 habitants	100-399	1
De 400 à 999	2	2 000 à 4 999 habitants	400-999	1
De 1000 à 1 999	2	5 000 à 14 999 habitants	1 000-2 999	2
De 2 000 à 5 999	3	15 000 à 29 999 habitants	3 000-5 999	3
De 6 000 à 9 999	6	30 000 à 99 999 habitants	6 000-19 999	4
De 10 000 à 19 999	6	100 000 à 149 999 habitants	20 000-29 999	5
De 20 000 à 29 999	12	150 000 à 199 999 habitants	30 000-39 999	6
De 30 000 à 59 999	12	200 000 à 299 999 habitants	40 000-59 999	8
De 60 000 à 99 999	12	300 000 à 499 999 habitants	60 000-99 999	12
Supérieur ou égal à 100 000	12	500 000 à 625 000 habitants	100 000-125 000	12
		> 625 000 habitants	> 125 000	12****

0,1 signifie 1 analyse tous les 10 ans

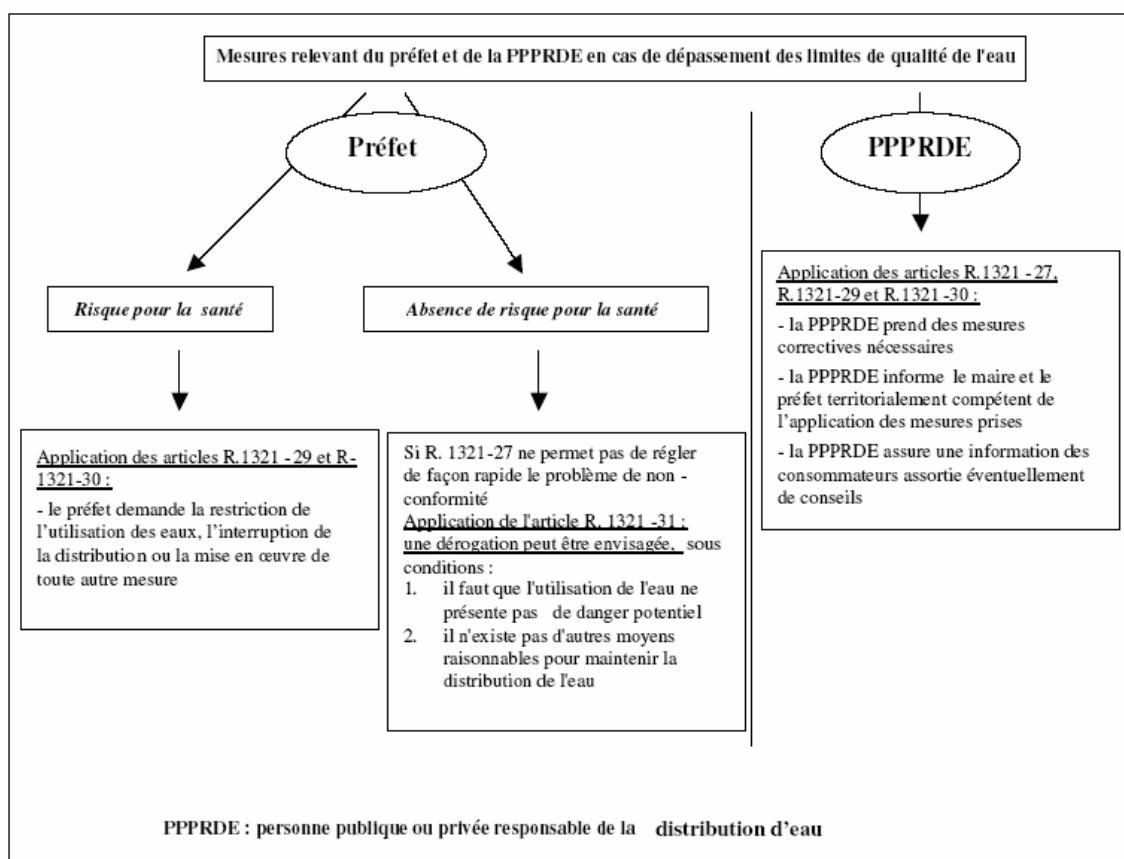
0,2 signifie 1 analyse tous les 5 ans

0,5 signifie 1 analyse tous les 2 ans

** L'analyse D2 est à faire en complément d'une analyse D1.

*** Pour cette catégorie, une analyse supplémentaire doit être réalisée par tranche supplémentaire de 25 000 m3/j du volume total.

Annexe 13 : Schéma de gestion des dépassements des limites de qualité des eaux de distribution



Source : Ministère de la Santé