



(ID Modèle = 454913)

Ineris-18-173822-0468B-v1.0

10/01/2020

EXPOSITIONS AU CHROME HEXAVALENT

**Synthèse des données disponibles :
sources, émissions, exposition et
toxicité pour l'homme**

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction des risques chroniques

Rédaction : Emmanuelle BOULVERT et Sabine GUERIN

Vérification : Nathalie VELLY

Approbation : Martine RAMEL - le 10/01/2020

Table des matières

1.	Contexte et objectifs.....	7
2.	Généralités.....	8
2.1	Les différentes formes du chrome	8
2.2	Propriétés physico-chimiques	8
2.3	Sources naturelles	10
2.4	Sources anthropiques	10
3.	Production et utilisations.....	11
3.1	Procédés de fabrication	11
3.1.1	Production des principaux composés du chrome	11
3.1.2	Production du chrome métal	12
3.2	Volumes de production	12
3.3	Utilisations	12
3.4	Cas des nanoparticules.....	15
4.	Réglementation.....	16
4.1	Evaluation des risques par le European Chemicals Bureau (2005).....	16
4.2	Classification	17
4.3	Règlement européen REACH	19
4.4	Restrictions d'usage.....	19
5.	Rejets dans l'environnement	21
5.1.1	Limites réglementaires des rejets.....	21
5.1.2	Rejets mesurés en France	23
6.	Devenir dans l'environnement	27
7.	Métrologie.....	29
7.1	Air.....	29
7.1.1	Air ambiant	29
7.1.2	Lieux de travail (ateliers).....	29
7.2	Eaux.....	30
7.3	Sols	31
8.	Données toxicologiques	32
8.1	Absorption et devenir dans l'organisme.....	32
8.2	Toxicologie aiguë.....	32
8.3	Toxicologie chronique	32
8.3.1	Effets systémiques.....	32
8.3.2	Effets cancérigènes	33
8.3.3	Effets sur la reproduction et le développement.....	34
8.3.4	Valeurs toxicologiques de référence (VTR)	34
8.4	Biosurveillance	35
8.4.1	Population générale.....	35
8.4.2	Travailleurs.....	35
9.	Caractérisation des expositions	36
9.1	Concentrations dans l'environnement	36

9.1.1	Air.....	36
9.1.2	Eaux.....	36
9.1.3	Sols	37
9.1.4	Aliments	39
9.2	Exposition des populations	40
10.	Risques sanitaires	41
10.1	Pour les effets à seuil et sans seuil, par ingestion.....	41
10.2	Pour les effets à seuil, par inhalation.....	42
10.3	Pour les effets sans seuil, par inhalation	43
10.4	Conclusion sur les risques sanitaires	43
11.	Possibilités de réduction des rejets	46
11.1	Produits de substitution en tant qu'intermédiaire	46
11.2	Produits de substitution pour le traitement de surface des métaux.....	46
11.3	Produits de substitution pour le traitement du bois.....	48
11.4	Produits de substitution pour le mordantage et le tannage.....	48
11.5	Produits de substitution dans les pigments.....	48
11.6	Réduction à la source et traitements	49
11.6.1	Secteur de la métallurgie et du traitement de surface	51
11.6.2	Secteur du bois.....	54
11.7	Traitement des effluents urbains	54
11.8	Bilans et perspectives sur la réduction des rejets	54
12.	Conclusions et recommandations	55
13.	Références	56
14.	Liste des annexes.....	62

Résumé

Ce document consacré au chrome hexavalent est issu de travaux menés par l'Ineris dans le cadre de ses missions d'appui aux pouvoirs publics.

Il a pour objectif d'évaluer les niveaux d'exposition et de discuter des risques sanitaires potentiels pour la population générale, à partir des données disponibles dans la littérature. A cette fin, les sources d'émission, la réglementation, les données quantitatives disponibles en termes de rejets dans l'environnement, les questions de métrologie et les données toxicologiques sont présentées. Les possibilités de réduction des rejets sont également abordées.

Cependant, en raison des équilibres entre les différentes formes du chrome, des difficultés en termes de métrologie et selon la disponibilité des données, certaines informations, notamment sur les rejets et les concentrations dans l'environnement, sont présentées pour le chrome total, c'est-à-dire pour l'ensemble des formes du chrome.

Le chrome VI présente une toxicité élevée. Son effet le plus sensible est sa cancérogénicité par inhalation (cancers du poumon). Les risques liés à l'utilisation de ses composés ont été évalués notamment par la Commission Européenne, le Gouvernement canadien, l'Organisation Mondiale de la Santé, l'Agence nationale de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) et l'OEHHA.

D'origine principalement anthropique, le chrome VI est rejeté dans l'environnement par des activités industrielles via les rejets atmosphériques et/ou aqueux de l'industrie métallurgique et sidérurgique, de l'industrie chimique et des industries utilisant directement le chrome ou ses composés (majoritairement le trioxyde de chrome, CrO_3 et le dichromate de sodium, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans leurs process tels que le traitement de surface, le tannage du cuir, l'industrie textile et la fabrication des teintures et pigments. Leurs rejets sont contrôlés réglementairement et leurs utilisations strictement limitées dans certains secteurs (véhicules, équipements électriques et objets en cuir).

Selon les déclarations faites au Registre français des émissions polluantes (iREP)¹, les rejets aqueux en chrome VI varient d'une année sur l'autre. Entre 2003 et 2016, un minimum de 455 kg/an et un maximum de 2 438 kg/an ont été enregistrés, avec deux pics (de cause inconnue) de 10 800 kg/an en 2004 et de 6 167 kg/an en 2011. Pour ce qui est de rejets dans les sols, d'après l'iREP, des rejets en chrome VI dans les sols ont été recensés entre 2009 et 2013 (papeterie, fabrication de pâte à papier et installations de traitement des déchets). Aucun rejet n'a été recensé sur les périodes 2003-2009 et 2013-2016.

La majorité des données de concentrations dans les rejets et dans l'environnement concernent le chrome total et non le chrome hexavalent. Généralement réduit en composés trivalents dans l'environnement, le chrome hexavalent peut persister en fonction des conditions physico-chimiques. Les données sur la spéciation du chrome dans l'environnement, les aliments, l'eau sont encore rares, car techniquement plus complexes à acquérir et plus coûteuses. Elles ne sont pas suffisantes à l'heure actuelle pour permettre de conclure sur les risques sanitaires (notamment cancérogènes) liés à l'exposition au chrome hexavalent pour la population générale. Face à ce manque de données, il serait pertinent de réaliser des mesures spécifiques du chrome VI dans les milieux dans le cadre de programme de surveillance à proximité d'industries émettrices, et d'une manière générale dans les aliments et l'eau pour connaître la part attribuable au chrome VI par rapport au chrome total. De récentes synthèses bibliographiques mettent en avant les différents travaux de mesure de spéciation dans les matrices et les différentes techniques analytiques utilisées. Selon le retour d'expérience de l'Ineris, pour évaluer les concentrations en chrome VI dans l'air ambiant, le prélèvement doit représenter une quantité suffisante de matière collectée sur le filtre afin de s'affranchir de la présence de traces de chrome VI dans les supports de prélèvement, et de se situer au-dessus de la limite de quantification analytique du chrome VI.

Dans ce contexte d'incertitude et du fait de la haute toxicité du chrome hexavalent, les réglementations mises en place dans les années 2000 ont largement contribué à la réduction et au contrôle des rejets industriels en chrome. Le chrome VI est notamment soumis à autorisation par le règlement REACH (le dernier composé soumis à autorisation étant le chromate de strontium depuis janvier 2019). Les émissions de chrome ont significativement diminué depuis 30 ans : les rejets atmosphériques ont été divisés par 20 en France entre 1990 et 2015. Cette baisse s'explique par l'application de techniques efficaces de réduction des rejets et de traitement des effluents, et au remplacement progressif du

¹ Registre français des émissions polluantes : <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep/form-substance#/>

chrome hexavalent par des solutions (produits et procédés) alternatives. Pour certains procédés, il reste encore des difficultés technologiques pour une substitution (exemple du tannage du cuir ou le traitement de surface). En raison de la poursuite des travaux sur les BREF et de l'application des Meilleures Techniques Disponibles (MTD), les émissions en chrome VI sont amenées à continuer de diminuer.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Expositions au Chrome hexavalent : synthèse des données disponibles, Verneuil-en-Halatte : Ineris-18-173822-0468B-v1.0 10/01/2020.

Mots-clés :

chrome hexavalent, sources, production, émissions, réduction, exposition, toxicité

1. Contexte et objectifs

Le chrome est un élément trace métallique, très répandu dans la croûte terrestre. D'origine naturelle ou émis par les activités industrielles (chapitre 3), ses composés trivalents (Cr III) et hexavalents (Cr VI) sont présents significativement dans l'environnement.

Ce document est consacré au chrome hexavalent, composé **fortement toxique.** Il a pour objectif d'évaluer les niveaux d'exposition et de discuter des risques sanitaires potentiels pour la population générale, à partir des données disponibles dans la littérature. A cette fin, les sources d'émission, la réglementation, les données quantitatives disponibles en termes de rejets dans l'environnement, les questions de métrologie et les données toxicologiques sont présentées. Les possibilités de réduction des rejets sont également abordées.

Cependant, en raison des équilibres entre les différentes formes du chrome, des difficultés en termes de métrologie et selon la disponibilité des données, certaines informations, notamment sur les rejets et les concentrations dans l'environnement, sont présentées pour le chrome total, c'est-à-dire pour l'ensemble des formes du chrome.

Ce rapport est issu de travaux menés par l'Ineris dans le cadre de ses missions d'appui aux pouvoirs publics.

Ce rapport constitue la mise à jour et l'approfondissement d'un premier document produit par l'Ineris en 2009² consacré aux composés du chrome hexavalent (Cr VI) dans le cadre d'une action de réduction des expositions de substances toxiques prioritaires, demandée par le ministère en charge de l'environnement dans le cadre du Grenelle de l'Environnement en 2007. Il se base, entre autres, sur plusieurs travaux de l'Ineris tels que la Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques³ et le rapport sur les données technico-économiques sur les substances chimiques en France sur le chrome et ses composés⁴.

² Rapport d'étude Action Substance : Chrome Hexavalent. DRC-09-104007-13140A

³ INERIS, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : chrome et ses dérivés

⁴ INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés, DRC-14-136881-07003A, 104 p.

2. Généralités

2.1 Les différentes formes du chrome

Le chrome se présente sous différentes formes de valence entre -2 à +6. Les formes les plus communes sont le chrome élémentaire (métallique) et ses composés trivalents (Cr III) et hexavalents (Cr VI).

Ce document portant uniquement sur le chrome VI, l'attention sera plus particulièrement portée sur sept composés majeurs hexavalents du chrome, présentés dans le Tableau 1. Il est à noter que l'appellation classique « acide chromique », correspond au trioxyde de chrome en solution.

*Tableau 1: Identification des principaux composés du chrome hexavalent
(INERIS, 2005 ; INRS, 2016, 2017)*

Substance chimique	N°CAS	N°EINECS
Trioxyde de chrome* CrO ₃	1333-82-0	215-607-8
Chromate de sodium Na ₂ CrO ₄	7775-11-3	231-889-5
Dichromate de sodium Na ₂ Cr ₂ O ₇	10588-01-9	234-190-3
Chromate de potassium K ₂ CrO ₄	7789-00-6	232-140-5
Chromate de strontium CrO ₄ Sr	<u>7789-06-2</u>	232-142-6
Dichromate de potassium K ₂ Cr ₂ O ₇	7778-50-9	231-906-6
Dichromate d'ammonium (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	7789-09-5	232-143 1

(*) Le trioxyde de chrome en solution donne l'acide chromique H₂CrO₄.

2.2 Propriétés physico-chimiques

Les sels de chrome VI se présentent sous forme de cristaux colorés, de jaunes à rouges. Ils sont très solubles dans l'eau, donnant ainsi des solutions acides sauf pour le chromate de sodium et le chromate de potassium (solutions basiques).

Les propriétés physico-chimiques pour les principaux composés hexavalents du chrome sont rappelées au Tableau 2.

Tableau 2 : Principales propriétés physico-chimiques des composés du chrome VI (INERIS, 2005 ; INRS, 2016, 2017 ; portail Substances Chimiques INERIS)

	Forme physique(*) - cristaux colorés -	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition / décomposition	Densité	Solubilité dans l'eau (g/L, à 20°C sauf mention contraire)
Trioxyde de chrome	rouges foncés hygroscopiques ⁵	100	196	Se décompose à 250 °C en Cr ₂ O ₃ et O ₂	2,7 à 20 °C	1 667 pH < 1 à 1%
Chromate de sodium	Jaunes	162	762-792	Non disponible	2,4 - 2,7	530 pH ≈ 9 à 1%
Dichromate de sodium	rouges à rouges orangés hygroscopiques	262	357	Se décompose à 400 °C	2,5	2 355 pH ≈ 4 à 1%
Chromate de potassium	Jaunes	194,2	975	-	2,73	630 pH basique
Dichromate de potassium	rouges orangés	294	398	Se décompose à 500 °C	2,7	115 pH ≈ 4 à 1%
Dichromate d'ammonium	rouges orangés	252	180	Se décompose à 180 °C. Décomposition entretenue à 225°C	2,1	360 pH ≈ 4 à 1%
Chromate de strontium	Jaunes	203,6	-	-	3,9	1,2 à 15°C

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Les sels de chrome sont des oxydants forts, et présentent également de fortes propriétés comburantes⁶ (cf. §4.1), à la différence du dichromate d'ammonium qui est quant à lui inflammable, voire explosif dans certaines conditions.

⁵ Se dit d'un corps qui a des affinités avec l'eau et favorise la condensation.

⁶ Substance chimique qui a pour propriété de permettre la combustion d'un combustible.

2.3 Sources naturelles

Le chrome est un élément présent naturellement dans l'environnement, largement distribué dans la croûte terrestre, à une teneur moyenne de 400 ppm (Vignes, 2013), mais pas sous une forme native. Il se rencontre en petites quantités dans tous les types de roches et de sols, ainsi que dans les gaz et poussières volcaniques. Le principal minéral extrait comme source de chrome est la chromite (FeCr_2O_4). Exposé à l'air, le chrome est instable. Une couche d'oxyde chromique (Cr_2O_3) solide et relativement inerte se forme.

Presque tout le chrome trouvé dans les roches formant la croûte terrestre est trivalent. Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (- II) à (VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel (INERIS 2015, et Environnement Canada et Santé Canada, 1994).

Le chrome provenant du sol peut être entraîné dans l'atmosphère par mise en suspension de poussières et dans les eaux de surface par ruissellement (INERIS, 2005).

Dans l'environnement, le chrome se trouve principalement sous forme de trivalente même si la thermodynamique indique que le chrome VI peut exister de manière naturelle dans les sols (US EPA, 2010). La présence naturelle de chrome VI est rare car il est réduit en chrome III par la matière organique présente dans l'environnement (US EPA, 2010).

2.4 Sources anthropiques

Sources : ECB, 2005; INERIS, 2005; Santé Canada, 1994

Les principales sources anthropiques d'émission de chrome **dans l'atmosphère** sont l'industrie métallurgique, l'industrie chimique et la combustion de carburants fossiles. A cela s'ajoutent également les poussières issues de route, des cimenteries, et les industries utilisant directement le chrome ou ses composés dans leurs process.

Les **effluents liquides** constituent une autre source de contamination anthropique en chrome dans l'environnement, avec :

- les effluents d'origine industrielle notamment ceux issues de l'industrie sidérurgique et des activités utilisant le chrome, tels que le **traitement de surface (chromage)**, le tannage du cuir, l'industrie textile et la fabrication des teintures et pigments ;
- les lixiviats provenant d'installations de **traitement des déchets** ;
- les eaux usées d'origine urbaine où le chrome peut également être présent comme constituant ou impureté des matériaux au contact de l'eau (MCDE) métalliques dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'EDCH (ANSES, 2012) ;
- les boues des stations d'épuration.

Le chrome VI est la plupart du temps introduit dans l'environnement **par les activités industrielles**.

3.1.2 Production du chrome métal

Le **chrome métallique** peut, quant à lui, être fabriqué à partir de l'**oxyde chromique** (Cr III) par aluminothermie, du **ferrochrome** par électrolyse mais aussi du **trioxyde de chrome** (Cr VI) par électrolyse.

L'ensemble de ces réactions de production sont synthétisées à la Figure 2.

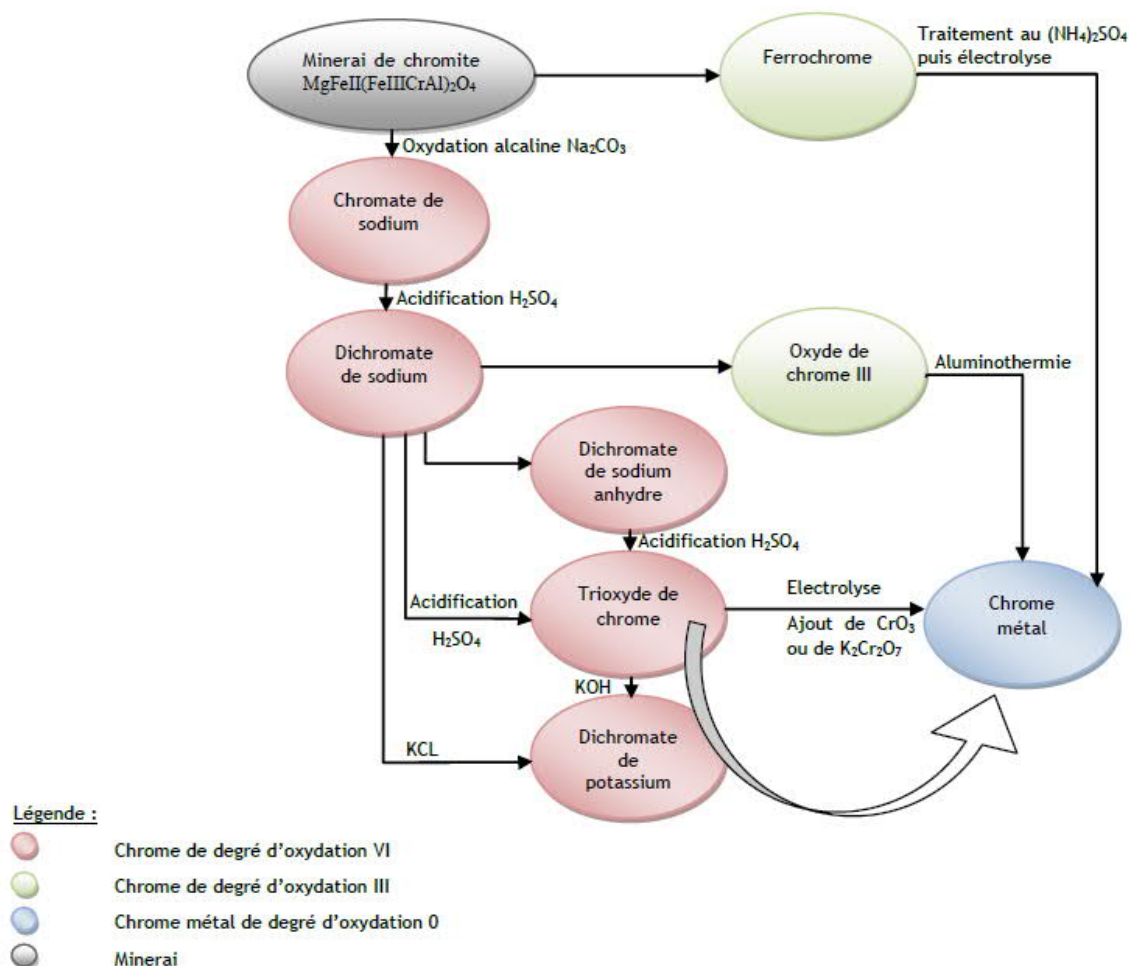


Figure 2 : Fabrication du chrome métal et de certains composés du chrome (extrait de INERIS, 2015)

3.2 Volumes de production

Les mines de chromite se trouvent principalement en Afrique du Sud, au Kazakhstan et en Inde. Les ressources mondiales en chromite étaient estimées à 7 600 millions de tonnes en 2010, dont plus de 85 % sont situées en Afrique du Sud et au Zimbabwe (INERIS, 2015).

3.3 Utilisations

Sources : BRGM, 2017; ECHA, 2009; Entec, 2008; INERIS, 2005; RPA, 2005

En 2016, les principaux usages identifiés du minerai de chromite (FeCr_2O_4) dans le monde étaient :

- en grande majorité la production de l'alliage ferrochrome destiné à la fabrication d'aciers inoxydables et d'autres alliages ;
- la production d'autres aciers chromés et d'alliages au chrome ;
- la chimie ;
- le sable de fonderie ;
- la fabrication de réfractaires.

La répartition entre ces différents usages est représentée par les graphes à la Figure 3.

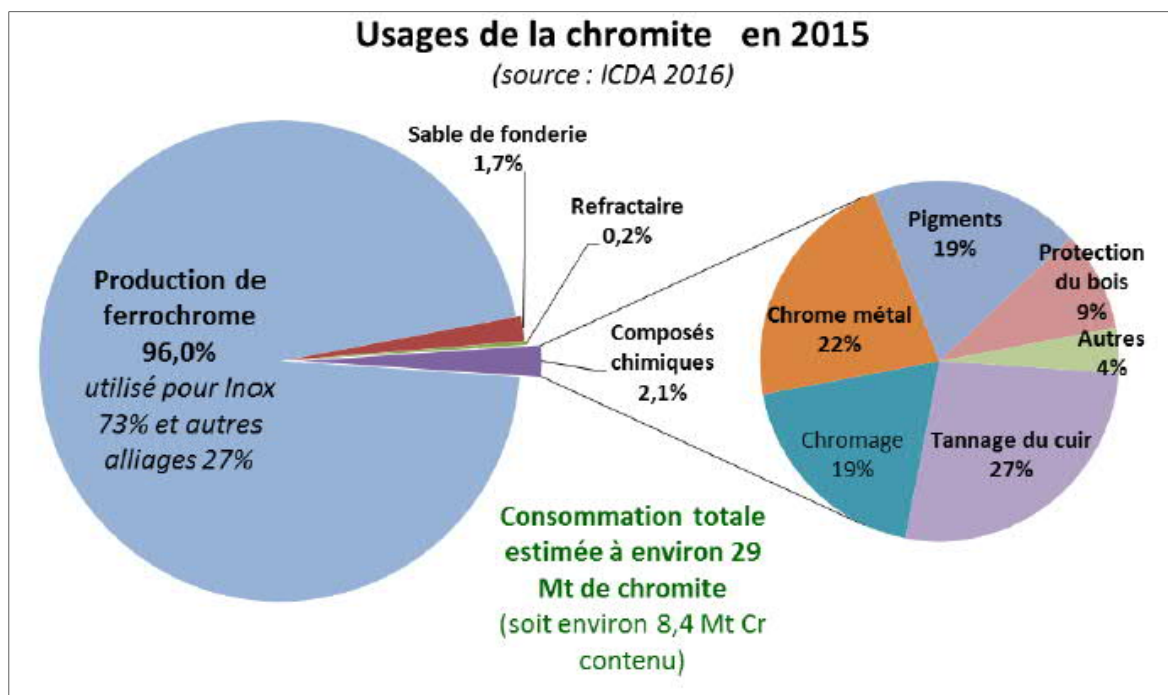


Figure 3 : Usages de la chromite dans le monde en 2015
[données ICDA 2016, extrait fiche de synthèse BRGM 2017]

Concernant spécifiquement les composés contenant du Cr VI, la répartition des principaux usages et des tonnages associés sont synthétisés au Tableau 3.

Tableau 3 : Principaux usages des principaux composés du chrome hexavalent et tonnages annuels
(INERIS, 2015 ; chiffres ECHA⁷ 2018)

	Usages				Tonnage* (tonnes/an) source ECHA 2018
	Chimie	Traitement de surface	Industrie du bois	Pigments et colorants	
Trioxyde de chrome CrO ₃	X	X	X	X	1 - 10
Chromate de sodium Na ₂ CrO ₄		X			1 - 10
Dichromate de sodium Na ₂ Cr ₂ O ₇	X	X	X		100 – 1 000
Chromate de potassium K ₂ CrO ₄		X			1 - 10
Chromate de strontium CrO ₄ Sr				X	1 000 – 10 000
Dichromate de potassium K ₂ Cr ₂ O ₇	X	X	X	X	100 – 1 000
Dichromate d'ammonium (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	X			X	nc

nc : non communiqué

** produit et/ou importé dans la zone économique européenne (source ECHA)*

Le nombre de secteurs dans lesquels sont utilisés un composé et le tonnage de celui-ci ne sont pas totalement corrélés. Ainsi, le dichromate de potassium, employé dans quatre secteurs, n'a un tonnage que de 100 à 1 000 tonnes/an tandis que le chromate de strontium, qui n'est utilisé que dans un secteur présente un tonnage de 1 000 à 10 000 tonnes/an (INERIS, 2015).

⁷ Chiffres consultés sur le site de l'ECHA à la date du 20/12/18, auprès des « infocards » de chaque substance.

D'autres usages, d'importance plus faible, sont également recensés pour les composés du chrome VI (INERIS, 2015), tels que :

- le **dichromate d'ammonium** : pour la fabrication de cassettes magnétiques ;
- le **dichromate de sodium** : pour la fabrication de la vitamine K⁸, pour les systèmes de refroidissement en tant qu'inhibiteur de corrosion, pour la pyrotechnie et la gravure de lithographie ;
- le **dichromate de potassium** : pour le secteur de la photographie, en tant que décolorant du film en noir et blanc ;
- le **chromate de strontium** : pour le secteur de l'aérospatial, de l'aéronautique et de la défense, pour les peintures et revêtements ainsi que la pyrotechnie.

Le Tableau 4 fait un focus sur les différentes utilisations du chrome VI dans le traitement de surface des métaux et des matières plastiques.

Tableau 4 : Applications du chrome VI dans le traitement de surface des métaux et matières plastiques (European IPPC Bureau, 2006a)

Applications	Objectif	Principe
Décapage des plastiques	Adhérence des métaux	Attaque par acide chromique et acide sulfurique
Chromage brillant ou décoratif	Finition de surface décorative ou d'emballage	Électrodéposition
Chromage dur	Dureté et résistance à l'usure	Électrodéposition
Anodisation de l'aluminium	Résistance à la corrosion	Oxydation par acide chromique
Revêtement de conversion au chrome, ou chromatisation	Résistance à la corrosion (passivation) + décoratif	Réaction chimique en surface
Chromage électrolytique en continu de l'acier (ECCS)	Résistance à la corrosion	Électrodéposition

3.4 Cas des nanoparticules

Le décret n°2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire précise que le seuil de la déclaration est fixé à 100 g/an pour la fabrication, l'importation ou la mise sur le marché de nanomatériaux.

D'après l'analyse des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire menée en 2016 (Ministère de l'Environnement de l'Energie et de la Mer, 2016), plusieurs composés **nanoparticulaires de chrome** ont été enregistrés dans le cadre du registre français sur les nanoparticules⁹. Pour les tonnages et usages de ces substances, se reporter au rapport INERIS sur les données technico-économiques sur les substances chimiques en France¹⁰.

⁸ Les vitamines K1 et K3 sont principalement utilisées dans l'alimentation animale et dans les produits pharmaceutiques

⁹ R-Nano, déclaration des substances à l'état nanoparticulaire : <https://www.r-nano.fr/>

¹⁰ INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés, DRC-14-136881-07003A, 104 p.

4. Réglementation

Remarque : les seuils de rejets annuels réglementaires pour les installations industrielles font l'objet d'un point spécifique au 5.1.1 dans le chapitre 5. (« Rejets dans l'environnement »).

4.1 Evaluation des risques par le European Chemicals Bureau (2005)

Source : ECB, 2005

En amont de la mise en place de la réglementation REACH, cinq¹¹ des principaux composés du chrome VI ont fait l'objet d'une évaluation des risques au niveau européen¹² par l'ECB (European Chemicals Bureau, 2005).

Les résultats de ce rapport ont été communiqués par la Commission Européenne le 18 juin 2008 (Communications 2008/C 152/01¹³ et 152/02¹⁴) et ont été suivis de Recommandations de la Commission le 30 mai 2008 concernant des mesures de réduction des risques (Recommandations 2008/454/CE¹⁵ et 2008/455/CE¹⁶). Sans valeur réglementaire, ces recommandations s'adressaient à « *tous les secteurs d'activité qui importent, fabriquent, transportent, stockent, incorporent dans une préparation ou emploient dans un autre procédé, utilisent, éliminent ou récupèrent les substances concernées, ainsi qu'aux États membres* ».

Ces recommandations de la Commission mettaient en lumière, pour le chrome VI :

- l'importance de la définition de valeurs limites d'émissions pour le chrome VI dans les autorisations des installations ;
- le respect de l'application des MTD au regard des caractéristiques techniques de ces installations, de leur localisation géographique et des conditions environnementales locales ;
- une réglementation nationale pour les émissions dans l'environnement ;
- la définition de Normes de Qualité Environnementale (NQE) pour les masses d'eau et de mesures nationales de réduction de la pollution.

¹¹ Trioxyde de chrome, chromate de sodium, dichromate de sodium, dichromate d'ammonium et dichromate de potassium

¹² ECB, 2005. European Union Risk Assessment Report. Via le site de l'ECHA : <https://echa.europa.eu/documents/10162/3be377f2-cb05-455f-b620-af3cbe2d570b>

¹³ Communication de la Commission relative aux résultats de l'évaluation des risques et aux stratégies de réduction des risques pour les substances : trioxyde de chrome, dichromate d'ammonium, dichromate de potassium (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). *OJ C 152, 18.6.2008, p. 1–10.*

¹⁴ Communication de la Commission relative aux résultats de l'évaluation des risques et aux stratégies de réduction des risques pour les substances : chromate de sodium, dichromate de sodium et 2,2',6,6'-tétrabromo-4,4'-isopropylidènediphénol (tétrabromobisphénol A) Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE. *OJ C 152, 18.6.2008, p. 11–20.*

¹⁵ Recommandation de la Commission du 30 mai 2008 concernant des mesures de réduction des risques présentés par le chromate de sodium, le dichromate de sodium et le 2,2',6,6'-tétrabromo-4,4'-isopropylidènediphénol (tétrabromobisphénol A) [notifiée sous le numéro C(2008) 2256] (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). *OJ L 158, 18.6.2008, p. 62–64.*

¹⁶ Recommandation de la Commission du 30 mai 2008 concernant des mesures de réduction des risques présentés par le trioxyde de chrome, le dichromate d'ammonium et le dichromate de potassium [notifiée sous le numéro C(2008) 2326] (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). *OJ L 158, 18.6.2008, p. 65–66.*

4.2 Classification

La classification actuellement en vigueur a été mise en place par le règlement (CE) n°790/2009 de la Commission du 10/08/09 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges. Cette classification est communément appelée « Règlement CLP ».

Les classification et l'étiquetage des sept principaux composés du chrome VI sont détaillés au Tableau 5. Les définitions des mentions de danger¹⁷ sont rappelées en Annexe 1 de ce document.

D'autres composés inorganiques du chrome VI ont fait l'objet d'une classification CLP, et sont listés à l'Annexe 2. Tous sont, au minimum, classés cancérogènes de catégorie 2¹⁸ et très toxiques pour les organismes aquatiques (voir Annexe 2).

¹⁷ Une mention de danger « est une phrase qui, attribuée à une classe de danger ou à une catégorie de danger, décrit la nature du danger que constitue un produit chimique et, lorsqu'il y a lieu, le degré de ce danger ». Un code alphanumérique unique constitué de la lettre « H » et de 3 chiffres est affecté à chaque mention de danger.

¹⁸ Substances suspectées d'être cancérogènes pour l'homme. La classification d'une substance dans la catégorie 2 repose sur des résultats provenant d'études humaines et/ou animales, mais insuffisamment convaincants pour classer la substance dans la catégorie 1A ou 1B.

Tableau 5 : Classification et étiquetage du chrome et des sept principaux composés du chrome VI selon le système réglementaire CLP

Pictogrammes de danger et code associé ¹⁹						
	SGH03 (comburant)	SGH06 (toxicité aiguë)	SGH05 (corrosif)	SGH08 (risque graves pour la santé)	SGH09 (danger pour l'environnement)	SGH07 (risques pour la santé)
Chrome VI				X	X	X
	Classification : H317, H350, H400, H410					
	Etiquetage : H317, H350, H400, H410					
Trioxyde de chrome	X	X	X	X	X	
	Classification : H271, H350, H340, H361f, H330, H311, H301, H372, H314, H334, H317, H400, H410					
	Etiquetage : H271, H350, H340, H361f, H330, H301, H372, H314, H334, H317, H410					
Chromate de sodium		X	X	X	X	
	Classification : H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410					
	Etiquetage : H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410					
Dichromate de sodium	X	X	X	X	X	
	Classification : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410					
	Etiquetage : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410					
Chromate de potassium				X	X	X
	Classification : H350i, H340, H319, H335, H315, H317, H400, H410					
	Etiquetage : H350i, H340, H319, H335, H315, H317, H410					
Dichromate de potassium	X	X	X	X	X	
	Classification : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410					
	Etiquetage : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410					
Dichromate d'ammonium	X	X	X	X	X	
	Classification : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410					
	Etiquetage : H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410					
Chromate de strontium				X	X	X
	Classification : H302, H350, H400, H410					
	Etiquetage : H302, H350, H400, H410					

¹⁹ Il existe 9 pictogrammes de danger associé à un code. Plusieurs catégories de danger peuvent étre associées à chaque pictogrammes.

4.3 Règlement européen REACH

Sources : réglementation REACH ; INERIS, 2015

Entré en vigueur en 2007, le règlement européen REACH²⁰ (règlement n°1907/2006) a pour but de sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie à l'échelle européenne. Il s'agit de recenser, d'évaluer et de contrôler les substances chimiques fabriquées, importées et mises sur le marché européen (site du Ministère en charge de l'environnement²¹). Les producteurs et les importateurs de substances en quantité supérieure à une tonne sont soumis à une demande d'enregistrement.

L'annexe XIV du règlement REACH recense les substances soumises à autorisation. Plusieurs composés du chrome sont concernés et interdits sauf autorisation d'utilisation et de mise sur le marché, dont entre autres :

- depuis septembre 2017, le trioxyde de chrome (CAS 1333-82-0), l'acide chromique, le dichromate de sodium (CAS 7789-12-0), le dichromate de potassium (CAS 7778-50-9), le chromate de potassium (CAS 7789-00-6), le chromate de sodium (CAS 7775-11-3) ;
- depuis janvier 2019, le chromate de strontium (CAS 7775-11-3).

4.4 Restrictions d'usage

Source : INERIS, 2015

D'autres textes réglementaires restreignent l'usage du chrome et de ses composés notamment pour l'épandage des boues, l'alimentation et les engrais. Ceux-ci sont listés dans la fiche de données technico-économiques de l'Ineris sur le chrome, parue en 2005. Ceux mentionnant une spéciation Cr VI sont présentés au Tableau 6 ci-dessous (liste non exhaustive).

²⁰ *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*, soit le système d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques

²¹ <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/reglementation-reach>

Tableau 6 : Liste non exhaustive de textes réglementaires limitant l'utilisation du chrome VI

Objet	Restriction	Texte réglementaire
Matériaux de construction	Limitation de la teneur en chrome VI soluble dans le ciment hydraté à 0,0002%	Décret n° 2005-577 du 26 mai 2005 abrogé par le décret n°2007-1467 du 12 octobre 2007
Equipement électriques et électroniques	Interdiction de la présence de chrome VI dans les équipements électriques et électroniques (sauf autorisations spécifiques fixées par l'arrêté du 25 novembre 2005)	Décret n° 2005-829 du 20 juillet 2005, pris en application de la directive 2002/95/CE et abrogé par le décret n°2007-1467 du 12 octobre 2007
Protection du bois	Utilisation restreinte du traitement au mélange CCA (Cuivre/Chrome/Arsenic) depuis avril 2006 Conditions de procédé (utilisation du vide ou de la pression pour l'imprégnation du bois Pas de mise sur le marché avant que l'agent de protection ne soit complètement fixé.)	Avis défavorable du CSHPF ²² du 13 juin 2000 pour l'utilisation dans les aires de jeux pour enfants Décret n°2004-1227 Décret n°2007-1496
Véhicules	Interdiction de l'usage de chrome VI dans les véhicules (sauf exceptions pour l'utilisation comme anticorrosif pour les systèmes de refroidissement)	Directive (UE) 2017/2096 de la Commission du 15 novembre 2017 modifiant l'annexe II de la directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux véhicules hors d'usage
Jouets	Limites de migration du chrome dans les jouets et composants de jouets (0,02 mg/kg de jouet en matière sèche, friable, poudreuse ou souple ; 0,005 mg/kg de jouet en matière liquide ou collante ; 0.2 mg/kg de matière grattée de jouet)	Directive 2009/48/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2009
Articles de cuir	Fixation d'une concentration maximale en chrome VI dans les articles de cuir ou contenant du cuir qui entrent en contact avec la peau à 3 mg/kg (0,0003% en poids) de poids sec total du cuir.	Règlement n° 301/2014 de la Commission du 25 mars 2014 modifiant l'annexe XVII du règlement n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH)

²² Conseil Supérieur d'Hygiène Public de France

5. Rejets dans l'environnement

5.1.1 Limites réglementaires des rejets

5.1.1.1 Installations classées pour l'environnement

5.1.1.1.1 Déclaration des rejets

L'arrêté du 31 janvier 2008²³ modifié par l'arrêté du 11 décembre 2014 concerne le registre et la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets pour les installations suivantes :

- Installations classées soumises à autorisation ou enregistrement, à l'exclusion des élevages, sauf les installations relevant de la rubrique 3660 ;
- Piscicultures d'une capacité de production supérieure à 1 000 tonnes par an ;
- Stations d'épuration urbaines d'une capacité nominale supérieure à 6 000 kg/j de DBO₅ (100 000 équivalents habitants) ;
- Sites d'extraction relevant du code minier ;
- Etablissements exerçant l'une des activités visées à l'annexe I du règlement n°166/2006 susvisé dont les capacités sont supérieures aux seuils de ladite annexe.

L'exploitant de l'installation doit déclarer ses rejets dès lors que les seuils d'émission décrits dans l'annexe II de cet arrêté sont dépassés. Les seuils de rejets du chrome (7440-47-3) et de ses composés (exprimés en tant que Cr) sont :

- dans l'air : **100 kg/an** (à l'exception des installations d'incinération de déchets non dangereux et des installations d'incinération de déchets dangereux, pour lesquelles ce seuil est fixé à 0 kg/an) ;
- dans l'eau : 50 kg/an ou 200 g/jour pour le chrome total et 30 kg/an pour le chrome hexavalent ;
- dans le sol : 50 kg/an pour le chrome total et 30 kg/an pour le chrome VI.

5.1.1.1.2 Valeurs limites des rejets

Rejets aqueux

L'arrêté du 24 août 2017²⁴, concernant les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), modifie l'Arrêté du 2 février 1998²⁵ (JORF, 2017). Les concentrations dans les **effluents aqueux pour les ICPE** sont actuellement limitées à :

- 50 µg/L pour les **composés hexavalents** si le rejet dépasse 1 g/j ;
- 0,1 mg/L pour le **chrome total** si le rejet dépasse 5 g/j.

Les flux journaliers aqueux autorisés en Cr VI sont eux-mêmes limités à 100 g/j sur un mois et à 20 g/j sur un trimestre.

L'arrêté précise d'autres limites, dans le cadre des activités spécifiques décrites mentionnées au Tableau 7.

²³ Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transferts de polluants et des déchets NOR: DEVP0773558A. Version consolidée au 09 janvier 2019

²⁴ Arrêté du 24 août 2017 modifiant dans une série d'arrêtés ministériels les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement. NOR: TREP1713284A

²⁵ 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. NOR: ATEP9870017A

Tableau 7 : Concentrations maximales autorisées dans les rejets aqueux, pour certaines activités spécifiques, selon l'arrêté du 24 août 2017

Activités	Concentrations maximales autorisées dans les rejets aqueux
Fabrication de dioxyde de titane	1 kg de chrome / tonne de dioxyde de titane produite ;
Tanneries et mégisseries	1,5 mg de chrome total/L, si le rejet dépasse 5 g/j ;
Production ou de transformation des métaux	0,1 mg de Cr VI /L
Installations de traitement de déchets	50 µg de Cr VI /L

Rejets atmosphériques

L'arrêté du 2 février 1998²⁶ indique les valeurs limites d'émissions atmosphériques (gaz et particules) pour différents groupes de métaux et composés métalliques. Ce dernier stipule que si le flux horaire total d'antimoine, **chrome**, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium, zinc et de leurs composés dépasse 25 g/h, la valeur limite de concentration dans les rejets est de 5 mg/m³ pour la somme des métaux cités précédemment.



Epandage de boues au sol

Ce même arrêté du 2 février 1998 réglemente les épandages, soit l'application de déchets ou d'effluents sur ou dans les sols agricoles. Des seuils limites en éléments-traces métalliques, dont le **chrome total**, ont été fixés par cette réglementation et sont présentés au Tableau 8. Aucun seuil spécifique au **chrome VI** n'a été défini.

Tableau 8 : Teneurs limites en chrome total relatives aux boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines aux épandages de boues, définies dans l'arrêté du 02/02/98

Composés	Teneur limite (en mg/kg MS)	Flux cumulés maximum en 10 ans (en g/m ²)
Dans les déchets et effluents		
Chrome	1 000	1,5
chrome + cuivre + nickel + zinc	4 000	6
Dans les sols		
Chrome	150	/
Pour les pâturages ou les sols de pH inférieur à 6		
Chrome	/	1,2
chrome + cuivre + nickel + zinc	/	4

MS : Matière Sèche

Les arrêtés d'autorisation d'exploiter des installations, ainsi que de nouveaux arrêtés sectoriels peuvent fixer d'autres limites selon les spécificités locales.

²⁶ 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

5.1.1.2 Norme de Qualité Environnementale (NQE)

Source : Portail Substance Chimique Ineris

Les NQE sont des valeurs émanant de la Directive Cadre sur l'Eau (directive 2008/105/CE²⁷) concernant le bon état des milieux aquatiques. Elles sont définies comme une « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ».

L'annexe 3 de l'arrêté du 27 juillet 2015²⁸ modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface fixe une NQE²⁹ à 3,4 µg/L pour le chrome dissous en moyenne annuelle.

5.1.2 Rejets mesurés en France

5.1.2.1 Dans les eaux

Selon les résultats de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux menée entre 2003 et 2007 (RSDE1), 1 275 sites (soit 44% des sites concernés) rejettent des eaux contenant du chrome (**total**) à des teneurs de l'ordre du µg/L au mg/L (364 µg/L en moyenne pour les sites industriels). Le secteur de la chimie est le principal émetteur, suivi par la métallurgie, le traitement de surface, le traitement des cuirs et peaux et l'industrie textile (INERIS, 2008).

Tandis que RSDE1 était une phase prospective, menée sur environ 2 650 installations industrielles, la seconde phase (RSDE2) (INERIS, 2016 a et b), menée entre 2009 et 2015, a été étendue aux installations classées soumises à autorisation ou à enregistrement identifiées comme à enjeux en termes de rejets aqueux (INERIS, 2016b). Le chrome **total** a été quantifié au moins 3 fois dans les rejets de 95% des sites de traitement des cuirs et des peaux suivis par les installations de séchage de prunes (80%) puis les sites d'ennoblissement (80%) et les blanchisseries (80%). Les secteurs ayant la part de flux cumulés la plus élevée par rapport aux rejets totaux sont la production/transformation de métaux non ferreux (51%), suivie de la fabrication de pigments (22%), l'agro-alimentaire (8%) et le traitement des cuirs et peaux (4%). Les résultats obtenus pour le chrome total sont présentés en Annexe 3, sous forme de graphes (INERIS, 2016c).

Que ce soit pour RSDE1 et RSDE2, il n'y a pas eu de recherches spécifiques de chrome VI.

Entre 2011 et 2013, une campagne de mesure a été menée par le groupe de travail « RSDE STEU » sur près de 750 stations de traitement des eaux usées urbaines de capacité nominale supérieure à 10 000 équivalent habitants (INERIS, 2016c). Le **chrome** a été recherché sur l'ensemble des stations et quantifié dans près de 33% de ces dernières. Le **chrome hexavalent** a été recherché dans 84 stations et quantifié sur 3 d'entre elles (soit 4% des stations), et à des flux dépassant le critère de flux GEREP³⁰ (soit 30 kg/an). Le flux maximal annuel calculé, pour le chrome VI, est de 3 510 kg/an. La concentration maximale mesurée en chrome VI dans les eaux au cours de ces travaux était de 25 µg/L³¹.

Selon les déclarations faites au Registre français des émissions polluantes (iREP)³², les rejets en **chrome hexavalent** varient d'une année sur l'autre. Entre 2003 et 2016, un minimum de 455 kg/an et un maximum de 2 438 kg/an ont été enregistrés, avec deux pics (de cause inconnue) de 10 800

²⁷ Directive européenne 2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau

²⁸ La version consolidée de cet arrêté (c'est-à-dire la version actualisée de ce texte qui intègre les éventuelles dispositions qui le modifient) datant du 09/07/2018 a été consultée.

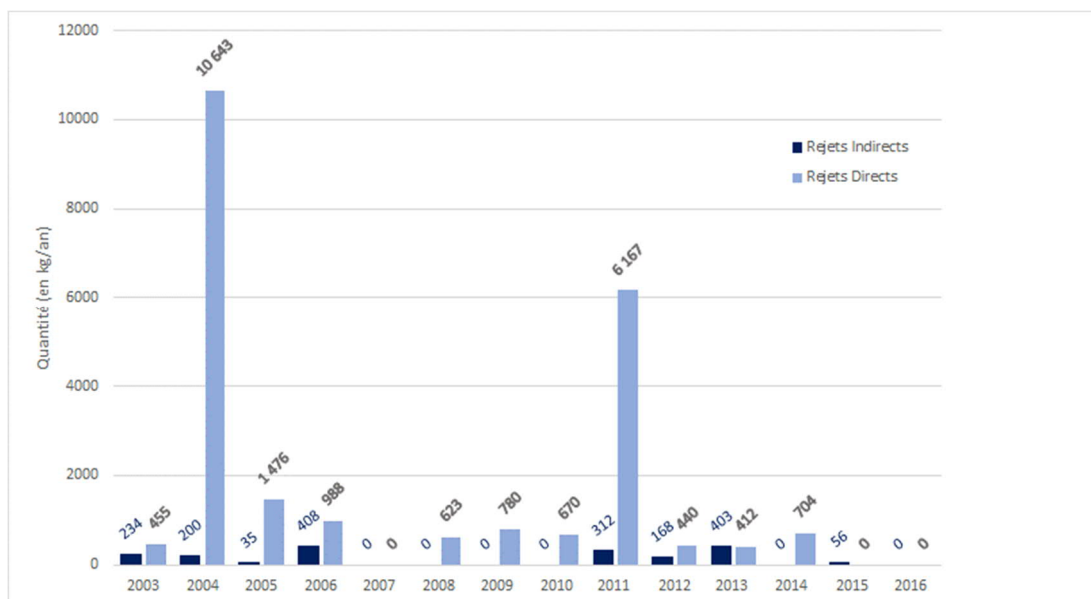
²⁹ Norme de Qualité Environnementale, soit la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement »

³⁰ Flux déclenchant l'obligation de rapportage des flux émis dans GEREP pour les stations ≥ 100 000 EH (Equivalent Habitants). Ce dernier est fixé par l'arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration des émissions (Annexe 2).

³¹ Avec une limite de quantification (LQ) de 10 µg/L.

³² Registre français des émissions polluantes : <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep/form-substance#/>

kg/an en 2004 et de 6 167 kg/an en 2011. L'évolution de ces émissions est présentée à la Figure 4, ci-dessous.



Années	Rejets en kg/an		Secteur contribuant majoritairement aux émissions
	Directs	Indirects	
2003	455	234	Sidérurgie/Métallurgie
2004	10 643	200	Sidérurgie/Métallurgie
2005	1 476	35	Sidérurgie/Métallurgie
2006	988	408	Sidérurgie/Métallurgie
2007	483	0	Sidérurgie/Métallurgie
2008	623	0	Sidérurgie/Métallurgie
2009	780	0	STEP, Papeterie, Sidérurgie/Métallurgie
2010	670	0	STEP
2011	6 167	312	STEP
2012	440	168	STEP, Sidérurgie/Métallurgie
2013	412	403	STEP, Sidérurgie/Métallurgie
2014	704	0	STEP
2015	2 382	56	Sidérurgie/Métallurgie
2016	461	0	Sidérurgie/Métallurgie

Figure 4 : Émissions de chrome hexavalent dans les eaux entre 2003 et 2016 (déclarations à l'iREP)

Les rejets directs (ou rejets isolés) sont les rejets qui, même après traitement sur site, sont directement rejetés dans le milieu naturel (eaux superficielles, mer ou océan). Les rejets indirects (ou rejets raccordés) subissent un traitement après la sortie du site et transitent via une station d'épuration externe (urbaine, industrielle ou mixte) (FNADE & CITEPA, 2015).

Le secteur de la sidérurgie et de la métallurgie contribue à environ 80% des rejets. Les rejets provenant des stations d'épuration des eaux usées (STEP) ont vu leur contribution aux rejets totaux

augmenter, notamment entre 2009 et 2014. Les rejets en chrome hexavalent par les STEP peuvent avoir été plus ou moins surestimés par la méthodologie d'estimation³³.

Les autres secteurs émetteurs sont la chimie, le traitement des déchets, le traitement de surfaces, le raffinage de pétrole et les tanneries. Les rejets de **chrome hexavalent** sont minimes par rapport aux rejets de **chrome total**, proches de 500 000 kg/an, issus également très largement de la sidérurgie.

5.1.2.2 Dans l'air

Il n'y a pas de données spécifiques au **chrome VI** pour les rejets atmosphériques.

Pour ce qui est du **chrome total**, entre 1990 et 2016, grâce à un meilleur traitement des fumées, les émissions atmosphériques ont diminué fortement, de plus de 95% (cf. Figure 5).

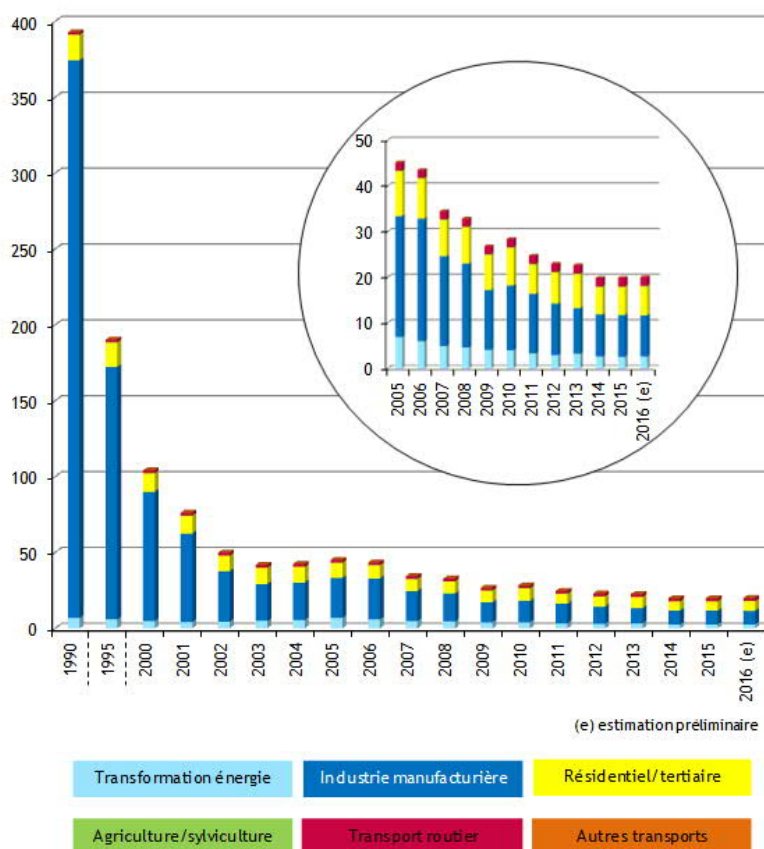


Figure 5 : Evolution et répartition des émissions atmosphériques en chrome total (en tonnes) en France (source CITEPA³⁴, 2017)

D'après le CITEPA, les émissions de **chrome total** dans l'atmosphère représentaient 21 tonnes en 2015, réparties entre plusieurs secteurs émetteurs :

- L'industrie manufacturière, à hauteur de 45% des émissions ;
- Le secteur résidentiel/tertiaire, à hauteur de 30% ;
- La transformation de l'énergie, à hauteur de 13%.

³³ Projection des résultats d'analyse d'un nombre fini de prélèvements, dont certains à la LQ, sur des quantités d'eau rejetée très importantes.

³⁴ Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique.

A l'échelle du territoire national, selon l'INS³⁵, les émissions atmosphériques en chrome total, toutes sources confondues, en 2012 présentaient la répartition suivante sur le territoire français (cf. Figure 6).

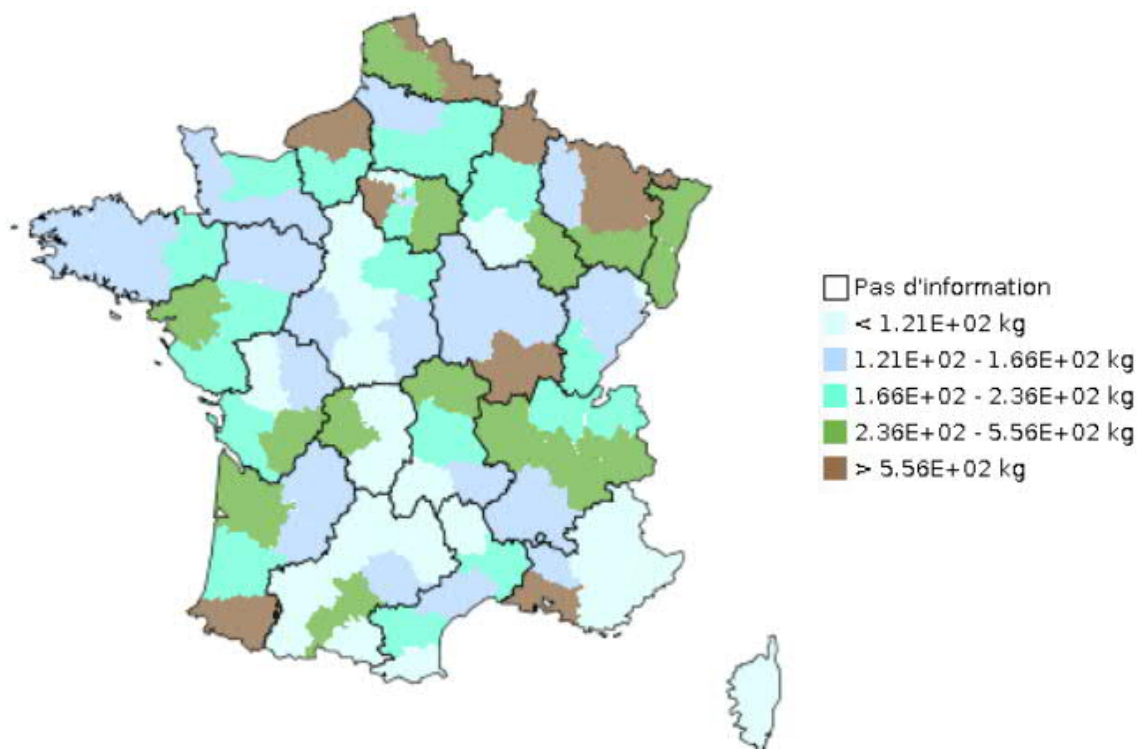


Figure 6 : Répartition des émissions en chrome total sur le territoire français en 2012, toutes sources confondues (source INS)

Sur le plan industriel, d'après les données de l'E-PRTR³⁶, les pays européens les plus émetteurs de **chrome total** dans l'atmosphère sont, en 2016, la Pologne (17%), la Grèce (14%), l'Espagne (13%) et l'Estonie (11%). La France arrive, quant à elle, en 9^{ème} position avec 5% des émissions.

En France, en 2016, les activités industrielles les plus émettrices de **chrome total** dans l'atmosphère, étaient les suivantes (source E-PRTR) :

- La production de fer et de fonte brut incluant le moulage continu (33,7%) ;
- Les raffineries de gaz et d'huiles minérales (18,5%) ;
- Le traitement des métaux ferreux (15,4%).

5.1.2.3 Dans les sols

Il existe peu de données de rejets dans les sols. D'après l'iREP³⁷, en France, des rejets en **chrome VI** dans les sols ont été recensés entre 2009 et 2013. Aucun rejet n'a été recensé sur les périodes 2003-2009 et 2013-2016 (cf. Tableau 9).

³⁵ Inventaire National Spatialisé des émissions atmosphériques développé par le MEDDE (consulté en mars 2015)

³⁶ European Pollutant Release and Transfer Register. <http://prtr.ec.europa.eu/#/home>

³⁷ Registre français des Emissions Polluantes, site Internet consulté en 2017

Tableau 9 : Émissions de chrome VI dans les sols français entre 2009 et 2016 (déclarations à l'iREP)

Année	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Rejets dans les sols (en kg/an)	432	56	91,2	481	0	0	0	0

Les établissements ayant déclaré des émissions de **chrome VI** dans les sols sont des secteurs de :

- La papeterie et la fabrique de pâte à papier (2009, 2010, 2011, 2012) ;
- Les installations de traitement des déchets (2011).

A l'échelle européenne, il est à noter que, d'après les données de l'E-PRTR, seule la France déclare des émissions de composés chromés dans les sols. En 2016, toujours pour le territoire français, l'E-PRTR classait les dépôts de déchets non dangereux et les déchèteries comme les activités les plus émettrices de **chrome total** dans les sols.

6. Devenir dans l'environnement

Sources : INERIS, 2005 ; Gis Sol, 2011 ; ECB, 2005 ; Gouvernement du Canada, 1994 ; US-EPA 1995

La spéciation du chrome dans l'environnement dépend du potentiel redox, du pH, de la présence de composés oxydants ou réducteurs, de la cinétique des réactions redox, de la formation de complexes ou de sels insolubles et de la concentration totale en chrome (Commission Européenne, 2005).

Le chrome n'est pas volatil mais peut être rejeté **dans l'atmosphère** sous forme particulaire. Dans les conditions atmosphériques, le chrome VI est relativement stable, même s'il peut être réduit en chrome III en présence de réducteurs adéquats. La spéciation du chrome dépend des types d'industries émettrices et est rarement déterminée. Une étude de l'US-EPA (1995) portant sur la formation et la destruction du chrome VI dans une chambre de combustion en régime turbulent indique un ratio Cr VI / Cr total de 5 et 8 %.

Alors sous forme de particules dans l'air, les composés de chrome se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Le transfert vers les eaux superficielles et souterraines se fait également par l'érosion, le ruissellement et lessivage des sols.

Dans l'eau, le chrome VI se trouve principalement sous forme de sels de chromate (CrO_4^{2-} ou HCrO_4^-) solubles et mobiles. A contrario, les sels de chrome III, généralement sous forme d'hydroxydes ($\text{Cr}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$) peu solubles, s'adsorbent facilement sur les particules en suspension et sédimentent.

Le chrome VI est facilement réduit en chrome III dans les eaux peu oxygénées, à pH acide ou en présence de matières organiques ou de réducteurs (Fer II notamment). A l'inverse, l'oxydation du chrome III, possible dans les **sols et sédiments** en conditions aérobies et en surface, reste généralement difficile et lente. Cependant, la proportion entre les différentes formes est variable et des concentrations relativement élevées de chrome VI peuvent être trouvées localement.

Les prétraitements des eaux brutes peuvent transformer le chrome III en chrome VI :

- Clarification mettant en œuvre des oxydants (ozone) ;
- Oxydation du chrome III en chrome VI par le chlore libre.

Pour le chrome VI, l'efficacité de l'ultrafiltration est faible, celle de la nanofiltration de l'ordre de 35 à 55% et celle de l'osmose inverse supérieure à 95%. L'élimination du chrome VI par précipitation nécessite une étape préalable de réduction qui peut se faire en utilisant du fer II. L'élimination du chrome par coagulation-précipitation dépend du pH et n'est pas très efficace si le métal est complexé ou présent sous forme d'anions (ANSES, 2012).

Se fixant aux oxydes de fer aux argiles ou aux matières organiques, le chrome III, plus stable que le chrome VI, peut s'accumuler et persister **dans les sédiments et les sols**. Le chrome III est oxydé en chrome VI dans des conditions oxydantes en présence d'oxyde de manganèse (MnO_2) tandis que le chrome VI est réduit en chrome III par la matière organique présente dans le sol (cf. Figure 7) et en conditions anaérobies. Le chrome VI est donc dominant dans les milieux oxydants tandis que le chrome III prédomine dans les milieux réducteurs. Le chrome VI est peu adsorbé, sauf dans certaines conditions acides. Il est donc de ce fait plus mobile.

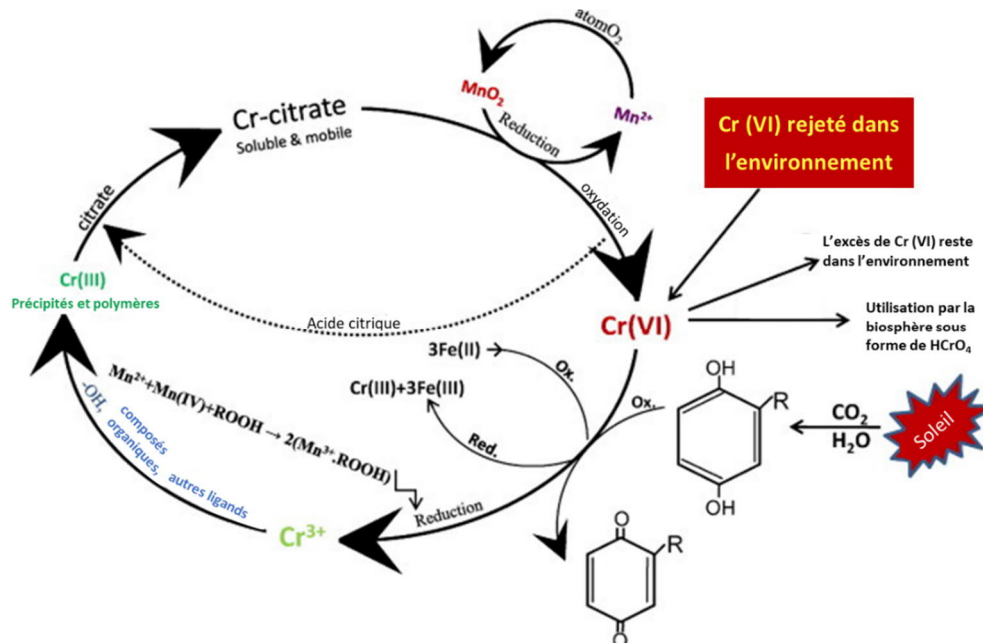


Figure 7 : Cycle du chrome dans l'environnement (Bartlett, 1991; Dhal et al., 2013)

7. Métrologie

7.1 Air

Le **chrome hexavalent** est un agent oxydant puissant. Il réagit avec de nombreux matériaux organiques et polymères et est rapidement réduit à l'état de **chrome trivalent**. Par conséquent, il est extrêmement important de choisir un filtre adapté pour le prélèvement de l'échantillon : en PVC³⁸, PVF³⁹ ou PTFE⁴⁰. Il a également été signalé que certains types de filtres en PVC entraînent une réduction du chrome VI et il convient de vérifier ce point avant de les utiliser.

L'utilisation de filtres à base de cellulose et de filtres en fibres de verre associées à un liant est généralement déconseillée car elle peut entraîner une réduction significative du chrome VI.

7.1.1 Air ambiant

D'après le retour d'expérience de l'Ineris, afin d'interpréter les résultats de spéciation du chrome dans l'air ambiant, le prélèvement doit représenter, une quantité suffisante de matière collectée sur le filtre afin :

- d'obtenir un ratio signal/blanc de filtre suffisamment élevé afin de s'affranchir de la présence de traces de chrome VI dans les supports de prélèvement ;
- de se situer au-dessus de la limite de quantification analytique du chrome VI.

En fonction des niveaux de concentration en chrome attendus, il pourra être nécessaire d'utiliser un préleveur de particules à haut débit (environ 30 m³/h), voire à très haut débit (70 m³/h), équipé de filtres à quartz et d'une tête de coupure PM10. Le prélèvement doit s'étendre sur plusieurs jours consécutifs.

Au niveau analytique, le chrome total est analysé par ICP-MS⁴¹ après minéralisation des filtres à l'aide du mélange d'acides (HNO₃-HF) en four micro-ondes fermé. Pour le chrome VI, l'analyse est réalisée par HPLC⁴²-ICP-MS ou par Chromatographie ionique spectrophotométrique après dérivation post-colonne.

7.1.2 Lieux de travail (ateliers)

Dans les espaces clos des lieux de travail, la norme suivante s'applique pour les prélèvements :

- NF ISO 16740 (2005-06-01) : Air des lieux de travail - Détermination du chrome hexavalent dans les particules en suspension dans l'air - Méthode par chromatographie ionique et détection spectrophotométrique avec diphenyl carbazide
- Fiche INRS MétroPol 084 : Chrome VI M-43

Préalablement à l'extraction, la réduction du chrome VI peut se produire sur le filtre, par réaction avec la poussière qui contient des matériaux oxydables, tels que des particules métalliques produites lors des opérations de meulage des particules organiques, etc. Ce problème se pose lors de la mesure du chrome VI dans les brouillards d'acide chromique, mais il est possible d'atténuer ses effets en imprégnant le filtre avec un alcali⁴³. Pendant l'extraction, la réduction dans l'échantillon peut avoir lieu du fait de la réaction avec des agents réducteurs tels que le fer divalent, par exemple,

³⁸ PVC : Polychlorure de vinyle

³⁹ PVF : Polyfluorure de vinyle

⁴⁰ PTFE : Polytétrafluoroéthylène

⁴¹ ICP-MS : *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* / spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

⁴² HPLC : *High Pressure Liquid Chromatography* / chromatographie en phase liquide à haute performance

⁴³ Lors de l'échantillonnage d'un brouillard d'acide chromique (H₂CrO₄), il est avantageux de diminuer le pouvoir oxydant du chrome VI présent en imprégnant le filtre d'alcali, par exemple en laissant les filtres baigner dans de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 1 mol/L toute la nuit et en laissant sécher dans un environnement propre. Ce traitement a pour effet de diminuer la réactivité du chrome VI vis-à-vis des composés organiques présents dans le filtre et/ou avec les agents réducteurs chimiques et la poussière présente dans l'air échantillonné. Il améliore également la stabilité de l'échantillon. Les matériaux du filtre, tels que le PVC et le PTFE, peuvent être inadaptés au traitement alcalin car ils peuvent être hydrophobes et par conséquent difficiles à humidifier. Il a été démontré que les membranes filtrantes en fluorure de polyvinylidène et les membranes filtrantes en vinyl/copolymère acrylique sont adaptées au traitement alcalin.

coexistant avec le chrome VI dans de nombreuses fumées de soudage. Il est possible d'atténuer le plus possible ce problème dans la procédure décrite en utilisant des solutions d'extraction alcalines.

A l'inverse, le chrome III peut être oxydé en chrome VI dans des solutions alcalines chaudes par réaction avec des agents oxydants tels que le dioxyde de manganèse, par exemple, qui coexiste avec le chrome III soluble dans de nombreuses fumées de soudage. Par conséquent, si des composés solubles de chrome III sont susceptibles d'être présents dans l'atmosphère d'essai, il est recommandé d'utiliser la méthode aux ultrasons pour l'extraction des composés insolubles de chrome VI car elle est réalisée à des températures plus basses. Il est également possible d'ajouter de l'hydroxyde de magnésium ou d'éliminer l'air de la solution par une purge à l'azote.

Une méthode consistant à déterminer individuellement les composés solubles et les composés insolubles de chrome VI a été mise au point (Thomsen et Stern⁴⁴), à pH 8 pour l'extraction du chrome VI. Par la suite, l'*Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) a modifié⁴⁵ la méthode de Thomsen et Stern améliorant ainsi la stabilité ainsi que l'efficacité d'extraction pour les chromates les plus difficiles à dissoudre.

7.2 Eaux

Source : ANSES, 2012

Les conditions de conservation des échantillons pour l'analyse du chrome VI dans l'eau sont plus strictes que pour le chrome total. Les échantillons doivent être conservés à 4°C et analysés dans les 24 heures suivant le prélèvement.

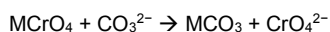
Pour le dosage du chrome VI, les méthodes normalisées sont basées sur des réactions colorimétriques avec le 1,5-diphénylcarbazide. Ces méthodes sont décrites dans les documents suivants :

- ISO 11083 et NF T 90-043 : dosage du chrome VI - méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire (UV-visible) ;
- NF EN ISO 23913 : dosage du chrome VI - méthode par analyse en flux (FIA et CFA) et détection spectrométrique ;
- NF EN ISO 18412 : dosage du chrome VI - méthode photométrique pour des eaux faiblement contaminées.

En France, seuls 7 laboratoires sont agréés pour le dosage du chrome VI dans les EDCH⁴⁶. Le nombre total de laboratoires accrédités est de l'ordre de 30, principalement par spectrométrie d'absorption moléculaire.

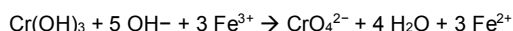
Il est à noter que pour ce dosage, les agents réducteurs peuvent entraîner une sous-estimation des résultats ; ces interférences sont néanmoins très limitées dans le domaine des EDCH.

⁴⁴ Thomsen et Stern ont extrait les composés solubles de chrome VI à l'eau, puis ont procédé à l'extraction des chromates insolubles sur plaque chauffante, à l'aide d'une solution de carbonate de sodium à 70 g/l. Le mécanisme de mise en solution des chromates insolubles à l'aide de cette méthode est décrit par l'équation suivante :



En présence d'une importante quantité résiduelle de carbonates, l'équilibre est déplacé quantitativement vers la droite et les chromates insolubles passent en solution. Un facteur également important, toutefois le fer divalent, principal agent réducteur dans les fumées de soudage, présente une faible solubilité dans la solution d'extraction alcaline, de sorte que le risque de perte du chrome hexavalent est extrêmement réduit. Par chance, la solubilité de nombreuses autres espèces, notamment le chrome trivalent, le fer trivalent et le nickel divalent, est également faible lorsque le pH est élevé. En outre, le chrome hexavalent est moins oxydant en milieu alcalin.

L'effet du pH sur la distribution du chrome entre les états d'oxydation trivalent et hexavalent en présence de fer est décrit par l'équation suivante :



Il s'ensuit qu'une diminution du pH s'accompagne d'une réduction du chrome VI tandis que des pH plus élevés entraînent l'oxydation du chrome trivalent.

⁴⁶ Eau Destinée à la Consommation Humaine

7.3 Sols

Pour l'analyse dans les sols, mais aussi des déchets, la norme suivante s'applique :

- NF EN 15192 : Caractérisation des déchets et des sols - Dosage du chrome (VI) dans les matériaux solides par digestion alcaline et chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique

Pour les déchets ou les sols dans lesquels on attend un rapport Cr III/Cr VI élevé, les résultats relatifs au chrome VI peuvent être faussés en raison d'une oxydation induite par la méthode. Ceci est particulièrement le cas dans les sols ayant une teneur élevée en Mn et amendés avec des sels solubles de chrome III ou du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fraîchement précipité.

Il a été démontré que le chrome VI est quantitativement stable dans des échantillons de sol dans leur état d'humidité d'origine pendant 30 jours après le prélèvement. Il a, en outre, été démontré que le chrome VI est stable dans le produit alcalin de la digestion pendant une période allant jusqu'à 7 jours après la digestion d'un échantillon de sol.

Le chrome VI peut être réduit en chrome III pendant la digestion de l'échantillon, en raison d'une réaction avec des agents réducteurs, le fer divalent ou les sulfures par exemple. Un certain nombre de composés organiques, parmi lesquels les acides carboxyliques et hydroxycarboxyliques, les aldéhydes, les phénols, l'acide humique (HU), etc., sont également capables de réduire le chrome VI. Les substances humiques et Fe sont des constituants courants du sol et des sédiments qui peuvent être facilement libérés de ces solides par des solutions fortement alcalines⁴⁷.

A l'inverse, le chrome III peut être oxydé en chrome VI dans les solutions alcalines chauffées. Ce phénomène est minimisé avec l'ajout de magnésium dans la solution de digestion alcaline.

Une surcharge de la capacité de la colonne analytique avec des concentrations élevées d'espèces anioniques (chlorure par exemple) peut causer une sous-estimation du chrome VI.

⁴⁷ Il est d'ailleurs suggéré d'attaquer les matériaux solides au moyen d'une solution à 0,5 mol/L de NaOH pour solubiliser les substances humiques. De plus, la solubilité de Fe(III) est augmentée de façon très sensible dans les solutions fortement alcalines (pH > 10) en raison de la formation de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_4$.

8. Données toxicologiques

Les données toxicologiques ci-après sont issues des fiches de données toxicologiques de l'Ineris (2005), de l'InVS (2011), de l'INRS (2016, 2017), de l'ATSDR, (2012), de l'OMS (IPCS, 2013), et de l'IARC (2011).

8.1 Absorption et devenir dans l'organisme

Les composés solubles du chrome VI sont bien absorbés par le tractus respiratoire (de 50 à 85% des particules inhalables, par rapport à 5-30% pour le Cr III). Pour les doses habituellement rencontrées dans la nourriture, son absorption par voie orale est faible (2 à 9%) car le chrome est réduit dans l'estomac en chrome III peu soluble. La pénétration par voie cutanée est limitée (1- 4% de la dose appliquée), sauf lors d'expositions massives entraînant des brûlures.

La majorité du chrome VI absorbé est rapidement réduit dans l'organisme, puis largement distribué et éliminé sous forme de composés du Cr (III) dans l'urine et les fèces.

8.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

L'ingestion d'une quantité importante de chromates ou de dichromates provoque une action corrosive importante qui se traduit par des troubles digestifs (gastro- entérite hémorragique, vomissements, diarrhée). Ensuite apparaissent une insuffisance hépatocellulaire avec cytolyse et une insuffisance rénale par atteinte des cellules épithéliales des tubules proximaux. Lors d'ingestion de dichromate de potassium, une atteinte cardiaque peut également survenir.

L'inhalation d'aérosols de dérivés du chrome VI provoque une forte irritation et inflammation du tractus respiratoire associée à des douleurs nasale et thoracique, une toux, une dyspnée et une cyanose.

L'application cutanée peut être à l'origine de nécroses ; les lésions locales liées au contact cutané favorisent la pénétration des chromates et peuvent provoquer des manifestations générales (digestives et rénales). Des cas de décès à la suite d'une exposition aux dérivés du chrome VI ont été rapportés.

Les projections oculaires de chromates solubles entraînent des irritations sévères de l'œil : conjonctivite et atteintes cornéennes (inflammation, érosion, ulcération). Ces effets sont liés au pH bas des produits.

Études chez l'animal

C'est le caractère corrosif du trioxyde de chrome qui est responsable de sa toxicité. Son inhalation, ingestion et absorption provoquent de graves lésions des tissus exposés, des saignements et ulcérations, cyanose et détresse respiratoire conduisant à la mort pour plusieurs espèces de rongeurs (INRS, 2017).

Les expositions par la voie orale induisent des effets plus importants que par inhalation et que par la voie cutanée.

8.3 Toxicologie chronique

8.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

La peau et les muqueuses sont les organes les plus atteints. Les chromates et dichromates provoquent des ulcérations cutanées persistantes qui surviennent spontanément ou après excoriation. Des dermatoses allergiques des mains et des avant-bras sont fréquemment rencontrées.

D'après l'OMS (IPCS, 2013), des études sur l'Homme montrent que des concentrations en chrome VI comprises entre 0,03 à 0,12 µg/cm² provoquent des réactions cutanées pour 10% de personnes déjà sensibilisées.

Une fois solubilisés, le chrome et ses dérivés ont un effet sensibilisant qui provoquent des asthmes ou des dermatites. Dans la population générale, la prévalence de cette sensibilisation a été estimée à 0,7% (Paustenbach, Sheehan, Parell, Wisser, & Finley, 1992).

L'action corrosive sur les muqueuses nasales se manifeste au maximum par la perforation de la cloison nasale. Au niveau pulmonaire, on peut observer des **asthmes allergiques et des atteintes chroniques obstructives**.

Études chez l'animal

Les composés hydrosolubles du chrome VI sont très toxiques lors de l'inhalation et de l'ingestion. Les principaux organes cibles sont le rein, le foie, la rate et les poumons selon la voie d'administration. Les effets par voie cutanée sont également importants et peuvent être augmentés lorsque la peau est déjà lésée.

Chez le rat, l'inhalation de dichromate de sodium stimule le système immunitaire. Une autre étude pratiquée chez le rat lors de l'ingestion de chromate de potassium montre une sensibilisation des animaux. Enfin, chez le cobaye et la souris l'exposition au chrome VI induit des dermatites de contact.

8.3.2 Effets cancérogènes

Les mécanismes d'action du Cr(VI) ne sont pas totalement connus. Cependant, les principaux mécanismes d'action semblent être l'induction de dommages à l'ADN, la production d'un stress oxydatif et l'aneuploïdie⁴⁸ (IARC 2012).

L'**Union Européenne** a classé les dérivés hexavalents, trioxyde de chrome, chromates, dichromate de nickel et chromate de zinc comme cancérogènes de **catégorie 1A**⁴⁹, et les autres composés hexavalents (sauf le chromate de baryum) en **catégorie 1B**⁵⁰ (voir Annexe 1 et Annexe 2).

Le **CIRC-IARC** a classé les composés du **chrome VI** dans le **groupe 1** comme « *agent cancérogène pour l'homme* ».

L'**US-EPA** les a classés comme **cancérogènes pour l'homme (groupe A**⁵¹**)** et ce, par inhalation uniquement.

Ces classifications s'appuient sur de nombreuses études épidémiologiques chez les salariés de la production des chromates et de pigments à base de chrome et ceux utilisant du chrome VI pour le travail des métaux, ainsi que sur de nombreuses études chez l'animal.

Il est à noter que les composés du chrome III ne sont pas classés comme cancérogènes que ce soit par l'Union Européenne, par le CIRC-IARC (« *agent inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme* », groupe 3) ou par l'US-EPA (non classifiable comme agent cancérogène pour l'homme, groupe D⁵²).

⁴⁸ Cellule présentant un nombre anormal de chromosomes.

⁴⁹ Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires est avérée ou qui sont à considérer comme induisant des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains, et en se fondant sur des résultats positifs provenant d'études épidémiologiques humaines.

Cf. Annexe I du règlement CLP, section 3.5.

⁵⁰ Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires est avérée ou qui sont à considérer comme induisant des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains, et en se fondant sur les résultats d'essais in vivo.

Cf. Annexe I du règlement CLP, section 3.5.

⁵¹ Catégorie définie par l'US-EPA telle que "*Carcinogenic to Humans: Agents with adequate human data to demonstrate the causal association of the agent with human cancer (typically epidemiologic data)*"

⁵² Catégorie définie par l'US-EPA telle que "*Not Classifiable as to Human Carcinogenicity: Agents without adequate data either to support or refute human carcinogenicity.*"

8.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Des études sur les souris et les rats ont montré une baisse de la fertilité et des troubles du développement après ingestion de chrome VI. Chez l'homme, plusieurs études épidémiologiques ont trouvé un lien entre des effets sur la **qualité du sperme chez des soudeurs et leur exposition au chrome VI**. Les études les plus robustes ou avec les concentrations d'exposition les plus élevées ont montré une augmentation des effets néfastes chez les travailleurs exposés au chrome VI (OEHHA, 2009).

L'Union Européenne a classé les principaux composés du chrome VI reprotoxiques de **catégorie 1A** ou **1B** (dichromates de sodium, potassium et ammonium, chromate de sodium et potassium) ou **2** (trioxyde de chrome).

8.3.4 Valeurs toxicologiques de référence (VTR)

Les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) sélectionnées par l'Ineris pour le chrome VI ont fait l'objet d'un document spécifique publié en 2017 intitulé **Choix de valeur toxicologique de référence. Chrome et composés Tri- et hexavalents** » (INERIS, 2017). La veille sur les VTR est disponible depuis le Portail Substances Chimiques⁵³.

Les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) actuellement retenues par l'Ineris pour le chrome hexavalent sont présentées dans le Tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10 : VTR retenues par l'Ineris pour le chrome hexavalent

Type d'effet	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Source, Année de révision	Date de choix
Effets à seuil	Inhalation (sub-chronique) aérosol	100	$5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Cr} \cdot \text{m}^{-3}$	ATSDR, 2012	INERIS, 2017
Effets à seuil	Inhalation (sub-chronique) particules	30	$0,3 \mu\text{g Cr} \cdot \text{m}^{-3}$	ATSDR, 2012	INERIS, 2017
Effets à seuil	Inhalation (chronique) aérosol	90	$8 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Cr} \cdot \text{m}^{-3}$	US EPA, 1998a	INERIS, 2017
Effets à seuil	Inhalation (chronique) particules	300	$3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g Cr} \cdot \text{m}^{-3}$	OMS CICAD, 2013	INERIS, 2017
Effets à seuil	Orale (sub-chronique)	100	$5 \cdot 10^{-3} \text{mg Cr} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	ATSDR, 2012	INERIS, 2017
Effets à seuil	Orale (chronique)	100	$9 \cdot 10^{-4} \text{mg Cr} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	ATSDR, 2012	INERIS, 2017
Effets sans seuil	Inhalation (chronique)	-	$4 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g Cr} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$	OMS CICAD, 2013	INERIS, 2017
Effets sans seuil	Orale (chronique)	-	$0,5 (\text{mg Cr} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1})^{-1}$	OEHHA, 2011	INERIS, 2017

⁵³ <https://substances.ineris.fr/fr/>

8.4 Biosurveillance

Dans le corps humain, le chrome VI est rapidement réduit en chrome III après absorption. Les concentrations de chrome sanguin et urinaire représentent la quantité totale de chrome absorbée et intègrent l'ensemble des expositions aux différentes formes du chrome (métal, trivalent et hexavalent). Elles ne sont donc pas spécifiques à l'exposition au Chrome VI.

Quatre indicateurs biologiques d'exposition aux composés du chrome, obtenus par dosage, ont été identifiés dans la littérature scientifique :

- le chrome urinaire ;
- le chrome sanguin total ;
- le chrome plasmatique ;
- le chrome intra-érythrocytaire.

8.4.1 Population générale

Dans le cadre de l'Etude Nationale Nutrition Santé (ENNS) finalisée en 2006-2007, les niveaux urinaires de chrome ont été mesurés dans un échantillon de la population française composé de 1 991 participants adultes âgés entre 18 et 74 ans. Le taux de quantification du chrome dans les urines a été de 98%⁵⁴.

La concentration moyenne de chrome urinaire mesurée dans cette étude est de 0,17 µg/g de créatinine (ou 0,19 µg/L), avec une concentration médiane égale à 0,17 µg/g de créatinine (0,19 µg/L) et un 95^{ème} percentile de 0,54 µg/g de créatinine (0,65 µg/L).

Ces niveaux de chrome urinaire de la population adulte française sont considérés comme assez faibles et sont comparables à ceux observés dans d'autres pays industrialisés.

8.4.2 Travailleurs

Pour les travailleurs exposés au chrome VI, le dosage du **chrome urinaire** est fait sur prélèvements en début et fin de poste de travail, et en fin de semaine. Il est un bon indicateur de l'exposition de la semaine mais également de l'exposition ancienne à toutes les formes de chrome (VI, III et métal).

En milieu professionnel, la concentration urinaire en chrome doit rester inférieure à 30 µg/g de créatinine chez les soudeurs exposés et ne doit pas s'élever de plus de 1 µg/g de créatinine au cours d'un poste de travail. La valeur limite en fin de poste et en fin de semaine proposée en Finlande pour les opérations de chromage électrolytique est de 5,2 µg/L. (InVS, 2011).

En France, dans le secteur du chromage, des valeurs biologiques d'interprétation en population professionnellement exposée, ont été fixées à 0,65 µg/L (0,54 µg/g de créatinine) pour le chrome urinaire (ANSES, 2017). Il est à noter que la concentration en chrome urinaire peut rester supérieure aux valeurs de la population générale, même après plusieurs mois d'arrêt d'exposition.

Le dosage du **chrome sérique**⁵⁵ en fin de poste et fin de semaine refléterait l'exposition récente au chrome (des deux jours précédents).

Le dosage du **chrome sanguin** refléterait, l'exposition à long terme mais également l'exposition récente au chrome. Ce dernier est bien corrélé au chrome urinaire.

Le dosage du **chrome intra-érythrocytaire** serait spécifique de l'exposition au chrome VI. Cependant, en l'absence de données suffisantes, ce dosage ne peut être proposé en routine.

⁵⁴ Avec une limite de détection (LD) de 0,006 µg/L et une limite de quantification (LQ) de 0,018 µg/L.

⁵⁵ Soit le chrome dosé dans le sérum

9. Caractérisation des expositions

9.1 Concentrations dans l'environnement

Sources : ANSES, 2011, 2012 ; ATSDR, 2012, *Gis Sol*, 2011; ECB, 2005; EFSA, 2014; INERIS, 2009; INRA, 2004, 2008 ; OMS IPCS 2003; OMS, 2011; RIVM, 2018; Santé Canada, 1994; *Gis Sol*, 2011; Hamilton et al., 2018)

Par manque de données spécifiques au chrome VI, les concentrations et les expositions sont exprimées par défaut pour le chrome total dans cette section, sauf mention contraire.



9.1.1 Air

Santé Canada (1994) et le RIVM (1990) citent respectivement une étude de 1985 (California Air Resources Board, 1985) estimant entre 0,01 à 30% (3 à 8% selon des mesures californiennes) la part de chrome hexavalent dans l'air ambiant. Il existe très peu de données et celles-ci sont anciennes. Il est donc difficile de conclure quant à la part de Cr VI dans l'air.

Aux Etats-Unis, l'air ambiant analysé par le réseau national d'analyse de l'air contient souvent très peu de chrome : médiane inférieure à 20 ng/m³ avec des concentrations moyennes généralement en-dessous de 300 ng/m³. Dans les secteurs non-industrialisés, les concentrations au-dessus de 10 ng/m³ sont rares. Les concentrations dans les secteurs urbains sont 2 à 4 fois plus élevées que dans les zones rurales environnantes.

Au Canada, les concentrations moyennes mesurées varient de 3 à 9 ng/m³ dans les villes et restent généralement inférieures à 1 ng/m³ en campagne. Des concentrations atteignant 1,25 µg/m³ ont été mesurées près de certaines sources industrielles.

En Europe continentale, des concentrations en chrome dans l'air ont été mesurées entre 1 et 140 ng/m³ avec une fourchette comprise entre 4 et 70 ng/m³ dans les zones urbaines. Dans des régions plus industrialisées d'Europe, les concentrations étaient comprises entre 5 et 200 ng/m³. Aux Pays-Bas, la concentration atmosphérique de fond varie de 2 à 5 ng/m³.

En France, des données de fond dans l'environnement ont été recensées par l'Ineris en 2009. Les concentrations dans l'air ambiant proviennent essentiellement des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (via le réseau ATMO). Les concentrations moyennes de **chrome total** (forme et spéciation non précisées) varient de 1 à 2 ng/m³ en milieu rural, de 1 à 4 ng/m³ en milieu urbain et jusqu'à 10 ng/m³ à proximité d'incinérateurs d'ordures ménagères. Une concentration de 316 ng/m³ (moyenne hebdomadaire maximale) a été mesurée aux abords d'une aciérie.

Le rapport européen d'évaluation des risques sur le chrome VI rapporte une concentration moyenne de 44 ng/m³ (gamme de 1 à 99 ng/m³) en **chrome total** à proximité d'un site de production de chromates.

Les concentrations dans l'air intérieur peuvent être bien plus supérieures à celles observées à l'extérieur, en particulier l'air des habitations de fumeurs contient 10 à 400 fois plus de chrome que l'air extérieur (ATSDR, 2012). Des valeurs jusqu'à 1 000 ng/m³ peuvent être rencontrées. Lors de la campagne de mesure dans les logements de l'OQAI, les métaux n'ont pas été recherchés.

9.1.2 Eaux

Dans les **eaux de surface**, la concentration naturelle est approximativement de 0,5 à 2 µg/L pour le chrome total et de 0,02 à 0,3 µg/L pour le chrome dissout. La plupart des eaux de surface contiennent entre 1 et 10 µg de chrome par litre. Généralement, la teneur en chrome des eaux de surface reflète l'intensité de l'activité industrielle. Aux Etats-Unis, des niveaux jusqu'à 84 µg/L ont été trouvés. Dans les fleuves canadiens, plusieurs études montrent des concentrations moyennes généralement entre 5 et 10 µg/L mais parfois beaucoup plus élevées (maximum 168 µg/L). Dans le Rhin, les niveaux de chrome sont en-dessous de 10 µg/L, et la concentration est en-dessous de 2 µg/L dans 50% des cours d'eaux en Inde.

Dans les **eaux souterraines**, généralement, la concentration en chrome est basse (<1 µg/L). Aux Pays Bas, une concentration moyenne de 0,7 µg/L a été mesurée, avec un maximum de 5 µg/L. En Inde, 50% des 1473 échantillons d'eau puisée ont contenu moins de 2 µg/L. Aux Etats-Unis, des niveaux jusqu'à 50 µg/L ont été rapportés, avec des niveaux médians entre 2 et 10 µg/L dans les eaux souterraines peu profondes.

La plupart des approvisionnements en **eaux potables** aux Etats-Unis contiennent moins de 5 µg/L de chrome. Moins de 20% de la population des Etats-Unis est exposée à des niveaux de chrome supérieurs à 2 µg/L dans l'eau potable. Aux Pays Bas, 76% des approvisionnements contiennent moins de 1 µg/L de chrome et 98% moins de 2 µg/L. Une enquête sur les approvisionnements canadiens a révélé des teneurs moyennes entre 0,3 et 4,3 µg/L. En France, 138 445 résultats d'analyse de chrome total et 354 relatifs au chrome VI dans l'eau provenant de la base SISE-EAUX, sur une période 2001-2011, ont été exploités par l'ANSES. Pour le chrome total, 14 cas de non-conformités ont été recensés avec des concentrations variant de 51 à 199 µg/L pour une médiane à 63 µg/L. Sur les résultats conformes, 96,2 % étaient inférieurs à la limite de quantification (ANSES, 2012). Une enquête menée par l'EFSA⁵⁶ en 2014 a permis d'obtenir les concentrations en chrome VI sur 88 échantillons d'eau en bouteille provenant principalement d'Allemagne. Le chrome VI a été détecté sur 76 des 88 échantillons avec une concentration moyenne de 4,7 µg/L (EFSA, 2014) sur une gamme comprise entre 0,1 et 36 µg/L.

Les réglementations françaises (Décret n°2001-1220) et européennes (Directive 98-83-CE) fixent à 50 µg/L la concentration maximale de chrome total dans l'eau potable, suivant en cela les recommandations de l'OMS (OMS, 2011).

9.1.3 Sols

La répartition des teneurs en chrome total montre une forte influence des roches-mères dont les sols sont issus. Les sols développés dans certaines roches magmatiques basiques (basaltes) ou ultrabasiques montrent des teneurs naturellement beaucoup plus élevées en chrome. Il en va de même des sols développés dans les moraines et les flyschs alpins. Les roches lissiques (calcaire argileux, marne et argile du jurassique inférieur) donnent également naissance à des sols riches en chrome (Gis Sol, 2011).

Certaines roches, comme la serpentine, présentent des concentrations dépassant les 1 000 mg/kg.

Au Canada, une concentration moyenne de 43 mg/kg a été déterminée suite à l'analyse de 173 sites contrôlés. A proximité d'usines canadiennes de traitement du bois, des concentrations de plusieurs centaines (40 à 1 760) de mg/kg ont pu être mesurées.

En France, la valeur médiane en chrome total mesurée dans le RMQS⁵⁷ est d'environ 49 mg/kg, et 95% des valeurs sont inférieures à 104 mg/kg (Gis Sol, 2011).

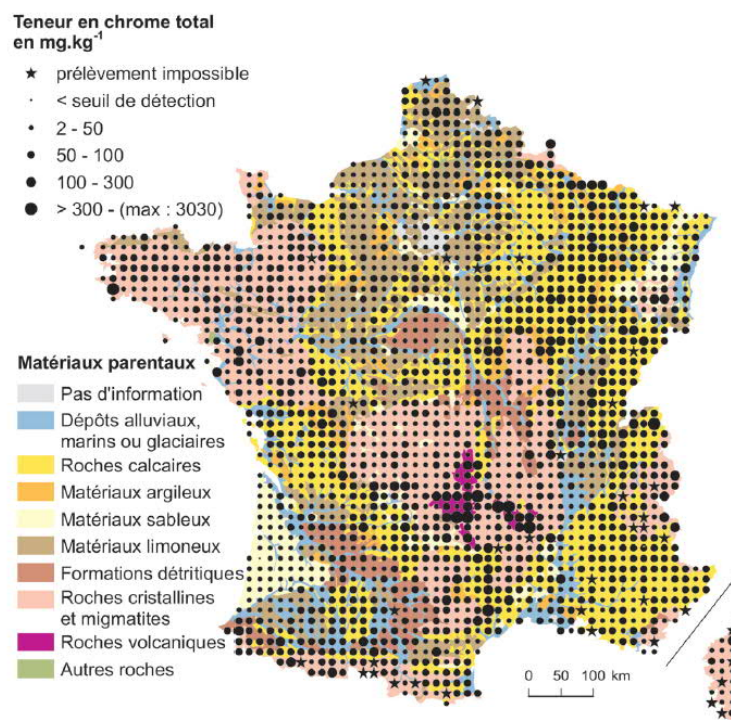
Les concentrations en chrome couramment observées dans les sols "ordinaires" issues du programme ASPITET⁵⁸ (INRA, Baize, 1997) se situent entre 10 et 90 mg/kg.

La carte à la Figure 8 représente les teneurs en chrome total dans les horizons de sol de surface (0-30 cm).

⁵⁶ European Food Safety Authority

⁵⁷ Réseau de Mesures de la Qualité des Sols

⁵⁸ Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces



*Figure 8 : Teneurs en chrome total dans les horizons de sol de surface (0-30 cm) en France
(source Gis Sol, 2011)*

La part de chrome extractible par l'EDTA⁵⁹ peut être considérée comme un marqueur des formes les plus mobiles du chrome (soit la part disponible pour les plantes et susceptible de migrer vers les ressources en eau). Les teneurs les plus élevées en chrome extractible (entre 2 et 4 mg/kg) sont localisées dans les Vosges (au niveau des roches cristallines) et dans le Nord-Est de la Corse (schistes). Des contaminations importantes en chrome peuvent être observées localement à proximité de certains sites industriels, notamment des anciennes tanneries. D'autres teneurs élevées sont réparties sur le territoire de manière plus ponctuelle. Quelques teneurs relativement fortes et groupées, à l'ouest de la région parisienne en Vallée de la Seine sont probablement d'origine anthropique (Gis Sol, 2011).

⁵⁹ Acide éthylène-diamine-tétraacétique

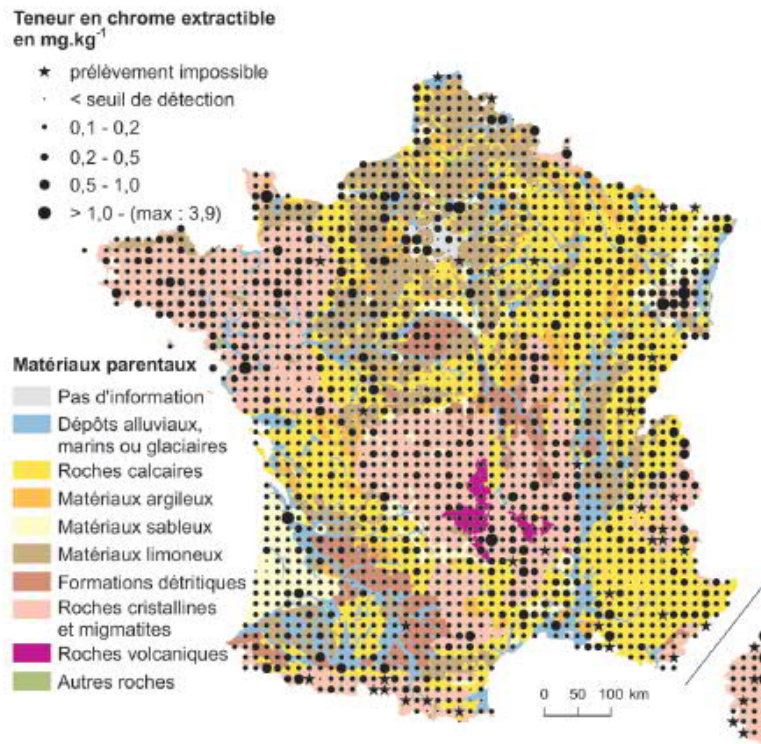


Figure 9 : Teneurs en chrome extractible à l'EDTA dans les horizons de sol de surface (0-30 cm) en France (source Gis Sol, 2011)

Le FOREGS⁶⁰ a construit des cartes (cf. Annexe 4) montrant les concentrations en chrome dans 26 pays européens et dans différents milieux (sol de surface et couche profonde, sédiments de cours d'eau et de plaines alluviales et cours d'eau) (INERIS, 2015).

9.1.4 Aliments

Selon l'OMS, les aliments contiennent du chrome à des concentrations s'échelonnant de moins de 10 à 1 300 µg/kg. Les concentrations les plus élevées ont été trouvées dans la viande, les poissons, les fruits, et les légumes. Les ustensiles utilisés dans la préparation de la nourriture peuvent également contribuer à un apport supplémentaire en chrome.

En France, selon une étude INRA (2004), les teneurs moyennes en chrome total dans les aliments s'étendent de 10 à 340 µg/kg (frais). Le chocolat est l'aliment le plus riche, suivi du pain, de la charcuterie et des fromages (autour de 160 µg/kg). Lors de la deuxième Etude de l'Alimentation Totale (EAT 2) en 2011, les aliments possédant les teneurs en chrome total les plus élevées étaient les huiles (1,0 mg/kg), le chocolat (0,87 mg/kg), le beurre (0,64 mg/kg) et la margarine (0,59 mg/kg). Les autres aliments présentaient tous des teneurs moyennes inférieures à 0,5 mg/kg.

Les données de la littérature ne permettent pas de quantifier les parts de chrome III et de chrome VI dans les aliments (ANSES, 2012). La nourriture étant considérée comme un milieu réducteur, le RIVM et l'EFSA ont supposé que **l'apport de chrome VI via les aliments** était négligeable (RIVM, 2018) et que le chrome présent dans les aliments était sous forme trivalente (EFSA, 2014). Cependant, une revue de la littérature concernant la quantification du chrome VI dans les aliments a montré la présence potentielle de chrome VI dans divers aliments (lait, pain, thé, etc.). Cette revue met également en exergue les différentes techniques analytiques utilisées et la disparité des résultats entre les différentes méthodes principalement à cause de l'interconversion possible entre les formes trivalente et hexavalente du chrome (Hamilton et al., 2018).

⁶⁰ FOREGS (FORum of European Geological Surveys) : <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>

Dans son analyse de risque de 2014 concernant le chrome, l'EFSA a considéré que la totalité du chrome quantifié dans l'eau était du chrome VI. En effet, sur les 88 échantillons d'eau collectés sur lesquels des mesures de chrome VI ont été réalisées, le ratio moyen Cr VI/Cr total était de 0,97. De plus, l'eau destinée à la consommation humaine est habituellement traitée à l'aide d'agents oxydants, ce qui favoriserait la présence de chrome VI dans l'eau (EFSA, 2014).

9.2 Exposition des populations

L'apport quotidien de chrome total pour la population moyenne se fait principalement par absorption de nourriture et d'eau de boisson.

En France, cet apport moyen a été estimé lors des Etudes de l'Alimentation Totale (« EAT ») successives :

- En 2004, à 77 µg/jour pour un adulte et à 68 µg/jour pour un enfant de 3 à 14 ans (INRA, « EAT1 », 2004) ;
- En 2011, à 277 µg/jour pour un adulte et 223 µg/jour pour un enfant de 3 à 17 ans (ANSES, « EAT 2 », 2011) ;
- En 2016, à 16,1 µg/jour pour un enfant de 1-4 mois ; à 32,1 µg/jour pour un enfant de 7-12 mois (ANSES, « EAT 3 », 2016).

Les apports moyens évalués dans l'EAT 2 sont plus élevés que ceux estimés lors de l'EAT 1 (d'un facteur 3-4) et que ceux rapportés pour la population européenne (60-160 µg/j adulte) (ANSES, 2011). Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans l'EAT2, certains ustensiles et équipements utilisés pour la préparation des échantillons pouvaient relarguer du chrome (ANSES, 2011).

Les aliments sont la voie majoritaire d'exposition au chrome **total** avec une contribution à hauteur de 93-98%. Pour l'ANSES, l'eau du robinet représenterait toutefois moins de 1% de l'exposition alimentaire journalière au chrome total selon l'ANSES (2012). Selon l'EFSA, l'eau de boisson contribuerait entre 2 et 7% à l'apport journalier en chrome **total**.

Les aliments contribuant le plus aux apports chez l'adulte sont le pain (8%), les produits de panification sèche et les boissons alcoolisées. Chez les enfants, le lait (9%) et les pâtes (6%) sont les contributeurs majoritaires aux apports en chrome dans l'alimentation (ANSES, 2011). Pour la petite enfance, jusqu'à 12 mois, les préparations 1^{er} et 2^{ème} âge contribuent de façon majeure à l'exposition au chrome total. Chez les 7-12 mois, ce sont les pots légumes-viande ou légumes-poisson, puis pour les 13-36 mois, les boissons chaudes (boissons chocolatées) (ANSES, 2016).

Cependant, les analyses réalisées ne distinguant pas le Cr III du Cr VI, aucune conclusion concernant les apports spécifiques en chrome VI n'a pu être émise par l'ANSES lors de cette étude.

La contribution de l'air aux apports journaliers est négligeable (OMS, 2003). Cependant, les personnes vivant près d'usines rejetant du chrome VI dans l'atmosphère peuvent être exposées à ce composé par inhalation. Le chrome étant par ailleurs un composant de la fumée de cigarette, les fumeurs sont exposés au chrome VI par cette voie. L'air intérieur des habitations de fumeurs contient 10 à 400 fois plus de chrome que l'air extérieur (ATSDR, 2012).

Par manque d'information, via des analyses, sur la spéciation du chrome dans les différents milieux y compris les aliments, il n'est pas possible de déterminer la part attribuable au chrome hexavalent par rapport au chrome total pour les différentes voies d'exposition.

10. Risques sanitaires

Considérant que la voie orale (alimentation) est la voie d'exposition prépondérante pour le chrome et que l'inhalation est la voie pour laquelle les effets, notamment cancérigènes, sont les plus importants, ces deux voies sont considérées pour évaluer les risques sanitaires pour la population générale.

10.1 Pour les effets à seuil et sans seuil, par ingestion

Pour l'alimentation

Considérant un apport quotidien moyen de chrome **total**, très majoritairement issu de l'alimentation,

- de 277 µg soit $4,6 \cdot 10^{-3}$ mg/kg de poids corporel pour un adulte de 60 kg (EAT2, ANSES 2011) et
- de 223 µg soit $11 \cdot 10^{-3}$ mg/kg de poids corporel pour un enfant de 20 kg (EAT2, ANSES 2011) ;

Considérant que les apports en chrome **total** dans l'alimentation ont augmenté entre la première Etude de l'Alimentation Totale (EAT1) et la seconde (EAT2) ;

Considérant que l'ANSES a souligné que cette augmentation pourrait être liée à une utilisation de matériel de broyage des échantillons en inox, contrairement à la première ;

Considérant que la part du **chrome VI** dans l'alimentation est une question encore largement débattue, le RIVM supposant que l'apport en chrome VI est négligeable (RIVM, 2018), l'EFSA supposant que le Cr y est sous forme trivalente (EFSA, 2014), et qu'une récente revue bibliographique (Hamilton et al., 2018 ; Séby et al., 2018) révèle une disparité des mesures en chrome VI dans les aliments selon les techniques d'analyse ;

Considérant que l'ANSES estime qu'il manque des éléments dans la littérature pour pouvoir conclure sur la spéciation du chrome dans les aliments (ANSES, 2012) ;

Considérant que l'ANSES a statué qu'il n'était pas possible de conclure quant au risque lié à l'apport alimentaire de chrome ;

En l'absence de mesures de spéciation du chrome au cours des campagnes d'évaluation de l'exposition aux polluants via l'alimentation, il n'est pas possible de conclure sur l'exposition et sur les risques liés à l'ingestion de chrome VI dans les aliments.

Les méthodes analytiques utilisées pour déterminer la forme du chrome présente dans les aliments continue de se développer (Hamilton et al., 2018). Des données supplémentaires sur la spéciation du chrome dans les aliments sont nécessaires, avec la définition de méthodes analytiques de routine reproductibles et faisant consensus.

Pour l'eau de boisson

Considérant que la concentration en chrome dans l'eau destinée à la consommation humaine (EDCH) est fréquemment inférieure à 2 µg/L, mais qu'elle peut être beaucoup plus importante (du fait des tuyauteries et de la robinetterie) (InVS, 2011) ;

Considérant que l'EFSA a constaté une concentration moyenne en chrome VI égale à 4,7 µg/L dans l'eau de boisson (EFSA, 2014) soit un apport d'environ 7 µg pour une personne consommant 1,5 litres d'eau par jour ;

Considérant que l'ANSES a évalué (ANSES, 2012), sur la base d'une VTR égale à 1 µg/kg de poids corporel par jour, et d'une DJT allouée à l'exposition hydrique fixée par défaut à 20% de la DJT suivant les recommandations de l'OMS (2011), que la concentration maximale en chrome VI sans effets non cancérogènes serait de 6 µg/L dans l'eau de boisson ;

Considérant la **valeur toxicologique de référence de l'ATSDR (2012)**⁶¹, établie pour l'ingestion de chrome VI, de $9 \cdot 10^{-4}$ mg/kg pc/j pour les effets systémiques à long terme, soit sensiblement la même que celle choisie par l'ANSES pour son expertise en 2012 ;

Les mesures en chrome VI dans l'eau sont rares. L'ANSES, lors de son évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité dans les EDCH, estime que la limite de qualité relative au chrome total dans les EDCH (50 µg/L) devrait être révisée, notamment en raison des effets potentiellement induits par le chrome VI (ANSES, 2012). Il est ainsi prescrit une campagne de mesures du chrome total et du chrome VI dans les EDCH, afin de caractériser la part de l'exposition en chrome VI attribuable à l'eau de boisson.

10.2 Pour les effets à seuil, par inhalation

Considérant les données de concentrations atmosphériques en **chrome total** disponibles :

- inférieures à 2 ng/m³ dans les zones rurales ;
- inférieures à 10 ng/m³ dans les zones urbaines ou à proximité d'incinérateurs ;
- jusqu'à plusieurs centaines de ng/m³ dans le voisinage de certaines installations industrielles ;
- jusqu'à 1 µg/m³ dans l'environnement intérieur en cas de tabagisme ;

Considérant, au pire cas, que 30 % au plus du chrome atmosphérique est hexavalent, les concentrations atmosphériques d'aérosols de chrome VI considérées sont :

- inférieures à 0,6 ng/m³ dans les zones rurales ;
- inférieures 3 ng/m³ dans les zones urbaines ou à proximité d'incinérateurs ;
- de l'ordre de 100 ng/m³ dans le voisinage de certaines installations industrielles ;
- jusqu'à 300 ng/m³ dans l'environnement intérieur en cas de tabagisme ;

Considérant la **valeur toxicologique de référence de l'OMS CICAD (2013)**⁶², établie pour l'inhalation de particules de chrome VI, de $3 \cdot 10^{-5}$ mg/m³ soit 30 ng/m³ pour les effets systémiques à long terme ;

⁶¹ Choix INERIS, 2017. Se reporter au document référencé INERIS, 2017. Choix de valeur toxicologique de référence. Chrome et composés Tri- et hexavalents. DRC-17-163632-11556A

⁶² Choix INERIS, 2017. Se reporter au document référencé INERIS, 2017. Choix de valeur toxicologique de référence. Chrome et composés Tri- et hexavalents. DRC-17-163632-11556A

Toutes ces considérations tendent à montrer :

1. que l'exposition par inhalation de chrome VI, aux concentrations habituellement observées dans l'air ambiant, n'est pas en mesure d'induire l'apparition d'effets toxiques à seuil sur la population générale,
2. que les informations disponibles ne nous permettent pas d'écarter un risque suite à une exposition chronique par inhalation pour les populations à proximité de certaines installations industrielles,
3. que l'inhalation de chrome dans la fumée de cigarettes (tabagisme actif ou passif) peut conduire à des effets chroniques.

Les risques pour les populations riveraines de certaines installations industrielles devraient être évalués au cas par cas, au regard des informations disponibles sur les émissions de ces installations. Des mesures en chrome VI dans les émissions et dans l'environnement proche des émetteurs sont nécessaires pour évaluer les risques de façon réaliste.

Lorsque la situation l'exige (identification de risques potentiels), la réduction des émissions et la surveillance des concentrations de chrome VI (plutôt qu'en chrome total) pourront être recommandées.

10.3 Pour les effets sans seuil, par inhalation

Considérant la **valeur de l'excès de risque unitaire de l'OMS CICAD (2013)**⁶³, fixée à $4.10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ pour l'inhalation de chrome VI ;

Considérant que, par manque de données de concentrations de chrome VI dans l'air, les données de concentration de chrome total ont été exploitées en considérant une part de chrome VI, au pire cas, à 30% ;

Considérant que, des expositions de 0,6 à 3 ng/m^3 en **chrome VI** (cf. paragraphe précédent) respectivement en zones rurale et urbaine aboutissent à des excès de risque individuel de $2,4.10^{-5}$ à $1,2.10^{-4}$, supérieures à la valeur repère de 10^{-5} , seuil usuellement retenu au niveau mondial par les organismes en charge de la protection de la santé pour les effets sans seuil ;

Considérant le peu de données et l'ancienneté des données (cf. 9.1.1) sur la spéciation du chrome VI dans l'air ;

Ces considérations montrent :

- que l'exposition par inhalation de chrome VI, en milieu urbain, aux concentrations habituellement observées dans l'air ambiant, pourrait aboutir à des niveaux de risque préoccupants (hypothèse pire cas),
- que les données de spéciation du chrome dans l'air sont insuffisantes et anciennes ;
- que des informations sur la spéciation du chrome dans l'air sont nécessaires.

10.4 Conclusion sur les risques sanitaires

Concernant les expositions par ingestion, il n'a pas été possible de conclure au sujet des effets à seuil et sans seuil, notamment à cause du manque d'information sur la spéciation du chrome dans les aliments et dans l'eau potable, mais aussi sur le besoin de méthodes analytiques de routine reproductibles, au regard de la disparité des quelques données existantes.

Concernant les expositions par inhalation, il n'a pas été identifié de risque préoccupant d'effets à seuil pour la population générale. Cependant, les émissions de certaines industries peuvent

⁶³ Choix INERIS, 2017. Se reporter au document référencé INERIS, 2017. Choix de valeur toxicologique de référence. Chrome et composés Tri- et hexavalents. DRC-17-163632-11556A

conduire à des risques pour les populations proches, qui devraient être évalués au cas par cas. Pour les effets sans seuil, il est difficile de conclure, en raison du manque de données robustes sur la spéciation du chrome dans l'air. L'air intérieur peut aussi engendrer des risques préoccupants, particulièrement en présence de fumeurs.

Pour compléter l'évaluation des risques, il est donc souhaitable :

- d'évaluer les risques par inhalation pour les populations voisines d'industries susceptibles d'émettre du chrome VI, en se basant sur des mesures de concentrations spécifiques ;
- de recueillir des informations sur la spéciation du chrome dans les aliments et l'eau, selon une méthodologie analytique de routine et faisant consensus pour calculer leur part attribuable au chrome VI dans l'exposition au chrome total par ingestion ;
- de recueillir des informations sur la spéciation du chrome dans l'air ambiant, au regard du faible nombre de données de qualité, pour évaluer les risques pour les effets sans seuil de manière réaliste pour la voie respiratoire.

Plusieurs organismes ont mené des évaluations de risques pour le chrome et ses composés. Les conclusions de ces études sont les suivantes :

- Le rapport du programme européen d'évaluation des substances existantes (ECB, 2005) conclut à un risque acceptable pour l'homme exposé via l'environnement pour les effets à seuil, mais indique que des mesures de réduction de risques sont nécessaires pour limiter les risques cancérogènes et mutagènes sans seuil ;
- L'INRA (2004) conclut à un risque négligeable par l'exposition au chrome (considéré comme trivalent) dans l'alimentation ;
- Le rapport canadien du programme d'évaluation des substances d'intérêt prioritaire (LSIP, 1994) conclut que les composés de chrome hexavalent pénètrent dans l'environnement en une quantité ou en une concentration ou dans des conditions qui peuvent constituer un danger pour la vie ou la santé humaine, du fait de leurs effets cancérogènes sans seuil ;
- L'Organisation Mondiale de la Santé conclut dans ses lignes directrices pour la qualité de l'air que des informations sur la spéciation du chrome dans l'air ambiant sont nécessaires et qu'aucun niveau de sécurité ne peut être recommandé pour le chrome VI (OMS, 1988). Dans un document de consultation d'expert concernant l'actualisation des Valeurs Guide Globales de la Qualité de l'Air⁶⁴ d'octobre 2015, l'OMS a classé le chrome dans la classe 2 qui regroupe les substances pour lesquelles une analyse des données existantes est fortement recommandée du fait de leur présence dans l'air ambiant et des nouvelles données concernant leur effets néfastes sur la santé (OMS, 2015) ;
- Dans un document sur les risques pour la santé publique liés à la présence de chrome dans les aliments et l'eau de boisson, l'EFSA a estimé que tout le chrome contenu dans les aliments était sous forme trivalente et ne posait pas de problème de santé publique. Concernant l'eau de boisson, le panel d'experts a fait l'hypothèse que tout le chrome était sous forme hexavalente et qu'au vu des valeurs observées, les risques sanitaires pour la santé publique via l'ingestion de chrome hexavalent n'étaient pas préoccupants. Cependant, le document conclut sur la nécessité d'avoir des données plus précises sur la quantité de chrome III et VI dans les aliments et l'eau de boisson afin d'améliorer l'évaluation des risques pour ces composés (EFSA, 2014) ;
- Dans le cadre de son évaluation des risques sanitaires liés aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine, l'Anses estime que la limite de qualité relative au chrome total devrait être révisée notamment à cause des effets du chrome hexavalent et recommande :
 - un abaissement significatif de la limite de quantification du chrome total et hexavalent par les laboratoires agréés pour le contrôle de la qualité des EDCH à des valeurs de l'ordre du dixième de µg/L ;

⁶⁴ AQGs : WHO Global Air Quality Guidelines

- une campagne de mesures du chrome total et du chrome VI dans les EDCH avec ces limites de quantification plus basses ;
 - une étude de la spéciation du chrome dans l'alimentation, afin de caractériser l'exposition de la population et de calculer précisément la part de l'exposition attribuable à l'eau de boisson (ANSES, 2012) ;
- Dans le cadre de l'étude de l'alimentation totale (EAT 2), l'Anses ne conclut pas quant au risque lié à l'apport alimentaire de chrome et estime que les analyses réalisées et les données de la littérature ne permettent pas de conclure à partir de concentration en chrome total. Elle recommande de développer des méthodes analytiques de routine pour la spéciation du chrome (ANSES, 2011) ;
- En 2011, l'OEHHA a publié un document sur les objectifs de santé publique concernant la concentration en chrome hexavalent dans l'eau de boisson. Il fixe une limite à 0,02 µg/L en chrome VI basée sur l'ingestion d'eau potable et l'inhalation de gouttelettes pendant la douche (OEHHA, 2011).

11. Possibilités de réduction des rejets

*Note : Pour plusieurs secteurs utilisant le chrome⁶⁵, la Commission Européenne a rédigé des documents de référence (dits BREF) décrivant les Meilleures Techniques Disponibles (MTD), qui permettent en principe de garantir que l'impact environnemental et sanitaire des installations soit acceptable. Ces documents décrivent entre autres des **solutions alternatives au chrome VI** (produits de substitution) et des **procédés de réduction des émissions** (réduction à la source ou traitement des rejets). La plupart des informations de cette section sont issues de ces documents de référence (European IPPC Bureau, 2006a, 2006b, 2013b, 2013a, 2017) et du rapport « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France – Chrome et ses composés » publié par l'Ineris en 2015.*

En application de la directive 96/61/CE dite IPPC, les prescriptions techniques imposées aux exploitants, notamment en ce qui concerne les valeurs limites d'émission des installations, sont fondées sur les performances des meilleures techniques disponibles, dans des conditions économiquement et techniquement viables pour le secteur industriel concerné.

Plusieurs composés du **chrome VI** sont soumis à une procédure d'autorisation par le règlement REACH. Ces composés ne peuvent donc être utilisés que par les industries ayant obtenu cette autorisation. D'après le site de l'ECHA, une cinquantaine de dossiers d'autorisation ont été traités ou sont en cours de traitement pour le trioxyde de chrome par exemple.

11.1 Produits de substitution en tant qu'intermédiaire

Le chrome métallique peut être fabriqué par électrolyse d'alun de chrome et d'ammonium sans passer par le **chrome VI**. Cependant, ce procédé est minoritaire.

Pour les autres composés, notamment l'oxyde de chrome III, le dichromate de sodium et/ou de trioxyde de chrome restent des intermédiaires indispensables avec les techniques actuelles.

11.2 Produits de substitution pour le traitement de surface des métaux

Pour des soucis de protection de l'environnement, et sous l'impulsion de réglementations contraignantes, notamment sur le recyclage des véhicules en fin de vie⁶⁶, plusieurs alternatives au **chrome VI** existent pour le traitement de surface des métaux. Parmi les alternatives employées (cf. Tableau 11), on trouve des produits à base de chrome III ou d'autres métaux (cobalt, molybdates) ou encore des films à base de silicates ou de résines organiques.

⁶⁵ Industries des métaux non-ferreux ; transformation des métaux ferreux ; tannage des peaux ; traitement de surface des métaux et matières plastiques ; fabrication des spécialités chimiques inorganiques.

⁶⁶ La Directive (UE) 2017/2096 de la Commission du 15 novembre 2017 modifiant l'annexe II de la directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux véhicules hors d'usage

Tableau 11 : Techniques alternatives à l'utilisation de chrome VI pour le traitement de surfaces métalliques (RPA, 2005)

Technique alternative		Substance de remplacement
Au chromage	Chromage électrolytique trivalent	Chlorure ou sulfate de chrome trivalent
	Nickelage électrolytique	Nickel-tungstène-bore Nickel-tungstène-silicium-carbure Etain-nickel Nickel-fer-cobalt Nickel-tungstène-cobalt
	Dépôt électrolytique sans nickel	Etain-cobalt Cobalt-phosphore
	Nickelage autocatalytique	Nickel-tungstène Nickel-bore Nickel-composite de diamant Nickel-phosphore Nickel-polytétrafluoroéthylène
	Pulvérisations thermiques HVOF (oxygaz à haute vitesse)	Carbures et alliages métalliques
	Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	Nitrure de titane
	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Halogénures métalliques ou composés Organométalliques
	Pulvérisation de plasma	Carbure de titane
	Implantation ionique	/
	Revêtement par poudre (métallisation sous vide)	/
	Revêtement métallique au laser	/
Au revêtement	Conversion au chrome III	/
	Conversion sans chrome	Fluorure de zirconium-fluorure organique Fluorure de titane
	Vernissage (trempage ou électrophorèse)	/

Pour le traitement de surface des métaux et matières plastiques, le document de référence relatif aux meilleures techniques disponibles (MTD) indique que le **chrome VI** ne peut pas être remplacé pour le chromage dur (European IPPC Bureau, 2006a).

Pour le placage décoratif, on peut utiliser le chrome III ou des procédés de substitution à base d'étain-cobalt, même si, au niveau d'une installation, le traitement par le **chrome VI** peut se justifier pour satisfaire à certaines spécifications telles que la résistance à l'usure ou la couleur.

Pour la passivation chromique, il est possible de remplacer les systèmes au **chrome VI** dans les finitions phospho-chromiques par des systèmes utilisant du chrome III.

Si ces techniques montrent de bonnes performances, aucune ne permet de remplacer toutes les applications du chrome VI et certaines applications, notamment dans le domaine aéronautique, peinent à trouver des alternatives, comme pour le chromate de strontium⁶⁷.

⁶⁷ INRS, 2010. FAS27. Fiche d'Aide à la Substitution de produit cancérigène. Chromate de Strontium.

11.3 Produits de substitution pour le traitement du bois

En application de la directive 98/8/CE sur les produits biocides, l'utilisation de chrome en tant que substance active dans les produits de préservation du bois est interdite depuis septembre 2006. Cependant, l'utilisation de chrome en tant qu'additif anticorrosion et fixateur reste possible sous certaines conditions et après autorisation au niveau national.

Suite à ces contraintes réglementaires, des produits sans chrome, notamment à base de cuivre et d'ammonium quaternaire ou d'azole, ont été développés et mis sur le marché.

11.4 Produits de substitution pour le mordantage et le tannage

L'utilisation de chromates pour le mordantage régresse, pour des raisons environnementales et/ou économiques, au profit de composés organiques tels que des vinylsulfones.

Les sels de tannage (sulfates de chrome III) peuvent être fabriqués in-situ à partir de dichromates mais cette pratique semble aujourd'hui très rare. Les solutions de tannage sont fabriquées plutôt par des formulateurs ou les producteurs de dichromates eux-mêmes.

Les alternatives identifiées au tannage au chrome sont les tanins végétaux, synthétiques ou le glutaraldéhyde. L'objectif du tannage au chrome est de rendre le cuir imputrescible et d'augmenter la température de rétraction/dénaturation du collagène. Néanmoins, la mise en œuvre diffère entre ces différents produits que ce soit en termes de conditions d'utilisation, ou de quantité.

Les tanins végétaux seraient trop facilement oxydables, rendant le cuir un peu trop ferme. Mais ces derniers seraient amenés à se développer dans les années à venir au regard de leur image bien meilleure par rapport au cuir tanné au chrome.

Cependant, dans la production de nombreux types de cuir, le chrome n'est pas encore substituable. Certaines barrières techniques demeurent.

11.5 Produits de substitution dans les pigments

D'après les informations recueillies pour la préparation du dossier annexe XV du pigment jaune de sulfochromate de plomb (*AFSSET, 2009*), il existe des alternatives aux pigments à base de chromates de plomb pour les peintures décoratives : pigments organiques ou métalliques, mais il reste de nombreuses applications pour lesquelles les alternatives ne sont pas satisfaisantes au niveau de la résistance au temps, à l'eau et à la lumière, de l'opacité, de la couleur, de la brillance et du coût.

Néanmoins, le développement d'alternatives se poursuit, parallèlement au remplacement des solvants organiques par des bases aqueuses et sous l'impulsion de réglementations telles que la directive ROHS⁶⁸.

Au regard des propriétés anticorrosives des chromates utilisés dans les peintures (chromate de strontium, chromate de baryum, chromate de zinc ou chromate de plomb), les alternatives les plus communes rapportées dans la littérature sont le phosphate de zinc, le phosphate de calcium, le phosphate de magnésium, le phosphate zinc-aluminium, le métaborate de baryum, le molybdate de cérium, le silicate de calcium et des pigments organiques (*INERIS, 2015*).

⁶⁸ Directive 2002/95/CE relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques

11.6 Réduction à la source et traitements

Des mesures peuvent être mises en place pour réduire les émissions de chrome, en particulier sous ses formes hexavalentes, soit par réduction à la source soit par traitement des effluents.

Ces techniques, dont des exemples sont donnés dans le Tableau 12, sont détaillées dans les documents de référence (BREF) relatifs aux meilleures techniques disponibles (MTD) des secteurs concernés :

- Traitement de surface des métaux et matières plastiques (European IPPC Bureau, 2006a) ;
- Industries des métaux non ferreux : production de chrome métal (European IPPC Bureau, 2017) ;
- Transformation des métaux ferreux : chromage de l'acier (European IPPC Bureau, 2013a) ;
- Chimie inorganique de spécialité : production de pigments (European IPPC Bureau, 2007) ;
- Tannerie (European IPPC Bureau, 2013b).

Pour les **réductions à la source**, les mesures généralement applicables sont :

- une meilleure efficacité des procédés ;
- une réduction des pertes par entraînement lors des rinçages ;
- des cycles fermés, procédés « zéro-rejets » ;
- la récupération et/ou le recyclage dans les effluents.

Pour le **traitement des rejets**, plusieurs techniques d'ores-et-déjà éprouvées existent (European IPPC Bureau, 2006b) :

- Pour les eaux usées, un traitement en 2 étapes : réduction de Cr VI en Cr III, souvent en pH acide avec du bisulfite de sodium, puis neutralisation et précipitation des sels trivalents (hydroxydes). Le traitement est complété par une floculation et une séparation solide/liquide ;
- Les émissions atmosphériques, sous forme de particules ou d'aérosols, peuvent être limitées grâce à des filtres, des cyclones, des électrofiltres ou des cyclones ;
- Les déchets solides peuvent être stockés dans des décharges adaptées, pour éviter la lixiviation du Cr VI dans les nappes.

Tableau 12 : Exemples de techniques (MTD) visant la réduction des émissions de chrome (VI ou total)

Applications Titre du guide (Date)	Milieu	Meilleures techniques disponibles et objectifs
Déchet contenant du chrome <i>Traitement des déchets (Commission Européenne, 2006)</i>	Déchets aqueux	Eviter le mélange de déchets contenant du Cr VI avec les autres déchets Réduction du Cr VI en Cr III par ajout d'agent réducteur tel que le bisulfite de sodium, acide de décapage, dithionite de sodium Précipitation du Cr III
Production de chrome métal <i>Industries des métaux non ferreux (European IPPC Bureau, 2017)</i>	Air	Épuration des effluents gazeux provenant des chambres de réaction et des étapes de manipulation des matières premières et des produits par des filtres à manches. Limite d'émission : < 1 – 2 mg/Nm ³ en chrome total.
	Eau	Cycles d'eau fermés pour les laveurs humides, et les systèmes de refroidissement. Traitement des eaux usées avec recyclage autant que possible. Réduction du chromate, habituellement avec du SO ₂ à un pH faible pour éliminer le chrome grâce à un procédé de précipitation Le chrome est utilisé comme agent oxydant sous sa forme hexavalente. Un sous-produit de son oxydation est le chrome trivalent. Le chrome VI peut alors être régénéré à partir du CrIII par oxydation anodique puis réutilisé.
	Déchets	Réutilisation du laitier de chrome-alumine comme matière première dans l'industrie de l'acier et des réfractaires. Les scories de ferro-chrome peuvent également être utilisés pour former des silicates. Sous forme de granulés, ils peuvent être utilisés pour la construction d'infrastructures (route, matériaux de construction).
Chromage de l'acier <i>Transformation des métaux ferreux (European IPPC Bureau, 2013a)</i>	Air	Couverture des bains.
	Eau	Épuration et réutilisation de la solution de passivation. Traitement des eaux résiduelles par précipitation et filtration/floculation. Limite d'émission : < 0,5 mg/L de chrome total dans les effluents
Tannage au chrome <i>Tannerie (European IPPC Bureau, 2013b)</i>	Eau	Meilleure efficacité du tannage au chrome : optimisation des conditions du bain pour une meilleure absorption (jusqu'à 90%). Récupération du chrome des effluents par précipitation et séparation (rendement supérieur à 95%) et réutilisation dans le processus de tannage. Limite d'émission : < 1 à 2 mg/L voire moins.
Chromage dur ou décoratif <i>Traitement de surface des métaux et plastiques (European IPPC Bureau, 2006a)</i>	Air	Réduction des émissions dans l'air par des techniques consistant notamment à recouvrir la solution ou la cuve.
	Eau	Réalisation d'un circuit fermé pour le chrome hexavalent. Limite d'émission : <0,2mg/L pour Cr VI <1 ou 2 mg/L pour chrome total selon les procédés.
Fabrication de pigments <i>Chimie inorganique de spécialités (European IPPC Bureau, 2007)</i>	Eau	Réduction du Cr VI en Cr III, par exemple à l'aide de sulfite ou de sulfate de fer (II), puis précipitation des hydroxydes trivalents. Récupération des résidus de filtration dans le processus de fabrication. Limite d'émission : < 0,1 mg/L de Cr VI.

11.6.1 Secteur de la métallurgie et du traitement de surface

Le Tableau 13 présente les différentes techniques applicables pour la réduction des rejets des différentes substances dangereuses concernées par ce secteur (et notamment pour le chrome et ses composés). Il a été complété à partir des données disponibles dans le BREF Traitement de surface des métaux et des matières plastiques (European IPPC Bureau, 2006a), le rapport de l'INERIS (2010b) traitant des apports des MTD (Meilleures Techniques Disponibles) pour respecter les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses dans le milieu aquatique et du rapport sur les données socio-économiques du chrome (INERIS, 2015).

La bioremédiation⁶⁹ serait également un traitement pouvant être utilisé pour le traitement des effluents aqueux. Certaines bactéries permettraient de réduire le Cr VI en Cr III avec des rendements respectifs de 85 % et 81 % au bout de 96 heures (Srivastava & Thakur, 2006; Zahoor & Rehman, 2009).

⁶⁹ Techniques utilisant les propriétés dépolluantes de microorganismes.

Tableau 13 : Meilleures Techniques Disponibles pour la réduction des rejets du Cr VI dans le secteur du traitement de surface (INERIS, 2010b, 2015)

MTD	Efficacité	Commentaires
Techniques de traitements des rejet (STEP)		
Dé-chromatation	++	La déchromatation consiste à réduire le chrome VI en chrome III, substance moins toxique et insoluble. Une agitation est nécessaire pour assurer un bon contact solution/réactifs, ainsi qu'une ventilation. Quelques réducteurs peuvent être utilisés : NaHSO. *la production de Cr III est le but recherché par la mise en place de cette technique
Techniques physico-chimiques classiques (neutralisation, floculation, coagulation et filtre presse)	++	
Résine échangeuse d'ions	++	Il est nécessaire de ne jamais mélanger des eaux contenant des chromes et des cyanures. Cette technique est très efficace pour le plomb, le chrome et le cadmium
Osmose inverse	+	L'osmose inverse peut être performante pour éliminer les métaux lourds en faible concentration, bien que dans des conditions aérobiques, les oxydes métalliques puissent boucher les membranes
Ultrafiltration	++	
Centrifugation	++	
Electrolyse	++	
Electrodialyse		Les membranes doivent être protégées, les solides de diamètre supérieur à 10 mm doivent être éliminés à l'aide d'une étape de pré- filtration
Technique de prévention		
Récupération par injection de l'eau de rinçage provenant du premier rinçage (a priori le rinçage mort) dans la solution de traitement	++	
Traitement sur support (montage)	++	
Positionnement des pièces sur support	++	Le bon positionnement des pièces sur le support permet l'écoulement de la solution et évite les rétentions sur les pièces qui demandent plus de rinçage.
Augmentation du temps d'égouttage	++	
Aspiration ou soufflage	++	Applicable pour le traitement sur support ou tonneau.

MTD	Efficacité	Commentaires
Traitement au tonneau	+	Peut avoir des bons résultats en maîtrisant le diamètre des trous, bien adapter le nombre et le temps de rotation, appliquer un soufflage des tonneaux sur le bain (attention aux dégagements dans l'air ambiant)
Changement de propriété des solutions de traitement	++	Température, concentration, ajout d'agents mouillants : - L'augmentation de la température du bain réduit la viscosité, ce qui implique une réduction d'entraînement. - La diminution de la concentration joue sur l'entraînement en réduisant la quantité du matériau contenu dans la solution perdue, réduisant également la tension superficielle et la viscosité des solutions. - L'ajout d'un agent mouillant permet de réduire la tension superficielle. Applicable
Utilisation des eaux de rinçage pour compenser les pertes par évaporation	++	
Utilisation des Eco-rinçages ou pré trempe	++	Dans certains traitements, cette technique peut poser des problèmes.
Rinçage par pulvérisation	+	Cette technique peut être appliquée soit au-dessus du bain ou dans une cuve vide. La plus efficace est de l'appliquer au-dessus du bain de traitement.
Rinçage chimique	++	L'application de cette technique nécessite une réaction chimique appropriée qui peut facilement être réalisée dans la première cuve de récupération des pertes.
Techniques de rinçage unique (statiques ou morts)	++	
Rinçages multiples statiques (un triple rinçage)	++	
Double rinçage statique suivi d'un rinçage recyclé en continu	++	
Rinçage en cascade	++	
Substitution		
Substitution	+	Possibilité de remplacer le traitement utilisant du chrome par : - par l'utilisation du Chrome froid - utilisation de chrome trivalent à base de chlorure (chromage électrolytique) - traitement de dépôt électrolytique au sulfate de chrome trivalent

++ : Très efficace

+ : Efficace

: Pas d'information ou en cours d'étude

11.6.2 Secteur du bois

L'utilisation du trioxyde de chrome et du dichromate de sodium en tant que substance active dans les produits de préservation du bois est interdite depuis septembre 2006.

Cependant, l'utilisation de chrome en tant qu'additif anticorrosion et fixateur reste possible sous certaines conditions et après autorisation au niveau national.

Pour les bois ayant déjà été traités avec des formulations CCA (Cuivre-Chrome-Arsenic), une revue des différentes technologies utilisables pour leur gestion a été publiée (Helsen & Van Den Bulck, 2005). Les principales technologies identifiées sont :

- l'extraction chimique (solubilisation des métaux à l'aide de solvants ou d'agents complexants) ;
- la bioremédiation (conversion des métaux lourds en composés métalliques solubles par des bactéries ou des champignons) ;
- l'électrodialyse (solubilisation des métaux à l'aide d'un courant électrique) ;
- le traitement thermique (combustion ou incinération, gazéification et pyrolyse) (Choubert et al., 2011).

Ces technologies sont nombreuses mais ont un certain nombre de limites pour leur mise en œuvre au niveau économique, technique ou réglementaire.

11.7 Traitement des effluents urbains

D'après Coquery et al. (2011), pour les effluents urbains, le traitement primaire par décantation a un rendement supérieur à 70 % pour le chrome.

Les traitements secondaires présentant des rendements supérieurs à 70 % pour le chrome sont :

- par décantation primaire et boues activées ;
- par décantation primaire physico-chimique et biofiltre ;
- par boues activées.

D'après cette même source, pour les zones rurales, des traitements secondaires plus rustiques, présentant également des rendements supérieurs à 70 %, peuvent être mis en place :

- par biodisque et filtre d'écoulement vertical ;
- par décantation primaire et lagune ;
- par lit bactérien et filtre d'écoulement vertical.

Néanmoins, une partie importante du chrome passe dans les boues, dans lesquelles il est quantifié à une fréquence supérieure à 70 %.

11.8 Bilans et perspectives sur la réduction des rejets

Du fait de leur haute toxicité, et sous l'impulsion de réglementations contraignantes, des produits de substitution et des mesures de réduction des rejets ont été développés et sont largement employés vis-à-vis des composés du chrome VI utilisés dans le secteur industriel. Pour plusieurs secteurs utilisant le chrome, des documents de référence européens décrivent les meilleures techniques disponibles (MTD), qui permettent en principe de garantir que l'impact sur l'environnement et la population voisine des installations est acceptable. Cependant, il reste des applications, comme le chromage dur pour l'aéronautique, pour lesquelles les alternatives ne sont pas encore satisfaisantes.

Le développement d'alternatives et de technologies propres doit donc être poursuivi et encouragé.

12. Conclusions et recommandations

Le chrome VI présente une toxicité élevée. Son effet le plus sensible est sa cancérogénicité par inhalation (cancers du poumon). Les risques liés à l'utilisation de ses composés ont été évalués notamment par la Commission Européenne, le Gouvernement canadien, l'Organisation Mondiale de la Santé, l'Agence nationale de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) et l'OEHA.

Les composés du Cr VI sont utilisés dans plusieurs secteurs industriels : traitement des métaux, tannage, protection du bois, aéronautique, coloration et peinture. Leurs rejets sont contrôlés réglementairement et leurs utilisations strictement limitées dans certains secteurs (véhicules, équipements électriques et objets en cuir).

Le chrome étant principalement d'origine anthropique, la plupart des données sur les émissions et les concentrations dans l'environnement concernent le chrome total et non le chrome hexavalent. Généralement réduit en composés trivalents dans l'environnement, le chrome hexavalent peut subsister en fonction des conditions physico-chimiques. Les données sur la spéciation du chrome dans l'environnement, les aliments, l'eau sont encore rares, car techniquement plus complexes à acquérir et plus coûteuses. Elles ne sont pas suffisantes à l'heure actuelle pour permettre de conclure sur les risques sanitaires (notamment cancérogènes) liés à l'exposition au chrome hexavalent pour la population générale.

Face à ce manque de données, il serait pertinent de réaliser des mesures spécifiques du chrome VI dans les milieux dans le cadre de programme de surveillance à proximité d'industries émettrices, et d'une manière générale dans les aliments et l'eau pour connaître la part attribuable au chrome VI par rapport au chrome total. De récentes synthèses bibliographiques (Hamilton et al., 2018 ; Séby et al., 2018) mettent en avant les différents travaux de mesure de spéciation dans les matrices et les différentes techniques analytiques utilisées. Un consensus sur la méthodologie analytique adéquate et reproductible est nécessaire, pour juger des données de spéciation d'ores-et-déjà existantes et produire de nouvelles données robustes.

Dans ce contexte d'incertitude et du fait de la haute toxicité du chrome hexavalent, les réglementations mises en place dans les années 2000 ont largement contribué à la réduction et au contrôle des rejets industriels en chrome. Le chrome VI est notamment soumis à autorisation par le règlement REACH (le dernier composé soumis à autorisation étant le chromate de strontium depuis janvier 2019). Les émissions de chrome ont significativement diminué depuis 30 ans : les rejets atmosphériques ont été divisés par 20 en France entre 1990 et 2015. Cette baisse s'explique par l'application de techniques efficaces de réduction des rejets et de traitement des effluents, et au remplacement progressif du chrome hexavalent par des solutions (produits et procédés) alternatives. Pour certains procédés, il reste encore des difficultés technologiques pour une substitution (exemple du tannage du cuir ou le traitement de surface). En raison de la poursuite des travaux sur les BREF et l'application des Meilleures Techniques Disponibles (MTD), les émissions en chrome VI sont amenées à continuer de diminuer.

13. Références

- AFSSET. (2009). *Annex XV dossier. Proposal for identification of a substance as a CMR cat 1 or 2, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern. Substance: Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34), (August), 1-36.* Consulté à l'adresse http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_beta_tgic_en.pdf
- ANSES. (2011). *Étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2) Tome 1 - Contaminants inorganiques, minéraux, polluants organiques persistants, mycotoxines et phytoestrogènes. Anses, Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Vol. 2006-SA-03).*
- ANSES. (2012). *Avis relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine (Vol. 33).* Consulté à l'adresse <http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/EAUX2011sa0127.pdf>
- ANSES. (2016). *Etude de l'alimentation totale infantile. Tome 2 - Partie 2 Composés inorganiques. Rapport d'expertise collective.*
- ANSES. (2017). *Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Evaluation des indicateurs biologiques d'exposition et recommandation de valeurs biologiques pour le chrome VI et ses composés.*
- 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. NOR: ATEP9870017A
- Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transferts de polluants et des déchets NOR: DEVP0773558A. Version consolidée au 09 janvier 2019
- Arrêté du 24 août 2017 modifiant dans une série d'arrêtés ministériels les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement. NOR: TREP1713284A
- ATSDR. (2012). *Toxicological Profile for Chromium.*
- Baize, D. (1997) *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation.* 1997, INRA Éditions, 410 p.
- Bartlett, R. J. (1991). Chromium cycling in soils and water: Links, gaps, and methods. *Environmental Health Perspectives*, 92, 17-24. <https://doi.org/10.1289/ehp.919217>
- BRGM. (2017). *Le chrome (Cr) – éléments de criticité.*
- Choubert, J. M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., ... Coquery, M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques - Sciences - Methodes*, (1-2), 44-62.
- CITEPA. (2017). Chrome - Cr. Consulté à l'adresse www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/metaux-lourds/chrome

- Communication de la Commission relative aux résultats de l'évaluation des risques et aux stratégies de réduction des risques pour les substances : trioxyde de chrome, dichromate d'ammonium, dichromate de potassium (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). *OJ C 152, 18.6.2008, p. 1–10.*
- Communication de la Commission relative aux résultats de l'évaluation des risques et aux stratégies de réduction des risques pour les substances : chromate de sodium, dichromate de sodium et 2,2',6,6'-tétrabromo-4,4'-isopropylidènediphénol (tétrabromobisphénol A) Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE. *OJ C 152, 18.6.2008, p. 11–20.*
- Commission Européenne (2005). RAR-Risk Assessment Report-chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dicromate and potassium dichromate, EUR 21508 EN: 426 p.
- Commission Européenne. (2006). *Règlement n°1048/2008 du 13 juin 2005 modifiant le règlement n°2032/2003 concernant la mise sur le marché des produits biocides.*
- Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miege, C., Esperanza, M., ... Choubert, J. M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques - Sciences - Methodes*, (1-2), 25-43. Consulté à l'adresse <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79952676748&partnerID=tZOtx3y1>
- CSHPF (2000). Avis du CSHPF du 13 juin 2000 relatif aux équipements des aires de jeux pour enfants comportant des bois traités par les agents de préservation « CCA » (Chrome, Cuivre, Arsenic)
- Décret n°2004-1227 du 17 novembre 2004 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi de l'arsenic et de ses composés, du colorant bleu, du pentabromodiphényléther et de l'octabromodiphényléther et modifiant le décret n° 92-1074 du 2 octobre 1992. NOR: DEVP0420046D
- Décret n°2007-1496 du 18 octobre 2007 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi des composés de l'arsenic, des sulfonates de perfluorooctane et modifiant le code de l'environnement. NOR: DEVP0759633D
- Décret n°2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire
- Directive 2000/53/CE relative aux véhicules hors d'usage, transposée en France par le décret n°2003-727 du 1er août 2003, interdit l'usage de chrome VI dans les véhicules
- Directive 2009/48/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2009 relative à la sécurité des jouets
- Directive (UE) 2017/2096 de la Commission du 15 novembre 2017 modifiant l'annexe II de la directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux véhicules hors d'usage
- Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N., & Pandey, B. D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 272-291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>
- ECB. (2005). *Summary Risk Assessment Report on Chromium Compounds.*
- ECHA. (2009). *Background document for sodium dichromate* (Vol. 1997).

- EFSA. (2014). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. *EFSA Journal*, 12(3), 1-261. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3595>
- Entec. (2008). Data on manufacture, import, export, uses and releases of chromium dichromate as well as information on potential alternatives to its use, 2, 1-35.
- European IPPC Bureau. (2006a). *Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics*.
- European IPPC Bureau. (2006b). *Reference document on the Best Available Techniques for Waste Treatments Industries*.
- European IPPC Bureau. (2007). *Reference Document on Best Available Techniques for the production of Speciality Inorganic Chemicals*. Consulté à l'adresse http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/sic_bref_0907.pdf
- European IPPC Bureau. (2013a). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production* (Vol. BREF-IS). <https://doi.org/10.2791/97469>
- European IPPC Bureau. (2013b). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins*. <https://doi.org/10.2788/13548>
- European IPPC Bureau. (2017). *Reference Document on Best Available Techniques for the Non-Ferrous Metals Industries*.
- FNADE, & CITEPA. (2015). *Guide méthodologique d'aide à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets à l'attention des exploitants d'installation de stockage des déchets*.
- Gis Sol. (2011). L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 188 p.
- Gouvernement du Canada, Environnement Canada et Santé Canada. (1994). Liste des substances d'intérêt prioritaire (LSIP). Le chrome et ses composés. Rapport d'évaluation.
- Hamilton, E. M., Young, S. D., Bailey, E. H., & Watts, M. J. (2018). Chromium speciation in foodstuffs: A review. *Food Chemistry*, 250(January), 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.016>
- Helsen, L., & Van Den Bulck, E. (2005). Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. *Environmental Pollution*, 134(2), 301-314. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.07.025>
- IARC. (2011). *Chromium (VI) compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* (Vol. 100 C).
- INERIS. Portail Substances Chimiques. Consulté à l'adresse <https://substances.ineris.fr/fr/page/3>
- INERIS. (2005). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Chrome et ses dérivés*.
- INERIS. (2008). *Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains - Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres*

installations.

INERIS. (2009). *Inventaire des données de bruit de fond dans l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation en France.*

INERIS. (2010a). *Action substance : chrome hexavalent. - DRC-09-104007-13140A*

INERIS. (2010b). *Apport des MTD pour respecter les objectifs de réduction des rejets de substances dangereuses dans le milieu aquatique - Etude de cas appliquée au traitement de surface - DRC-10-109429-08790B.*

INERIS. (2015). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés, DRC-14-136881-07003A.* Consulté à l'adresse <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

INERIS. (2016a). *Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) - Seconde phase - Synthèse des résultats de surveillance initiales. Rapport INERIS-DRC-15-149870-12457C*

INERIS. (2016b). *Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels - Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) - Seconde phase - Document annexe à la synthèse des résultats de surveillance initiale. Résultats détaillés par substance. Rapport INERIS-DRC-16-149870-01979B*

INERIS. (2016c). *Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets des stations de traitement des eaux usées (RSDE) - Synthèse des résultats de surveillance initiale. Rapport INERIS-DRC-15-136871-11867E.*

INERIS. (2017). *Choix de valeur toxicologique de référence. Chrome et composés Tri- et hexavalents. Rapport INERIS-DRC-17-163632-11556A*

INRA. (2004). *Etude de l'alimentation totale française, mycotoxines, minéraux et éléments rares.*

INRS. (2016). *Chromates et dichromates de sodium et de potassium - Fiche toxicologique n°180.* Consulté à l'adresse http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT_180

INRS. (2017). *Trioxyde de chrome.* Fiche toxicologique n°1.

INRS. (2010). FAS27. Fiche d'Aide à la Substitution de produit cancérigène. Chromate de Strontium.

INRS. (2017). MétroPol. Chrome VI M-43. Disponible à l'adresse suivante : http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_43INS. Site Internet consulté en 2017, pour le chrome, à l'adresse suivante : <http://emissions-air.developpement-durable.gouv.fr/map.html?name=metropole>

InVS. (2011). *Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement - Tome 1 : Métaux et métalloïdes.* <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.toxac.2017.06.002>

IPCS. (2013). *Concise International Chemical Assessment (CICAD) - Inorganic Chromium (VI) Compounds.* Consulté à l'adresse http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad_78.pdf?ua=1

IREP. Synthèse par substances, pour le chrome hexavalent. Consulté depuis le site Internet : <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep/form-substance#/>

JORF. Arrêté du 24 août 2017 modifiant les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement (2017). <https://doi.org/10.1051/dmbd/120108>

Ministère de l'Environnement de l'Energie et de la Mer. (2016). *Elements issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire - Rapport d'étude 2016*.

NF ISO 16740 (2005-06-01) : Air des lieux de travail - Détermination du chrome hexavalent dans les particules en suspension dans l'air - Méthode par chromatographie ionique et détection spectrophotométrique avec diphényl carbazide.

NF EN 15192 : Caractérisation des déchets et des sols - Dosage du chrome (VI) dans les matériaux solides par digestion alcaline et chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique.

OEHHA. (2009). Evidence on the developmental and reproductive toxicity of chromium (hexavalent compounds). Reproductive and Cancer Hazard Assessment Section. Office of Environmental Health Hazard Assessment., 97.

OEHHA. (2011). *Public health goals for chemicals in drinking water: Hexavalent chromium (Cr VI)*.

OMS. (1988). *Environmental Health Criteria 61 : Chromium. International programme on chemical safety*.

OMS. (2003). *Chromium in Drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* (Vol. 2). Consulté à l'adresse http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf

OMS. (2011). *WHO guidelines for drinking-water quality. Fourth edition* (Vol. 38). [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(00)00006-6)

OMS. (2015). *WHO Expert Consultation : Available evidence for the future update of the WHO Global Air Quality Guidelines (AQGs)*. Consulté à l'adresse http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0013/301720/Evidence-future-update-AQGs-mtg-report-Bonn-sept-oct-15.pdf?ua=1

Recommandation de la Commission du 30 mai 2008 concernant des mesures de réduction des risques présentés par le chromate de sodium, le dichromate de sodium et le 2,2',6,6'-tétrabromo-4,4'-isopropylidènediphénol (tétrabromobisphénol A) [notifiée sous le numéro C(2008) 2256] (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). *OJ L 158, 18.6.2008, p. 62–64*.

Recommandation de la Commission du 30 mai 2008 concernant des mesures de réduction des risques présentés par le trioxyde de chrome, le dichromate d'ammonium et le dichromate de potassium [notifiée sous le numéro C(2008) 2326] (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). *OJ L 158, 18.6.2008, p. 65–66*. RIVM. (2018). *Achtergrondinformatie over chroom-6: gebruik, voorkomen in het leefmilieu en gedrag in het lichaam*. <https://doi.org/10.21945/RIVM-2018-0051>

Règlement (CE) N° 1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la

Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission

Règlement (CE) n°790/2009 de la Commission du 10/08/09 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges

Règlement n°301/2014 de la Commission du 25 mars 2014 modifiant l'annexe XVII du règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne les composés du chrome (VI)

RIVM. (1990). Integrated Criteria Document Chromium. Report n°710401002

RPA. (2005). *Environmental Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks for Hexavalent Chromium*.

R-Nano, déclaration des substances à l'état nanoparticulaire. <https://www.r-nano.fr/>

Santé Canada. (1994). *Liste des substances d'intérêt prioritaire : Le chrome et ses composés*.

Séby, F., & Vacchina, V. (2018). Critical assessment of hexavalent chromium species from different solid environmental, industrial and food matrices. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 104, 54-68. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.11.019>

Srivastava, S., & Thakur, I. S. (2006). Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*, 97(10), 1167-1173. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.012>

US EPA (1995). Linak L.W. and al., (1996) - *Formation and destruction of hexavalent Cr VI in a laboratory Swirl Flame Incinerator*. *Combustion Science and Technology*, 116-117.

US EPA. (2010). Toxicological Review of Hexavalent Chromium.

Vignes J.-L. (2013). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Chrome, Société chimique de France, 9ème édition, 2013-2014.

Zahoor, A., & Rehman, A. (2009). Isolation of Cr(VI) reducing bacteria from industrial effluents and their potential use in bioremediation of chromium containing wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 21(6), 814-820. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62346-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62346-3)

14. Liste des annexes

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Signification des mentions de dangers – Réglementation CLP	1 A4
Annexe 2	Classification des composés inorganiques du chrome VI inscrits à l'annexe I de la directive 67/548/CEE (ECB-ESIS)	2 A4
Annexe 3	Extrait du rapport « les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels – action nationale de recherche et de réduction des rejets industriels de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) – Résultats détaillés par substance »	3 A4
Annexe 4	Cartes issues du FOREGS (FORum of European Geological Surveys) pour le chrome	5 A4

Annexe 1 :

SIGNIFICATION DES MENTIONS DE DANGERS – Réglementation CLP

Mentions de danger	Classification	Etiquetage
H271	Matière solide comburante	Peut provoquer un incendie ou une explosion, comburant puissant
H272	Matière liquide comburante	Peut aggraver un incendie, comburant
H301	Toxicité orale aiguë cat. 3	Toxique en cas d'ingestion
H302	Toxicité orale aiguë cat. 4	Nocif en cas d'ingestion
H311	Toxicité cutanée aiguë cat. 3	Toxique par contact cutané
H312	Toxicité cutanée aiguë cat. 4	Nocif par contact cutané
H314	Irritation cutanée cat. 1A	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H315	Irritation cutanée cat. 2	Provoque une irritation cutanée
H317	Sensibilisation cutanée cat. 1	Peut provoquer une allergie cutanée
H318	Lésions oculaires graves/irritation oculaire cat. 1	Provoque des lésions oculaires graves
H319	Lésions oculaires graves/irritation oculaire cat. 2	Provoque une sévère irritation des yeux
H330	Toxicité aiguë cat. 2	Mortel par inhalation
H334	Sensibilisation respiratoire cat. 1	Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
H335	Toxicité spécifique pour certains organes cibles cat. 3	Peut irriter les voies respiratoires
H340	Mutagénicité sur les cellules germinales cat. 1B	Peut induire des anomalies génétiques
H341	Mutagénicité sur les cellules germinales cat. 2	Susceptible d'induire des anomalies génétiques
H350	Cancérogénicité cat. 1A ou 1B	Peut provoquer le cancer
H350i	Cancérogénicité cat. 1A ou 1B (inhalation)	Peut provoquer le cancer par inhalation
H360	Toxicité pour la reproduction cat. 1, 1A ou 1B	Peut nuire à la fertilité ou au fœtus
H360FD ⁷⁰	Toxicité pour la reproduction cat. 1, 1A ou 1B	Peut nuire à la fertilité et au fœtus
H360Df	Toxicité pour la reproduction cat. 1, 1A ou 1B	Peut nuire au fœtus, susceptible de nuire à la fertilité
H361	Toxicité pour la reproduction cat. 2	Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus
H372	Toxicité spécifique pour certains organes cibles cat. 1	Risque avéré d'effets graves pour les organes
H373	Toxicité spécifique pour certains organes cibles cat. 2	Risque présumé d'effets graves pour les organes
H400	Danger pour le milieu aquatique – Toxicité aiguë cat. 1	Très toxique pour les organismes aquatiques
H410	Danger pour le milieu aquatique – Toxicité chronique cat. 1	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

⁷⁰ F = Fertilité, D=développement (lettre minuscule : f,d = effet suspecté)

Annexe 2 :

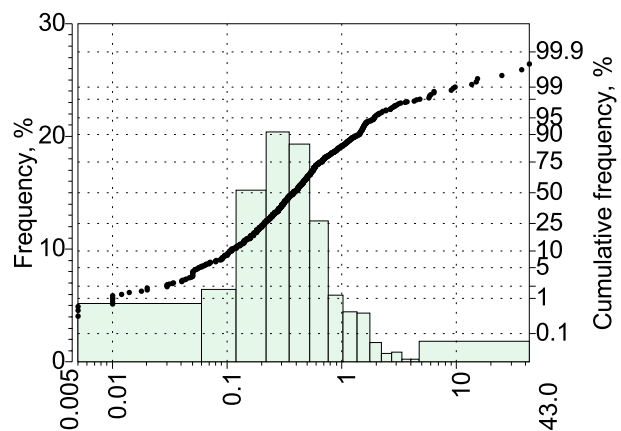
**CLASSIFICATION DES COMPOSÉS INORGANQUES DU CHROME VI INSCRITS À
L'ANNEXE I DE LA DIRECTIVE 67/548/CEE (ECB-ESIS)**

Dénomination chimique	Numéro CE	Numéro CAS	Classification	Étiquetage	Pictogramme
chromate de calcium	237-366-8	13765-19-0	H302, H350, H400, H410	H302, H350, H410	GHS09 GHS08 GHS07
chromate de nickel	238-766-5	14721-18-7	H317, H334, H372, H400, H410, H350i	H317, H334, H372, H410, H350i	GHS08 GHS09
chromate de plomb	231-846-0	7758-97-6	H350, H373, H400, H410, H360Df	H350, H373, H410, H360Df	GHS08 GHS09
chromate de potassium	232-140-5	7789-00-6	H350i, H340, H319, H335, H315, H317, H400, H410	H350i, H340, H319, H335, H315, H317, H410	GHS08 GHS09 GHS07
chromate de sodium	231-889-5	7775-11-3	H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410	H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410	GHS06 GHS05 GHS08 GHS09
chromate de strontium	232-142-6	7789-06-2	H302, H400, H350, H410, H330, H361, H335, H317, H341, H350, H340	H302, H350, H410, H330, H361, H335, H317, H341, H350, H340	GHS08 GHS09 GHS07 GHS06
dichlorure de chromyle	239-056-8	14977-61-8	H271, H314, H317, H340, H400, H410, H350i	H271, H314, H317, H340, H410, H350i	GHS09 GHS03 GHS08 GHS05 GHS07
dichromate d'ammonium	232-143-1	7789-09-5	H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410	H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410	GHS03 GHS06 GHS05 GHS08 GHS09

Dénomination chimique	Numéro CE	Numéro CAS	Classification	Étiquetage	Pictogramme
dichromate de nickel	239-646-5	15586-38-6	H317, H334, H341, H372, H400, H410, H350i, H360D	H317, H334, H341, H372, H410, H350i, H360D	GHS09 GHS08
dichromate de potassium	231-906-6	7778-50-9	H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410	H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372; H312, H314, H334, H317, H410	GHS03 GHS09 GHS08 GHS05 GHS06
dichromate de sodium	234-190-3	10588-01-9	H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H400, H410	H272, H350, H340, H360FD, H330, H301, H372, H312, H314, H334, H317, H410	GHS03 GHS06 GHS05 GHS08 GHS09
Jaune de sulfochrome de plomb; C.I. Pigment Yellow 34	215-693-7	1344-37-2	H350, H373, H400, H410, H360Df	H350, H373, H410, H360Df	GHS09 GHS08
rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb; C.I. Pigment Red 104	235-759-9	12656-85-8	H350, H360, H373, H400, H410	H350, H360, H373, H410	GHS09 GHS08
trioxyde de chrome (VI)	215-607-8	1333-82-0	H271, H350, H340, H361f, H330, H311, H301, H372, H314, H334, H317, H400, H410	H271, H350, H340, H361f, H330, H301, H372, H314, H334, H317, H410	GHS03 GHS06 GHS05 GHS08 GHS09
tris(chromate) de dichrome	246-356-2	24613-89-6	H271, H314, H317, H350, H400, H410	H271, H314, H317, H350, H410	GHS03 GHS09 GHS08 GHS05 GHS07

Annexe 3 :

**EXTRAIT DU RAPPORT « LES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR LE MILIEU
AQUATIQUE DANS LES REJETS INDUSTRIELS - ACTION NATIONALE DE
RECHERCHE ET DE REDUCTION DES REJETS DE SUBSTANCES DANGEREUSES
DANS L'EAU PAR LES INSTALLATIONS CLASSEES (RSDE) – RESULTATS
DETAILLES PAR SUBSTANCE »**

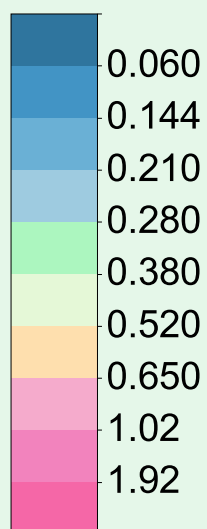


Chromium
Stream water

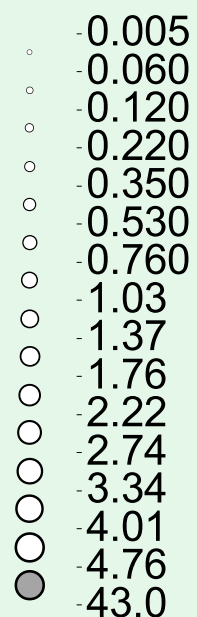


0 500 1000 Kilometers

Cr
ICP-MS, detection limit $0.001 \mu\text{g l}^{-1}$
Number of samples 807
Median $0.380 \mu\text{g l}^{-1}$

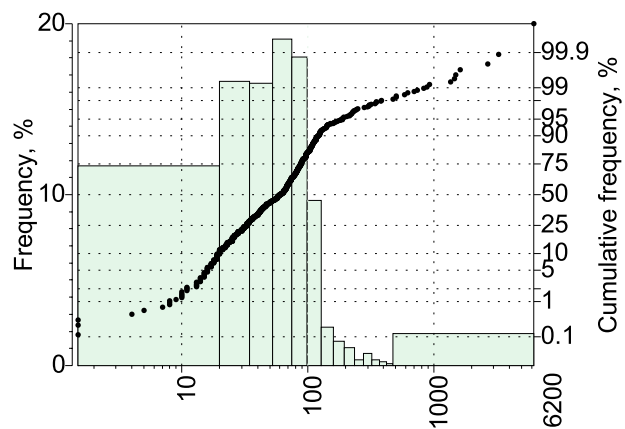


Cr $\mu\text{g l}^{-1}$



FOREGS
Geochemical Baseline Mapping

Canary Islands

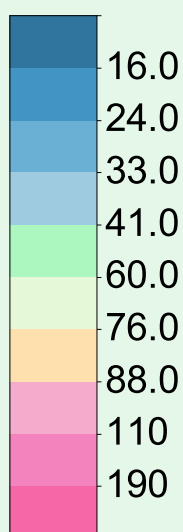


**Chromium
Topsoil**

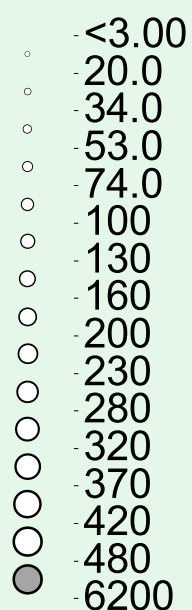


0 500 1000 Kilometers

Cr
XRF, detection limit 3 mg kg⁻¹
Number of samples 848
Median 60.0 mg kg⁻¹

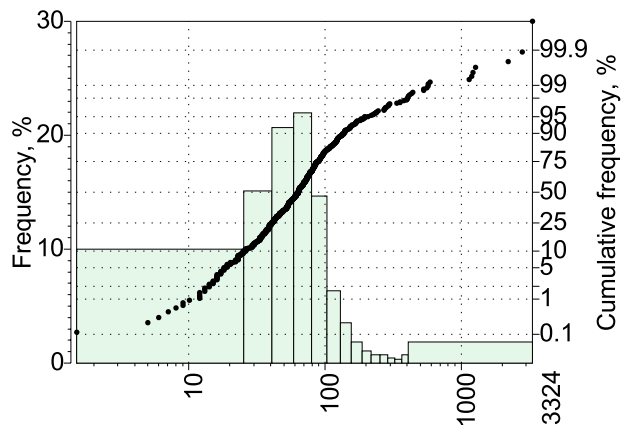


Cr mg kg⁻¹



FOREGS
Geochemical Baseline Mapping

Canary Islands



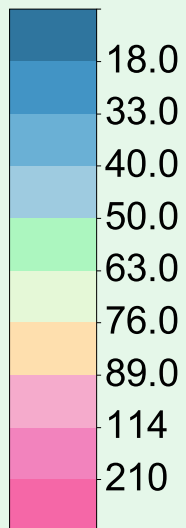
Cr
XRF, detection limit 3 mg kg⁻¹
Number of samples 852
Median 63.0 mg kg⁻¹

Chromium
Stream sediment

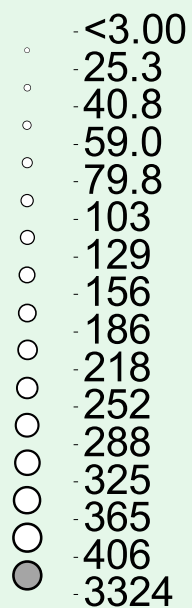


Cr

0 500 1000 Kilometers

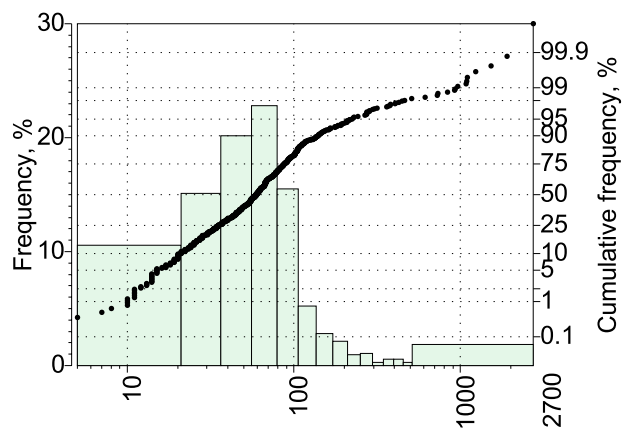


Cr mg kg⁻¹



FOREGS
Geochemical Baseline Mapping

Canary Islands

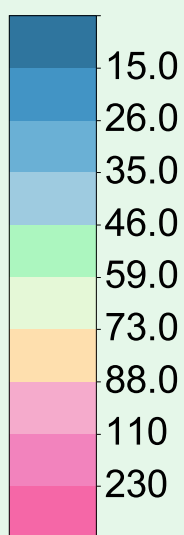


Chromium Floodplain

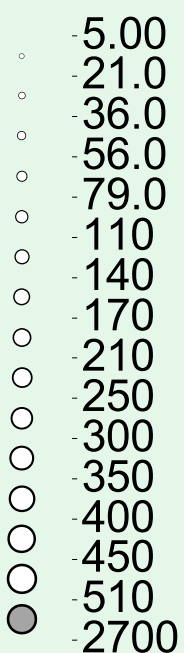


0 500 1000 Kilometers

Cr
XRF, detection limit 3 mg kg⁻¹
Number of samples 747
Median 59.0 mg kg⁻¹

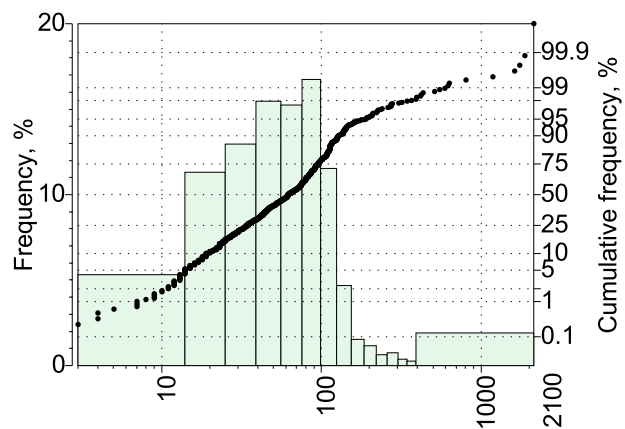


Cr mg kg⁻¹



FOREGS
Geochemical Baseline Mapping

Canary Islands

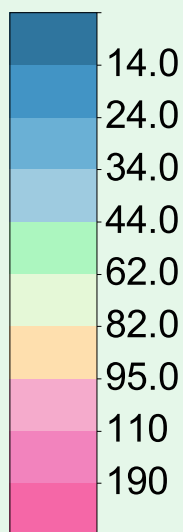


**Chromium
Subsoil**

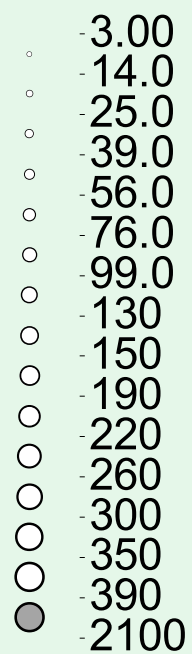


0 500 1000 Kilometers

Cr
XRF, detection limit 3 mg kg⁻¹
Number of samples 788
Median 62.0 mg kg⁻¹



Cr mg kg⁻¹



FOREGS
Geochemical Baseline Mapping

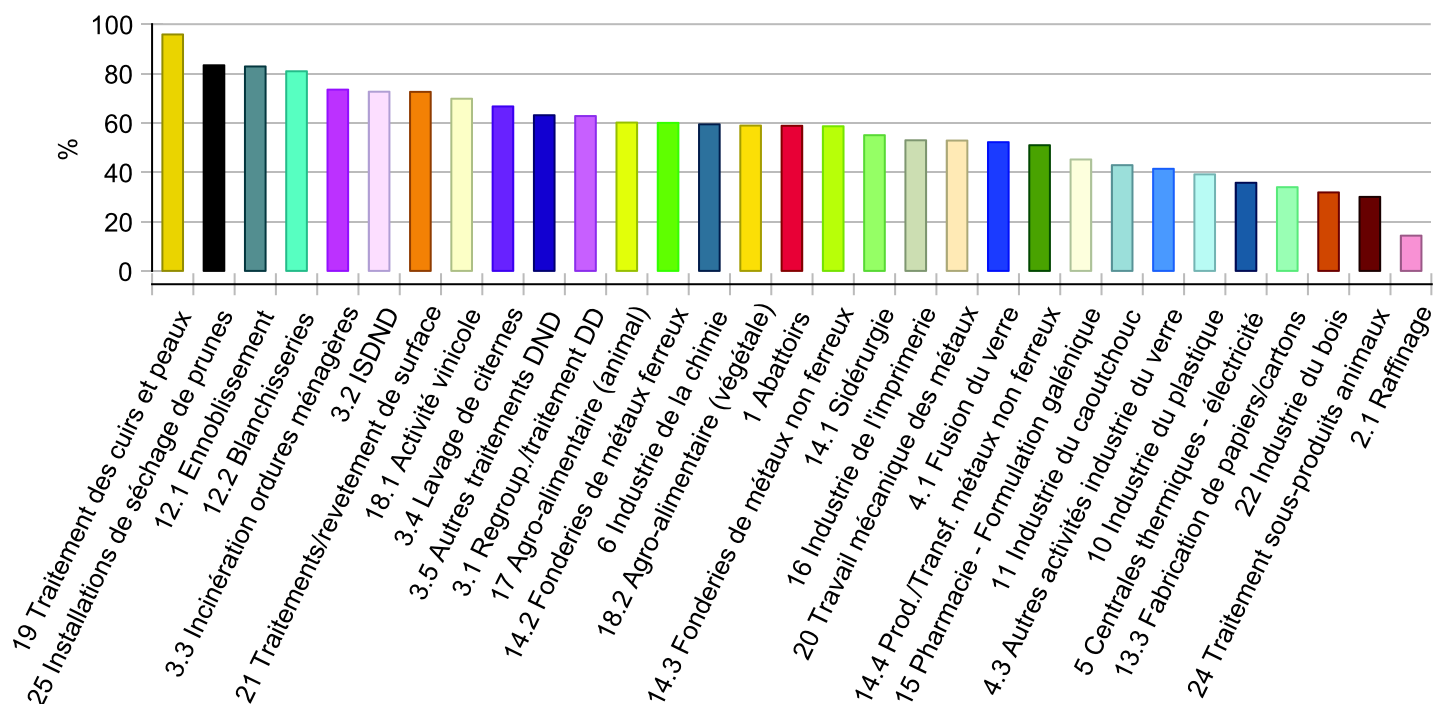
Canary Islands

Annexe 4 :

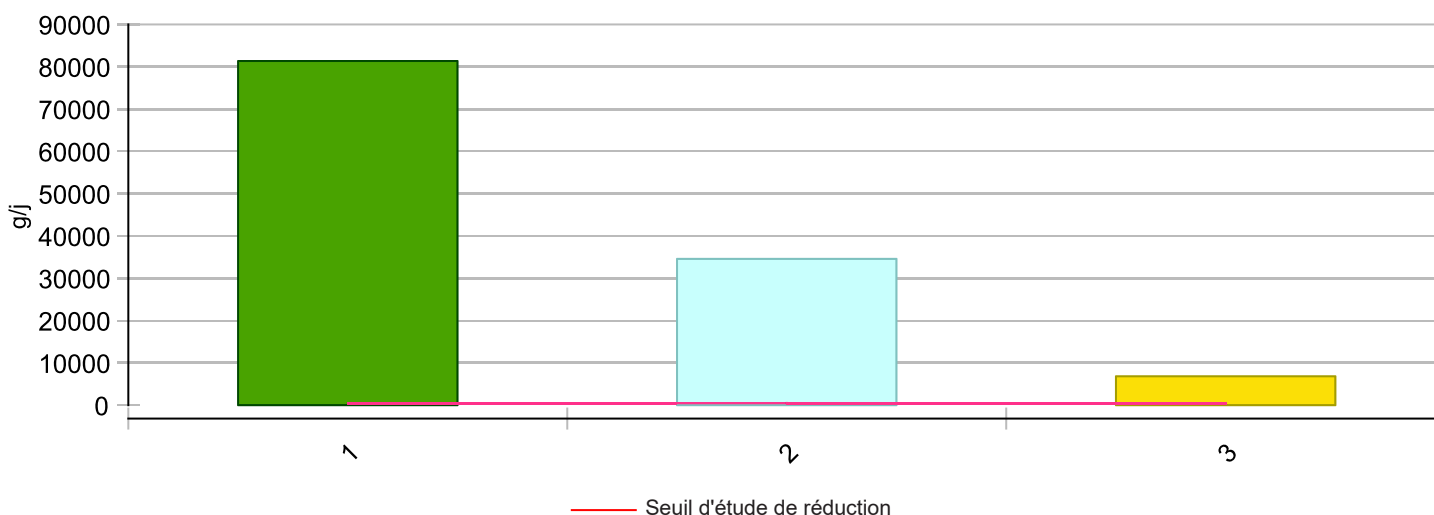
CARTES ISSUES DU FOREGS (FORum of European Geological Surveys)

Substance: 60 - Chrome et ses composés

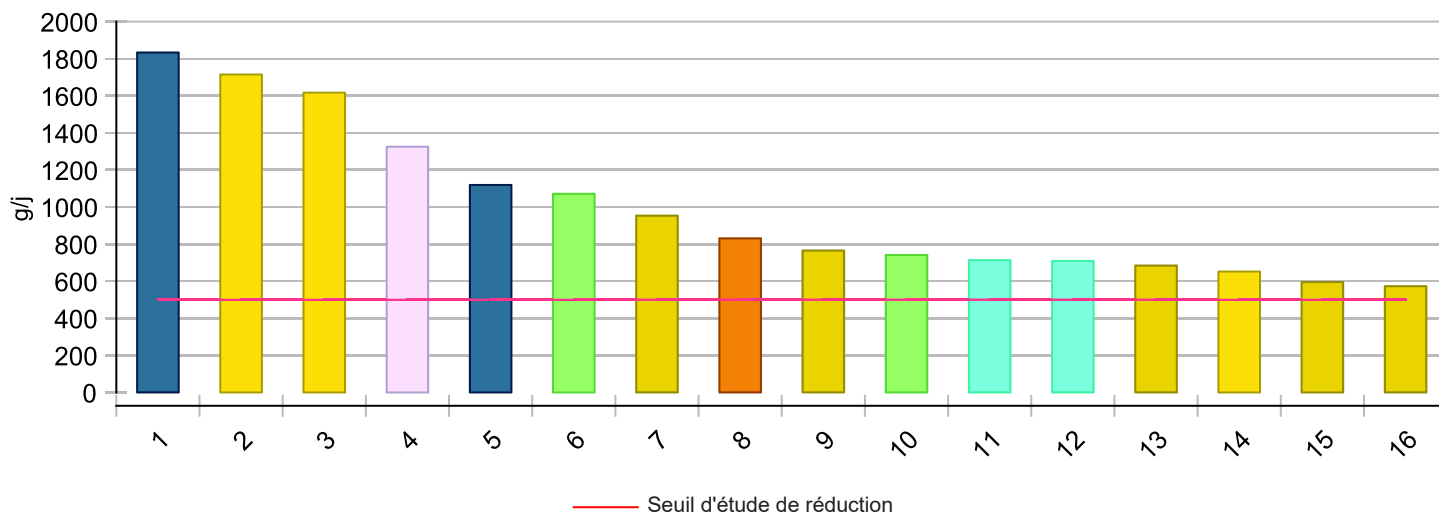
% de sites ayant quantifié au moins 3 fois la substance
(avec sélection sur les secteurs comportant plus de 10 sites et sélection des pourcentages $\geq 10\%$)



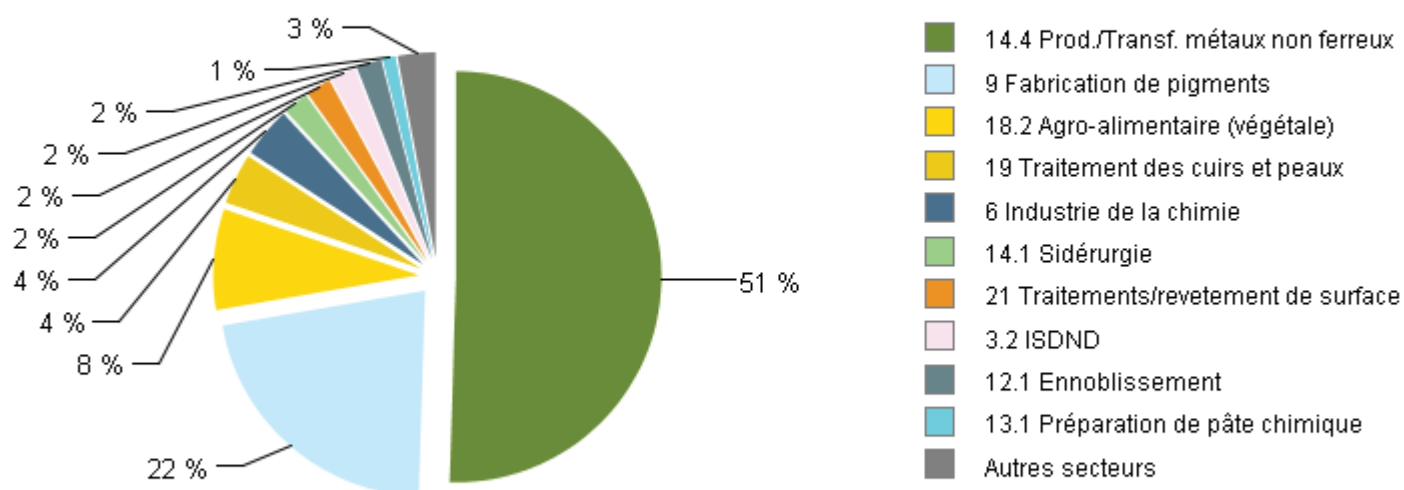
Flux moyens journaliers des sites repérés individuellement (en g/j)
(avec sélection des flux moyens journaliers > 5000 g/j)



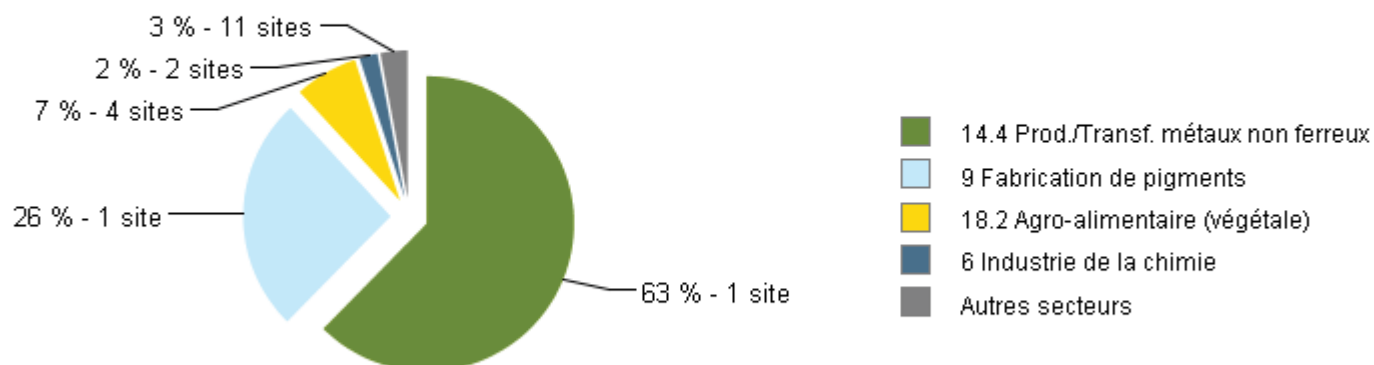
Flux moyens journaliers des sites repérés individuellement (en g/j)
(avec sélection des flux moyens journaliers > au seuil d'étude de réduction et <= 5000 g/j)



Secteurs contributeurs :
Part des flux cumulés de chaque secteur par rapport aux flux cumulés totaux (en %)



Secteurs avec des sites ayant des flux dépassant les seuils d'étude de réduction :
Part des flux* cumulés de chaque secteur par rapport aux flux* cumulés totaux (en %),
sur la base des flux individuels auxquels a été soustrait le flux seuil des études de réduction



Sites ayant des flux dépassant les seuils d'étude de réduction :
Flux* cumulés (en %),
sur la base des flux individuels auxquels a été soustrait le flux seuil des études de réduction

