



CHROME¹

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

Rédaction : MIGNE Virginie, CLAUDE Théo

Vérification : QUERON Jessica

Approbation : BOUDET Céline

1. Physico-chimie^{2, 3, 4}

Le chrome (n° CAS : 7440-47-3), Cr, est un métal de transition. Ubiquitaire, il est très répandu dans la croûte terrestre. Les sources de chrome sont à la fois naturelles et anthropiques.

Le chrome existe sous deux formes : trivalent et hexavalent noté respectivement Cr(III) et Cr(VI). Ils correspondent à divers composés contenant du chrome à l'état d'oxydation +3 et +6.

Le chrome et ses composés ne sont pas ou peu volatils. Dans l'environnement, le Cr(VI) est très instable : il est généralement réduit en composés trivalents mais peut persister dans sa forme hexavalente en fonction des conditions météorologiques.

Le chrome se trouve essentiellement sous forme particulaire dans l'atmosphère. Il peut être transporté dans l'atmosphère pour se déposer sur de longues distances.

2. Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au Portail Substances Chimiques (PSC)¹ et, le cas échéant, au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 30/06/2020 » (Ineris-20-200358-2190502-v 3.0 – Mai 2021) mis à jour régulièrement.

2.1. Concentration dans l'air ambiant

Il convient de noter que la concentration de chrome dans l'air est souvent exprimée en chrome total et non chrome VI. A ce jour, il n'existe pas de valeurs de gestion du chrome quel que soit son degré d'oxydation considéré. La méthodologie de gestion des émissions incite à la diminution des rejets afin de limiter les concentrations aux abords des installations et ainsi l'exposition des populations⁵.

Néanmoins, contrairement au chrome III qui ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme, il convient de rappeler que le chrome VI est hautement toxique. En effet, ce dernier est classé par le CIRC-IARC⁶ comme cancérigène certain par inhalation pour l'homme.

Le rapport de l'Ineris (2019)⁷ concernant le « choix des Valeurs Toxicologiques de Références » fait mention de VTR définie pour le chrome tri- et hexavalent reprises dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : VTR retenues pour une exposition chronique par inhalation

Type d'effet	Voie d'exposition	Exposition	VTR	Source, année
Chrome III (composés solubles)				
Effet à seuil	Inhalation	Subchronique	100 ng/m ³	ATSDR 2012 ⁸
Chrome III (composés insolubles)				
Effet à seuil	Inhalation	Chronique	2000 ng/m ³	Ineris (2019)
Chrome VI				
Effet à seuil	Inhalation d'aérosols	Chronique	8 ng/m ³	US EPA 1998 ⁹
Effet à seuil	Inhalation de particules	Chronique	30 ng/m ³	OMS CICAD 2013 ¹⁰
Effet sans seuil	Inhalation	Chronique	40 (ng/m ³) ⁻¹	OMS CICAD 2013

2.2. Dépôts atmosphériques

A l'heure actuelle, aucune valeur de gestion n'est disponible concernant les dépôts atmosphériques de chrome.

3. Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles en France.

3.1. Concentrations dans l'air ambiant

Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre. Le principal minéral de chrome s'appelle la chromite (FeCr_2O_4). Le chrome est principalement concentré dans les roches. Seuls les composés trivalents (chrome III) et hexavalents (chrome VI) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives. Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques.

D'après le CITEPA, les émissions de chrome ont été divisées environ par 15 entre 1990 et 2020. Elles sont principalement issues de l'industrie manufacturière qui s'est dotée de dépoussiéreurs plus efficaces et plus nombreux.

Par manque de données spécifiques au chrome VI, les concentrations sont exprimées par défaut en chrome total.

La base de données Geod'Air¹¹ recense les valeurs de fond en France. Le tableau 2 présente les valeurs mesurées dans différents types d'environnements entre 2019 et 2021.

Tableau 2 : Valeurs de fond en chrome mesurées en France métropolitaine

Environnements	Moyenne (ng/m^3)	Nombre de stations
Urbain	3,6	2
Industriel	1,3	1

La moyenne en zone industrielle est à utiliser avec prudence car elle est issue de mesures réalisées au niveau d'une seule station.

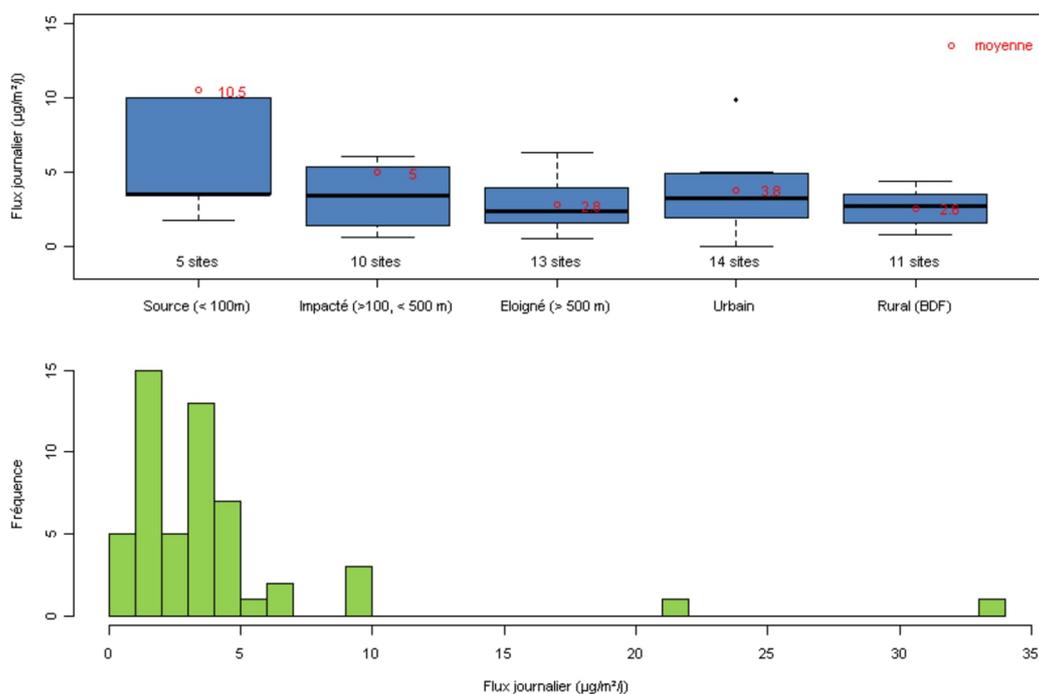
Tableau 3 : Concentrations ubiquitaires du chrome

Concentration ubiquitaire
< 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

3.2. Dépôts atmosphériques

Un rapport de l'ADEME-SOGREAH¹² mentionne que les flux de retombées atmosphériques (moyenne des flux moyens départementaux) en chrome sont de l'ordre de 2,4 g/ha/an sur les sols agricoles (flux calculés à partir de données de campagnes de mesures réalisées entre 2000 et 2002). Ces retombées atmosphériques correspondent à environ 7 % des entrées de chrome sur les sols agricoles.

Les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 2,6 et 3,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle



Source : La jauge est située en proximité directe de l'UIOM ($r < 100 \text{ m}$)

Impacté : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion ($100 \text{ m} < r < 500 \text{ m}$)

Eloigné : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion ($500 \text{ m} < r < 1\,000 \text{ m}$)

Urbain : Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural : Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

Remarque : Sites = Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Figure 1 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le chrome établis par l'Ineris (2012)

4. Méthodes de mesure des concentrations¹³

Pour les métaux hors mercure, compte tenu des voies d'exposition potentielles à ces substances, la concentration particulaire associée au PM₁₀ dans l'air ainsi que les dépôts atmosphériques particuliers doivent être quantifiés.

Les mesures de chrome total dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

4.1. Mesure des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives : Préleveurs de la fraction PM₁₀

Les prescriptions des normes NF EN 12341 « Détermination de la fraction PM₁₀ de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai *in situ* pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage » et NF EN 14902 peuvent être utilisées pour assurer les prélèvements du chrome.

Il est recommandé d'utiliser un des systèmes de prélèvement d'air de référence ou un préleveur équivalent, équipé d'une tête de prélèvement PM₁₀. La norme NF EN 12341 définit ces systèmes de référence et les critères permettant de juger si un préleveur est équivalent. Le LCSQA recommande l'utilisation d'un préleveur bas débit (LVS : Low Volume Sampler) qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voir plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (Ø 47 mm).

Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur à gros volume (HVS : High Volume Sampler) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø 150 mm), il est nécessaire (voir EN 12341 et EN 14902) de montrer l'homogénéité du dépôt sur le filtre.

Le LCSQA recommande l'utilisation de deux types de filtres :

- les filtres en Téflon PTFE, Ø47 mm, présentent des teneurs en éléments métalliques très faibles, ils sont utilisés pour des prélèvements journaliers qui engendrent une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon,
- les filtres en fibre de quartz, Ø47 mm occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles pour des prélèvements hebdomadaires ou plus. Les filtres 100% quartz (pas de liant) sont privilégiés car présentent des valeurs de blanc plus faibles.

Le chrome présent dans les particules atmosphériques est recueilli sur un filtre de diamètre variant de 47 à 150 mm, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur par micro-ondes (système clos). L'échantillon liquide est ensuite dilué puis analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant pour des faibles niveaux. Il est essentiel de s'assurer d'avoir un faible blanc de filtre avant les prélèvements. L'analyse permet alors de quantifier le chrome (III) et chrome (VI) sans distinction.

Dans le cas où il est nécessaire de quantifier le chrome (VI) et le chrome total, la méthode de prélèvement doit alors être adaptée en tenant compte notamment des niveaux de concentrations attendus. A ce titre, il peut être nécessaire d'utiliser un préleveur à particules à haut débit voire à très haut débit (30 ou 70 m³/h) équipé de filtre à quartz et d'une tête de coupe PM₁₀. Le prélèvement doit s'étendre sur plusieurs jours consécutifs afin de s'assurer une collecte de poussières suffisante. Pour cela, il est recommandé de collecter les poussières pendant 7 jours. Le filtre est ensuite coupé en deux parties égales pour mesurer d'une part le chrome total sur un ½ filtre et d'autre le chrome (VI) sur l'autre ½ filtre, et ainsi avoir la part de chrome (VI) par rapport au chrome total.

Au niveau analytique, le chrome (III) est analysé par ICP-MS 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 chromatographie ionique et détection spectrophotométrique après dérivation post-colonne. La limite de limite de quantification d'analyse en chrome (VI) annoncée par le laboratoire est de 2 ng/filtre.

Le tableau suivant présente les limites de quantification attendues pour le chrome (VI) pour un prélèvement pendant 7 jours selon le préleveur utilisé.

Tableau 4 : limites de quantification du Cr(VI) selon le préleveur utilisé, pour un prélèvement 7 jours

Préleveur	Débit (m ³ /h)	Volume prélevé (m ³)	Limite de quantification (ng/m ³) sur 1 filtre	Limite de quantification (ng/m ³) sur ½ filtre
Haut débit	30	5 040	0,0004	0,0008
Très Haut débit	70	11 760	0,0002	0,0003

Les limites de quantification permettent d'atteindre des niveaux de concentration en chrome (VI) bien inférieurs à 10% de la VTR à seuil fixée à 30 ng/m³ fixée pour les particules.

Il n'est pas recommandé d'imprégner les filtres quartz pour les prélèvements air ambiant. Notons toutefois qu'il est possible qu'une partie du chrome (III) se transforme en chrome (VI), entraînant alors potentiellement une majoration de la concentration en chrome (VI). Cette possible majoration est à prendre en considération notamment si les concentrations mesurées en chrome (VI) sont supérieures la valeur de référence. Pour limiter cette transformation, il est recommandé de procéder à l'analyse le plus rapidement possible après la fin du prélèvement. Néanmoins, si le ratio Cr(VI)/Cr(III) est de l'ordre de ou inférieur à 1%, il est vraisemblable qu'une part substantielle du Cr(VI) mesuré soit en réalité majoritairement issue d'une oxydation partielle du Cr(III) en Cr(VI) lors du stockage du filtre (entre le prélèvement et l'analyse). Si le ratio Cr(VI)/Cr(III) est >> 1%, la part de Cr(VI) issue de l'oxydation partielle du Cr(III) est probablement négligeable et le Cr(VI) mesuré peut être considéré comme présent dans le prélèvement d'air et être comparé à la VTR.

Enfin, une attention particulière devra être portée sur :

- la **quantité prélevée** qui doit être suffisante pour se situer au-dessus de la limite de quantification analytique du chrome (VI),
- le **ratio signal/blanc** qui doit être suffisamment élevé pour s'affranchir de la présence de traces de Cr(VI) sur les supports de prélèvement.

4.2. Mesure des dépôts atmosphériques

4.2.1. Jauges/collecteurs de dépôts

Les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux de chrome doivent être réalisés selon la norme NF EN 15841 avec des jauges/collecteurs de dépôts humides (pour recueillir uniquement les particules humides sédimentables) ou des jauges/collecteurs de dépôts totaux (pour recueillir toutes les particules sèches et humides sédimentables), jauges de type « Bergerhoff » de préférence.

Toutes les pièces de la jauge/collecteur en contact avec l'échantillon doivent être inertes vis-à-vis du chrome donc de préférence en polyéthylène haute densité ou avec un revêtement en Téflon.

Après collecte, l'échantillon est transmis au laboratoire d'analyse dans la bouteille de collecte ou dans le récipient de collecte. Le chrome est solubilisé par des techniques de digestion et analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant pour de faibles niveaux de dépôts.

Le flux de dépôts atmosphériques est exprimé en $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$.

4.2.2. Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en chrome est dosée dans les tissus, exprimée en $\mu\text{g}/\text{g}$ de matière sèche.

Prélèvement *in situ* de lichens et mousses

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en chrome est dosée dans leurs tissus, exprimée en $\mu\text{g/g}$ de matière sèche.

4.3. Synthèse

	Méthodes	Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection
Mesures intégrées	<u>Air ambiant</u> Préleveur de la fraction PM_{10}	NF EN 12341	24 h en général	NF EN 14902	GFAAS ou ICP-MS	De 0,7 à 10 ng/m^3
	<u>Cr(VI)</u> <u>Cr</u>	-	7 jours	-	GFAAS ou ICP-MS IC-détection spectrophotométrique	2 ng/filtre 500 ng/filtre
	<u>Dépôt atmosphérique</u> Jauge / Collecteur de dépôts	NF EN 15841	Le mois \pm 3 jours (X43-014)	NF EN 15841	ICP-MS GFAAS	De 0,4 à 2,9 $\text{ng/m}^2/\text{j}^*$ 13 $\text{ng/m}^2/\text{j}^*$
Biosurveillance	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à l'année		GFAAS ou ICP-MS	
	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904				

* pour l'échantillonnage de dépôts totaux et de dépôts humides

5. Références

1 <https://substances.ineris.fr/fr/substance/668>

2 Ineris, 2005 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Chrome et ses dérivés, Version 2, INERIS–DRC-01-05590-00DF253, 80 p.

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

4 Environnement Canada and Santé Canada (1994). *Liste des substances d'intérêt prioritaire* - Rapport d'évaluation : Le chrome et ses composés.

5 Arrêté du 31 janvier 2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transferts de polluants et des déchets

6 CIRC-IARC (2020), Chromium (VI) compounds, IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans, volume Sup 7, 49, 100C, p. 147-168. <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>

7 Ineris, 2019, Choix de la valeur toxicologique de référence, Chrome et composés Tri- et hexavalents, Version 1.2 DRC-17-163632-11556B, 38 p.

8 ATSDR, 2012 - Toxicological profile for chromium. US Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=62&tid=17>

9 US EPA, 1998 - Toxicological Review of trivalent Chromium. US Environmental Protection Agency. http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0028tr.pdf

10 OMS CICAD, 2013 - Concise International Chemical Assessment Document 78 - *Inorganic Chromium (VI) Compounds*. World Health Organization. http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad_78.pdf

11 Données de la base Geod'Air disponibles sur <https://www.geodair.fr/donnees/consultation>

12 ADEME-SOGREAH (2007) Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine.

13 LCSQA (2016), Surveillance des métaux dans les particules en suspensions, Convention n°2200997038, 33p.