

Pollution au chrome VI : le prochain scandale sanitaire ?



NOTRE EXPERT

DR GILLES MAILHOT, directeur de recherche au CNRS, ICCF, Fédération des recherches en environnement, université Blaise-Pascal/CNRS/INRA/Sigma Clermont

100 000

personnes (hors soudeurs) sont exposées en France au chrome VI dans leur travail.

Près de **94 % des émissions industrielles de chrome dans l'environnement** se sont faites dans le milieu aquatique (Ineris, 2014). Ce chrome provient surtout des eaux usées, des boues de stations d'épuration et des liquides résiduels des déchetteries (Anses).

12 000 tonnes

de minerais de chrome et 6 000 tonnes de composés du chrome VI ont été utilisées par l'industrie française en 2012.

Le chrome VI fait partie des **10 substances chimiques émergentes** choisies pour être mesurées dans les eaux destinées à la consommation humaine par l'Anses en accord avec la Direction générale de la santé.

Cet élément chimique, essentiellement généré par l'homme et déjà connu pour sa toxicité, se retrouve dans l'eau des rivières, voire dans l'eau du robinet. Pourquoi ?

Quelles sont les conséquences ? **Texte Frederika Van Ingen**

Erin Brockovich, vous souvenez-vous d'elle ? Cette femme travaillant dans un cabinet d'avocats, incarnée par Julia Roberts dans un film de Steven Soderbergh (2000), avait enquêté sur une affaire de pollution de l'eau potable dans la petite ville de Hinkley, en Californie. En 1996, elle avait obtenu 333 millions de dollars de dédommagement auprès de la compagnie responsable, Pacific Gas and Electric Company (PG&E), pour les victimes. Le polluant incriminé était le chrome VI, aussi appelé chrome hexavalent. Il s'était retrouvé dans l'eau du robinet à de fortes concentrations, provoquant des pathologies dans la population, notamment des cancers.

Ce polluant chimique, aux effets connus donc, fait partie des « métaux traces toxiques », avec une particularité : le chrome VI n'existe pas, ou très peu, dans la nature. Ce composé est essentiellement créé par l'activité humaine. Par exemple, lors de la fabrication du ciment et du béton : le chauffage de l'argile, utilisée comme matière première, transforme le chrome III qu'elle contient naturellement en chrome VI.

Problème : la plupart des réglementations, en France comme ailleurs, ne font pas la différence entre ces deux composés. C'est un peu par hasard qu'en 2012 Gilles Mailhot, directeur de recherche au CNRS, le découvre lorsqu'il est contacté par MS, une entreprise clermontoise. Celle-ci, spécialisée dans le traitement des effluents industriels, cherche une solution pour dépolluer les eaux chargées en chrome VI qui sortent des centrales à béton. Ce produit ne lui est pas inconnu : « J'avais étudié sa chimie dans l'eau durant ma thèse de doctorat et, lors de mes premières années au CNRS, j'avais travaillé sur la réduction du chrome VI en chrome III par photoréduction. Je connaissais donc bien ses propriétés physico-chimiques, mais moins bien sa toxicité. » Il compile les connaissances sur le sujet, et découvre cette spécificité : les normes françaises sur les concentrations en chrome dans l'eau destinée à la consommation humaine

(50 microgrammes par litre — $\mu\text{g/l}$ — selon un arrêté de 2007) concernent le chrome total, c'est-à-dire le chrome III et le chrome VI. « Une aberration en soi, constate le chimiste, puisque le chrome III est un oligoélément essentiel, présent à l'état naturel et indispensable à la vie, tandis que le chrome VI est connu pour ses propriétés irritantes et cancérigènes. »

Le chrome VI affecte la croissance des plantes et de certains poissons, ainsi que la fécondité de vertébrés

Pourquoi n'existe-t-il pas de norme spécifique pour le chrome VI ? « Parce que, jusqu'à récemment, on savait mesurer le chrome total, mais pas le chrome VI en dessous de 100 $\mu\text{g/l}$, analyse Gilles Mailhot. Et même, depuis qu'on sait le faire, moins d'une dizaine de laboratoires en France sont équipés du matériel nécessaire, très coûteux ou difficile à mettre en œuvre pour des mesures de routine. » Voilà aussi pourquoi, dans les rivières et les cours d'eau, les valeurs limites autorisées, qui varient selon les secteurs industriels et la quantité totale des rejets, ne prennent en compte que le chrome total. Les seuls secteurs où les rejets de chrome VI sont réglementés sont le traitement de surface (100 $\mu\text{g/l}$ selon un arrêté de 2006) et les centrales à béton (50 $\mu\text{g/l}$ de chrome VI et 100 $\mu\text{g/l}$ de chrome total selon un arrêté de 2011). Il y a environ 2 000 centrales à béton en France réparties sur tout le territoire.

Pour déterminer l'ampleur de ces rejets de chrome VI, et parce que le laboratoire de Gilles Mailhot est l'un des rares équipés pour le mesurer, l'entreprise MS a mis à contribution quelques centrales à béton qui ont accepté de fournir des échantillons de leurs effluents pour analyse. Les résultats confirment les craintes : la moitié d'entre eux sont au-dessus des normes, certains plus de deux fois plus (infographie ci-contre). Mais ce n'est pas tout : « Ces mesures démontrent aussi que le chrome dans l'eau est surtout présent à l'état de chrome VI. Cela s'explique chimiquement : le chrome III, peu

soluble, se fixe sur des particules (adsorption) présentes dans l'eau et est précipité vers les sols. Le chrome VI, lui, est très soluble, donc reste dans l'eau et migre facilement. Or, si on n'a presque que du chrome VI, donner comme valeur limite supérieure 50 $\mu\text{g/l}$ est largement insuffisant. »

Car, l'autre problème, c'est que, même lorsque les effluents sont traités comme le prévoit la réglementation des installations classées, ni la filtration ni les stations d'épuration urbaine n'éliminent le chrome VI dissous. Que devient ce composé une fois dans la nature ? La question n'est pas tranchée. Selon les conditions chimiques de l'eau, il est certainement, en partie, réduit en chrome III, note des études. Dans quelles

proportions ? Impossible à estimer. On sait en revanche que le chrome VI a des conséquences sur les organismes vivants : selon l'agence de protection environnementale américaine, il affecte la croissance des plantes aquatiques à partir de 1 $\mu\text{g/l}$, celle de divers poissons (16 $\mu\text{g/l}$), ainsi que la fécondité et la longévité de certains invertébrés (10 $\mu\text{g/l}$). Si on dispose de peu de données sur les mammifères et les oiseaux, on sait que l'injection de chrome VI dans des œufs de volaille conduit à des malformations. « Ce qui est certain, conclut Gilles Mailhot, c'est que l'on a affaire à un composé très soluble, rendu mobile dans l'environnement à travers l'eau qui est le vecteur numéro 1 des pollutions. »

Le problème n'a pas échappé aux experts de l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail). En 2012, l'agence a émis des recommandations pour baisser la limite de qualité pour l'eau potable à 6 $\mu\text{g/l}$ de chrome VI. Cette valeur correspondrait donc, selon le calcul de l'Anses, à un risque de cancer supplémentaire estimé à 1 cas pour 10 000 personnes, si on a affaire à du chrome VI seul, et 1 cas pour 1 000 000, s'il s'agit de 1 % de chrome VI pour 99 % de chrome III. Mais, pour Gilles Mailhot, « c'est bien le premier scénario (1 cas de plus pour 10 000 personnes exposées) qu'il faut retenir, parce que la très grande majorité du chrome dissous dans l'eau est bel et bien du chrome VI ». En santé publique, un risque de ce niveau est considéré par l'OMS comme « non acceptable ».

En prévision de la révision à la baisse de cette valeur limite de 6 $\mu\text{g/l}$, le laboratoire national d'hydrologie de Nancy a réalisé des analyses sur des eaux destinées à la consommation humaine (eau potable avant et après traitement) issues de 469 échantillons prélevés sur 175 sites en France. Résultat : en bout de chaîne, une partie du chrome VI lâché dans la nature se retrouve bel et bien au robinet. Un échantillon sur deux contenait au moins des traces mesurables (supérieures à 0,2 $\mu\text{g/l}$) de chrome VI. Et 10 % des échantillons d'eau prélevés dans le réseau de distribution dépassaient la limite des 6 $\mu\text{g/l}$, avec des valeurs maximum atteignant 25 $\mu\text{g/l}$. Inquiétant également, la quantité de chrome VI augmentait après le passage par la station de traitement, un phénomène qui s'explique, selon les auteurs, par le chlore utilisé pour la potabilisation, qui réoxyde le chrome III en chrome VI !

En 2011, le nombre de décès et de cancers a augmenté en Grèce après une pollution des eaux souterraines

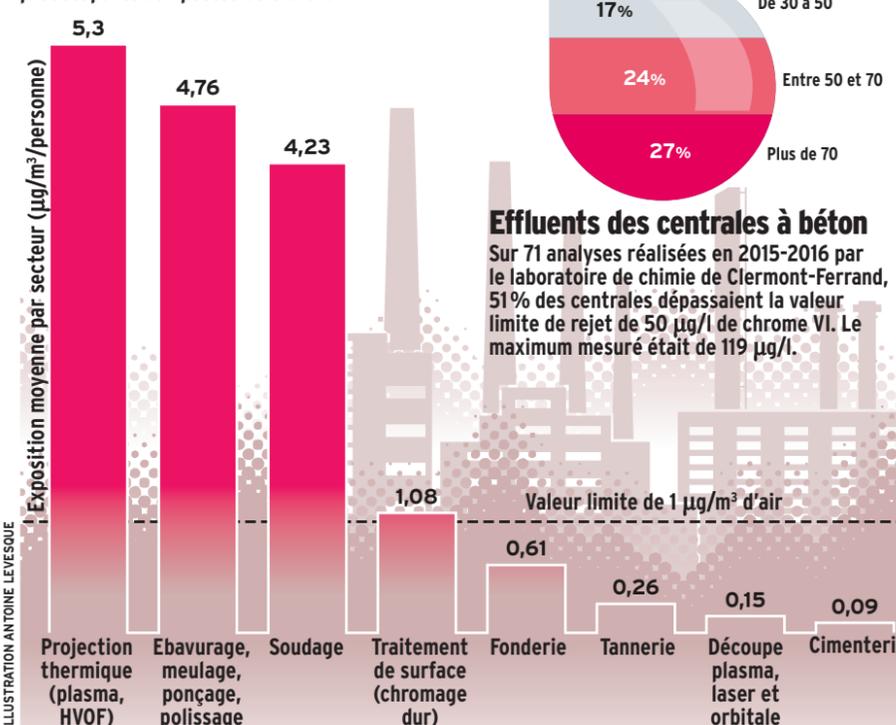
Que signifient ces résultats en terme de santé ? Pas de commune mesure avec Hinkley, évidemment, où des concentrations de 100 à plus de 500 $\mu\text{g/l}$ avaient été retrouvées dans la nappe phréatique. Néanmoins, note l'Anses dans son rapport de 2012, « bien que les mécanismes de cancérogénicité du chrome VI par voie orale ne soient pas complètement élucidés, le stress oxydant n'apparaît pas être le seul mécanisme mis en jeu. En conséquence et en l'état actuel ►►

Trop de rejets, trop d'exposition

Le chrome VI est un cancérigène « sans effet de seuil », c'est-à-dire qu'il est nocif même aux doses inférieures à la valeur réglementaire pour les expositions professionnelles. Les rejets dans l'eau des centrales à béton dépassent souvent les limites autorisées.

Exposition au travail

L'étude régionale coordonnée par la Carsat Pays de la Loire entre 2009 et 2013 montre des niveaux d'exposition préoccupants aux postes de travail.





Eaux souillées

Les rejets dans l'eau des 2 000 centrales à béton françaises sont réglementés. Mais les seuils sont souvent ignorés.

« des connaissances, un mécanisme d'action sans seuil ne peut pas être écarté ». Autrement dit, les experts reconnaissent que l'on ne sait pas bien comment agit le chrome VI par voie orale, mais qu'il est cancérigène dès le premier microgramme et même en deçà. D'ailleurs, précisent-ils, cette valeur de 6 µg/l n'est indiquée qu'« à titre provisoire ». Parmi les recherches prises en compte, une étude américaine de 2008 sur des souris conclut à une cancérigénicité par voie orale. En Grèce, après la pollution d'eaux souterraines à des taux situés entre 41 et 156 µg/l, une augmentation significative de mortalité par différents cancers a été démontrée en 2011. Pour l'instant, cependant, les recommandations de l'Anses n'ont pas été suivies d'effets. Sollicitée à ce sujet, la Direction générale de la santé du ministère ne nous a pas répondu.

Les propriétés du chrome VI sont intéressantes pour plusieurs secteurs d'activités

La dangerosité du chrome est liée à son devenir dans l'organisme. Qu'en sait-on ? « Dans sa forme neutre, le chrome 0 est insoluble dans l'eau et n'a pas d'effets sur les cellules vivantes, essentiellement constituées d'eau », explique André Picot, toxicologue, directeur de recherche honoraire au CNRS. « Le problème commence s'il s'oxyde : si on retire trois électrons à cet atome, on obtient le chrome III, un peu plus soluble. Dans notre corps, cet élément essentiel permet la synthèse de l'insuline qui contrôle le taux de glucose sanguin. A forte dose cependant, il dénature les protéines de membrane présentes à la surface des cellules, entraînant des irritations. Lors d'un deuxième contact, les glycoprotéines de surface des cellules, qui participent au système immunitaire, peuvent provoquer une réaction allergique. Cela explique qu'on a longtemps observé un excès d'eczéma, d'inflammation des bronches et d'asthme chez les travailleurs des tanneries qui y sont exposés. »

« Lorsque le chrome III s'oxyde encore, il est transformé en chrome VI, poursuit André Picot. Il devient alors très corrosif et toxique. Certains composés du chrome VI sont solubles dans l'eau. Ils traversent la membrane des cellules (via des « protéines-canaux ») et oxydent ses constituants, provoquant notamment des cancers. Quant à ceux qui ne sont pas solubles dans l'eau, l'organisme utilise les macrophages du système immunitaire pour les digérer. » Mais ce processus de défense (la phagocytose), les rend solubles et les fait pénétrer encore plus rapidement dans la cellule. Cette dernière réduit alors le chrome VI en chrome III, en passant par d'autres phases de transformation. Parmi elles, le chrome V, une forme dite « radicalaire », extrêmement réactive, pénètre le noyau et oxyde l'ADN, entraînant des mutations, puis le développement de cellules cancéreuses. « D'où le

fort pouvoir mutagène et cancérigène du chrome VI. Si le système digestif absorbe peu les formes insolubles, les plus solubles sont digérées et peuvent pénétrer dans les cellules. La voie de pénétration la plus « efficace » est la voie respiratoire, qui aboutit à des cancers spécifiques : sinus, larynx, bronches, reins, vessie. »

Un autre effet avéré du chrome VI est sa toxicité pour la fertilité masculine. On sait que ce composé est présent dans le sérum sanguin, à des doses allant de 1 µg/l pour la population générale à 70 µg/l pour des personnes professionnellement exposées. Des chercheurs ont mis en évidence ses mécanismes d'action sur la spermatogénèse. « Dans notre modèle original de culture de cellules germinales mâles, nous avons mis en évidence dans deux études (2010 et 2013) une altération de la barrière hémato-testiculaire », explique Marie-Hélène Perrard,

chercheur au CNRS (Lyon) et cofondatrice, avec Philippe Durand, de Kallistem, une société spécialisée dans la prévention de l'infertilité masculine. « Nous avons également constaté une augmentation des anomalies cytogénétiques et une diminution des spermatozoïdes, cellules précurseurs des spermatozoïdes. » Des variations qui étaient nettement

Le chrome 0 et le chrome III, non dangereux, s'oxydent en chrome VI, qui, lui, est toxique

« dose dépendantes », c'est-à-dire qui évoluaient en fonction de la dose de chrome VI circulant dans le sang.

Si le chrome VI est si présent dans notre corps et dans notre environnement, c'est aussi parce que ses propriétés sont recherchées par l'industrie, pour le chromage ►►

A Hinkley, vingt ans après le procès, l'ombre du chrome VI plane encore

Si l'affaire Erin Brockovich a abouti en 1996 au dédommagement des victimes de la pollution devant les tribunaux, la contamination au chrome VI elle-même est toujours présente dans la petite ville californienne. A l'époque, la compagnie PG&E s'était également engagée à nettoyer les traces du déversement illégal de 26 tonnes de cette substance dans les eaux. Ce qu'elle a fait, en injectant notamment de l'éthanol dans la nappe phréatique, pour transformer ce composé en chrome III, non toxique. Mais cette solution n'est pas durable. Des études ont montré qu'avec le temps, dans certaines conditions, le chrome hexavalent peut se reformer. Selon la compagnie elle-même, des puits jamais testés auparavant sont aujourd'hui contaminés, et la pollution s'est étendue. Depuis 2010, elle teste d'autres techniques de dépollution et distribue gratuitement de l'eau en bouteille aux habitants. Selon les associations locales, des habitants souffrent encore de différentes pathologies, dont des cancers. Beaucoup ont déménagé : entre 2010 et 2014, PG&E a racheté 300 propriétés dont les puits présentaient une contamination.



GUILAUME BONNEFONT/IP3

►► et le traitement de surface des pièces métalliques (aéronautique, etc.), le soudage, les peintures industrielles (coloration des matières plastiques, gilets fluo, émaux, etc.). Et si les tanneries des pays industrialisés utilisent du chrome III, plus inoffensif, il peut se réoxyder en chrome VI selon les conditions d'utilisation ou au contact d'autres produits. Les travailleurs de ces secteurs sont particulièrement exposés à ses poussières. Sans tenir compte du soudage — secteur qui emploie 200 000 personnes —, environ 100 000 travailleurs y seraient exposés quotidiennement, estime Fabrice Leray, ingénieur conseil à la direction des risques professionnels à la Carsat Pays de la Loire (caisse d'assurance retraite et de la santé au travail). Là aussi, le problème n'est pas inconnu : en juillet 2014, après un rapport de l'Anses de 2009 sur les expositions professionnelles au chrome VI, un décret a réduit les valeurs limites d'exposition de 50 à 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air respiré. « Une baisse considérable », admet Fabrice Leray. « La valeur la plus sévère en Europe », s'insurge Denis Théry, délégué général de l'Union des industries des technologies de surface. Pourtant, cette nouvelle valeur limite correspond encore à un risque de 1 cancer supplémentaire dû à la substance pour 100 travailleurs exposés*. Ce qui reste un risque élevé. « Et, comme c'est une substance à effet sans seuil, l'objectif est toujours d'être au niveau le plus bas possible : ce n'est pas parce qu'on est en dessous du microgramme qu'il n'y a pas de risque. » Pourquoi alors avoir retenu ce chiffre de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$? « Parce qu'on ne sait pas mesurer le chrome VI avec suffisamment de précision à un niveau plus bas », souligne Fabrice Leray. Encore ce problème de mesurabilité.

Mobiliser les moyens sur le contrôle plutôt que la protection n'est pas la meilleure stratégie pour la santé

En 2013, cet ingénieur a coordonné une étude pour évaluer les niveaux réels d'exposition sur le lieu de travail (infographie page 51). « Nous avons relevé des niveaux d'exposition préoccupants, souvent supérieurs à la valeur limite, dans la plupart des secteurs inspectés. Certains sont en expansion aujourd'hui, comme la projection thermique par plasma ou par flamme supersonique (HVOF) qui produit de grandes quantités de poussières très fines. L'étude au

Sang pollué

Le sang des soudeurs exposés charrie 70 $\mu\text{g}/\text{l}$, en moyenne, de chrome VI.

Ce n'est pas parce qu'on est en dessous du microgramme qu'il n'y a pas de risque

poste de travail est intéressante parce qu'on s'aperçoit que ce ne sont pas les doses utilisées dans ces industries qui comptent : c'est la façon dont on travaille avec le produit qui détermine le niveau d'exposition. Dans les tanneries, même si les expositions sont en dessous d'1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, il reste une pollution résiduelle non négligeable et difficile à réduire. Lorsqu'on ne peut pas remplacer le chrome VI par des substances moins nocives, il faut mettre en place des mesures de protection collective, des systèmes d'aspiration et, enfin, des équipements individuels (gants, masques...). Mais ces derniers sont souvent complexes à utiliser correctement : quand les soudeurs soulèvent le masque pour voir la soudure finie, ils respirent les fumées. La chaleur aussi incite à un mésusage de ces protections qui peuvent être difficiles à supporter. Les contraintes physiologiques générées par leur port sont souvent importantes.»

Autre difficulté : la surveillance du respect de cette valeur réglementaire par des prélèvements d'atmosphère incombe aux entreprises par des automesures. « Or ce secteur compte essentiellement des TPE et des PME, note Fabrice Leray. Du coup, leur faire mobiliser des moyens sur le contrôle plutôt que sur la protection des travailleurs n'est pas forcément la meilleure stratégie pour la santé. » Combien de cancers professionnels sont attribuables à cette substance ? Impossible à estimer aujourd'hui, juge Fabrice Leray : « Il y a une sous-déclaration car peu de travailleurs savent qu'ils ont été exposés à une substance cancérigène. Mais la situation est d'autant plus préoccupante que les salariés de ces secteurs ont souvent été en contact avec d'autres produits, amiante, formol, ou même tabac, qui démultiplient les effets cancérigènes. »

Dans le cadre du règlement européen Reach sur les substances chimiques, les industriels devront, dès début 2017, demander une autorisation avant d'utiliser le chrome VI.

Certaines professions se sont déjà organisées avec leurs fournisseurs qui se chargeront des demandes d'autorisation. Une procédure censée servir à mieux connaître les quantités utilisées. Mais de là à suivre le produit à la trace, à savoir comment il est employé et ce qu'il devient après usage, on en est loin. D'autant plus que, l'exemple du béton le montre, ce composé apparaît aussi lors du processus de fabrication.

Un système à base d'acide ascorbique a été testé avec succès pour traiter la substance

Techniquement, pour les rejets dans l'eau, des solutions existent pour l'éliminer ou le réduire en chrome III : osmose inverse, résines échangeuses d'ions, ultrafiltration... Certains secteurs industriels utilisent également le bisulfite de sodium dans une solution très acide. Le chrome III obtenu est ensuite précipité dans des boues. Les centrales à béton ne peuvent pas utiliser ces procédés : leurs effluents sont trop alcalins, et trop chargés en éléments dissous, ce qui colmate les membranes et les filtres de traitement. Avec l'entreprise MS, Gilles Mailhot a développé une technique simple et non polluante pour les traiter, fondée sur un apport d'acide ascorbique (vitamine C) et la maîtrise du pH. Le système a été testé avec succès sur un chantier parisien.

Selon lui, « le problème essentiel, c'est que l'homme perturbe le cycle du chrome. De par son utilisation et son oxydation en chrome VI, il devient mobile dans l'eau et se retrouve partout. Nous sommes assis sur une bombe à retardement que l'on ne veut pas considérer pour des raisons économiques. Alors, pourquoi ne pas se préoccuper du problème en amont en évitant qu'il ne soit relâché dans la nature ? » Encore faut-il prendre conscience de son existence et de ses risques. Peut-être est-ce difficile aussi car, en plus d'être délicat à mesurer à de faibles concentrations, le chrome VI est un polluant invisible à l'œil nu. ■

* Les normes en exposition professionnelle sont en général moins strictes qu'en santé publique : en dehors du travail, on estime que la personne est exposée sans le savoir et sans pouvoir agir pour se protéger.