



ENSP
ÉCOLE NATIONALE DE
LA SANTÉ PUBLIQUE

RENNES

Ingénieur du Génie Sanitaire

Promotion 2005

**Evaluation des risques sanitaires liés au
secteur du traitement de surface :
identification des spécificités du domaine et
étude d'un cas-type**

Présenté par :

Marie-Anne BRILLAUD

Ingénieur eau et environnement ENSIL

Référent professionnel :

M. André THOUZEAU, INERIS

Référent pédagogique :

M. Denis BARD, ENSP

Lieu de stage:

INERIS, Verneuil-en-halatte

Remerciements

Je tiens à remercier M. André CICOLLELA, responsable de l'unité ERSA (Evaluation des Risques Sanitaires), pour m'avoir accueillie au sein de son équipe ainsi que M. André THOUZEAU, mon référent pédagogique, pour ses conseils et le temps qu'il m'a consacré. Un grand merci également au personnel des unités ERSA et MECO (Modélisation ECOnomique) pour leur accueil.

Je remercie également, M. Denis BARD, mon référent pédagogique, pour ses encouragements.

Je tiens à remercier, pour leur accueil et le temps qu'ils m'ont consacré, le personnel de la DRIRE Limousin et de la DRIRE pays de Loire et plus particulièrement Mme Catherine TESSIER, inspecteur des installations classées, pour avoir répondu à mes questions et m'avoir fait partager son expérience du domaine du traitement de surface.

Enfin, merci à l'entreprise ANMDS (44) pour m'avoir reçue dans ses locaux et m'avoir fait découvrir un atelier de traitement de surface par dépôt électrolytique.

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
1 Les traitements de surface : définition, contexte économique et réglementaire	3
1.1 Définition et classement	3
1.2 Contexte économique	4
1.3 Contexte réglementaire	5
1.3.1 La législation européenne.....	5
1.3.2 La législation française.....	6
1.3.2.1 La législation relative aux ICPE.....	6
1.3.2.2 L'arrêté ministériel du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface	7
1.3.3 Tour d'Europe des législations.....	8
1.3.3.1 Les rejets aqueux.....	9
1.3.3.2 Les rejets atmosphériques	11
1.4 Conclusion	12
2 Le dépôt électrolytique	13
2.1 Définition, principe et applications	13
2.1.1 Définition et principe	13
2.1.2 L'oxydation anodique.....	14
2.1.3 Applications.....	14
2.2 Les différentes étapes d'une chaîne de production	15
2.2.1 Les pré-traitements	15
2.2.2 Les bains de traitements.....	16
2.2.3 Les bains de rinçage	16
2.2.4 Les traitements de finition.....	17
2.3 Les rejets	17
2.3.1 Les rejets aqueux.....	17
2.3.2 Les rejets atmosphériques	17
2.3.3 Les rejets solides.....	18
2.4 Le traitement des rejets	18
2.4.1 Epuration des rejets aqueux.....	18
2.4.2 Epuration des rejets atmosphériques	19

3	<i>Eléments pour une Evaluation des Risques Sanitaires</i>	21
3.1	Caractérisation du site : définition du cas -type étudié	21
3.1.1	Caractéristiques techniques du site type	22
3.1.2	Inventaire des substances présentes	22
3.1.3	Flux de polluants	22
3.1.3.1	Flux des rejets aqueux	22
3.1.3.2	Flux des rejets atmosphériques	22
3.2	Identification des dangers, relation dose-réponse	27
3.2.1	Dangers et relation dose-réponse	27
3.2.2	Choix des substances à étudier	28
3.2.2.1	Critère de sélection	28
3.2.2.2	Substances retenues : relation dose-réponse	28
3.3	Estimation des expositions	31
3.3.1	Caractérisation de la population et choix des voies d'exposition	31
3.3.2	Concentrations dans l'environnement	31
3.3.2.1	Métrologie ou modélisation ?	31
3.3.2.2	Choix du modèle	31
3.3.2.3	Les données d'entrée du modèle	32
3.3.2.4	Les résultats de la modélisation	32
3.3.3	Scénarii d'exposition	33
3.3.3.1	Détermination du budget espace-temps	33
3.3.3.2	Détermination de la dose d'exposition	33
3.4	Caractérisation du risque	34
3.4.1	Les effets chroniques à seuil	34
3.4.2	Les effets sans seuil	35
3.5	Discussion et conclusions	36
3.5.1	Discussions sur les incertitudes	37
3.5.1.1	Incertitudes sur les émissions	37
3.5.1.2	Incertitudes liées à la caractérisation des dangers et à l'établissement des relations dose-réponse	37
3.5.1.3	Incertitudes liées à la caractérisation de l'exposition	38
3.5.2	Conclusion et recommandations	38
	<i>conclusion</i>	41
	<i>Bibliographie</i>	43
	<i>Glossaire</i>	47
	<i>Liste des annexes</i>	I

Tables des illustrations

Table des tableaux

Tableau 1 : Principales familles de traitements de surface (EICN,2001)	4
Tableau 2 : Synthèse des rubriques de la nomenclature ICPE se rapportant aux traitements de surface (A : autorisation ; D : déclaration)	6
Tableau 3 : Concentrations maximales (en mg/L) de certains métaux dans les effluents de sortie d'un atelier de traitements de surface.....	7
Tableau 4 : Valeurs limites (en mg/ Nm ³) des teneurs en polluants avant rejets des gaz et vapeurs, et avant toute dilution.....	8
Tableau 5 : Texte de référence pour les rejets aqueux des ateliers de traitements de surface en vigueur dans différents pays européens	9
Tableau 6 : Valeurs limites de rejet pour le cadmium, le nickel, les cyaures et les différentes formes du chrome dans différents pays européens.....	10
Tableau 7 : Textes de référence et valeurs limites pour les rejets atmosphériques des ateliers de traitements de surface pour le France et l'Allemagne.....	11
Tableau 8 : Exemples d'applications de dépôt électrolytique de certains métaux [19, 20, 21, 22] ...	14
Tableau 9 : Exemples de conditions opératoires de dépôts électrolytiques pour le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel et l'or	16
Tableau 10 : Nature physique et chimique des composés dangereux émis lors du fonctionnement des bains de traitement au cadmium, chrome, cuivre et nickel (INRS, 2001)	18
Tableau 11 : Concentrations moyennes des émissions atmosphériques des ateliers de dépôt électrolytique (US-EPA, 1996).....	24
Tableau 12 : Calcul du taux théorique d'émissions pour différentes opérations de dépôt électrolytique.....	26
Tableau 13 : Tableau récapitulatif des flux de polluants théoriques	27
Tableau 14 : Caractéristiques des effets avec (NON cancérigène) et sans seuil (cancérogène) par inhalation pour les traceurs retenus.....	30
Tableau 15 : Données d'entrée pour le modèle de dispersion atmosphérique.....	32
Tableau 16 : Concentrations maximales (µg/m ³) en chrome, cadmium et nickel, dans l'air, déterminées par modélisation sous ADMS 3.2.....	33
Tableau 17 : Concentration inhalée (en µg/m ³) par les populations riveraines pour les différents polluants étudiées	34
Tableau 18 : Indice de risque pour les traceurs de risques retenus et pour les effets NON cancérogènes	35
Tableau 19 : Indice de risque pour les traceurs de risques retenus et pour les effets cancérogènes	36
Tableau 20 : ERI pour le chrome calculés avec une VTR moins pénalisante	37
Tableau 21 : Tableau récapitulatif des IR et ERI pour les polluants traceurs de risque	39
Tableau 22 : IR et ERI pour une installation existante utilisant un traitement des rejets atmosphériques	40

Tables des illustrations

Table des figures

<i>Figure 1 : Mécanismes des traitements de surface (EICN,2001)</i>	<i>3</i>
<i>Figure 2 : Répartition sur le territoire français des entreprises de traitements de surface de plus de 20 salariés (SESSI, 2004).....</i>	<i>4</i>
<i>Figure 3 : Répartition du chiffre d'affaire dans les différentes familles du secteur d'activité "Traitement et revêtement des métaux"(SESSI, 2003).....</i>	<i>5</i>
<i>Figure 4 : Principe du dépôt électrolytique.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure 5 : Schéma de principe du traitement des eaux issues d'un atelier de traitement de surface</i>	<i>19</i>

Liste des sigles et abréviations utilisés

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CET : Centre d'Enfouissement Technique
CETIM : Centre Technique des Industries Mecaniques
CI : Concentration Inhalée
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
CT : Concentration Tolérable
CUWVO : Commission de coordination pour l'exécution de la loi sur la pollution des eaux
de surface (Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging
Oppervlaktewateren)
DIB : Déchets Industriels Banals
DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement
EICN : Ecole d'Ingénieurs du Canton de Nauchâtel
ERI : Excès de Risque Individuel
ERS : Evaluation des Risques Sanitaires
ERU : Excès de Risque Unitaire
ERUi : Excès de Risque Unitaire par inhalation
ERUo : Excès de Risque Unitaire par voie orale
ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
IPPC : Integrated Pollution Prevention and Control
IR : Indice de Risque
IRIS : Integrated Risk Information System
JOCE : Journal Officiel de la Communauté Européenne
JORF : Journal Officiel de la République Française
MEDD : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
MRL : Minimum Risk Level
MTD : Meilleures Technologies Disponibles
OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
US EPA : United States Environmental Protection Agency
REL : Reference Exposure Level
RfC : Reference Concentration
RfD : Reference Dose
SESSI : Services des Etudes et des Statistiques Industrielles
STEP : Station d'épuration
TA Luft : guide technique pour la qualité de l'air (Technische Anleitung zur Reinhaltung der
Luft)
VLE : Valeur Limite d'Exposition
VME : Valeur Moyenne d'Exposition
VTR : Valeur Toxicologique de Référence

INTRODUCTION

Les rejets industriels, qu'ils soient aqueux ou atmosphériques, apparaissent comme de potentielles sources de problèmes de santé pour les riverains des installations et préoccupent donc la population.

Dans ce cadre, le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) a confié à l'INERIS des études portant sur l'Evaluation des Risques Sanitaires (ERS) par grands secteurs industriels.

Les installations de traitements de surface, dont les ateliers de traitement par dépôt électrolytique de métaux, sur lesquels est centré ce mémoire, appartiennent à ce programme.

En effet, les rejets aqueux et atmosphériques de ce type d'installation peuvent poser des problèmes environnementaux et sanitaires puisqu'ils contiennent notamment des métaux comme le chrome, le cuivre, le nickel, le cadmium etc...

Le but de cette étude est de positionner la problématique risque sanitaire/atelier de traitement de surface en définissant les spécificités du domaine et en menant une ERS sur un cas type d'installation de traitement de surface.

Elle permettra également d'examiner l'opportunité de rédiger un guide méthodologique pour l'ERS de ces installations, et de comparer les exigences réglementaires actuelles avec la protection de la santé des populations.

Pour cela, dans un premier temps, l'activité de traitements de surface sera présentée d'un point de vue technique, économique et réglementaire.

Ensuite, afin de définir les spécificités du domaine et de mettre en avant les caractéristiques d'un atelier type, l'activité de traitements de surface par dépôt électrolytique sera détaillée.

Ensuite, la dernière partie de cette étude sera consacrée au déroulement des différentes étapes de la démarche d'évaluation des risques sanitaires sur le cas type défini.

1 LES TRAITEMENTS DE SURFACE : DEFINITION, CONTEXTE ECONOMIQUE ET REGLEMENTAIRE

1.1 Définition et classement

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux, afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données (aspect décoratif, fonction anti-usure ou anti-corrosion) [1].

En se basant sur le mécanisme mis en jeu pour modifier la surface, on peut répartir les traitements en quatre ensembles (cf. Figure 1) :

- **les revêtements** : le matériau d'apport ne réagit pas ou peu avec le substrat ;
- **les traitements par conversion chimique** : le matériau d'apport réagit superficiellement avec le substrat ;
- **les traitements thermochimiques avec diffusion** : le matériau d'apport diffuse dans le substrat et réagit ou non avec lui ;
- **les traitements superficiels avec transformation structurale** : la structure métallurgique superficielle du substrat est modifiée.

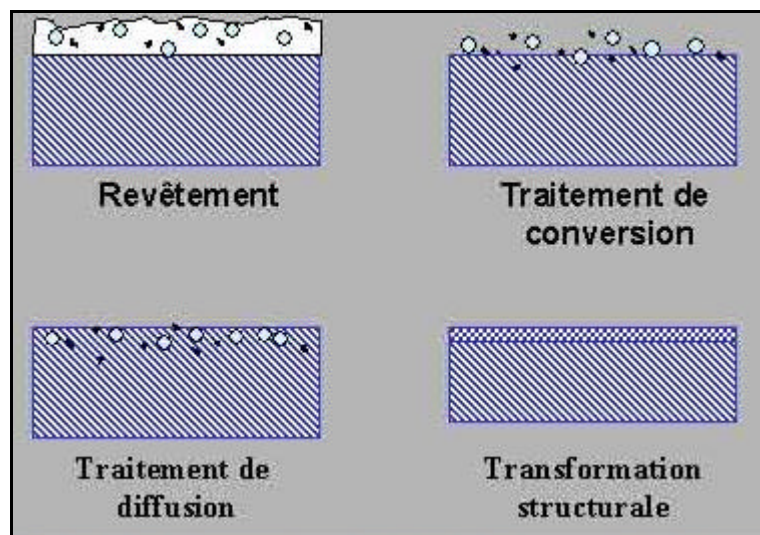


Figure 1 : Mécanismes des traitements de surface (EICN,2001) [2]

Au sein même de ces ensembles, on retrouve différentes familles de traitement de surface présentées dans le Tableau 1, page suivante :

Revêtement métallique	Dépôt par voie humide	<ul style="list-style-type: none"> • Dépôt électrolytique • Dépôt chimique • Immersion en métal fondu
	Dépôt par voie sèche	<ul style="list-style-type: none"> • Projection thermique • Phase vapeur • Faisceau énergétique • Rechargement métallique
Traitement de conversion	Electrolytique	<ul style="list-style-type: none"> • Anodisation • Sulfuration
	Chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Phosphatation • Chromatisation
Traitement thermochimique de diffusion	Diffusion d'éléments non métalliques	<ul style="list-style-type: none"> • Cémentation • Nitruration • Carbonitruration
	Diffusion d'éléments métalliques	<ul style="list-style-type: none"> • Chromisation • Aluminisation
Traitement par transformation structurale	Voie thermique	<ul style="list-style-type: none"> • Fusion et trempe superficielle
	Voie mécanique	<ul style="list-style-type: none"> • Grenailage, galetage

Tableau 1 : Principales familles de traitements de surface (EICN,2001) [2]

Le secteur des traitements de surface est donc un secteur vaste faisant appel à de multiples techniques.

1.2 Contexte économique

Le secteur des traitements et revêtements des métaux (référence 28.5 A dans la nomenclature des activités françaises) comptait en 2003, 2108 entreprises représentant environ 28 000 salariés et 2 700 millions d'euros de chiffre d'affaire [3].

Les entreprises sont réparties sur l'ensemble du territoire français mais les régions Ile-de-France et Rhône-Alpes regroupent le tiers des effectifs (cf. Figure 2).

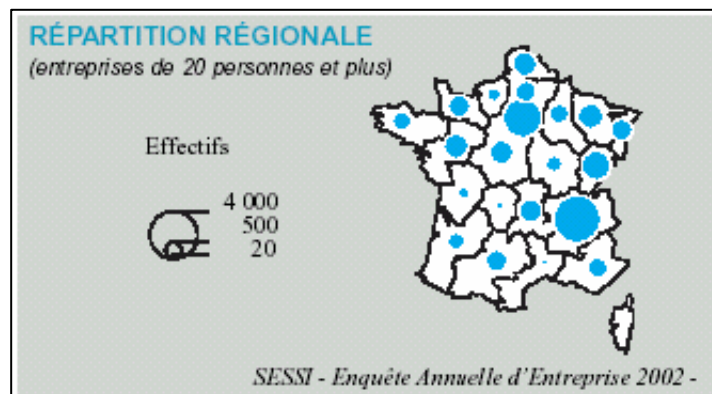


Figure 2 : Répartition sur le territoire français des entreprises de traitements de surface de plus de 20 salariés (SESSI, 2004)

Ce secteur est composé de petites entreprises puisque les entreprises de moins de 20 salariés représentent plus de 82% du nombre des sociétés et le quart du chiffre d'affaire en employant près de 28% des effectifs [4].

La Figure 3 suivante montre la répartition du chiffre d'affaire entre les différents métiers et met en avant que, les deux principaux secteurs de cette activité sont les dépôts électrolytiques et chimiques, et la peinture laquage, avec respectivement 25% et 30 % de la facturation totale pour 2003.

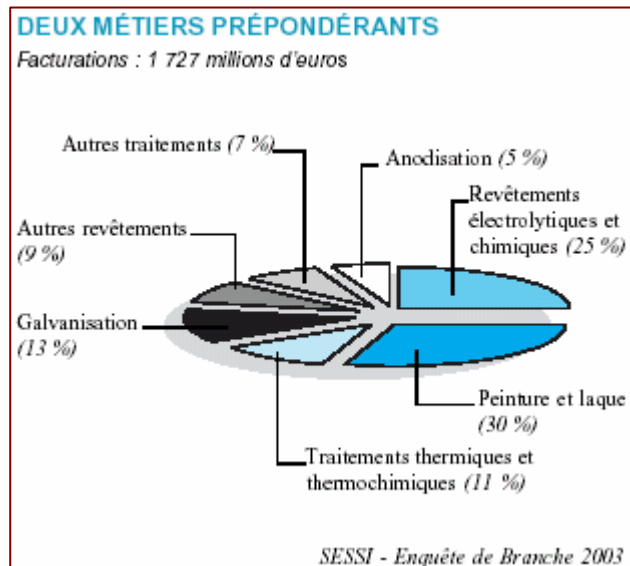


Figure 3 : Répartition du chiffre d'affaire dans les différentes familles du secteur d'activité "Traitement et revêtement des métaux"(SESSI, 2003)

1.3 Contexte réglementaire

Concernant la réglementation, les ateliers de traitements de surface sont soumis à des directives européennes ainsi qu'au niveau national, à la législation relative aux Installations Classées pour l'Environnement (ICPE) et à un arrêté ministériel datant de 1985, en cours de révision.

1.3.1 La législation européenne

Au niveau européen, il n'existe pas de texte réglementaire spécifique concernant les traitements de surface.

Cependant certaines directives s'appliquent à ce secteur, et notamment la directive substances dangereuses de 1976 dans laquelle sont visés des composés pouvant être utilisés dans le traitement de surface comme les métaux et le cyanure [5]. En outre, une directive datant de 1983 fixe les valeurs limites pour les rejets de cadmium provenant d'établissements industriels ainsi que les objectifs de qualité concernant ce métal, pour le milieu aquatique [6]. Au sujet des ateliers de traitements de surface et plus particulièrement pour le secteur de l'électrodéposition, la valeur limite est fixée à 0,2 mg de cadmium/L rejeté .

De plus, le secteur des traitements de surface est concerné par la directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) de 1996 [7] qui a pour objet la prévention et la réduction intégrées des pollutions en provenance d'activités industrielles. Elle prévoit les mesures visant à éviter ou réduire les émissions des activités industrielles dans l'air, l'eau et le sol, en ayant notamment recours aux MTD (Meilleures Technologies Disponibles).

1.3.2 La législation française

1.3.2.1 La législation relative aux ICPE

La loi du 19 juillet 1976 sur les ICPE prend en compte les activités de traitements de surface. Les ateliers mettant en œuvre des dépôts métalliques sont visés plus précisément par les rubriques n° 2565 (traitement des métaux et matières plastiques) et n°2567 (galvanisation et étamage) de la nomenclature.

Les prescriptions signifiées sont synthétisées dans le Tableau 2 suivant :

Rubrique	Activités visées	Prescriptions
2565	Revêtement métallique ou traitement de surface (métaux, matières plastiques, semi-conducteurs...) par voie électrolytique ou chimique à l'exclusion du nettoyage, dégraissage, décapage des surfaces visés par la rubrique 2564	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Si mise en œuvre de cadmium ➤ Volume des cuves > 1500L ➤ 200 <Volume des cuves<1500L ➤ Traitement en phase gazeuse ou autres traitements sans mise en œuvre de cadmium
2567	Galvanisation, étamage de métaux ou revêtement métallique d'un matériau par immersion ou par pulvérisation de métal fondu	A

Tableau 2 : Synthèse des rubriques de la nomenclature ICPE se rapportant aux traitements de surface (A : autorisation ; D : déclaration)

De plus, un atelier de traitement de surface, en fonction des types de pré-traitements mis en œuvre, peut-être soumis à deux autres rubriques :

- rubrique n° 2564 : nettoyage, dégraissage, décapage de surfaces par des procédés utilisant des liquides organohalogénés ou des solvants organiques ;
- rubrique n° 2566 : décapage des métaux par traitement thermique.

Enfin, en plus d'être soumis à autorisation, l'établissement peut-être soumis à des dispositions de type « SEVESO » selon les prescriptions de l'arrêté du 10 mai 2000 relatif à la prévention des accidents majeurs impliquant des substances ou des préparations dangereuses présentes dans certaines catégories d'ICPE soumises à autorisation [8].

1.3.2.2 L'arrêté ministériel du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface [9]

Contrairement à la plupart des autres ICPE, les ateliers de traitements de surface ne sont pas visés par l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation [10], mais sont réglementés par un arrêté ministériel spécifique datant du 26 septembre 1985.

Cet arrêté définit les dispositions techniques applicables aux installations de traitements de surface afin de protéger l'environnement et, plus précisément, de prévenir la pollution aquatique et atmosphérique, et de gérer les déchets.

A) Prévention de la pollution des eaux

Les articles s'intéressant à cette problématique définissent :

- les modes de rejets possibles (passage par une station de traitement appropriée, rejets en eaux superficielles, interdiction du rejet en eau souterraine...);
- les valeurs limites de rejets pour certains polluants métalliques (cf. Tableau 3) ainsi que pour d'autres polluants comme les MES, les nitrites..

Métal	Concentrations maximales autorisées (mg/L sur l'effluent brut non décanté)
Cr VI	0,1
Cr III	3
Cd	0,2
Ni	5
Cu	2
Zn	5
Fe	5
Al	5
Pb	1
Sn	2
Zn+Cu+Cr+Ni +Al+Fe+Cd+Pb+Sn	15

Tableau 3 : Concentrations maximales (en mg/L) de certains métaux dans les effluents de sortie d'un atelier de traitements de surface

Les rejets de cadmium sont en plus limités en terme de flux : 0,3 g de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium utilisé ;

- les dispositions de surveillance (réglementaires et auto-surveillance), d'aménagement et d'exploitation du site.

B) Prévention de la pollution atmosphérique

Comme pour la prévention de la pollution des eaux, les articles concernant la prévention de la pollution atmosphérique s'intéressent :

- aux systèmes de captation des émissions au-dessus des bains ;
- aux valeurs limites de rejets (cf. Tableau 4) :

Polluants	Concentrations limites en g/Nm ³
Acidité totale exprimée en H ⁺	0,5
Cr total	5
Dont Cr VI (pour les ateliers de plus de 50m ³ de bains)	0,1
CN	1
Alcalins exprimés en OH ⁻	10
NOx exprimés en NO ₂	100

Tableau 4 : Valeurs limites (en mg/ Nm³) des teneurs en polluants avant rejets des gaz et vapeurs, et avant toute dilution

- aux dispositions d'autocontrôle.

C) Gestion et traitement des déchets

L'exploitant doit s'assurer de la bonne élimination de tous les déchets de l'atelier y compris des résidus de traitement.

Cet arrêté a été renforcé par une circulaire ministérielle du 10 janvier 2000 [11]. Cette circulaire décrit les modalités de l'arrêté en distinguant les installations existantes, des installations nouvelles et des modifications des installations existantes. Elle insiste également sur le fait que, même si les ateliers de traitement de surface ne sont pas concernés par l'arrêté du 2 février 1998, les inspecteurs des installations classées peuvent tout de même se servir des valeurs contenues dans cet arrêté comme valeurs guides lors de la définition des prescriptions de l'arrêté d'autorisation d'exploiter.

Enfin, cette circulaire limite le débit des effluents à 8 L/m² de surface à traiter pour une fonction de rinçage.

1.3.3 Tour d'Europe des législations

Il est intéressant d'examiner quelles sont les dispositions réglementaires prises dans d'autres pays européens pour les rejets des ateliers de traitements de surface.

Dans ce paragraphe, les dispositions concernant les rejets aqueux et atmosphériques de ce type d'ateliers pour différents pays européens (l'Allemagne, la France, la Belgique, les Pays-bas, l'Italie et la Suisse) sont comparées.

1.3.3.1 Les rejets aqueux

Le Tableau 5 suivant présente les textes de référence concernant les rejets aqueux des ateliers de traitement de surface en vigueur en Allemagne, en France, aux Pays-bas, en Wallonie, en Italie et en Suisse :

Pays	Texte de référence
France	Arrêté ministériel du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface
Allemagne	Annexe 40 du « WasserHaushaltsGesetz (WHG) » (WHG - 23 septembre 1986)
Belgique (Wallonie)	Arrêté du gouvernement Wallon du 16 janvier 2003 portant condition sectorielle eau relative à la mécanique, transformation à froid et traitement de surface.
Pays-bas	Recommandations CUWVO de 1996
Italie	Arrêté n°152 du 11 mai 1999 (texte unique sur les eaux)
Suisse	Ordonnance du 1 ^{er} juillet 1997 sur la protection des eaux contre les liquides pouvant polluer

Tableau 5 : Texte de référence pour les rejets aqueux des ateliers de traitements de surface en vigueur dans différents pays européens

On peut noter que ces textes sont tous postérieurs à 1995 sauf les textes français et allemand rédigés au début des années 80. De plus, on constate que le texte français est le seul texte à porter de façon précise sur le secteur de traitement de surface alors que les autres portent sur des conditions générales de protection de la ressource (Pays-Bas, Italie, Suisse) ou sur un secteur industriel plus large (Wallonie).

Le Tableau 6 suivant présente les valeurs limites pour 4 polluants (la synthèse des différentes valeurs limites pour ces pays est en Annexe 1) : le cyanure, le cadmium, le chrome sous ses différentes formes (chrome total, chrome VI, et chrome III) et le nickel.

Pays		Polluants (mg/L)					
		Cadmium	Chrome total	Chrome VI	Chrome III	Cyanures	Nickel
France		0,2		0,1	3		5
Allemagne	galvanisation	0,1	0,5	0,1		0,2	0,5
	Zincage et étamage à chaud	0,2					
Belgique (Wallonie)	Rejet en eau de surface		5	0,5		1	3
	Rejet à la STEP		5	0,5		1	5
Pays bas (flux de métaux totaux en amont de la station)	< 80g/j		1	0,1		1	2
	Compris entre 80 et 200 g/j		1	0,1		1	2
	>200g/j		0,5	0,1		1	0,5
Italie	Rejet en eau de surface	0,02	2	0,2		0,5	2
	Rejet à la STEP	0,02	4	0,2		1	4
Suisse	Rejet en eau de surface	0,2	2	0,1		0,2	0,5
	Rejet à la STEP	0,2	2	0,1		0,2	0,5

Tableau 6 : Valeurs limites de rejet pour le cadmium, le nickel, les cyanures et les différentes formes du chrome dans différents pays européens

On peut tout d'abord noter une disparité dans les domaines d'applications des valeurs limites:

- en France, l'arrêté de 1985 donne des valeurs limites pour les rejets aqueux qui sont les mêmes que ceux-ci aient lieu dans le milieu naturel ou en station d'épuration (STEP);
- la Belgique, l'Italie et la Suisse font le distinguo entre le rejet en eau de surface et le rejet en STEP : il y a donc deux séries de valeurs limites [12, 13, 14] ;
- les Pays-bas donnent les valeurs limites en fonction du flux de pollution en amont de la station de détoxification [15] ;
- le législateur allemand a divisé l'activité de traitement de surface en 12 domaines (galvanisation, décapage, anodisation, brunissage, zincage et étamage à chaud, traitement thermique, fabrication de circuits imprimés, fabrication de batteries, émaillage, industrie mécanique, tribofinition et laquage) et les valeurs limites sont différentes pour chacun de ces domaines [13].

Malgré l'ancienneté du texte, les valeurs limites françaises n'apparaissent pas comme nettement supérieures aux autres, sauf pour le nickel.

Concernant les autres pays, la Belgique (Wallonie) a les normes de rejets les moins contraignantes alors que l'Allemagne, et surtout les Pays-bas, sont plus exigeants.

1.3.3.2 Rejets atmosphériques

Le Tableau 7 ci-dessous présente les textes de référence ainsi que les valeurs limites concernant les rejets atmosphériques des ateliers de traitement de surface en Allemagne et en France :

	France	Allemagne
Texte de référence	Arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface	TA luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) 27 Février 1986 (révisée en 2002)
Polluants (mg/Nm³)		
NOx	100	500
Acidité	0,5 (exprimé en H)	
HCl		30
HF	5	3
H₂SO₄		5
Alcalinité	10 (exprimé en OH)	
NaOH		5
NH₃		30
Chrome total	1	
Chrome VI	0,1 (pour les ateliers de plus de 50m ³ de bains)	1
Cyanure	1	5
Nickel		1

Tableau 7 : Textes de référence et valeurs limites pour les rejets atmosphériques des ateliers de traitements de surface pour le France et l'Allemagne.

Comme pour les rejets aqueux, le texte français est un texte spécifique aux ateliers de traitement de surface alors que le texte allemand est un texte plus général sur la qualité de l'air. Ceci explique le fait que les valeurs données par la TA luft soient supérieures à celles de la législation française, notamment pour des polluants atmosphériques généraux comme les NOx. En effet, le texte allemand concerne les ateliers de traitements de surface mais aussi tout un panel d'autres industries dont les rejets atmosphériques minimum sont plus importants, ce qui implique des valeurs limites plus élevées.

Remarque : la législation suisse concernant les rejets atmosphériques des ateliers de traitements de surface est contenue dans l'ordonnance pour la protection de l'air (Opair) de 1985 [16]. Pour les traitements de surfaces, ce texte général précise seulement que le débit massique des émissions de substances organiques halogénées ne doit pas dépasser 100g/h et que celui de substances organiques halogénées cancérigènes soit inférieur à 25g/h.

1.4 Conclusion

Le secteur des traitements de surface est donc un secteur vaste, mettant en jeu une grande diversité technique, composé de petites entreprises travaillant pour la majorité en tant que sous-traitant et dont le cadre réglementaire commence à être ancien.

Compte-tenu de la complexité du secteur, la démarche d'évaluation des risques sanitaires ne peut-être menée sur tous les types d'ateliers. La suite du propos s'axera donc sur le secteur du traitement de surface par dépôt électrolytique, secteur économique majeur.

2 LE DEPOT ELECTROLYTIQUE

2.1 Définition, principe et applications

2.1.1 Définition et principe

Le dépôt électrolytique appartient à la famille des dépôts par voie humide. Les dépôts par voie humide correspondent à des opérations réalisées en phase aqueuse avec comme dénominateur commun l'électrochimie.

Le dépôt électrolytique est plus précisément un dépôt d'un métal ou alliage sur un matériaux de base (métal ou plastique) placé à la cathode lors de l'électrolyse d'une solution appropriée (électrolyte) (cf. Figure 4).

Pour qu'il y ait dépôt électrolytique, il faut donc :

- une cathode : cette électrode correspond au support à traiter (généralement métallique) ;
- une anode : elle peut être soluble c'est à dire être composée du métal à déposer. Dans ce cas là, elle remplace ou complète la solution électrolytique. Quand cette électrode n'est pas composée du métal à déposer mais d'un autre métal inerte par rapport au procédé mis en œuvre, on parle d'anode insoluble ;
- un électrolyte : solution dans laquelle sont immergées les deux électrodes, contenant un sel du métal à déposer et permettant le passage du courant ;
- un générateur de courant continu.

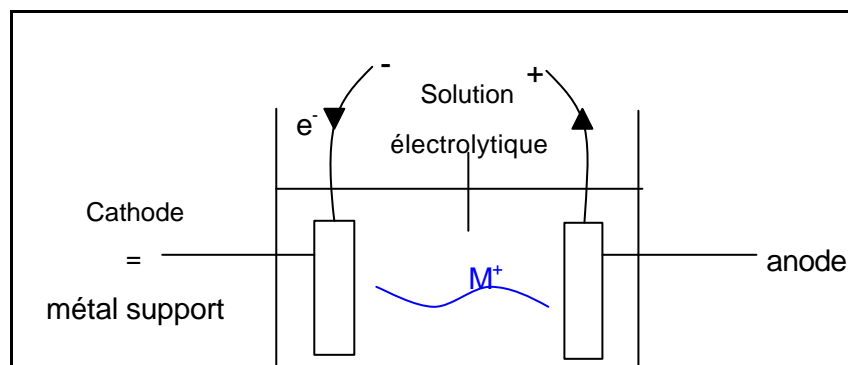
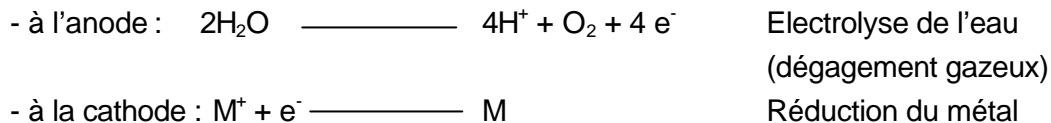


Figure 4 : Principe du dépôt électrolytique

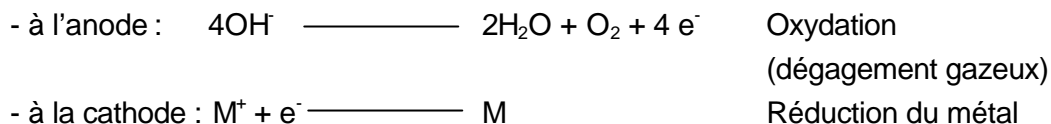
Sous l'effet du courant appliqué, les ions métalliques chargés positivement et provenant de la dissolution du sel métallique dans l'eau, migrent vers l'électrode chargée négativement : la cathode.

Les réactions suivantes se produisent alors (avec M^+ : ion métallique et M : métal) [17] :

➤ en milieu acide :



➤ en milieu basique :



Il y a donc dans les deux cas, un dépôt de métal à la cathode et un dégagement gazeux de dioxygène à l'anode.

2.1.2 L'oxydation anodique

L'oxydation anodique ou anodisation est également un traitement électrolytique des surfaces. Elle se différencie du traitement électrolytique par le fait que l'oxydation se produit à l'anode. En effet, elle permet la transformation de la couche superficielle du métal (positionné à l'anode), tel que l'aluminium, le magnésium ou le zinc, en une couche, habituellement un oxyde, ayant des propriétés protectrices, décoratives ou fonctionnelles. Lors de l'électrolyse la couche d'oxyde s'élabore à partir de la surface vers le cœur du métal, contrairement à un dépôt électrolytique [18].

2.1.3 Applications

Les traitements électrolytiques sont utilisés pour déposer des métaux précieux (argent, or, rhodium, palladium), du cuivre, du nickel, du chrome, de l'étain, du zinc, du fer, du plomb, du cadmium, du cobalt, des alliages (laiton, bronze), sur différents métaux de base comme l'acier, l'aluminium... Ces dépôts peuvent se faire en milieu alcalin ou acide.

Les applications sont très variables comme le montre le Tableau 8 suivant :

Métal déposé	Exemples d'application
Cadmium	Fonction anti-corrosion, anti-usure et propriétés conductrices
Chrome	Fonctions anti-usure, anti-corrosion et amélioration de l'aspect
Cuivre	Cuivrage mince : fabrication de circuit imprimé, décoration Cuivrage épais : câbles, électroformage
Or/argent	Contacts électriques

Tableau 8 : Exemples d'applications de dépôt électrolytique de certains métaux [19, 20, 21, 22]

2.2 Les différentes étapes d'une chaîne de production

Une chaîne de dépôt électrolytique est composée de trois grandes étapes : les traitements de préparation ou pré-traitements, le dépôt électrolytique en lui-même qui comprend un ou plusieurs bains avec des étapes de rinçage et les étapes de finition.

2.2.1 Les pré-traitements [23]

Les pré-traitements sont destinés à éliminer des pièces, différents types de salissures :

- les oxydes métalliques pouvant être apparus pendant le stockage ;
- les sables et scories issus de la fonderie ;
- les copeaux et les poussières de l'usinage ;
- les corps gras de protection ou de lubrification ;
- les poussières, goudrons et impuretés diverses.

Il existe trois grandes familles de pré-traitement : le décapage, le dégraissage et le polissage. Chacune de ces familles se décline en plusieurs techniques :

➤ le décapage :

- ✓ chimique et électrolytique : des acides tels que l'acide phosphorique ou l'acide nitrique, des oxydants comme l'eau oxygénée, ou des produits alcalins (soude, potasse), sont utilisés ;
- ✓ mécanique par impact : un abrasif est projeté sur la surface à décaper ;
- ✓ mécano-chimique : des vibrations provoquent des frictions entre la pièce et l'abrasif ;

➤ le dégraissage :

- ✓ alcalin : il s'effectue à l'aide d'un mélange de produits alcalins (soude, carbonate de sodium, phosphates...), d'un agent tensio-actif anionique (par exemple le dodécylbenzène sulfonate) ou non ionique (par exemple : condensats d'oxyde éthylène sur alcool gras) et d'un séquestrant. Ce mélange est porté à une température allant de 50°C à 90°C selon le métal à traiter ;
- ✓ électrolytique : la composition du mélange est identique au décapage chimique mais la concentration est plus importante pour permettre le passage du courant ;
- ✓ par solvants : les produits les plus utilisés sont les solvants chlorés ;

➤ le polissage :

- ✓ mécanique : il s'effectue à la meule, à la bande abrasive, ou à l'aide de disques (bois, fibres) ;
- ✓ chimique et électrolytique : il est utilisé principalement pour l'aluminium, le cuivre, l'argent, le cadmium et le zinc. Les pièces sont placées à

l'anode dans une solution d'acides phosphorique et sulfurique à 70-80°C.

Les possibilités de pré-traitement sont donc multiples et le choix des techniques à employer se fera essentiellement en fonction du métal à traiter, du métal à déposer et de l'usage de la pièce.

2.2.2 Les bains de traitements

A la suite de cette première étape de préparation, la pièce est prête à être traitée. Pour cela, le plus souvent, elle sera immergée dans une succession de bains de traitement et de rinçage.

Cette suite de bains peut être simple ou très complexe pour les pièces nécessitant par exemple des sous-couches.

La composition et la température des bains ainsi que la densité de courant à appliquer dépendent du métal à déposer mais aussi du type d'application recherchée.

Quelques exemples de ces conditions opératoires sont résumés dans le Tableau 9 suivant :

Métal	Concentrations	Température(°C)	Densité de courant (A/dm ²)
Cadmium	Sulfate de cadmium : 50 à 85 g/L Acide sulfurique : 50 à 120 g/L	18 à 30	1 à 7
Chrome¹	Acide chromique : de 250 à 400g/L Acide sulfurique : 2,5 à 5g/L	35 à 60	5 à 65
Cuivre	Sulfate de cuivre : 150 à 250 g/L Acide sulfurique : 15 à 100 g/L	16 à 50	1 à 5 (sans agitation) 10 à 20 (avec agitation)
Nickel	Bain de Watts : <ul style="list-style-type: none">▪ Sulfate de nickel : 220 à 280g/L▪ Chlorure de nickel : 35 à 65 g/L▪ Acide borique : 35 à 45 g/L	45 à 55	2 à 10
Or	Aurocyanure : 2 à 15 g/L	25 à 70	0,5 à 5

Tableau 9 : Exemples de conditions opératoires de dépôts électrolytiques pour le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel et l'or [19, 20, 21, 22, 24]

2.2.3 Les bains de rinçage

Entre les différents bains de traitement, les pièces vont être rincées.

Les objectifs de ces opérations de rinçage sont de limiter la pollution par entraînement dans le bain suivant, d'arrêter l'effet chimique des produits sur la surface de la pièce et de rendre la surface propre et apte à l'opération suivante.

Technologiquement, les rinçages sont regroupés en cinq grandes familles [25]:

¹ On distingue en général, le chromage décoratif ; de faible épaisseur s'effectuant sur une sous-couche et destiné à donner la brillance du chrome ; du chromage dur , plus épais et utilisé pour sa résistance à l'usure et à la corrosion.

- les rinçages morts ou statiques : ils ne sont pas alimentés en eau mais sont renouvelés périodiquement. Il s'agit le plus souvent d'un pré-rinçage servant à retenir une partie de la pollution en provenance de bain de traitement ;
- les rinçages courants : ils sont alimentés en eau en continu ;
- les rinçages cascades : ce sont des cuves de plusieurs étages dont le courant d'eau est commun. La pièce passe à contre-courant de cette eau ;
- les rinçages éco : il s'agit de rinçages statiques dans lesquels les pièces sont immergées avant et après le traitement. Ils ne sont pas alimentés en eau et ne sont, en général, jamais vidangés. Ce type de rinçage permet de limiter les entraînements et de faire des économies d'eau ;
- les rinçages par aspersion : ils sont réalisés le plus souvent par aspersion au-dessus du bain de traitement chaud ou au-dessus d'une cuve vide ou encore en sortie de cuve de rinçage pour un deuxième rinçage.

Les étapes de rinçage sont des étapes importantes du procédé car elles conditionnent l'efficacité des opérations suivantes. Ces étapes doivent être optimisées afin de limiter la consommation d'eau.

2.2.4 Les traitements de finition

Les pièces, une fois traitées, doivent être séchées rapidement afin d'éviter la corrosion ou l'apparition de tâches.

Pour cela les pièces peuvent être immergées dans un bain d'eau chaude (maximum 60°C pour les composés avec des dépôts de zinc, 90°C pour ceux avec du chrome...) ou placées dans un sécheur où circule de l'air chaud (60 à 80°C) [17].

2.3 Les rejets

2.3.1 Les rejets aqueux

Les rejets aqueux correspondent essentiellement aux eaux de rinçages et à la vidange des cuves. Les effluents sont donc de nature complexe et contiennent aussi bien des composés organiques qu'inorganiques. Ils peuvent être traités sur place ou envoyés à la station d'épuration de la commune.

2.3.2 Les rejets atmosphériques

Ces rejets comprennent les vapeurs et gaz provenant des bains de traitement mais également celles des pièces sortant des bains (pièces émergées).

Comme pour les rejets aqueux, la composition de ces émissions dépend de la composition des bains. Le Tableau 10 récapitule les constituants dangereux émis par certains bains de traitement de surface :

Type de bain		Composés dangereux du bain émis en fonctionnement normal	Nature physique et chimique
Cadmium		• Acides et sel de cadmium	• Aérosols acides et cadmiés
Chromage	<ul style="list-style-type: none"> • Chromage dur • Décor au chrome trivalent 	<ul style="list-style-type: none"> • Acides sulfuriques et chromiques • Acides 	<ul style="list-style-type: none"> • Aérosols acides et chromiques • Aérosols acides
Cuivrage	<ul style="list-style-type: none"> • Au sulfate • Au fluoborate 	<ul style="list-style-type: none"> • Acide sulfurique • Fluoborates 	<ul style="list-style-type: none"> • Aérosols acides • Aérosol de fluoborates
Nickelage	Bain de Watt (chlorure, sulfate)	Sulfate et chlorure de nickel	Aérosol de sulfate et de chlorure de nickel

Tableau 10 : Nature physique et chimique des composés dangereux émis lors du fonctionnement des bains de traitement au cadmium, chrome, cuivre et nickel (INRS, 2001)
[26]

2.3.3 Les rejets solides

Ils sont principalement constitués des boues des stations de détoxification. En effet, le traitement des effluents sur place implique la production de boues contenant de multiples polluants et notamment une grande quantité de métaux. Ces boues sont classées comme déchets dangereux dans la nomenclature des déchets [27] et leur traitement est, comme spécifié dans l'arrêté de 1985, à la charge de l'exploitant de l'atelier. Le plus souvent, ces boues sont prises en charge, à la demande de l'exploitant, par des sociétés spécialisées chargées de leur traitement.

On trouve également les résidus d'épuration des effluents gazeux qui sont eux aussi considérés comme des déchets dangereux et qui doivent donc recevoir un traitement spécifique.

Enfin, d'autres résidus de l'activité sont considérés comme des DIB (Déchets Industriels Banals) et sont envoyés en CET (Centre d'Enfouissement Technique) de classe I, centre habilité à stocker des déchets industriels.

2.4 Le traitement des rejets

2.4.1 Epuration des rejets aqueux

Les issues possibles pour les rejets aqueux sont multiples. Ces effluents peuvent être réutilisés dans le process, rejetés dans le milieu récepteur après avoir, ou non, été traités sur place, ou envoyés en station d'épuration après avoir éventuellement subi un premier traitement sur le site.

Dans l'idéal, lors d'un traitement sur place, les différents flux de polluants doivent être collectés séparément pour subir un premier traitement spécifique. Par exemple, les cyanures sont oxydés à pH élevé et le chrome VI est réduit en chrome III [28].

Le traitement subi par les effluents est résumé dans la Figure 5 suivante :

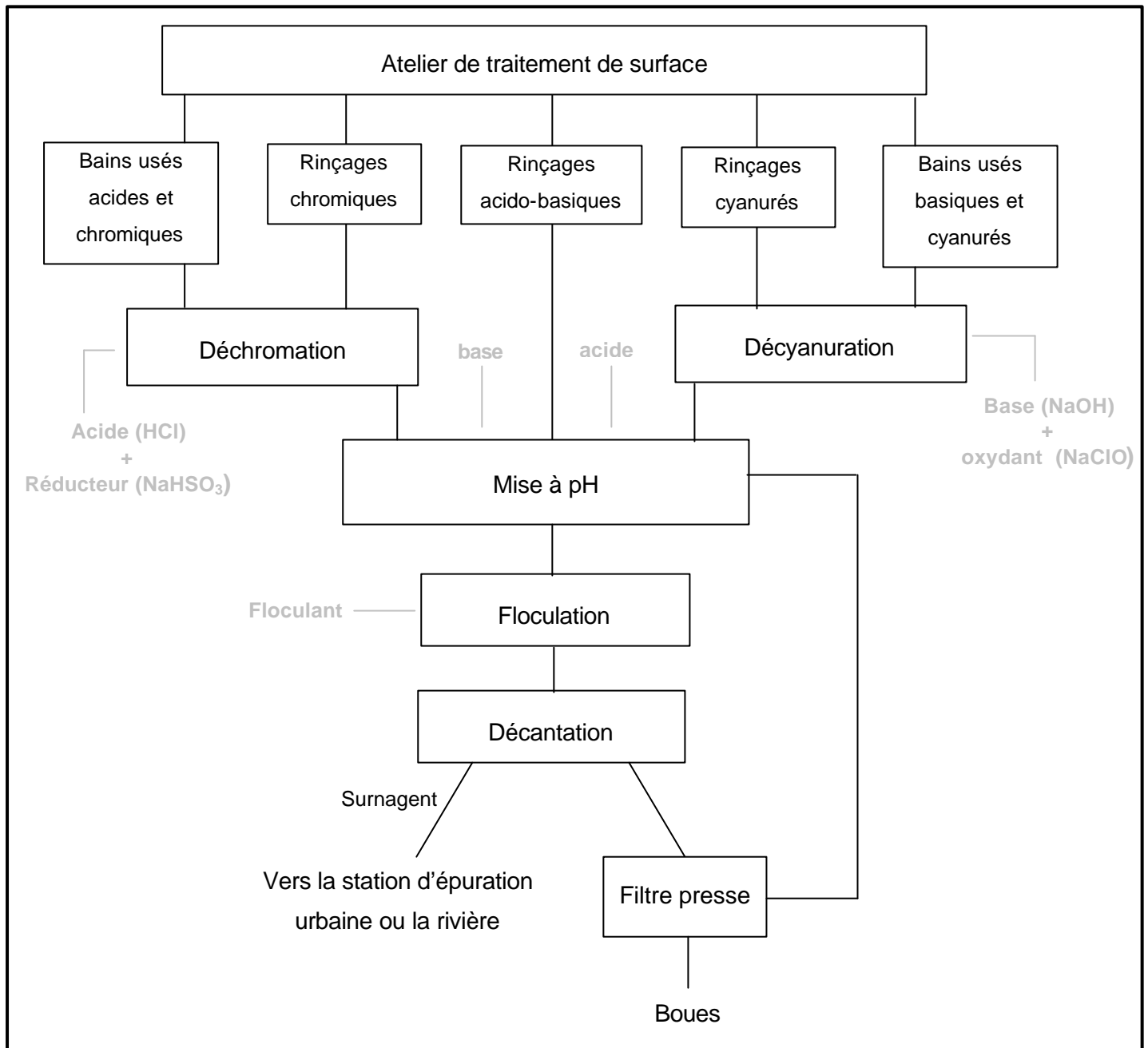


Figure 5 : Schéma de principe du traitement des eaux issues d'un atelier de traitement de surface

D'autres traitements comme l'échange d'ions sont également envisageables.

En fonction de la charge polluante restante, les effluents pourront soit, être rejetés directement au milieu naturel soit, être envoyés vers la station de traitement communale où le traitement sera complété et terminé.

2.4.2 Epuration des rejets atmosphériques

Les émissions des bains et des pièces émergées pour être traitées doivent être, dans un premier temps, captées.

Pour cela, plusieurs dispositifs peuvent être mis en place [29] :

- dispositif associé à des couvercles : afin d'empêcher la dispersion des polluants, un couvercle manuel ou automatisé recouvre le bain (cf. Annexe 2 figure A). L'aspiration se fait, sous le couvercle, de façon latérale ;
- dispositif enveloppant : un capotage enveloppe une ou plusieurs cuves (cf. Annexe 2 figure B). Ce système permet également de capter les émissions des pièces émergées ;
- dispositif d'aspiration sur cuve ouverte : ce dispositif laisse libre l'espace au-dessus du bain. Les orifices d'aspiration se trouvent sur un seul (dispositif unilatéral) ou sur les deux côtés (dispositif bilatéral) de la cuve de traitement (cf. Annexe 2 figure C et D). Ce dispositif est le plus couramment rencontré ;
- dispositif d'aspiration-soufflage : plusieurs jets d'air placés à une extrémité de la cuve poussent les polluants vers l'autre extrémité munie d'une aspiration (cf. Annexe 2 figure E) ;
- hotte : ce dispositif est placé au-dessus du bain à une distance permettant d'éviter que les opérateurs n'aient les voies respiratoires dans le flux d'air pollué (cf. Annexe 2 figure F).

Après avoir été collectées, les émissions sont acheminées jusqu'au système de dépollution par le réseau d'aspiration où il est préférable de ne pas mélanger les produits pouvant former des gaz ou des vapeurs dangereuses, par réaction chimique.

Comme cela a été précisé dans le paragraphe 2.3.2, les émissions atmosphériques provenant des bains de traitement sont composées d'aérosols acides, basiques, cadmiés chromiques...

Il faut donc un système épuratoire permettant d'arrêter les aérosols mais également de capter les différents polluants présents et particulièrement les métaux lourds.

Pour cela, peuvent être utilisés :

- un système d'épuration mécanique : un dévésiculeur ou séparateur de gouttelettes, arrête les aérosols par choc contre des chicanes ;
- un traitement chimique : l'air est traité par lavage dans une tour où est pulvérisé un liquide (souvent de l'eau) adapté aux polluants à capter. Ce système est appelé « laveur de gaz » [30]. Le liquide utilisé pour ce lavage est ensuite envoyé sur la station de détoxification afin d'être traité ;
- un séparateur de gouttelettes suivi d'un laveur de gaz.

Les effluents sont ensuite rejetés à l'atmosphère par l'intermédiaire d'une cheminée.

3 ELEMENTS POUR UNE EVALUATION DES RISQUES SANITAIRES

Le risque et l'impact sanitaire des ateliers de traitements de surfaces ont surtout été étudiés pour les travailleurs de ce secteur. En effet, de nombreuses publications font état de lésions du septum nasal et de cancer du poumon pour les travailleurs exposés au chrome dans les ateliers de traitements de surface par dépôts électrolytiques [31 à 36].

Le propos de cette troisième et dernière partie est différent puisqu'il s'intéresse aux risques sanitaires chroniques encourus par les populations voisines de ces installations. Pour estimer ces risques, la démarche d'évaluation des risques sanitaires a été utilisée. Cette démarche se déroule en 4 étapes [37] :

- **identification des dangers** : cette étape a pour but d'identifier les effets indésirables provoqués par les substances chez l'homme ;
- **définition des relations dose-réponse** : cette étape met en avant la relation quantitative existant entre la dose absorbée et l'effet ;
- **identification des expositions** : lors de cette étape sont déterminés les voies d'exposition, le niveau et la durée d'exposition, ainsi que les caractéristiques de la population exposée ;
- **caractérisation des risques** : c'est l'étape finale qui consiste à comparer les valeurs d'exposition obtenues lors de l'étape précédente aux Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) retenues lors de l'étape de définition des relations dose-réponse.

A ces 4 étapes s'ajoutent une caractérisation préalable du site qui consiste à déterminer ses caractéristiques techniques, les polluants présents et leur flux, ainsi qu'une conclusion permettant de discuter des incertitudes et de faire des recommandations.

Il est important de noter que la démarche d'évaluation des risques n'est pas une fin en soi mais qu'elle permet d'assurer la liaison avec la gestion du risque : il s'agit d'un outil d'aide à la décision pour les décideurs (industriels, politiques...).

Dans les paragraphes suivants les différentes étapes de l'ers seront détaillées en commençant par la caractérisation du site.

3.1 Caractérisation du site : définition du cas-type étudié

Dans un premier temps, puisque cette étude se place au niveau des ateliers de traitements de surface en général et non au niveau d'un site particulier, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques techniques de ce site type.

3.1.1 Caractéristiques techniques du site type

Le type d'atelier retenu est un atelier de dépôt électrolytique utilisant soit du chrome (chromage dur ou chromage décoratif), soit du cadmium, soit du nickel. L'étude se limite à ces trois métaux car ils sont connus pour leur forte toxicité.

Concernant les caractéristiques techniques, le site type a été déterminé en fonction des observations faites sur le terrain et des éléments recueillis dans les dossiers de demande d'autorisation d'exploiter une ICPE auprès des DRIRE Pays de Loire et Limousin.

Ces caractéristiques sont les suivantes :

- une cheminée de 10 mètres de haut et de 0,8 mètres de diamètre ;
- un flux en sortie de cheminée de 10 000 Nm³/h (2,78 Nm³/s) soit une vitesse de 5,53 m/s ;
- un temps de fonctionnement de 24 heures par jour, 240 jours par an ;
- un système d'extraction de l'air mais aucun équipement de dépollution de l'air ;
- une station de traitement pour les effluents aqueux (le rejet se fait en STEP communale).

3.1.2 Inventaire des substances présentes

L'inventaire aussi exhaustif que possible, des substances utilisées lors du traitement d'une surface par chromage, cadmiage ou nickelage, a été effectué en suivant étape par étape une chaîne de production. La liste des substances issues de cet inventaire se trouve en annexe 3.

3.1.3 Flux de polluants

3.1.3.1 Flux des rejets aqueux

Etant donné que les rejets aqueux de l'atelier type étudié se font en STEP communale après un premier traitement sur place, le risque sanitaire par ingestion d'eau ne sera pas pris en compte dans cette ERS. Il n'est donc pas utile de quantifier ces rejets dans la présente étude.

3.1.3.2 Flux des rejets atmosphériques

Le site étudié étant un site-type, des mesures à l'émission et dans l'environnement sont donc impossibles.

Afin de déterminer des flux théoriques de polluants proches de la réalité, une possibilité était de collecter les données à l'émission de plusieurs installations et d'en réaliser une synthèse. Ces informations ont donc été demandées à des organismes comme le Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM), centre technique de la profession, et aux Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), organisme d'état chargé du contrôle des industries.

Cette méthode n'ayant permis de recueillir que peu de données (6 dossiers d'autorisation d'exploiter), les flux théoriques ont donc dus être estimés à partir de données provenant de la littérature.

Pour cela, il y avait plusieurs méthodes possibles :

- réalisation d'un bilan matière sur un atelier de traitement de surface;
- corrélation des pourcentages de pertes par évaporation et des quantités de réactifs consommées ;
- utilisation des facteurs d'émission calculés par l'EPA lors d'une étude sur les rejets atmosphériques des ateliers de dépôts électrolytiques aux Etats-Unis [22] ;
- utilisation de calculs et d'abaques développés par une équipe de chercheurs suédois [38].

Ces différentes possibilités sont exposées plus en détails dans les paragraphes suivants.

A) Le bilan matière

Pour établir un bilan matière, il faut prendre en compte la totalité des entrants et des sortants. Dans le cas d'un atelier de traitements de surface par dépôts électrolytiques, les entrants correspondent aux métaux utilisés et les sortants, au métal déposé sur la pièce ainsi qu'aux pertes (émissions atmosphériques et quantité de métal contenue dans les rejets aqueux et dans les boues). La détermination des émissions atmosphériques découle du calcul suivant :

$$\begin{array}{c} \text{Emissions air} \\ = \\ \text{quantité de métal consommée} - (\text{quantité de métal déposée} + \text{quantité de métal contenu} \\ \text{dans les rejets aqueux et dans les boues de la station de détoxification}) \end{array}$$

La quantité de métal consommée ainsi que celle présente dans les rejets aqueux et dans les boues sont plus ou moins facilement estimables. Concernant la quantité de métal déposée, il est difficile de trouver les données. En effet, pour cela il faut connaître le rendement de l'opération de dépôt électrolytique qui est, la plupart du temps calculé, par différence entre la quantité de métal consommée et la quantité contenue dans les rejets de la station de détoxification (rejets aqueux + boues) [39] : les émissions atmosphériques sont alors considérées comme négligeables et cette méthode ne peut donc pas être utilisée pour les quantifier.

B) Calculs à partir des pourcentages d'émissions et des consommations de réactifs

Cette méthode est très proche de la méthode précédente. En effet, on peut trouver dans la littérature [25] des pourcentages de pertes sous forme de vapeurs au niveau des bains de dépôts électrolytiques :

- cyanure : 10% ;
- chrome : - chromage dur : 25 à 50 % ;
- chromage décoratif : 20 à 35 %.

Corrélés à la consommation de réactifs et au temps de fonctionnement, le flux de polluants peut-être calculé comme suit :

$$\text{Flux en g/s} = \frac{(\text{consommation de réactifs en g/an} * \text{pourcentage de pertes vapeurs})}{\text{temps de fonctionnement en s/an}}$$

Cette méthode n'a pas pu être utilisée car les valeurs de consommation de réactifs n'ont pas pu être récupérées (pas de synthèse dans la littérature concernée, peu de données au niveau des agences et syndicats des traiteurs de surface).

C) Données de l'US-EPA

L'office pour la planification et la standardisation de la qualité de l'air américain a réalisé, pour l'US-EPA, une étude sur les ateliers de traitements de surface par dépôt électrolytique.

Cette étude avait pour but de compléter le document "Compilation of Air Pollutant (AP-42)" regroupant les émissions dans l'air de nombreux secteurs industriels.

97 études contenant des valeurs d'émissions atmosphériques pour des ateliers de dépôts électrolytiques ont été étudiées et les données (type de dépôt électrolytique, nombre et taille des cuves, concentration des produits utilisés, type d'équipements de dépollution, valeurs des émissions) de 54 d'entre elles ont été utilisées.

La synthèse de ces données et les calculs réalisés par l'EPA, aboutissent aux résultats suivants (Tableau 11) en ce qui concerne la concentration des polluants dans les fumées :

Type d'industrie	Polluants	Concentration (g/Nm ³)
Chromage dur	Chrome VI	3,38.10 ⁻³
Chromage décoratif	Chrome VI	8,7.10 ⁻⁴
Cadmiage	Cadmium	2.10 ⁻⁵
Nickelage	Nickel	7,5.10 ⁻⁵

Tableau 11 : Concentrations moyennes des émissions atmosphériques des ateliers de dépôt électrolytique (US-EPA, 1996)

Ces résultats seront utilisés dans la suite de l'ERS pour modéliser un flux théorique de polluants en sortie d'un atelier de chromage, de nickelage et de cadmiage.

D) Calcul à partir de données techniques et d'abaques

Une équipe de chercheurs de l'institut suédois de recherche en études et application des méthodes, s'est intéressée aux émissions provenant des ateliers de traitements de surface.

Le but des recherches menées était de trouver une méthode numérique permettant de quantifier les émissions d'une cuve de traitements de surface afin de pouvoir, in fine, déterminer l'efficacité des systèmes de dépollution.

L'hypothèse utilisée ici est que la source principale d'émissions au-dessus des baignoires est la formation de vapeurs aux niveaux des électrodes (anode et cathode). En effet, il se produit au niveau des électrodes, à cause du courant non utilisé pour le phénomène d'oxydo-réduction, un dégagement de fines bulles d'oxygène ou d'hydrogène qui entraînent avec elles du liquide provenant de la surface du bain.

Afin de quantifier ce dégagement gazeux, un protocole expérimental a été mis en place et les émissions provenant d'une cuve de traitement ont été mesurées. L'influence de l'agitation, de la température, de la tension de surface, etc., a été étudiée.

Ces expériences ont permis d'élaborer des abaques à partir desquels le calcul d'un taux d'émissions est possible.

La première étape consiste à calculer la perte de courant au niveau de la cathode :

$$\begin{array}{c} \text{Perte de courant (current loss) en A} \\ = \\ \text{surface cathode en m}^2 * (1\text{-efficacité de la cathode}) * \text{densité de courant en A/m}^2 \end{array}$$

En reportant cette valeur sur la première abaque (annexe 4), le taux d'émissions primaires peut être estimé.

Ce taux est ensuite corrigé par des facteurs de correction pour la température, la densité de courant, etc... déterminés à partir de 4 autres abaques (annexe 4).

Le taux d'émissions final est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\begin{array}{c} \text{taux d'émission en mL/min} \\ = \\ \text{taux émission primaire en mL/min.m de cathode} * \text{longueur de la cathode} \\ * \text{facteurs de correction (températures, tension de surface, vitesse de l'air et distance} \\ \text{entre le bain et le dispositif d'aspiration)} \end{array}$$

Pour obtenir un flux en g/s, ce taux d'émission doit être ensuite multiplié par la concentration en métal dans le bain.

Cette méthode a été appliquée à 4 types de dépôts électrolytiques : le chromage dur et décoratif, le cadmiage et le nickelage.

Les valeurs des différents paramètres proviennent des observations sur le terrain, des dossiers ICPE consultés et de la littérature, et plus précisément :

- pour la composition des bains, la température et la densité de courant : utilisation de valeurs moyennes provenant de la littérature (cf. paragraphe 2.2.2) ;

- pour la dimension du bain et des électrodes, l'efficacité de la cathode, la tension de surface et la distance entre l'aspiration et le bain : données provenant de la visite, des dossiers ICPE consultés et de la littérature [17, 38] ;
- pour la vitesse d'aspiration : elle a été calculée à partir des recommandations de l'INRS [29].

Le Tableau 12 suivant synthétise les différentes données ainsi que les résultats des calculs exposés ci-dessus pour différents types de bain de dépôts électrolytique :

	Chromage dur	Chromage décoratif	Cadmiage	Nickelage
Composition du bain	250g/l H ₂ CrO ₄ 2,5g/L H ₂ SO ₄	250g/L H ₂ CrO ₄	65g/L CdSO ₄ 85 g/L H ₂ SO ₄	250 g/L NiSO ₄ 50g/L NiCl ₂
Concentration en métal	110 g Cr/L	110 Cr/L	35 g Cd/L	113 g Ni/L
Température	55°C	40°C	25°C	50°C
Longueur de la cathode (m)	2	2	2	2
Surface (m²)	3,4	3,4	3,4	3,4
Efficacité de la cathode	95%	95%	95%	95%
Densité de courant (A/m²)	4000	900	450	500
Tension de surface (mN/m)	35	35	35	35
Vitesse d'aspiration (m/s)	1,3	1,3	1,3	1,3
Distance entre l'aspiration et la surface du bain (cm)	15	15	15	15
Perte de courant (A/m de cathode)	340	76.5	38,25	42,5
Taux d'émission primaire (mL/min (mL/min.m cathode))	15 (7,5)	4,6 (2,3)	2,4 (1,2)	2,6 (1,3)
Facteurs de correction température	1,09	0,9	0,75	1
Facteurs de correction tension de surface	0,145	0,145	0,145	0,145
Facteurs de correction flux d'air	1,35	1,35	1,35	1,35
Facteurs de correction distance	1	1	1	1
Taux d'émission en mL /min	3,2	0,81	0,35	0,51
Taux d'émission en g/s	5,9.10⁻³	1,48.10⁻³	2.10⁻⁴	9,6.10⁻⁴

Tableau 12 : Calcul du taux théorique d'émissions pour différentes opérations de dépôt électrolytique

Les données obtenues seront utilisées pour la suite de l'ERS.

E) Synthèse

Le Tableau 13 suivant synthétise les informations concernant les flux de polluants qui seront utilisés pour la modélisation de la dispersion atmosphérique.

Il faut noter que la colonne « US-EPA » correspond aux concentrations données dans le Tableau 11 multipliées par le débit volumique choisi pour le cas type ($2,78 \text{ Nm}^3/\text{s}$), ceci afin d'obtenir un **flux** de polluants.

Polluants		Flux de polluants en g/s	
		A partir des données US-EPA	A partir des abaques (méthode de Berglund)
Chrome VI	Chromage dur	$9,4.10^{-3}$	$5,9.10^{-3}$
	Chromage décoratif	$2,42.10^{-3}$	$1,48.10^{-3}$
Cadmium		$5,56.10^{-5}$	2.10^{-4}
Nickel		$2,1.10^{-4}$	$9,6.10^{-4}$

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des flux de polluants théoriques

On constate que les valeurs obtenues par la méthode de calcul de l'équipe de recherche suédoise et celles dérivant des concentrations déterminées par l'US-EPA sont du même ordre de grandeur concernant le chrome VI et le nickel. On constate que, conformément à ce qu'on pouvait attendre, le chromage dur libère plus de chrome que le chromage décoratif.

Pour le cadmium, les résultats obtenus sont différents et varient d'un facteur 10.

3.2 Identification des dangers, relation dose-réponse

3.2.1 Dangers et relation dose-réponse

En parallèle de l'inventaire des substances dangereuses, les relations dose-réponse, exprimées par les valeurs toxicologiques de référence (VTR), ainsi que les données toxicologiques pour chaque substance, ont été recherchées sur les bases de données suivantes :

- IRIS (Integrated Risk Information System) est la base de données toxicologiques de l'US-EPA [40] ;
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) : il s'agit de profils toxicologiques établis pour des substances dangereuses [41] ;
- OMS (Organisation Mondiale de la Santé) [42] ;
- CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) [43] : données sur la cancérogénicité des substances ;
- ITER (International Toxicity Estimates for Risk) : il s'agit de la base de données toxicologiques TERA (Toxicology Excellence for Risk Assessment) regroupant les valeurs de référence données par d'autres bases de données comme l'ATSDR et IRIS [44] ;

- INERIS : base de données fournissant des fiches de données toxicologiques et environnementales [45].

Si les informations recherchées n'apparaissent pas dans ces bases de données, celles d'autres organismes peuvent être consultées dans un second temps :

- OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) : il s'agit du bureau santé-environnement de l'agence californienne pour la protection de l'environnement qui fournit des fiches de toxicité par substance [46] ;
- INRS (Institut National de la Recherche et de la Sécurité) : dédié principalement aux risques professionnels, cette base de données fournit des fiches toxicologiques, des VME (valeurs moyennes d'exposition) et VLE (valeurs limites d'exposition) [47] .
Il ne faut pas confondre VTR, établies pour la population générale et VME, établies pour une exposition professionnelle (8h par jour, 5 jours par semaine à des concentrations souvent supérieures à celle rencontrée pour la population générale).

L'ensemble des substances a été passé en revue et les fiches résumant, pour chacune, leurs caractéristiques toxicologiques et leur VTR ou VME/VLE se trouvent en Annexe 5.

3.2.2 Choix des substances à étudier

3.2.2.1 Critère de sélection

Etant donné le nombre de substances présentes, des traceurs de risque doivent être sélectionnés pour la réalisation de l'évaluation quantitative des risques. Ce choix repose sur un ensemble de critères :

- la toxicité : elle doit être bien décrite et significative pour l'homme ;
- les quantités émises ;
- l'existence d'une valeur toxicologique avec par ordre de préférence :
 - VTR pertinente pour la voie et la durée d'exposition ;
 - VTR obtenue par dérivation voie à voie;
 - Valeur toxicologique calculée à partir d'une NOAEL ;
 - Valeur toxicologique dérivée d'une VLE ;
- la persistance dans l'environnement
- les spécificités du site.

Ces critères doivent tous être examinés : un seul, pris indépendamment des autres, n'est pas suffisant pour justifier du choix d'une substance.

Au vu de ceci, les substances retenues sont le chrome VI, le cadmium et le nickel.

3.2.2.2 Substances retenues : relation dose-réponse

Les effets ainsi que les VTR des traceurs de risques sont exposés dans les paragraphes suivants.

A) Le chrome

Le chrome est présent dans l'environnement et est principalement concentré dans les roches. Cette substance se présente sous deux valences : chrome VI et chrome III. Dans

les sols, la concentration moyenne en France varie de 3 à 100 mg/kg et le chrome se trouve principalement sous forme de chrome III.

Dans les installations de traitement de surface, la valence VI est la plus fréquemment rencontrée.

Les manifestations toxiques du chrome sont en général attribuées au chrome hexavalent. Lors de l'exposition par inhalation, l'organe cible de ce toxique est le tractus respiratoire et les effets sont multiples : épistaxis, rhinorrhée chronique, irritation et démangeaisons nasales, atrophie de la muqueuse nasale, ulcérations et perforations du septum nasal, etc...[48]

Le chrome VI est classé comme cancérigène pour l'homme par le CIRC et l'US-EPA puisque de nombreuses études épidémiologiques ont mis en avant un excès de risques pour le cancer du poumon. De plus, des composés comme le dichromate de potassium ou le trioxyde de chrome ont été classés comme mutagènes pour l'homme. Concernant les effets sur la reproduction, aucune étude chez l'homme n'a pu aboutir à une conclusion.

Les VTR pour le chrome VI pour la voie d'exposition par inhalation données par les différentes références :

➤ **effets avec seuil :**

- ATSDR :

- chrome VI (aérosol) : MRL = 5.10^{-6} mg/m³ ;

- chrome VI (particulaire) : MRL = 1.10^{-3} mg/m³ ;

- US-EPA (IRIS) :

- chrome VI (aérosol) : RfC = 8.10^{-6} mg/m³ ;

- chrome VI (particulaire) RfC = 1.10^{-4} mg/m³ ;

➤ **effets sans seuil :**

- US-EPA : ERUi = $1,2.10^{-2}$ (µg/m³)⁻¹ ;

- OMS : ERUi = 4.10^{-2} (µg/m³)⁻¹.

B) Le cadmium

Le cadmium existe à l'état naturel dans la croûte terrestre en qualité d'élément trace. Dans le sol, on le trouve à des concentrations inférieures à 0,2 mg/kg (sols limoneux).

Il est présent dans l'air sous forme particulaire, principalement sous forme d'oxyde de cadmium.

Lors de l'exposition par inhalation, les organes cibles sont les reins et les poumons. Les principaux effets observés lors d'une exposition chronique sont : l'apparition d'une néphropathie irréversible ainsi qu'une diminution des fonctions respiratoires, de l'odorat, etc...

Le cadmium a été classé comme cancérigène pour l'homme par le CIRC et probablement cancérigène pour l'homme par l'US-EPA. En effet, différentes études épidémiologiques montrent un excès de risque pour les cancers du poumon et de la prostate lors d'une exposition au cadmium par inhalation [49].

Les VTR données, pour l'exposition par inhalation, par les différents organismes de référence sont les suivantes :

- **effets avec seuil (non cancérigène)** : OEHHA : REL = 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- **effets sans seuil (cancérigène)** : US-EPA : ERUi = $1,8 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$.

C) Le nickel

La présence du nickel dans l'environnement est naturelle. Il représente 0,8 à 0,9% de la croûte terrestre et on le trouve dans le sol à une concentration d'environ 20 mg/kg. Il est présent dans l'air sous forme d'aérosol à une concentration inférieure à 3 ng/m^3 [50].

Les effets toxiques chroniques du nickel par inhalation ont pour cible l'appareil respiratoire. Parmi les multiples effets pouvant être observés, on trouve la bronchite chronique.

Le nickel est, de plus, classé comme probablement cancérigène pour l'homme par le CIRC. Le sous sulfure de nickel et les poussières de raffineries de nickel sont considérés comme cancérigène par l'US-EPA.

Les principaux effets cancérigènes observés sont le cancer du poumon et celui des fosses nasales.

Les VTR données par les organismes de référence pour l'inhalation sont les suivantes :

- **effets avec seuil** (non cancérigène) : ATSDR : MRL = $2 \cdot 10^{-4} \text{mg}/\text{m}^3$;
- **effets sans seuil** (cancérigène) : données de l'US-EPA :
 - Poussières de raffinerie de nickel : ERUi = $2,4 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$;
 - Disulfure de trinickel : ERUi = $4,8 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$.

D) Conclusion

Les valeurs retenues pour la suite de l'étude sont regroupées dans le Tableau 14 suivant. A chaque fois que plusieurs valeurs étaient données, c'est la plus pénalisante qui a été retenue.

Polluants	Effet	Valeurs de référence	source	Année de révision
Effets avec seuil				
Chrome VI (aérosol)	Epistaxis, rhinorhée, ulcération et perforation du septum nasal, etc...	RfC = $8 \cdot 10^{-6} \text{mg}/\text{m}^3$	IRIS	1998
Cadmium	Atteinte des reins et des fonctions respiratoires	REL = $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$	OEHHA	2003
Nickel	Fibrose pulmonaire	MRL = $2 \cdot 10^{-4} \text{mg}/\text{m}^3$	ATSDR	1997
Effets sans seuil				
Chrome VI	Cancer du poumon	ERUi = $4 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	OMS	2000
Cadmium	Cancer de l'appareil respiratoire	ERUi = $1,8 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	IRIS	1999
Nickel	Cancer du poumon et des fosses nasales	ERUi = $2,4 \cdot 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	IRIS	1991

Tableau 14 : Caractéristiques des effets avec (NON cancérigène) et sans seuil (cancérigène) par inhalation pour les traceurs retenus

3.3 Estimation des expositions

Le but de cette partie est de déterminer la dose à laquelle les populations sont exposées. Pour cela, il est nécessaire de caractériser la population, et notamment son temps de présence sur le site, et les concentrations en traceurs de risque dans l'environnement.

3.3.1 Caractérisation de la population et choix des voies d'exposition

La population étudiée est la population riveraine d'un atelier de traitement de surface. Parmi les différentes voies d'exposition possibles seule l'inhalation est retenue. En effet, comme précisé au paragraphe 3.1.3.1., les rejets aqueux sont envoyés à la STEP communale, l'ingestion n'est donc pas prise en compte.

3.3.2 Concentrations dans l'environnement

3.3.2.1 Métrologie ou modélisation ?

L'évaluation des concentrations présentes dans l'environnement peut se faire à partir de 2 outils : la métrologie et la modélisation. Ces deux méthodes sont complémentaires et les résultats de la modélisation devant être cohérents avec les mesures faites sur le site.

La modélisation permet de mettre en avant le risque attribuable à l'installation alors que, la métrologie permet d'avoir une vision du risque environnemental comprenant le risque attribuable à l'installation mais également le bruit de fond.

Dans le cas présent, comme le site étudié n'est pas un site particulier mais un site type, les mesures dans l'environnement ne sont pas réalisables. Les concentrations dans l'environnement seront déterminées par modélisation.

3.3.2.2 Choix du modèle

Il existe plusieurs types de modèles [37]:

- **les modèles gaussiens** : ces modèles sont les plus anciens et les plus utilisés pour les études de rejets industriels. Ils permettent la modélisation des rejets des sources canalisées (cheminées) mais restent limités pour celle des sources diffuses (émissions linéiques, surfaciques ou volumiques). De plus, ce type de modèle ne fonctionne qu'en cas de relief peu accentué.
Les modèles dits de seconde génération prennent en compte les dernières avancées scientifiques et notamment la turbulence atmosphérique dans la couche de surface, à partir de données météo intégrant la nébulosité ;
- **les modèles eulériens tridimensionnels** : ils permettent la modélisation dans certaines situations complexes comme les zones de fort relief ou la prise en compte correcte des sources diffuses ;
- **les modèles lagrangiens** : il s'agit d'une bonne alternative pour le calcul de la dispersion de rejets dans des environnements construits ou à fort relief.

Compte-tenu du type de données utilisées (zone sans relief, rejets canalisés), le modèle choisi est ADMS 3.0, modèle gaussien de seconde génération, dont les grands principes sont expliqués en annexe 6.

Une fois le modèle choisi, il faut déterminer les données d'entrée.

3.3.2.3 Les données d'entrée du modèle

A) Flux de polluants

Le flux de polluants correspond aux valeurs calculées à partir des facteurs d'émission de l'US-EPA et de la méthode de calcul de Berglund (Tableau 13), ainsi qu'aux valeurs limites de l'arrêté de 1985.

La synthèse de ces données est faite dans le Tableau 15 suivant :

Polluants		Flux de polluants en g/s		
		A partir des données US-EPA	Méthode de Berglund	Arrêté de 1985
Chrome total				$2,78.10^{-3}$
Chrome VI	Chromage dur	$9,4.10^{-3}$	$5,9.10^{-3}$	$2,78.10^{-4}$
	Chromage décoratif	$2,42.10^{-3}$	$1,48.10^{-3}$	
Cadmium		$5,56.10^{-5}$	2.10^{-4}	
Nickel		$2,1.10^{-4}$	$9,6.10^{-4}$	

Tableau 15 : Données d'entrée pour le modèle de dispersion atmosphérique

On constate que, sans système d'épuration, les valeurs d'émissions calculées sont supérieures aux valeurs limites de l'arrêté de 1985.

B) La météo

Pour cette étude, des données météo tri-horaires sur 3 années ont été utilisées (fichier météoFrance). Elles proviennent d'une station située dans l'Ouest du pays. Les paramètres enregistrés sont les suivants :

- vitesse du vent ;
- direction du vent ;
- température ;
- nébulosité.

Remarque : Tous les paramètres entrés dans le modèle sont en annexe 6.

3.3.2.4 Les résultats de la modélisation

Les concentrations maximales dans l'air, obtenues par modélisation avec ADMS 3.2, sont synthétisées dans le Tableau 16 suivant. Les cartes de dispersion associées à ces valeurs se trouvent en annexe 7.

Polluants		Concentrations maximales dans l'air sur les 240 jours de production ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Concentrations moyennes maximales <u>annuelles</u> dans l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		A partir des données US-EPA	Méthode de Berglund	Arrêté de 1985	A partir des données US-EPA	Méthode de Berglund	Arrêté de 1985
Chrome total				3.10^{-2}			$1,97.10^{-2}$
Chrome VI	Chromage dur	0,1	$6,3.10^{-2}$	3.10^{-3}	$6,6.10^{-2}$	4.10^{-2}	$1,97.10^{-3}$
	Chromage décoratif	$2,6.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$		$1,7.10^{-2}$	1.10^{-2}	
Cadmium		6.10^{-4}	$2,1.10^{-3}$		$3,9.10^{-4}$	$1,4.10^{-3}$	
Nickel		$2,3.10^{-3}$	1.10^{-2}		$1,5.10^{-3}$	$6,8.10^{-3}$	

Tableau 16 : Concentrations maximales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en chrome, cadmium et nickel, dans l'air, déterminées par modélisation sous ADMS 3.2

3.3.3 Scénarii d'exposition

Après avoir déterminé la concentration en polluants dans l'environnement, il est nécessaire de bâtir des scénarii d'exposition (budget espace-temps) afin de pouvoir calculer les doses d'exposition

3.3.3.1 Détermination du budget espace-temps

Dans cette étude, afin de maximiser les expositions, la population riveraine sera exposée 100% du temps à la concentration maximale moyenne annuelle modélisée pour chaque polluant.

3.3.3.2 Détermination de la dose d'exposition

Ici, la seule voie d'exposition considérée est la voie respiratoire. La dose d'exposition correspond donc à la concentration inhalée qui se calcule comme suit :

$$CI = \left(\sum_i (C_i \times t_i) \right) \times F \times \frac{T}{T_m}$$

avec CI : concentration moyenne inhalée en mg/m^3 ou $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

C_i : concentration de polluant dans l'air inhalée pendant le fraction de temps t_i (en mg/m^3) ;

t_i : fraction de temps d'exposition à C_i pendant une journée ;

F : fréquence ou taux d'exposition (nombre d'heures ou de jours ramené au nombre total d'heure ou de jours dans l'année) ;

T : durée d'exposition en années ;

T_m : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (en années).

D'un point de vue général, pour les effets avec seuils, l'exposition est calculée sur la durée effective de l'exposition $T=T_m$ alors que pour les effets sans seuils, l'exposition est

moyennée sur la vie entière soit $T_m = 70$ ans et $T = 30$ ans (95^{ème} percentile de la durée moyenne de résidence d'un ménage dans le même logement [51]).

Dans le cas étudié, les valeurs des paramètres pris en compte, que l'effet soit avec ou sans seuil, sont les suivantes :

- $t_i = 1$ car la population est considérée à son domicile 100% du temps ;
- $F = 1$, la population est soumise à ces concentrations 365 jours par an.

Avec les valeurs ci-dessus, on obtient donc :

- pour les effets NON cancérogènes : $CI = Ci$;
- pour les effets cancérogènes : $CI = \frac{30}{70} Ci = 0,43 Ci$.

Les concentrations moyennes inhalées pour le chrome, le nickel et le cadmium ont été calculées selon le principe exposé, à partir des concentrations maximales déterminées par modélisation (cf. Tableau 16). Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 17 suivant :

Metal	US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté de 1985
<i>Effets avec seuil (effets NON cancérogènes)</i>			
Chrome (chromage dur)	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$
Chrome (chromage décoratif)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	
Cadmium	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
Nickel	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	
<i>Effets sans seuil (effets cancérogènes)</i>			
Chrome (chromage dur)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Chrome (chromage décoratif)	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	
Cadmium	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	
Nickel	$6,45 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	

Tableau 17 : Concentration inhalée (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) par les populations riveraines pour les différents polluants étudiées

3.4 Caractérisation du risque

Cette étape de l'ERS consiste à calculer le risque sanitaire encouru par la population. Pour l'estimation quantitative du risque, la démarche à suivre sera différente que l'on étudie les effets cancérogènes ou non cancérogènes. Ces deux démarches ainsi que les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.4.1 Les effets chroniques à seuil

Pour les effets à seuil, l'apparition d'effets dépend du dépassement d'une valeur seuil propre à chaque substance, la VTR.

On définit donc un IR (Indice de Risque) permettant de comparer la valeur seuil à la concentration d'exposition. Dans le cas d'une exposition par inhalation, l'IR se calcule comme suit :

$$IR = \frac{CI}{CT}$$

avec CI : concentration inhalée en mg/m³ ;
CT : concentration tolérable (VTR) en mg/m³.

Si cet indice de risque est supérieur à 1, valeur repère, l'apparition d'un effet toxique ne peut être exclue.

Les résultats concernant le site-type étudié sont synthétisés dans le Tableau 18 suivant :

Métal	CI (en mg/m ³)			VTR (en mg/m ³)	IR		
	US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985		US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985
Chrome VI (chromage dur)	6,6.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	1,97.10 ⁻⁶	8.10 ⁻⁶	8	5	0,2
Chrome VI (chromage décoratif)	1,7.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵			2	1,25	
Cadmium	3,9.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁶		2.10 ⁻⁵	0,02	0,07	
Nickel	1,5.10 ⁻⁶	6,8.10 ⁻⁶		2.10 ⁻⁴	0,007	0,03	

Tableau 18 : Indice de risque pour les traceurs de risques retenus et pour les effets NON cancérogènes

On constate que l'indice de risque est supérieur à 1 pour le chrome VI que les concentrations inhalées aient été calculées à partir des mesures de l'EPA ou de la méthode de calcul de Berglund. On peut donc conclure à un risque d'effets chroniques (irritations des voies respiratoires) pour les populations voisines d'une telle installation de traitements de surface.

En revanche, concernant l'arrêté de 1985, l'IR calculé pour le chrome VI est inférieur à 1. On peut donc conclure que la concentration en chrome VI préconisée par cet arrêté en sortie de cheminée ne devrait pas entraîner d'effets chroniques sur la population exposée aux rejets de l'installation type.

Concernant le nickel et le cadmium, les indices de risque calculés sont très inférieurs à 1. Le risque sanitaire n'est donc pas préoccupant pour ces substances, sur la base des connaissances actuelles.

3.4.2 Les effets sans seuil

Dans le cas des effets sans seuil, on cherche à exprimer la probabilité supplémentaire de développer l'effet nocif associé la substance, du fait de l'exposition pendant une vie

entière. Cette probabilité est représentée par l'ERI (Excès de Risque Individuel) qui se calcule comme suit :

$$ERI = CI * ERUi$$

Avec ERI : Excès de Risque Individuel

ERUi : Excès de Risque Unitaire pour l'inhalation

Dans la littérature internationale (OMS et EPA), l'excès de risque individuel repère, à ne pas dépasser, se situe entre 10^{-5} et 10^{-6} .

Ceci signifie que, dans la fourchette des valeurs repères, la probabilité qu'une personne donnée développe un cancer lié à une exposition vie entière (70 ans) à la substance considérée est comprise entre 1 chance sur 100 000 et 1 chance sur 1 million.

Le Tableau 19 suivant synthétise les ERI pour le site et les polluants étudiés :

Métal	CI (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)			ERUi (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ERI		
	US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985		US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985
Chrome VI (chromage dur)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Chrome VI (chromage décoratif)	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$			$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
Cadmium	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$		$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	
Nickel	$6,45 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$		$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	

Tableau 19 : Indice de risque pour les traceurs de risques retenus et pour les effets cancérogènes

On constate que pour le chrome VI, les quatre ERI calculés sont supérieurs à la valeur repère de 10^{-5} .

Concernant la valeur limite de rejet en chrome VI donnée par l'arrêté de 1985, on constate que l'ERI correspondant est légèrement supérieur à 10^{-5} .

Le risque sanitaire associé au chrome VI pour les effets cancérogènes est donc préoccupant.

Pour le nickel et le cadmium, les ERI sont inférieurs à 10^{-5} , le risque sanitaire n'est donc préoccupant.

3.5 Discussion et conclusions

Cette dernière étape de l'ERS permet, d'une part, de présenter les incertitudes liées aux différentes hypothèses et aux différentes étapes de la démarche d'évaluation des risques afin de pouvoir relativiser les résultats, et d'autre part, de faire des recommandations par rapport aux conclusions sur les risques encourus par la population.

3.5.1 Discussions sur les incertitudes

Les incertitudes peuvent être estimées de façon qualitative ou quantitative. Une estimation quantitative étant difficile à réaliser ici, une étude qualitative est développée dans les paragraphes suivants.

3.5.1.1 Incertitudes sur les émissions

Les deux sources des données à l'émission comportent de fortes incertitudes. En effet, concernant les données de l'US-EPA, l'indice de confiance dans les valeurs moyennes obtenues est B pour le chromage dur, D pour le chromage décoratif, E pour le cadmiage et le nickelage (notation allant de A à E², déterminée en fonction du nombre d'entreprises, des méthodes de mesures etc...) [22]. De plus, ces mesures faites aux Etats-Unis ne correspondent pas forcément aux activités françaises en terme de quantité, de produits fabriqués, etc...

De même, les valeurs d'émissions déterminées par calcul à partir de la publication de M. Berglund comportent des incertitudes, notamment parce que la formule et les abaques sur lesquelles reposent le calcul, ont été déterminées expérimentalement.

Enfin, seuls les rejets canalisés ont été pris en compte, ce qui conduit à sous-estimer le risque.

3.5.1.2 Incertitudes liées à la caractérisation des dangers et à l'établissement des relations dose-réponse

Les informations concernant la toxicité pour l'homme des substances identifiées ainsi que leurs VTR proviennent, comme il a été mentionné précédemment, de bases de données internationales. Celles-ci précisent que des incertitudes résident dans l'établissement des relations dose-réponse, sans pouvoir les quantifier.

De plus, lors de cette étude, pour les traceurs de risque choisis, plusieurs VTR étaient proposées notamment pour le chrome. Celles les plus pénalisantes ont été retenues : ce choix amène à majorer le risque.

Par exemple pour le chrome VI, si le calcul est fait avec l'ERUi de l'US-EPA, on obtient :

Métal	CI (en µg/m ³)			ERUi (en µg/m ³)	ERI		
	US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985		US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985
Chrome VI (chromage dur)	2,8.10 ⁻²	1,7.10 ⁻²	8,5.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻²	3,36.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁵
Chrome VI (chromage décoratif)	7,3.10 ⁻³	4,3.10 ⁻³			8,7.10 ⁻⁵	5,2.10 ⁻⁵	

Tableau 20 : ERI pour le chrome calculés avec une VTR moins pénalisante

² A étant le plus fiable et E, le plus incertain

On constate que, pour les valeurs issues des données de l'US-EPA et de la méthode calcul de Berglund, le choix de la VTR n'influe pas trop sur les conclusions puisque les ERI restent supérieurs à 10^{-5} .

Concernant la valeur de l'arrêté de 1985, le choix d'une VTR moins pénalisante permet d'atteindre la valeur limite de 10^{-5} .

On peut donc en conclure que le choix de la VTR la plus pénalisante pour le chrome modifie peu les conclusions sur le risque encouru par la population.

En outre, le fait de ne prendre en compte que les traceurs de risque dans le calcul de l'impact sanitaire, alors que d'autres polluants sont émis, entraîne une minoration du risque.

Enfin, dans cette ERS, les polluants ont été étudiés séparément et les éventuels effets synergiques ou antagonistes ont été exclus, faute de données toxicologiques. L'influence sur le risque sanitaire n'est pas estimable.

3.5.1.3 Incertitudes liées à la caractérisation de l'exposition

Le fait de considérer une exposition permanente des populations aux concentrations maximales modélisées entraîne une surestimation du risque encouru par les riverains.

De plus, la modélisation des concentrations dans l'environnement par le logiciel ADMS 3 implique des incertitudes sur les résultats obtenus.

Enfin, il faut noter que lorsque cela est possible, il est intéressant de faire une analyse de sensibilité sur les données à l'émission. En effet, si l'on possède une série de valeurs en sortie de cheminée, il peut-être utile de déterminer les IR et ERI pour les concentrations maximales et minimales afin de voir la fourchette dans laquelle ils se situent.

Dans le cas présent n'ayant pas de séries de valeurs notamment sur les données à l'émission, ce calcul n'est pas possible.

3.5.2 Conclusion et recommandations

Le Tableau 21 suivant synthétise les indices de risque ainsi que les ERI pour les 3 traceurs de risque :

Polluants	IR			ERI		
	US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985	US EPA	Méthode de Berglund	Arrêté 1985
Chrome VI (chromage dur)	8	5	0,2	$1,1.10^{-3}$	$6,8.10^{-4}$	$3,4.10^{-5}$
Chrome VI (chromage décoratif)	2	1,25		$2,8.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$	
Cadmium	0,02	0,07		3.10^{-7}	1.10^{-6}	
Nickel	0,007	0,03		$1,5.10^{-7}$	7.10^{-7}	

Tableau 21 : Tableau récapitulatif des IR et ERI pour les polluants traceurs de risque

Au vu de ces résultats, on peut conclure que, dans l'état actuel des connaissances, les rejets de nickel et de cadmium dans l'atmosphère par l'atelier de traitement de surface type, ne présentent pas de risques sanitaires chroniques (à seuil ou sans seuil) préoccupants pour la population avoisinante.

Concernant le chrome VI, quelles que soient les hypothèses de rejets retenues, les risques sanitaires sont préoccupants, tant pour les effets à seuil que sans seuil.

En revanche, toujours pour le site type et sur la base des concentrations maximales de l'arrêté de 1985, le risque sanitaire à seuil n'est pas préoccupant, tandis que le risque sans seuil dépasse légèrement la valeur repère de 10^{-5} .

Au vu de ces conclusions, plusieurs recommandations sont avancées :

- mise en place de campagnes de mesures à l'émission et dans l'environnement sur plusieurs sites industriels afin valider les résultats de la présente étude, basée sur des facteurs d'émission comportant des incertitudes élevées ;
- mise en place d'un groupe de travail pour la rédaction d'un guide méthodologique de l'ERS à destination des exploitants des ateliers de traitement de surface utilisant du chrome VI. Ce guide permettra de définir les installations concernées, les mesures à effectuées, les méthodes de mesure, les polluants à prendre en compte etc...

Enfin, il est important de rappeler que les calculs ont été fait pour une installation type ne possédant pas de traitement des rejets atmosphériques. Hors, si l'on intéresse à une installation possédant un traitement du type laveur de gaz, on obtient les résultats suivants pour le chrome VI :

Polluants	Concentration dans les fumées (g/s)	Concentration modélisée (moyenne annuelle) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Effets avec seuil		Effets sans seuil	
			Concentration inhalée (mg/m^3)	IR	Concentration inhalée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ERI
Chrome VI	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,17	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Tableau 22 : IR et ERI pour une installation existante utilisant un traitement des rejets atmosphériques

Il est tout d'abord important de signaler qu'il s'agit d'un site particulier, que les résultats ne peuvent donc pas être généralisés, et qu'une étude plus générale, qui aurait pu enrichir le propos, n'a pas pu être menée faute de données.

Concernant les effets chroniques à seuil, on constate que l'indice de risque est inférieur à la valeur repère de 1. Ces effets sanitaires, pour une installation possédant un traitement des fumées du type laveur de gaz, ne sont donc pas préoccupants. En revanche, l'installation d'un tel dispositif ne permet pas d'abaisser l'ERI à une valeur inférieure à la valeur repère. Le risque reste donc préoccupant.

Cet exemple montre, tout de même, qu'une réflexion plus poussée sur les systèmes d'épuration et l'évaluation de leur efficacité est nécessaire.

CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'apporter des éléments de réflexion sur le risque sanitaire lié aux ateliers de traitement de surface par dépôt électrolytique. Ceci afin, notamment, d'examiner l'opportunité de rédiger un guide méthodologique pour les ERS de ces installations. Parallèlement, l'étude avait également pour but de comparer les exigences de la réglementation actuelle (arrêté de 1985) avec la protection de la santé des populations avoisinantes des sites industriels.

Il a été choisi de mener l'étude à partir d'un site type. Compte tenu de la difficulté à obtenir des résultats de mesures à l'émission auprès des organismes sollicités, les flux ont été estimés en se basant sur :

- la littérature (facteurs d'émission), pour les flux à l'émission des métaux, limités au chrome (VI), au cadmium et au nickel,
- les informations tirées de quelques dossiers d'autorisation d'exploiter, pour les paramètres des cheminés et des débits.

L'ERS menée sur cette installation type, non équipée de traitement des fumées, pour le chrome VI, le nickel et le cadmium, polluants de toxicité avérée, montre que, pour la voie d'exposition par inhalation, et en retenant des hypothèses raisonnablement majorantes :

- pour le cadmium et le nickel, les IR et ERI calculés sont inférieurs aux valeurs repères : le risque sanitaire n'est donc pas préoccupant sur la base des connaissances actuelles ;
- pour le chrome VI, les valeurs repères sont dépassées et le risque sanitaire est donc préoccupant notamment pour les effets cancérigènes.

La même démarche menée pour les valeurs limites de rejets de l'arrêté de 1985 aboutit aux mêmes conclusions.

Ces conclusions sont cependant assorties d'incertitudes importantes notamment sur les données à l'émission de l'installation type.

Les conclusions sur le risque sanitaire lié au chrome VI conduisent à plusieurs préconisations.

Dans un premier temps, des campagnes de mesures à l'émission et dans l'environnement de plusieurs sites industriels pourront être faites, afin de valider les résultats de la présente étude.

Puis, dans un second temps, un groupe de travail pour la rédaction d'un guide méthodologique ERS à destination des exploitants des ateliers de traitement de surface utilisant du chrome VI pourra être mis en place. En parallèle de ceci, une réflexion sur les systèmes de traitement des fumées pourra être menée et leur efficacité pourra être évaluée à partir des campagnes de mesures ou à partir de dossiers d'autorisation d'exploiter.

Bibliographie

- [1] http://fr.wikipedia.org/wiki/Traitement_de_surface MAJ : 29/04/2005
- [2] http://www.eicn.ch/lmts/taitements_surface/intro_ts.html MAJ : 23/05/2001
- [3] <http://www.alisse.insee.fr/Accueil.jsp> MAJ : 06/2005
- [4] SESSI, Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. *La sous-traitance en chiffres, métaux, plastiques, caoutchouc et électronique*, 2004.
- [5] Directive 76/464/CEE du conseil du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la communauté. JOCE L 129, du 18 mai 1976.
- [6] Directive 83/513/CEE du Conseil du 26 septembre 1983 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de cadmium. JOCE L 291, 24 octobre 1983
- [7] Directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution. JOCE L 257, 10 octobre 1996
- [8] Ateliers de traitement de surface et prévention des risques technologiques : guide de classement dans la nomenclature des installations classées. 2005.
- [9] Arrêté ministériel du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface. JORF du 16 novembre 1985
- [10] Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. JORF du 3 mars 1998.
- [11] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, circulaire du 10 janvier 2000 relative aux Installations Classées pour l'Environnement : Industrie du traitement de surface (rubrique n°2565)
- [12] Arrêté du gouvernement wallon portant condition sectorielle eau relative à la mécanique, transformation à froid et traitement de surface. Moniteur belge du 11 mars 2003.
- [13] *L'Europe et le rejet zéro en traitements de surface*. Journée technique de l'IFETS. 2004.
- [14] Conseil fédéral suisse, ordonnance pour la protection des eaux du 1^{er} juillet 1998.
- [15] CHEVALIER, F. L'Europe et les traitements de surface : les Pays-bas. *La lettre de l'IFETS*, avril 2001, n°24.
- [16] Conseil fédéral suisse, Ordonnance sur la protection de l'air du 16 décembre 1985.

- [17] COMMISSION EUROPEENNE. *Integrated Pollution Prevention and Control, Draft reference document on Best Available Techniques for the surface treatment of metals and plastics*. 2004. 487p.
- [18] http://fr.wikipedia.org/wiki/Anodisation_dure MAJ : 26/06/2005
- [19] BENABEN P. Chromage. *Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques*, M 1 615, pp 1-9
- [20] BADE Y. Cuivrage. *Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques*, M 1 605, pp 1-8.
- [21] PICAUT J. Dépôts électrolytiques des métaux nobles. *Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques*, M 1625, pp 1-12.
- [22] MIDWEST RESEARCH INSTITUTE FOR THE OFFICE OF AIR QUALITY, US EPA. *Emission factor Documentation for AP-42, Section 12.20, Electroplating : final report*. 1996. 186 p.
- [23] MAHIEU JC. Préparation des surfaces métalliques : décapage-dégraissage-polissage. *Cahiers de notes documentaires de l'INRS*, 1985, n° 118, pp 73-82.
- [24] BENABEN P., DURUT F. Nickelage électrolytique : mise en œuvre. *Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques*, M1 611, pp 1-12.
- [25] AGENCE DE BASSIN LORE-BRETAGNE. *Traitement de surface : dépollution à la source*. 1985.112 p. Cahiers techniques de la Direction de la Prévention des Pollutions, n°18.
- [26] *Guide pratique de ventilation n°2*. Paris : INRS, 2001. Cuves de traitement de surface. Annexe 2.
- [27] Décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets. JORF du 20 avril 2002.
- [28] BARA J.C. *Traitement de surface : environnement et compétitivité*. Paris : Eyrolles, 1988.199 p.
- [29] *Guide pratique de ventilation n°2*. Paris : INRS, 2001. Cuves de traitement de surface.
- [30] UNICLIMA. *Prévention de la pollution de l'air : guide des techniques françaises de dépoussiérage et d'épuration des gaz et fumées dans l'industrie*. Paris : PYC livres, 2000. 205 p.
- [31] FRANCHINI I., MAGNANI F., et al. Mortality experience among chromeplating workers, initial findings. *Scandinavian Journal of Work and Environmental Health*, juin 1983, vol.9, n° 3, pp. 247-52.
- [32] HORIGUCHI S., MORINAGA K., et al. Epidemiological study of mortality from cancer among chromium platers. *Asian pacific journal of public health*, 1990, vol.4, n°2-3, pp. 169-74.
- [33] HSIEN-WEN K., JIM-SHONG L., et al. Nasal septum lesions and lung function in workers exposed to chromic acid in electroplating factories. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1997, vol. 70, pp. 272-276.

- [34] LANGARD S. One hundred years of chromium and cancer : a review of epidemiological evidence and selected case reports. *American Journal of Industrial Medicine*, 1990, vol.17, n°2, pp. 189-215
- [35] PARK R., BENA J., et al. Hexavalent chromium and lung cancer in the chromate industry : a quantitative risk assessment. *Risk analysis*, 2004, vol. 24, n°5, pp.1099-1108.
- [36] SORAHAN T., BURGESS D.C., et al. Lung cancer mortality in nickel/chromium platers, 1946-95. *Occupational Environmental Medicine*, 1998, vol. 55, pp. 236-42.
- [37] INERIS. *Evaluation des risques sanitaires dans les études d'impact des Installations Classées Pour l'Environnement*. 2003
- [38] BERGLUND R., LINDH E. *Prediction of the mist emission rate from plating baths*. Göteborg : Swedish Institute of production engineering research, 1988.
- [39] COMMISSION EUROPÉENNE. *Integrated Pollution Prevention and Control, Draft reference document on Best Available Techniques for the surface treatment of metals and plastics*. 2004. Annexe V, pp. 409- 466
- [40] <http://www.epa.gov/iris/index.html> MAJ : 03/05/2005
- [41] <http://www.atsdr.cdc.gov/> MAJ : 08/12/2004
- [42] <http://www.who.int/en/>
- [43] <http://www.inchem.org/pages/iarc.html>
- [44] <http://www.tera.org/iter/> MAJ : 31/08/2004
- [45] http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=3
- [46] <http://www.oehha.org/index.html>
- [47] <http://www.inrs.fr/> MAJ : 01/07/2005
- [48] INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Le chrome et ses dérivés. 2004
- [49] INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Le cadmium et ses dérivés. 2004
- [50] INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Le nickel et ses dérivés. 2005
- [51] NEDELLEC V., COURGEAU D., EMPEREUR-BISSONNET P. La durée de résidence des français et l'évaluation des risques liés aux sols pollués. *Energie Santé*, 1998, vol. 9, n°4, pp. 503-514

Glossaire

Aluminisation : Traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux et qui a pour objet l'obtention d'un enrichissement superficiel en aluminium.

Anodisation : Processus d'oxydation électrolytique au cours duquel la couche superficielle d'un métal est transformée en une couche d'oxyde possédant des fonctions protectrices, décoratives ou fonctionnelles.

Brunissage : Action de polir la surface des métaux, essentiellement par frottement.

Carbonituration : Enrichissement superficiel d'un alliage ferreux en carbone et en azote soit en milieu gazeux (carbonituration proprement dite), soit par immersion dans un bain de sels fondus (cyanuration).

Cémentation : Traitement thermochimique auquel est soumis un produit pour obtenir un enrichissement superficiel en carbone

Chromage : Terme général désignant tout procédé de formation d'un revêtement métallique de chrome sur une surface.

Chromatation : Production d'une couche de conversion sur une surface métallique à l'aide d'une solution qui contient des composés du chrome sous forme hexavalente.

Dépôt par voie sèche en phase vapeur : déposition de couches à partir d'une phase gazeuse

Dépôt par voie sèche par projection thermique : technique de dépôt consistant à introduire dans une source enthalpique, le matériau à déposer (matériau sous forme de poudre ou de fil)

Electroformage : Production ou reproduction par dépôt électrolytique, sur un mandrin ou un moule, d'articles qui sont ensuite séparés de leurs supports.

Émaillage : Revêtement d'objets métalliques à l'aide d'émail vitrifié par voie humide ou au poudré. Le revêtement d'émail peut être constitué d'une couche d'émail (émaillage en direct) ou de deux couches (émaillage conventionnel) chaque couche subissant une cuisson, séparément ou ensemble.

Etamage : Terme général désignant tout procédé de formation d'un revêtement métallique d'étain sur une surface.

Epistaxis : Saignement en provenance des fosses nasales s'écoulant par le nez, parfois dans le pharynx, et qui est souvent dû à une érosion de la partie antérieure de la muqueuse de la cloison nasale.

Fibrose pulmonaire : Épaississement fibreux de tous les éléments de la paroi des alvéoles pulmonaires, entravant la diffusion de l'oxygène.

Fonction de rinçage : Ensemble des bains de rinçage associés à un bain de traitement.

Galetage : Opération qui consiste à usiner ou ébaucher des pièces métalliques par écoulement et déformation à l'aide de galets très durs qui tournent et pressent la matière à transformer.

Galvanisation : Procédé de recouvrement des métaux ferreux (fer, acier ou fonte) par immersion dans le zinc fondu.

Grenailage : Procédé où de petits objets durs, de forme sphérique (tels que billes métalliques), sont projetés contre une surface métallique.

Laquage : Application d'une couche de surface à séchage rapide qui contient des substances naturelles ou synthétiques.

Nitruration : Traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux pour obtenir un enrichissement superficiel en azote.

Phosphatation : Formation sur une surface métallique d'une couche de phosphates insolubles par immersion dans une solution d'acide phosphorique et/ou de phosphates.

Rhinorrhée : Écoulement anormal d'origine nasale d'un liquide séreux, muqueux ou purulent, par les narines, ou par les choanes vers la partie nasale du pharynx.

Sulfuration : Traitement thermochimique auquel est soumis un produit pour obtenir un enrichissement superficiel en soufre.

Tribofinition : Finitions mécano chimiques de tous types de pièces.

Liste des annexes

<i>Annexe 1 : tableaux récapitulatifs des valeurs limites de rejets dans l'eau dans différents pays européens</i>	<i>III</i>
<i>Annexe 2 : Les différents systèmes d'aspiration.....</i>	<i>VI</i>
<i>Annexe 3 : Liste des substances dangereuses.....</i>	<i>VIII</i>
<i>Annexe 4 : Abaque pour le modèle de calcul développé par Berglund.....</i>	<i>IX</i>
<i>Annexe 5 : Fiches de toxicité pour les différents polluants apparaissant dans le procédé de traitement de surface.....</i>	<i>X</i>
<i>Annexe 6 : Description du fonctionnement d'ADMS 3 et paramètres d'entrée</i>	<i>XIII</i>
<i>Annexe 7 : Résultats obtenus (cartes).....</i>	<i>XIV</i>

Annexe 1 : tableaux récapitulatifs des valeurs limites de rejets dans l'eau dans différents pays européens

Polluants (mg/L)	Allemagne								
	Décapage	Brunissage	Traitement thermique	Fabrication de circuits imprimés	Fabrication de batteries	Emaillage	Galvanisation	Anodisation	Zincage et étamage à chaud
Aluminium	3					2	3	3	
Argent	1			0,1	0,1		0,1		
Arsenic				0,1	0,1		0,1		
Cadmium					0,2	0,2	0,2		0,1
Chrome total	0,5	0,5		0,5		0,5	0,5	0,5	
Chrome III									
Chrome VI	0,1	0,1		0,1		0,1	0,1	0,1	
Cobalt						1		1	
Cuivre	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5		
Cyanures			1	0,2			0,2 (libres)		
Etain				2			2	2	2
Fer	3	3		3	3	3	3		3
Manganèse									
Mercure					0,05				
Nickel	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5	0,5		
Plomb				0,5	0,5	0,5	0,5		0,5
Zinc	2				2	2	2	2	2
Cu+Ni+Cr+Sn+Pb									
Zn+Cu+Ni+Al+Fe+Cr +Cd+Pb+Sn									

Polluants (mg/L)	Allemagne			Pays bas		
	Industrie mécanique	Tribofinition	Laquage	Flux de métaux totaux en amont de la station		
				<80g/J	Compris entre 80 et 200 g/J	>200 g/J
Aluminium	3	3	3			
Argent						
Arsenic						
Cadmium	0,1		0,2			
Chrome total	0,5	0,5	0,5	1	1	0,5
Chrome III						
Chrome VI	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1
Cobalt						
Cuivre	0,5	0,5	0,5	2	2	0,5
Cyanures	0,2			1 (libres)	1 (libres)	0,2 (libres)
Étain				3	3	2
Fer	3	3	3			
Manganèse						
Mercure						
Nickel	0,5	0,5	0,5	2	2	0,5
Plomb	0,5		0,5	2	2	0,5
Zinc	2	2	2	2	2	0,5
Cu+Ni+Cr+Sn+Pb						
Zn+Cu+Ni+Al+Fe+Cr+ Cd+Pb+Sn						

Polluants (mg/L)	Italie		Suisse		Belgique		France
	Rejet en eau de surface	Rejet à la STEP	Rejet en eau de surface	Rejet à la STEP	Rejet en eau de surface	Rejet à la STEP	
Aluminium	1	2	2	5			
Argent			0,1	0,1	0,1	0,1	5
Arsenic	0,5	0,5	0,1	0,5	0,1	0,1	
Cadmium	0,02	0,02			0,2	0,2	
Chrome total	2	4	5	5	2	2	0,2
Chrome III							
Chrome VI	0,2	0,2	0,5	0,5	0,1	0,1	3
Cobalt					0,5	0,5	0,1
Cuivre	0,1	0,4	4	4	0,5	1	
Cyanures	0,5	1	1	1	0,2 (libres)	0,2 (libres)	2
Etain	10		2	5	2	2	
Fer	2	4	10	20			2
Manganèse	2	4	10	10			5
Mercure	0,005	0,005			0,05	0,05	
Nickel	2	4	3	5	0,5	0,5	
Plomb	0,2	0,3	1	1	0,5	0,5	5
Zinc	0,5	1	5	5	0,5	0,5	1
Cu+Ni+Cr+Sn+Pb			8	15			5
Zn+Cu+Ni+Al+Fe+Cr+ Cd+Pb+Sn							

Annexe 2 : Les différents systèmes d'aspiration

Fig. A Dispositifs de captage avec couvercles basculants

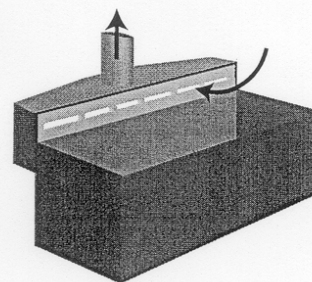
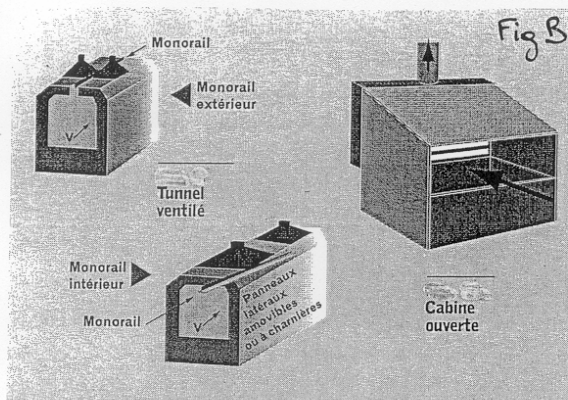
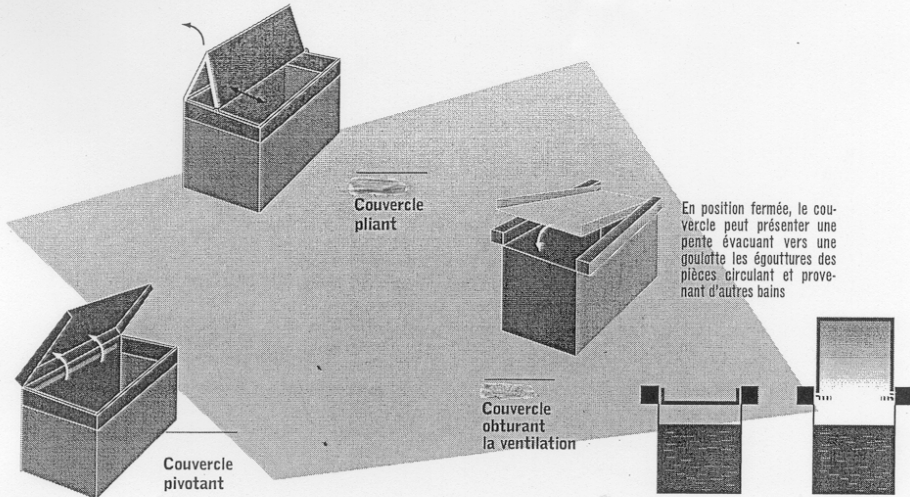


Fig. C Aspiration unilatérale

Annexe 2 : Les différents systèmes d'aspiration

Fig. D
Aspiration
bilatérale

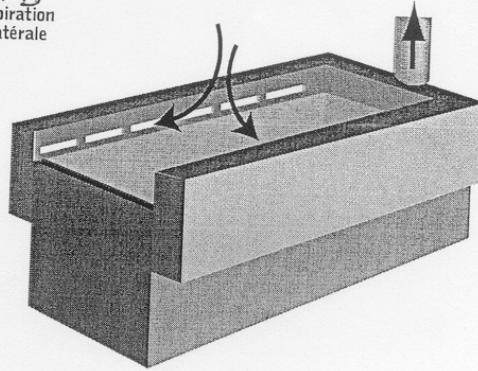


Fig. E
Aspiration
sous couvercle

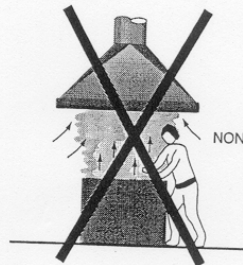
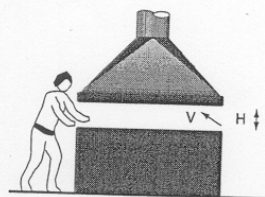
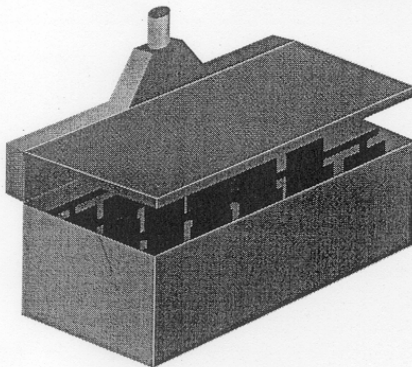


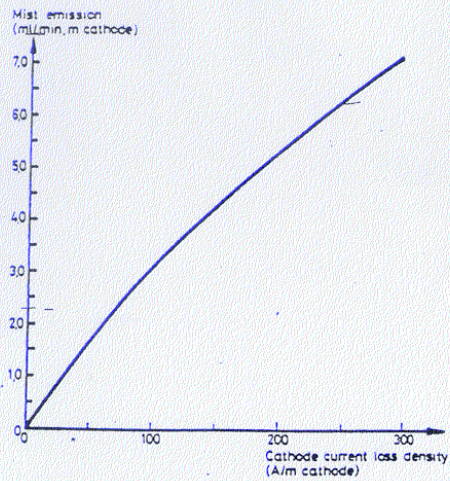
fig. F
Hotte aspirante.
Les travailleurs
amenés
à intervenir
ne doivent pas
avoir les voies
respiratoires
situées
dans le flux d'air

Annexe 3 : Liste des substances dangereuses

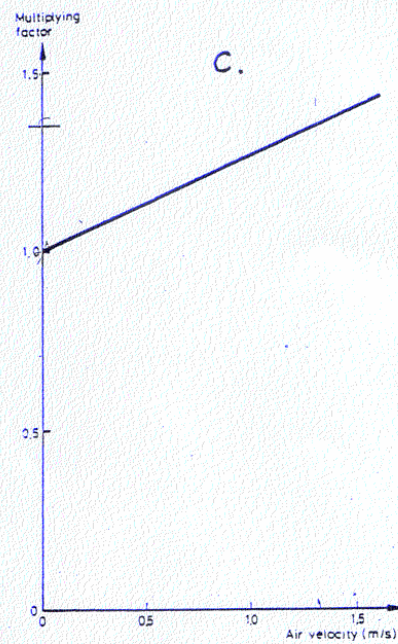
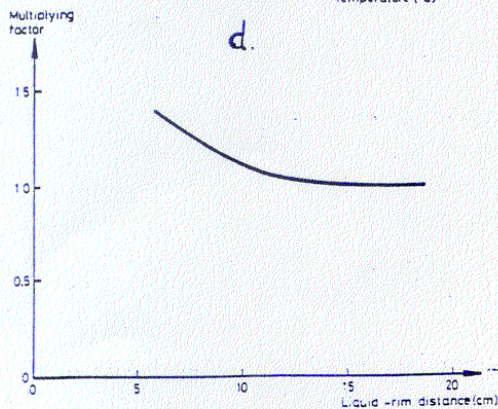
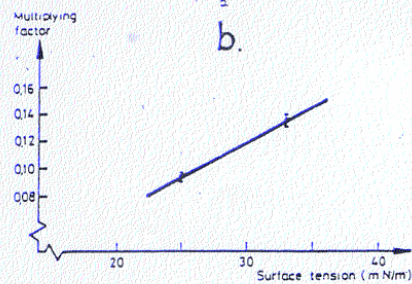
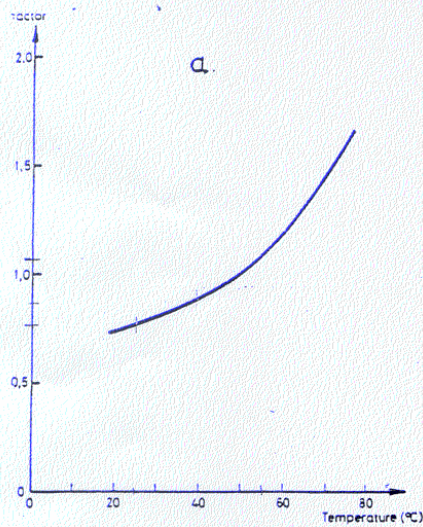
Le tableau ci-dessous répertorie les produits **les plus couramment utilisés** sur une chaîne de dépôt électrolytique de chromage, de cadmiage et de nickelage.

	Chromage	Cadmiage	Nickelage
Pré-traitements	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Dégraissage alcalin : soude, borax, EDTA ➤ Décapage acide : acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide nitrique ou décapage alcalin : soude 		
Bain de dépôts	<ul style="list-style-type: none"> - Acide chromique - Acide sulfurique 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bain au sulfate : <ul style="list-style-type: none"> - sulfate de cadmium - acide sulfurique ➤ Bain au chlorure: <ul style="list-style-type: none"> - chlorure de cadmium ; - chlorure d'ammonium ; - EDTA 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bain au sulfate : <ul style="list-style-type: none"> - sulfate de nickel ; - chlorure de nickel ; - acide borique. ➤ Bain au chlorure : <ul style="list-style-type: none"> - chlorure de nickel ; - acide borique ; - acide chlorhydrique.

Annexe 4 : Abaque pour le modèle de calcul développé par Berglund



Mist generation, caused by current loss in the plating bath (synthesized from a large number of experiments).
 Parameter setting: Bath temperature 50°C, surface tension 72 mN/m, air velocity 0, distance liquid to vat rim 16 cm



Influence of a) bath temperature, b) lowered surface tension in the plating bath (only for emission due to hydrolysis), c) air velocity across the bath surface and d) the distance from the liquid to the vat rim.

Annexe 5 : Fiches de toxicité pour les différents polluants apparaissant dans le procédé de traitement de surface

Dans cette annexe sont synthétisées les valeurs limites de référence des différentes substances répertoriées à l'annexe 3 pour une exposition **chronique**.

➤ **Le chrome** (Cas : 7440-47-3)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Facteur d'incertitude	Année de révision
Effet avec seuil						
Chrome VI (aérosol)	ATSDR	Inhalation chronique	Atteinte des fonctions pulmonaires, de la muqueuse nasal	$MRL=5.10^{-6} \text{ mg/m}^3$	100	2000
Chrome VI (particulaire)			Modification des niveaux de lactate déshydrogénase dans le liquide de lavage bronchio-alvéolaire	$MRL=1.10^{-3} \text{ mg/m}^3$	30	
Chrome VI (aérosol)	US EPA	Inhalation chronique	Atteinte des fonctions pulmonaires, de la muqueuse nasal	$RfC=8.10^{-6} \text{ mg/m}^3$	90	1998
Chrome VI (particulaire)			Modification des niveaux de lactate déshydrogénase dans le liquide de lavage bronchio-alvéolaire	$RfC=1.10^{-4} \text{ mg/m}^3$	300	
Chrome VI		Orale chronique	Augmentation de la concentration en Cr VI dans les tissus	$RfD=3.10^{-3} \text{ mg/kg/j}$	300	1998
Chrome III			Diminution du poids du foie	$RfD=1,5 \text{ mg/kg/j}$	1000	
Effet sans seuil						
Chrome VI	US EPA	inhalation	Cancer du poumon	$ERU= 1,2.10^{-2} \mu\text{g/m}^{-3}$		1998
Chrome VI	OMS	inhalation	Cancer du poumon	$ERU= 4.10^{-2} \mu\text{g/m}^{-3}$		2000

➤ **Le cadmium** (CAS : 7440-43-9)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Facteur d'incertitudes	Année de révision
Effet avec seuil						
Cadmium	ATSDR	Orale chronique	Altérations rénales	MRL=2.10 ⁻⁴ mg/kg/j	10	1999
Cadmium	US EPA	Orale chronique (eau)	Protéinurie	RfD=5.10 ⁻⁴ mg/kg/j	10	1994
		Orale chronique (alimentation)		RfD=1.10 ⁻³ mg/kg/j		
Cadmium	OMS	Orale chronique		DHTP= 7.10 ⁻³ mg/kg/j		1996
Cadmium	OEHHA	Inhalation chronique	Altérations rénales et du système respiratoire	RFL = 0,02 µg/m ³	30	2000
Effet sans seuil						
Cadmium	US EPA	inhalation	Cancer de l'appareil respiratoire	ERU= 1,8.10 ⁻³ µg/m ⁻³		1999

➤ **le nickel** (CAS : 7440-02-0)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Facteur d'incertitudes	Année de révision
Effet avec seuil						
Nickel	ATSDR	Inhalation chronique	Effets inflammatoires et fibrose pulmonaire	MRL=2.10 ⁻⁴ mg/m ³	30	1997
Nickel	US EPA	Orale chronique	Diminution du poids corporel	RfD=2.10 ⁻² mg/kg/j	300	1996
Nickel	OMS	Orale chronique	Diminution du poids corporel	TDI= 5 µg/kg/j	1000	2004
Effet sans seuil						
Poussières de raffinerie de nickel	US EPA	inhalation	Cancer de l'appareil respiratoire	ERUi= 2,4.10 ⁻⁴ µg/m ⁻³		1991
Disulfure de trinickel	US EPA	inhalation	Cancer de l'appareil respiratoire	ERUi= 4,8.10 ⁻⁴ µg/m ⁻³		1991

➤ **L'acide chlorhydrique**

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Année du texte en vigueur
HCl	INRS	Inhalation chronique	Irritations des voies respiratoires, ulcérations nasales, érosion dentaire	VLE = 15 mg/m ³	1996
				VME = 7,5 mg/m ³	

➤ **Acide fluorhydrique** (CAS : 7664-39-3)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Année du texte en vigueur
HF	INRS	Inhalation chronique	Irritations de la peau, des muqueuses oculaires et respiratoires	VLE = 12,5 mg/m ³	1982

➤ **Acide nitrique** (CAS : 7697-37-2)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Année du texte en vigueur
HNO ₃	INRS	Inhalation chronique	Erosion dentaire	VLE = 10 mg/m ³	1982
				VME = 5 mg/m ³	

➤ **Acide sulfurique** (CAS : 7664-93-9)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Année du texte en vigueur
H ₂ SO ₄	INRS	Inhalation chronique	Erosion dentaire, troubles respiratoires	VLE = 3 mg/m ³	1984
				VME = 1 mg/m ³	

➤ **Soude** (CAS : 1310-73-2)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Année du texte en vigueur
NaOH	INRS	Inhalation chronique	Ulcérations bronchiques, foyers d'emphysème	VME = 2 mg/m ³	1985

➤ **Acide borique** (CAS : 10043-35-3)

Substance chimique	Source	Voie d'exposition	Effets	Valeur de référence	Année du texte en vigueur
H ₃ BO ₃	INRS	Inhalation chronique	Irritations des voies aériennes, irritations oculaires, myalgie	Pas de valeur de référence	

Annexe 6 : Description du fonctionnement d'ADMS 3 et paramètres d'entrée

Fonctionnement d'ADMS 3

ADMS 3.2 est un modèle gaussien de seconde génération.

Les lignes du fichier météo sont lues une par une et le programme utilise des algorithmes standards pour calculer les paramètres météo de la couche frontière (boundary layer). Ces paramètres sont indispensables pour définir la dispersion. Afin de calculer les concentrations en chaque point, des paramètres de dispersion sont ensuite calculés.

Une notice détaillée du mode "dry deposition" est accessible à l'adresse suivante :

http://www.numtech.fr/pdf/ADMS_3_Dry_Deposition_Validation.pdf

Paramètres pour le fonctionnement du modèle

- Données générales sur le site :
 - mode "dry deposition" ;
 - rugosité : 0,2 m

- Données sur les flux :
 - source ponctuelle (cheminée) :
 - hauteur par rapport au sol : 10m ;
 - diamètre : 0,8 m ;
 - vitesse : 2,78 Nm³/s ;
 - coordonnées (0 ; 0 ; 0)
 - données par polluants : cf. Tableau 15 paragraphe 3.3.2.3 page 32 .

- Données météo : fichier météofrance

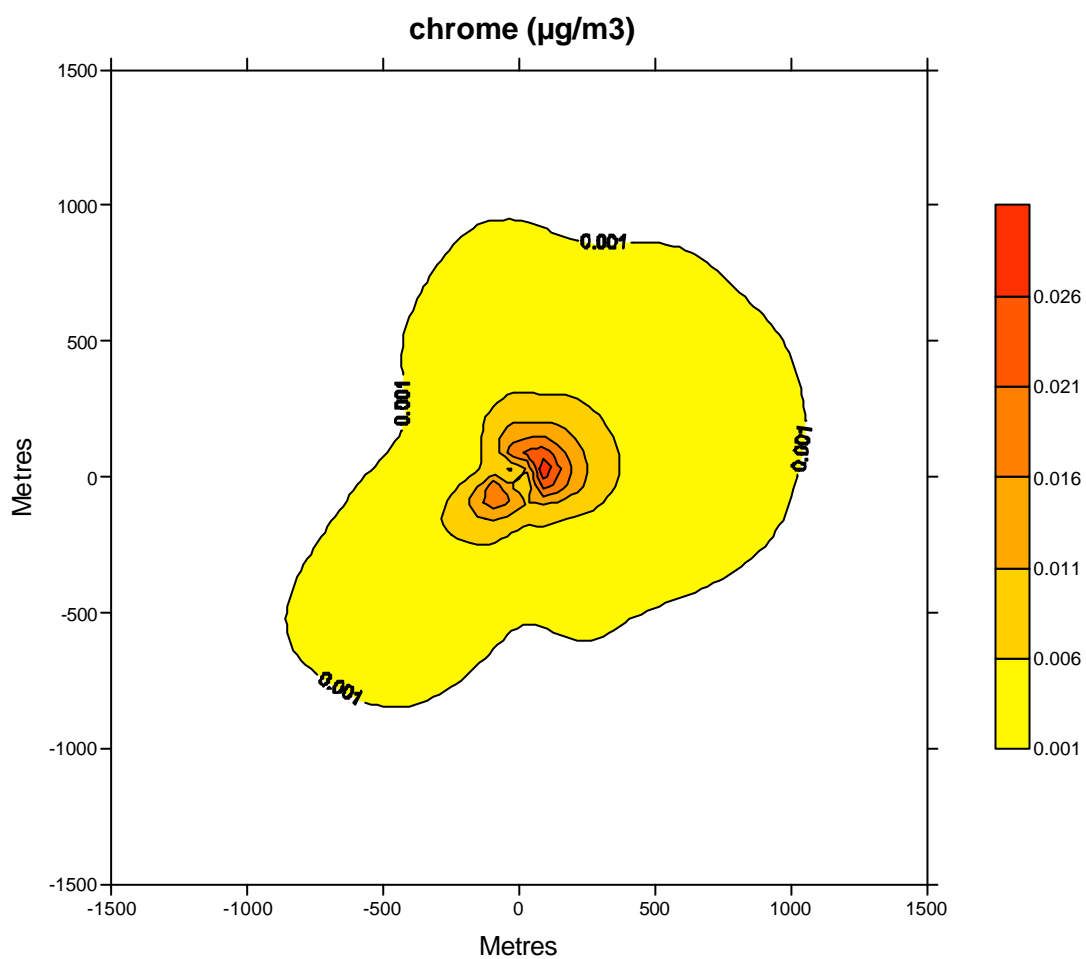
- Données de sortie :
 - long terme ;
 - concentrations en µg/m³ ;
 - grille en coordonnées cartésiennes :
 - x : -1500 à 1500, 50 points ;
 - y : -1500 à 1500, 50 points.

Annexe 7 : Résultats obtenus (cartes)

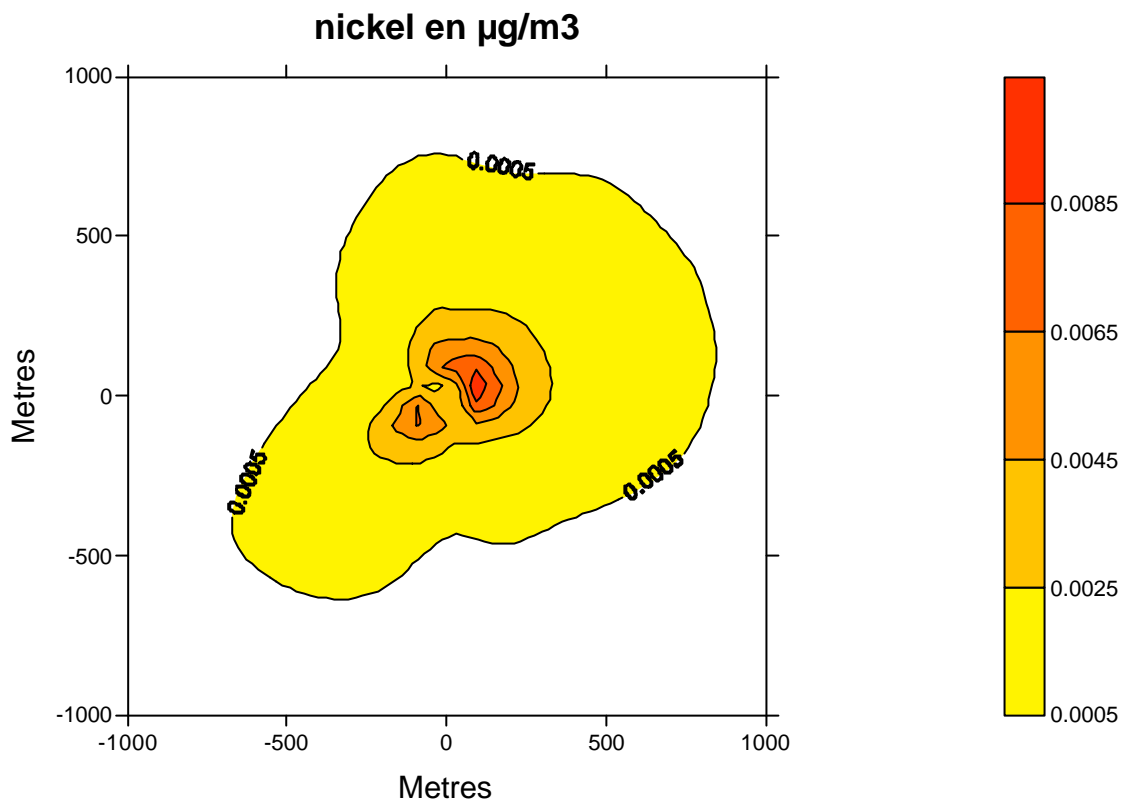
Les valeurs maximales en chrome cadmium et nickel ont été obtenues pour le point de coordonnées (92 ; 30 ; 0) (en m)

Cette annexe présente des exemples de cartes pouvant être obtenues grâce aux données modélisées.

Modélisation de la dispersion atmosphérique du chrome. (valeur d'entrée : flux limite de l'arrêté de 1985)



Modélisation de la dispersion atmosphérique du nickel. (valeur d'entrée : flux calculée à partir de la méthode de Berglund)



Modélisation de la dispersion atmosphérique du nickel. (valeur d'entrée : flux calculée à partir de la méthode de Berglund)

