



SALERS BIOGAZ

Dossier complémentaire Annexe 6 : Note ANSES sur le Chrome

Unité de méthanisation agricole de Saint Bonnet de Salers

AVIS

de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

**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**

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont rendus publics.

L'Anses a été saisie le 12 mai 2011 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : Évaluation des risques sanitaires liés aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

1 CONTEXTE DE LA SAISINE

La limite de qualité de 50 µg/L de chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) est fixée à l'annexe I de l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.

2 ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise relève du domaine de compétences des comités d'experts spécialisés (CES) « Eaux », pilote pour cette saisine, et « Résidus et Contaminants Chimiques et Physiques ». L'Anses a confié l'expertise au groupe de travail « Évaluation des risques sanitaires liés aux situations de non-conformités des eaux ».

Le groupe de travail a appliqué la démarche d'évaluation des risques sanitaires (ERS) liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité dans les EDCH présentée dans le rapport de l'Afssa (2007).

Les travaux ont été présentés aux CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre le 07 février 2012 et le 10 mai 2012. Ils ont été adoptés par le CES « Eaux » réuni le 09 mai 2012 et par le CES « Résidus et Contaminants Chimiques et Physiques » réuni le 10 mai 2012.

3 ANALYSE ET CONCLUSIONS DES CES

3.1 Origine

Le chrome (Cr) (Tableau I) fait partie des métaux de transition. Le chrome est le 21^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec des teneurs de l'ordre de 100 g/tonne (Barnhart, 1997). Plus de 40 minéraux contenant du chrome ont été identifiés. Bien que le chrome puisse prendre 9 états d'oxydation différents, de -II à VI, le degré III [Cr III, n° CAS 16065-83-1] et le degré VI [Cr VI, n° CAS 18540-29-9] sont les formes les plus couramment rencontrées dans l'environnement. Quasiment tout le chrome trouvé dans les roches est de forme III, le minéral le plus abondant étant la chromite : FeCr_2O_4 . Le chrome sous sa forme III est très stable.

Le chrome VI, deuxième état le plus stable, est rare à l'état naturel. Les chromates (CrO_4^{2-}) et les dichromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), formes les plus souvent observées dans l'environnement, proviennent généralement de rejets industriels ou domestiques (Barnhart, 1997). Les composés du chrome VI sont de puissants oxydants.

Dans ce rapport, le mot « chrome » représente le chrome total.

Le chrome élémentaire, d'origine anthropique, est un métal gris lustré qui résiste bien à la corrosion.

Tableau I. Propriétés physico-chimiques du chrome.

	Formule brute	N° CAS	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau (g/L)
chrome métallique	Cr	7440-47-3	52	7,1	1 857	2 672	Insoluble

La chromite est le seul minerai de chrome exploité à des fins commerciales. Les utilisations du chrome sont majoritairement liées à sa chimie, sa réactivité et ses propriétés (Barnhart, 1997). Les composés du chrome sont utilisés dans l'industrie :

- pour la fabrication de chrome métallique et d'alliages (acier inoxydable), ainsi que pour la protection de divers métaux ;
- comme oxydants, comme catalyseurs et pour la fabrication d'autres composés chromés ;
- des produits réfractaires pour le caractère inerte des oxydes de chrome III ;
- des pigments de peinture, de verre, de céramique, de textile, en photographie et pour le tannage des peaux ;
- pour la préservation du bois en tant qu'agent fixateur des substances actives bien que des recommandations aient été émises en 2007 au niveau européen pour encadrer l'utilisation du chrome VI dans ces produits.

Les utilisations et les rejets dans l'environnement du chrome VI sont soumis à des restrictions réglementaires présentées dans l'annexe I.

3.2 Sources de contamination des eaux

Dans le milieu aquatique, le chrome peut provenir de l'érosion des sols ou de dépôts atmosphériques. Les principales sources de contamination anthropique des eaux en chrome III et en chrome VI sont les eaux usées d'origines urbaines et industrielles, les boues de station d'épuration et les lixiviats provenant d'installations de traitement des déchets.

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.

Les aciers inoxydables doivent titrer au moins 13% de chrome (arrêté du 13 janvier 1976). L'arrêté du 29 mai 1997 modifié fixe les teneurs maximales en chrome dans certains autres MCDE métalliques : 3% pour l'acier au carbone et 1% pour la fonte non revêtue. Par ailleurs, les revêtements électrolytiques de chrome des raccords et des accessoires sont autorisés quelle que soit la nature du matériau sur lequel ils sont déposés.

Les travaux de coopération dans le champ de la réglementation relative aux MCDE entre quatre États membres européens (France, Allemagne, Pays-Bas et Royaume-Uni, travaux dits des 4 MS) proposent une contribution acceptable des MCDE métalliques de 50% à la limite de qualité du chrome dans les EDCH (soit 25 µg/L) (4MS, 2011).

Les travaux des 4 MS précisent que la teneur en chrome pour les aciers inoxydables doit être comprise entre 16 et 27% (4MS, 2008). Ils fixent des teneurs maximales en chrome comme constituant d'autres MCDE métalliques souvent plus contraignantes que la réglementation actuelle comme pour l'acier au carbone (1%). Quand le chrome ne fait pas partie des constituants autorisés, ces travaux fixent également des teneurs maximales d'impuretés de chrome (0,02% en général et 0,01% pour le cuivre étamé, 4MS, 2011).

Les MCDE métalliques, même s'ils sont conformes aux dispositions réglementaires, peuvent relarguer du chrome dans l'eau en fonction de :

- la composition du métal et de ses caractéristiques de surface ;
- la composition de l'eau ;
- la conception du réseau ;
- l'âge de l'installation ;
- le temps de stagnation.

3.2.1 Comportement dans l'eau

La spéciation du chrome, VI ou III, dépend principalement des concentrations en chrome total, des ligands disponibles dans la matrice et du pH. Parmi les composés solides du chrome, seul l'oxyde chromique [Cr_2O_3 , chrome III] est stable en solution aqueuse. Les hydroxydes de chrome [$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$, chrome III] et les oxydes de chrome [CrO_2 et CrO_3 , chrome VI] ne sont pas stables aux températures et concentrations environnementales (Beverkog et Puigdomenech, 1997). La Figure 1 présente le diagramme de stabilité des composés solubles du chrome en fonction du potentiel d'équilibre et du pH.

Dans l'eau, le chrome III se trouve sous forme de cation qui forme des complexes très stables avec des ligands organiques ou inorganiques chargés négativement, ou des précipités hydroxydes. Au dessus de pH 6, le chrome III peut précipiter sous forme d'hydroxyde de chrome amorphe [$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$]. Le chrome III dans le milieu aquatique est peu mobile en raison de la faible solubilité des hydroxydes [$\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$] et de leur forte adsorption sur les solides. Le chrome III atteint son minimum de solubilité dans la gamme de pH de 7,5 à 8,5 (Sharma *et al.*, 2008).

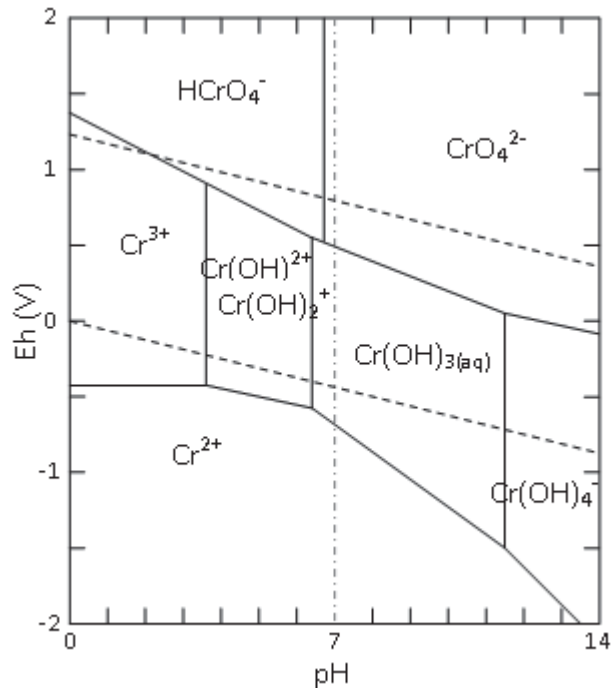


Figure 1. Diagramme potentiel-pH de prédominance des espèces dissoutes du chrome à $[Cr_{(aq)}]_{totale} \leq 10^{-6}$ molaires et à 25°C d'après Beverskog et Puigdomenech (1997).

Le chrome VI existe en solution sous forme d'ions monomères [acide chromique (H_2CrO_4), hydrogènochromate ($HCrO_4^-$) et chromate (CrO_4^{2-})] ou dimères [dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$)]. Les espèces monomères colorent l'eau en jaune lorsque la concentration en chrome VI est supérieure à 1 mg/L. Les ions $HCrO_4^-$ prédominent dans l'eau acide tandis que la forme CrO_4^{2-} devient majoritaire à pH neutre ou supérieur. A faible concentration (< 1 mg/L), les formes prédominantes du chrome VI, chargées négativement, ne s'adsorbent que sur les surfaces chargées positivement, tels que les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. L'adsorption est généralement limitée, et diminue avec l'augmentation du pH.

Dans les eaux de surface, la répartition entre chrome III et chrome VI est très variable. Des concentrations relativement élevées de chrome VI peuvent être observées dans certains contextes particuliers (pollution anthropique).

Le chrome VI est facilement réduit par le fer II, les sulfures dissous et certains composés organiques avec des groupes sulfhydryles. Le chrome III est oxydé rapidement par un grand excès de dioxyde de manganèse (MnO_2) et lentement par l'oxygène dans les eaux naturelles. En général, les sels de chrome VI sont plus solubles que ceux de chrome III, ce qui rend le chrome VI plus mobile (OMS, 2003; Sharma *et al.*, 2008).

Le chrome VI est un agent oxydant fort qui peut réagir avec la matière organique ou d'autres agents réducteurs pour former du chrome III. Le chrome III peut précipiter et sédimenter en fonction du pH et de la teneur en matière organique des eaux. Ainsi, dans les eaux de surface riches en matière organique, le chrome VI sera rapidement transformé (US-EPA, 1998b).