

05/

Le chrome



OEIL

Observatoire de
l'environnement
Nouvelle-Calédonie

Le chrome (métal) n'existe pas à l'état naturel. Il est en général produit à partir du minerai de chromite (FeCr_2O_4).

L'intérêt principal du chrome est qu'il donne à l'acier une haute résistance à la corrosion et à la décoloration. Environ 85 % du chrome sont dédiés à cet usage (Stanin F.T. et al., 2004). Le chrome hexavalent Cr(VI) est largement utilisé dans l'industrie de l'acier et du tannage du cuir. Il sert aussi à la fabrication de pigments, au traitement des surfaces métalliques et à la préservation du bois.

En tant que métal élémentaire, le chrome est stable et non réactif. En revanche, sous sa forme Cr(VI), il est nocif pour l'environnement. Dans son état trivalent Cr(III), il ne représente pas de danger. Les autres états d'oxydation (I, II, IV et V) sont rares.

Dans cette fiche, l'accent est mis sur le Cr(VI) en raison de sa toxicité. Les composés contenant du chrome sous cette forme sont habituellement appelés des chromates.

Présentation et caractéristiques générales



CHROME

Solide - métal dur
de couleur gris
acier-argenté.Numéro d'enregistrement du produit
chimique - N° CAS 7440-47-3

Le chrome est un métal de transition qui dispose de cinq isotopes (Cr50, 51, 52, 53, 54), 22^e élément le plus répandu dans la croûte terrestre.

- **Nom anglais :** *chromium*
- **Densité :** 7,15 à 20°C
- **Solubilité :** soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique
- **Point de fusion :** 1907°C
- **Autres caractéristiques :** résiste à la corrosion et au ternissement. Seul élément solide qui n'est pas ferromagnétique à température ambiante et qui devient paramagnétique au-delà de 38°C.
- **Etats d'oxydation les plus répandus :** Cr³⁺, Cr⁶⁺.
- **Principaux dérivés du Cr(VI) :**
Les chromates contiennent tous du chrome sous sa forme hexavalente notée Cr(VI). Les substances les plus utilisées par l'industrie et identifiées comme prioritaires dans la Directive Européenne Cadre sur l'Eau sont :
- Trioxyde de chrome (CrO₃) ;
N° CAS : 1333-82-0 ;
- Dichromate de sodium (Na₂Cr₂O₇) ;
N° CAS : 10588-01-9 ;
- Chromate de potassium (K₂CrO₄) ;
N° CAS : 7789-00-6.

Valeurs indicatives en Nouvelle-Calédonie

Le milieu naturel reçoit potentiellement du Cr(III) et du Cr(VI) car ils sont contenus dans certains déchets industriels. Des dérivés du chrome sont par ailleurs importés en Nouvelle-Calédonie (en petite quantité) mais leur usage n'a pas pu être déterminé. Ils peuvent aussi se retrouver dans le milieu naturel.



(www.isee.nc, 2015)

	Moyenne annuelle en kg (calculée sur la période 2000-2014)
Trioxyde de chrome	16
Autres oxydes et hydroxydes de chrome	550
Sulfates de chrome*	1
Dichromate de sodium	10
Dichromate de potassium*	11
Autres chromates, dichromates et peroxochromates	52
Pigments et préparations contenant du chrome	522

* Ces produits n'ont pas été importés depuis 2006.

Caractéristiques écotoxicologiques du chrome

Quelques notions de toxicologie

BCF ou facteur de bioconcentration : rapport entre la concentration du composé chimique dans l'organisme vivant et celle dans le milieu (eau/air/sol). Il permet d'établir la potentialité de bioaccumulation.

CL50 : concentration pour laquelle 50 % des individus testés meurent.

DL50 : dose pour laquelle 50 % des individus testés meurent.

NOEC : plus forte concentration sans effet observable sur les individus testés.

LOEC : plus faible concentration pour laquelle un effet est observé. **PNEC** : concentration sans effet prévisible pour l'environnement.



LE CHROME

• Comportement dans le milieu

• dans l'air : le chrome métal n'est pas volatil (INERIS, 2005) ; présents à l'état solide sous la forme de fines particules, les dérivés du chrome sont peu volatiles.

• dans les sols : on trouve principalement du Cr(III) et un peu de Cr(VI). Le Cr(VI) y est largement transformé en Cr(III) (processus favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible). Dans les sédiments et le sol, le Cr(III) s'adsorbe plus que le Cr(VI) (INERIS, 2005).

• Persistance

Le temps de demi-vie du Cr(VI) dans l'atmosphère, avant sa réduction en Cr(III), est compris entre 16 heures et 5 jours (Kimbrough et al., 1999).

• Bioaccumulation

La bioconcentration du chrome semble faible. Des BCF de Cr(VI) de l'ordre de 0,03 à 0,53 ont été observés sur des vers de terre (Janssen et al., 1997).

Impacts sur l'air

En France métropolitaine, la sidérurgie et la première transformation des métaux ferreux représentent 90 % des émissions atmosphériques de chrome (INERIS, 2002) ; 10 % se partageant entre la production de matériaux de construction (verre, ciment) et les rejets issus des combustibles fossiles qui contiennent des traces de ce métal (ARPAM, 2004). Le chrome atmosphérique provient aussi de l'érosion des sols et de la mise en suspension des particules par le vent. La proportion d'émissions d'origine naturelle est très faible par rapport aux rejets d'origine anthropique (ARPAM, 2004).

De manière générale, les moyennes atmosphériques varient (INERIS, 2002) :

- zones rurales : de 0 à 3 ng/m³ ;
- zones urbaines : de 4 à 70 ng/m³ ;
- zones industrielles : de 5 à 200 ng/m³.

En 2014, les concentrations moyennes dans l'air étaient sur Nouméa comprises entre 0,92 ng/m³ (Logicoop) et 1,01 ng/m³ (Montravel). La concentration la plus forte enregistrée a été de 2,51 ng/m³ (Montravel) (Sca'Air, 2015). Mais ces valeurs ne sont qu'indicatives car la méthode de collecte des particules fines servant au dosage n'est pas conforme aux normes de référence. Pour la zone d'influence de Vale NC, les valeurs ne sont pas connues car le chrome ne fait pas partie de la liste des métaux suivis.

Impacts sur les sols

Le chrome peut y être dissous dans l'eau, adsorbé sur des constituants organiques ou inorganiques du sol, précipité en métal ou intégré à des minéraux. La forme libre ionique est la forme la plus bio-disponible (Stanin F.T. et al., 2004).

Près d'un tiers de la surface de la Nouvelle-Calédonie est constitué de sols issus de roches ultramafiques contenant notamment des minerais de chrome (Jaffré, 1993). Dans le Sud calédonien, les concentrations varient entre 13 700 et 21 900 mg/kg, soit 100 à 200 fois plus que les teneurs habituellement mesurées dans les sols. Dans l'eau des sols cultivés (recevant des engrais phosphorés), la concentration en Cr(VI) dépasse 500 µg/L, soit 10 à 50 fois plus en moyenne que celles mesurées sous végétation naturelle (Becquer et al., 2003).

L'activité microbienne des sols est diminuée par la présence de chrome (Shi et al., 2002).

Sur la base des différentes études recensées, l'INERIS propose comme PNEC pour les sols : 0,031 mg de Cr(VI)/kg sol humide et 3,2 mg Cr(III)/kg sol humide (INERIS, 2005).

Impacts sur la végétation

En grande majorité, le chrome du sol se trouve sous forme minérale insoluble et ne présente aucun danger pour les plantes. En revanche, du chrome mobile et soluble est observé dans l'eau du sol. Cette fraction toxique, disponible pour les plantes, est peu abondante sous végétation naturelle mais augmente considérablement dans les terrains agricoles recevant des engrais phosphorés. Le phosphore favorise massivement le passage dans l'eau du sol du chrome sous sa forme Cr(VI) et le risque de toxicité est par conséquent réel (Becquer et al., 2003).

Dans un sol neutre ou basique, le chrome est davantage disponible vis à vis des plantes (INERIS, 2005).

En Nouvelle-Calédonie, un effet toxique du Cr(VI) a été constaté sur des mandarinières cultivées sur sol ferrallitique en raison d'un apport en phosphore. Etant entré en compétition avec le chrome, il a provoqué une remise en solution du Cr(VI) (Becquer et al. 2003 in L'huillier et al., 2010).

L'intoxication par le chrome se traduit le plus généralement par une diminution de la vitesse de croissance suivie du dépérissement de la plante lorsque l'intoxication est sévère (Jaffré, 1980).

Quelques résultats d'écotoxicité sont disponibles pour les petits pois, l'avoine, la laitue, la tomate, le navet et le cresson. Les NOEC sont variables. Les plus faibles sont de 0,35 mg Cr(VI)/kg sol sec. Les études ont montré des effets sur la germination.

Impacts sur la faune

Les composés solubles du Cr(VI) sont très toxiques lors de l'inhalation et de l'ingestion. Rein, foie, rate, poumons sont touchés prioritairement. Les effets par voie cutanée sont également importants. Par inhalation, les effets sont les suivants : légère irritation, accumulation de macrophages, hyperplasie, inflammation, diminution des fonctions respiratoires. Plusieurs études ont montré les effets cancérigènes de composés contenant du Cr(VI) en exposition chronique (plusieurs années) avec le développement d'adénomes pulmonaires et adénocarcinomes chez la souris et le rat. Le Cr(VI) a des effets sur la reproduction et le développement de rongeurs : diminution de la taille et du poids du fœtus, augmentation des résorptions d'embryons, augmentation du nombre de malformations, baisse de la fertilité (INERIS, 2005).

Des valeurs de toxicité sont données dans le tableau ci-dessous (INERIS, 2005) :

Toxicité par exposition de courte durée

Par inhalation : CL50 à partir de 33 mg/L chez le rat.

Par voie cutanée : DL50 à partir de 380 mg Cr(VI)/kg chez le lapin.

Par voie orale : DL50 à partir de 13 mg Cr(VI)/kg chez le rat.

Toxicité par exposition longue

Pour une exposition au Na₂Cr₂O₇* pendant 30 à 90 jours :

- dyspnée pour 0,2 mg Cr(VI)/m³
- fibrose pour des concentrations > à 0,1 mg Cr(VI)/m³
- hyperplasie pour des concentrations > à 0,05 mg Cr(VI)/m³

Pour les annélides (vers), CL50 = 146 mg Cr/kg sol sec sur 28 jours. Pour les micro-organismes, CL50 = 3,2 mg Cr/kg sol sec sur 28 jours.

* contient du Cr(VI)



LE CHROME

• Comportement

La solubilité du Cr(VI) est importante alors que le Cr(III) est généralement peu soluble et fortement adsorbé par les particules (INERIS, 2005). Le Cr(III) peut être oxydé en Cr(VI) en présence d'oxygène dissous ou de dioxyde de manganèse. Au contraire, les minéraux contenant du fer II et la matière organique réduisent le Cr(VI) en Cr(III) (Stanin F.T. et al, 2004).

• Persistance

Aucune donnée sur la persistance n'a été portée à notre connaissance.

• Bioaccumulation

Le chrome peut être bioaccumulé par divers organismes. Il peut aussi être bioconcentré dans le réseau trophique (Adetogun, 2010). Des BCF de 2 300 à 29 000 ont été rapportés pour des populations naturelles d'algues exposées à du Cr(VI) alors que des BCF de 20 à 215 ont été estimés sur des algues collectées dans le Rhin (INERIS, 2005). Chez les poissons, le Cr(III) semble s'accumuler un peu plus que le Cr(VI) qui ne s'y accumule pas : des BCF de l'ordre de 1 pour le Cr(VI) et de 260 à 800 pour le Cr(III) ont été mesurés (INERIS, 2005).

Sur la base des différentes études recensées, l'INERIS propose comme PNEC pour l'eau : 4 100 ng Cr(VI)/L et 4 700 ng Cr(III)/L (INERIS, 2005).

Impacts sur l'état de l'eau

Dans le monde, la concentration en chrome dans les lacs et rivières varie généralement entre 26 ng/L et 5 200 ng/L (Kotas et al. 2000). En France métropolitaine, les fleuves les moins contaminés présentent des concentrations en chrome dissous de l'ordre de 1 000 à 2 000 ng/L (Caplat C., 2001). Dans le Sud calédonien, sur le réseau d'observation de l'état des rivières dans la zone d'influence de Vale NC, les concentrations mesurées dans les rivières sont le plus souvent inférieures à 10 000 ng/L (données de Vale NC).

Impacts sur les écosystèmes

Les équilibres entre populations peuvent être modifiés en cas de pollution au chrome. Il a été montré par exemple que pour de faibles concentrations

en chrome, la croissance fongique est stimulée car il a un effet inhibiteur sur d'autres micro-organismes plus sensibles (bactéries, algues, protozoaires) (FAO). Pour certaines plantes (mousses Rhynchostegium), des concentrations supérieures à 200 mg/kg ont été enregistrées dans un cours d'eau connu pour être pollué au chrome (FAO).

Impacts sur la végétation

Le chrome inhibe la croissance de certaines algues, la synthèse de chlorophylle, la multiplication cellulaire, la croissance des frondes (lentilles d'eau), provoque une diminution du poids et de la longueur des racines (mille-feuille aquatique d'Eurasie). Pour certaines plantes (mousses Rhynchostegium), des concentrations supérieures à 200 mg/kg ont été enregistrées dans un cours d'eau connu pour être pollué au chrome (FAO). Des valeurs de toxicité sont données dans le tableau ci-dessous :

Toxicité par exposition de courte durée	Toxicité par exposition longue
Pour les algues, des CL50 de 0,032 à 6,4 mg/L de Cr(VI) ont été rapportées (Merian, 1984).	Pour les algues, les NOEC commencent à 0,011 mg/L de $K_2Cr_2O_7^*$, sur 72 heures.
	Pour les plantes aquatiques, les NOEC commencent à 0,1 mg/L de $Na_2Cr_2O_7^*$, sur 8 jours (INERIS, 2005).

Impacts sur la faune

Le chrome peut induire de nombreux effets chez les poissons : physiologiques, histologiques, biochimiques, enzymatiques et génétiques (Velma et al., 2009). Des valeurs de toxicité sont données dans le tableau ci-dessous :

Toxicité par exposition de courte durée	Toxicité par exposition longue
Pour le rat, des DL50 de 1800 mg/kg (de chlorure chromique) et de 3250 mg/kg (de nitrate chromique), par voie orale, ont été rapportées (Merian, 1984).	Pour les poissons, les NOEC commencent à 10 $\mu g/L$ de $Na_2Cr_2O_7^*$, sur 8 mois. Pour les crustacés, les NOEC commencent à 0,5 mg/L de $K_2Cr_2O_7^*$, sur 14 jours. Pour les Coelentérés, les NOEC commencent à 35 $\mu g/L$ de $K_2Cr_2O_7^*$, sur 11 jours. Pour les insectes, les NOEC commencent à 1,1 mg/L de $K_2Cr_2O_7^*$, sur 25 jours. (INERIS, 2005)

* contient du Cr(VI)



LE CHROME

• Comportement dans le milieu

La solubilité du Cr(VI) est importante alors que le Cr(III) est généralement peu soluble.

• Persistance

le Cr(VI) est rapidement réduit en Cr(III) (CNRT Nickel et son environnement, 2015).

• Bioaccumulation

Le chrome dissous est généralement incorporé dans du matériel biologique comme les squelettes et coquilles (Stanin F.T. et al, 2004). Même si le chrome peut être abondant dans les producteurs primaires, il n'y a pas de preuve d'amplification dans la chaîne alimentaire (Eisler, 1986).

Des études rapportent des BCF de 9 100 en Cr(VI) et 2 800 en Cr(III) pour les moules. Des BCF de 190 à 500 en Cr(VI) et 12 000 à 130 000 en Cr(III) ont aussi été mesurés pour quatre espèces de phytoplancton (INERIS, 2005).

Sur la base des différentes études recensées, l'INERIS propose comme PNEC pour l'eau de mer : 3 400 ng/L Cr(VI) (INERIS, 2005). Il n'existe pas de PNEC pour le Cr(III) en milieu marin.

Impacts sur l'état de l'eau de mer

Dans le monde, la concentration en chrome dans l'eau de mer varie généralement entre 5,2 ng/L et 832 ng/L (Kotas et al. 2000). Dans le lagon Sud de Nouvelle-Calédonie, sur le réseau de suivi marin de Vale NC, les concentrations en chrome varient entre 20 ng/L et 1 860 ng/L et en Cr(VI) entre 30 ng/L et 1 400 ng/L (données de Vale NC/laboratoire AEL/LEA).

Impacts sur les fonds marins

Le chrome étant massivement adsorbé par les particules en suspension, il finit par sédimenter. Le chrome, accumulé dans les sédiments, peut passer en phase dissoute, notamment lorsque les sédiments sont remaniés (brassés). Les risques d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) existent mais sont très faibles. En Nouvelle-Calédonie, les concentrations en chrome sont de l'ordre de 2 600 $\mu g/g$ dans les sédiments sous influence océanique et 7 800 $\mu g/g$ dans les sédiments sous influence terrigène (Beliaeff et al. 2011). Les valeurs maximales relevées sur le réseau Vale NC sont de l'ordre de 16 000 $\mu g/g$ à la sortie du creek de la Baie Nord (données de Vale NC/laboratoire AEL/LEA).

Impacts sur la faune et la flore

Le Cr(VI), toxique pour la faune d'eau douce à une concentration relativement élevée, est peu toxique dans l'eau salée (Chiffolleau J.C. 2001). Malgré tout, il provoque des anomalies dans le développement larvaire des bivalves (CNRT, 2015). Contrairement à d'autres métaux, le chrome ne se concentre pas fortement dans les tissus des invertébrés (Chiffolleau, 1994). Quelques résultats d'écotoxicité sont disponibles :

Toxicité par exposition de courte durée	Toxicité par exposition longue
Pas de données disponibles.	Pour les algues, les NOEC (120 heures) commencent à 0,35 mg/L de $K_2Cr_2O_7^*$. Pour les invertébrés, les LOEC les plus faibles mesurées sont de 0,01 mg/L de $K_2Cr_2O_7^*$ pour le crabe sur une durée de 7 jours (INERIS, 2005).

* contient du Cr(VI)

Quelles sont les réglementations qui concernent le chrome ?



INTERNATIONALES

- Directive n° 2011/37/UE du 30/03/11 modifiant l'annexe II de la directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil
relative aux véhicules hors d'usage
- Arrêté du 2 février 1998 (86/280/CE) 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
- > concentrations maximales de chrome VI **0,1 %** par unité de poids de matériau homogène
- Directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques
- Arrêté du 8 janvier 1998 (86/278/CE)
- > fixe les descriptions techniques applicables à l'épandage des boues sur les sols agricoles
- Règlement (CE) no 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006
- > teneur maximale du ciment en chrome VI soluble **0.0002%** du poids sec total
- Directives de qualité pour l'eau de boisson (OMS, 2004)
- > **50 µg/L**
- Directives de qualité pour l'air (OMS, 2004)
- > un risque unitaire de **0.04** établi pour **1 µg/m³** de chrome VI

NATIONALES

- Arrêté du 17 juillet 2009
Mesures de prévention ou de limitation de l'introduction de polluants dans les eaux souterraines
- > identifie le chrome comme substance dangereuse
- Arrêté du 30 juin 2005 (PNAR : Programme National d'Assainissement Rural)
- > identifie le chrome comme substance à suivre en milieu aquatique (eau douce et mer).
- Arrêté du 31 janvier 2008
seuils de rejet dans les milieux
- > dans l'air **100 kg/an** pour le chrome
Pas de valeur pour le chrome VI
- > dans l'eau **50 kg/an, 200 g/j** pour le chrome
30 kg/an pour le chrome VI
- > dans le sol **50 kg/an** pour le chrome
30 kg/an pour le chrome VI
- Arrêté du 25 janvier 2010
polluants spécifiques de l'état écologique
- > Norme de Qualité Environnementale (NQE) pour le chrome **3.4 µg/L**
- Code de la santé publique/ Arrêté du 11 janvier 2007
qualité des eaux destinées à la consommation humaine (hors eaux conditionnées)
- > limite de qualité pour le chrome **50 µg/L**
- Arrêté du 28 décembre 2010
qualité des eaux conditionnées
- > limite de qualité pour le chrome **50 µg/L**
- > limite de qualité - exigences de qualité et mention d'étiquetage relatives à l'alimentation des nourrissons pour le chrome **5 µg/L**
- Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012
exposition professionnelle
- > limites pour le chrome VI et ses composés **0,001 mg/m³** sur 8 heures
0,005 mg/m³ sur le court terme
- Arrêté du 20 juin 2002
rejets des chaudières présentes dans une installation nouvelle ou modifiée d'une puissance supérieure à 20 MWth
- > concentration maximale dans les effluents liquides pour le chrome et ses composés **0.5 mg/L**
- > flux journalier maximal pour le chrome et ses composés **1 kg/j**

LOCALES

- Code minier
réglementation de la prospection, de la recherche, de l'exploitation, la détention, la possession, la circulation et la transformation de chrome
- Arrêté n°178/2005 du 30 décembre 2005 (Vavouto – Koniambo Nickel) ;
déclaration obligatoire pour les installations
seuils de rejet de chrome et composés
- > dans l'air **100 kg/an** pour le chrome et ses composés
- > dans l'eau **50 kg/an** pour le chrome et ses composés
30 kg/an pour le chrome VI
- Arrêté n°79-295/SGCG du 19 juin 1979
normes de potabilité des eaux destinées à la consommation (hors eaux conditionnées)
- > limite de qualité pour le chrome **50 µg/L**
- Arrêté n° 2005-549/GNC du 17 mars 2005
normes de potabilité des eaux conditionnées
- > limite de qualité pour le chrome VI **50 µg/L**
- Arrêté n° 2011-443/GNC du 22 février 2011 portant modification de l'arrêté n° 2005-549/GNC du 17 mars 2005
normes de potabilité des eaux conditionnées
- > normes de potabilité exigées pour les eaux conditionnées destinées aux nourrissons pour le chrome VI **5 µg/L**



Retrouvez une bibliographie complète
www.oeil.nc/fr/page/fiches-polluants

