

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 180

Chromates et dichromates de sodium et de potassium

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider)

Chromate de sodium : Na₂CrO₄
CAS n° 7775-11-3
EINECS n° 231-889-5
Index (CE) n° 024-018-00-3

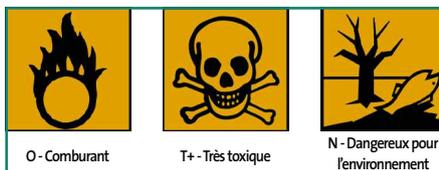
Chromate de potassium : K₂CrO₄
CAS n° 7789-00-6
EINECS n° 232-140-5
Index (CE) n° 024-006-00-8

Dichromate de sodium (1) : anhydre : Na₂Cr₂O₇
CAS n° 10588-01-9
EINECS n° 234-190-3
Index (CE) n° 024-004-00-7

Dichromate de sodium (1) dihydraté : Na₂Cr₂O₇, 2 H₂O
CAS n° 7789-12-0
EINECS n° 234-190-3
Index (CE) n° 024-004-01-4

Dichromate de potassium (2) : K₂Cr₂O₇
CAS n° 7778-50-9
EINECS n° 231-906-6
Index (CE) n° 024-002-00-6

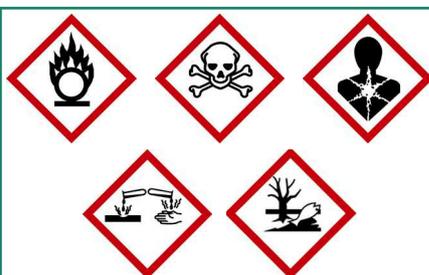
Synonymes
Bichromate de sodium (1)
Bichromate de potassium (2)



DICHROMATE DE SODIUM ANHYDRE

- R 45 – Peut causer le cancer.
- R 46 – Peut causer des altérations génétiques héréditaires.
- R 60 – Peut altérer la fertilité.
- R 61 – Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
- R 8 – Favorise l'inflammation des matières combustibles.
- R 21 – Également nocif par contact avec la peau.
- R 25 – Également toxique en cas d'ingestion.
- R 26 – Également très toxique par inhalation.
- R 34 – Provoque des brûlures.
- R 42/43 – Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau.
- R 48/23 – Également toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.
- R 50/53 – Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
- S 53 – Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
- S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
- S 60 – Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.
- S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

234-190-3 – Étiquetage CE.



DICHROMATE DE SODIUM ANHYDRE

DANGER

- H 272 – Peut aggraver un incendie ; comburant.
- H 350 – Peut provoquer le cancer.
- H 340 – Peut induire des anomalies génétiques.
- H 360 – Peut nuire à la fertilité ou au fœtus.
- H 330 – Mortel par inhalation.
- H 301 – Toxique en cas d'ingestion.
- H 372 – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée par inhalation.
- H 312 – Nocif par contact cutané.
- H 314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
- H 334 – Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.
- H 317 – Peut provoquer une allergie cutanée.
- H 410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

234-190-3

Selon la directive 67/548/CEE
et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

Selon le règlement CE n° 1272/2008
intégrant les critères du SGH.

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [2, 3]

- Fabrication de pigments et de colorants.
- Fabrication de composés du chrome (trioxyde de chrome, sels de chrome (III) pour le tannage du cuir, CCA ou arséniate de cuivre-chrome pour le traitement des bois, vitamine K, catalyseurs).
- Formulations de produits pour le traitement de surface des métaux (galvanoplastie, passivation).
- Agent mordant pour la coloration des textiles.
- Inhibiteur de corrosion.
- Agent oxydant pour la fabrication de chrome métal (essentiellement le dichromate de potassium).

Le dichromate de sodium est le composé le plus utilisé ; le chromate de potassium a peu d'applications et tend à être remplacé par le sel de sodium.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 6]

Les principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau I ci-dessous.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 3]

Les chromates et dichromates de sodium ou de potassium sont des composés du chrome hexavalent [Cr (VI)]. Ce sont des produits stables qui ne se décomposent qu'à haute température.

Le chromate et le dichromate de sodium donnent facilement des hydrates : tétra- ou décahydrate pour le chromate, dihydrate pour le dichromate. Les sels de potassium sont moins sensibles à l'humidité.

Les chromates et particulièrement les dichromates sont des agents oxydants puissants qui peuvent réagir vivement avec les substances réductrices, les matières organiques et, d'une façon générale, avec les produits combustibles (tissus, papier, bois).

Les dichromates de sodium et de potassium réagissent violemment avec l'hydrazine (explosion). L'addition de dichromate de sodium dihydraté à l'anhydride acétique engendre une réaction fortement exothermique qui peut évoluer jusqu'à l'explosion ; cette réaction n'est que

momentanément retardée par la présence d'acide acétique (y compris l'acide formé par hydrolyse de l'anhydride à partir de l'eau d'hydratation).

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour ; 40 h/semaine) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour les composés du Cr (VI).

- France :
0,05 mg/m³ en Cr (VI) (VME)
- États-Unis (ACGIH) : composés hydrosolubles de Cr (VI)
0,05 mg/m³ en Cr (TLV-TWA)

L'OSHA (Occupational Safety and Health Administration) a fortement diminué, en 2006, la valeur limite réglementaire d'exposition au chrome hexavalent (PEL, permissible exposure limit) : la moyenne d'exposition pondérée sur 8 heures est passée de 52 µg/m³ à 5 µg/m³ en Cr (VI) [19].

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement des particules en suspension dans l'air sur filtre en fibre de quartz, extraction séquentielle des composés solubles dans un tampon sulfate d'ammonium/ammoniacal à pH 8 puis solubilisation des composés insolubles en milieu alcalin fort. Dosage du chrome hexavalent dans les deux solutions par colorimétrie à la diphénylcarbazide après séparation ou non par chromatographie ionique [7,8].

■ Prélèvement sur membrane PVC, extraction alcaline et dosage par chromatographie ionique avec suppression puis détection conductimétrique [9] ou dérivation post-colonne à la diphénylcarbazide et détection UV [10].

INCENDIE – EXPLOSION

Les chromates et dichromates de sodium ou de potassium ne sont pas des produits inflammables. Toutefois, ils favorisent et peuvent même provoquer des incendies au contact de produits combustibles, avec risque d'explosion. Les matériaux (textiles par exemple) imprégnés de chromates ou de dichromates deviennent plus facilement inflammables.

	Dichromate de sodium	Dichromate de potassium	Chromate de sodium	Chromate de potassium
État physique	Cristaux rouges à rouge-orangé hygroscopiques	Cristaux rouge-orangé	Cristaux jaunes	Cristaux jaunes
Masse molaire	262	294,2	162	194,2
Point de fusion	357 °C	398 °C	762 – 792 °C	975 °C
Point d'ébullition	Se décompose à 400 °C	Se décompose à 500 °C	–	–
Densité	2,52	2,67	2,4 - 2,7	2,73
Solubilité dans l'eau	238 g/100 ml à 0 °C 508 g/100 ml à 80 °C pH ≈ 4 (à 1%)	11,5 g/100 ml à 20 °C pH ≈ 4 (à 1%)	53 g/100 ml à 20 °C (pH ≈ 9)	63 g/100 ml à 20 °C solution alcaline

Tableau I – Propriétés physiques.

En cas d'incendie, combattre le feu avec les précautions requises pour les produits comburants. Choisir l'agent d'extinction en fonction des autres produits/matériaux impliqués; l'eau peut être utilisée, de préférence sous forme pulvérisée, sauf en cas d'incompatibilité avec les autres produits/matériaux.

Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les containers exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés seront équipés de combinaisons de protection spéciales et d'appareils respiratoires autonomes isolants.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [2, 11]

Les données de toxicocinétique disponibles indiquent que les composés solubles du chrome (VI) [Cr (VI)] ont un comportement identique entre eux et entre les espèces y compris l'homme (bien que les connaissances soient limitées): ils sont bien absorbés par le tractus respiratoire, moins par le tractus gastro-intestinal et peu par voie cutanée, largement distribués dans l'organisme et éliminés sous forme de composés du Cr (III) dans l'urine et les fèces.

Absorption

Après exposition par inhalation, 20 à 30% du Cr (VI) administré sont rapidement absorbés par le tractus respiratoire, une certaine quantité est éliminée des poumons par clairance mucociliaire dans le tractus gastro-intestinal; le reste est éliminé plus lentement et des quantités significatives persistent dans les poumons plusieurs semaines (demi-vie d'élimination pulmonaire chez le rat : 120-150 h).

Après exposition orale, l'absorption est faible dans le tractus gastro-intestinal du rat et de la souris (1 à 3%, jusqu'à 11% en absence de nourriture) ou de l'homme (2-9%); ceci serait dû à la réduction, par l'acidité gastrique, du Cr (VI) en Cr (III) qui est peu absorbé. Le cobaye, en revanche, absorbe jusqu'à 18% de la dose orale, même en présence de nourriture.

L'absorption cutanée chez le cobaye varie de moins de 1% à 4% selon la dose appliquée.

Distribution

Après absorption, le Cr (VI) pénètre en partie dans les érythrocytes où il est réduit en Cr (III) qui se fixe sur l'hémoglobine et y persiste plusieurs semaines. Le Cr (VI) est rapidement éliminé du plasma; il est largement et rapi-

dement distribué à tout l'organisme; sa présence dans les organes décroît après 24 h sauf dans la rate où la concentration augmente pendant plusieurs semaines par clairance des érythrocytes sénescents.

Après expositions répétées, le chrome s'accumule dans les organes et tissus, en particulier les poumons, le foie, la rate, le duodénum, les reins, les surrénales et les testicules.

Une administration parentérale de ⁵¹Cr (VI) à des rates ou des souris gestantes provoque un transfert rapide de molécules radiomarquées aux fœtus avec une distribution générale après 1 h et une fixation spécifique au squelette après 24 h.

Métabolisme

Le Cr (VI) est réduit dans les organes et en particulier dans le foie en Cr (III) qui forme des complexes avec le glutathion et d'autres substances de faible poids moléculaire; ces complexes sont éliminés par la bile. Lors de cette réduction se forme du Cr (V) intermédiaire réactif probablement responsable de la toxicité.

Élimination [12]

Chez l'animal, le Cr (VI) est éliminé sous forme de Cr (III) dans l'urine (20-67% en 7 à 10 jours après inhalation chez le rat) et les fèces (jusqu'à 25%).

Chez l'homme, l'excrétion est essentiellement urinaire (> 80%) et faiblement fécale. L'élimination urinaire est triphasique (demi-vies d'élimination : 7 heures, 15 à 30 jours, 4 ans). Il y a accumulation du chrome au cours de la semaine et tout au long de l'année chez les personnes les plus exposées.

Le Cr (VI) peut également être éliminé de façon mineure dans les cheveux, les ongles, le lait et la sueur.

Surveillance biologique [12]

Le dosage du chrome sanguin refléterait l'exposition à long terme mais également l'exposition récente.

Le dosage du chrome urinaire est un bon indicateur d'exposition récente et chronique au chrome sous toutes ses formes. Des valeurs guides ont été établies pour la chromurie, la plupart à partir d'expositions aux fumées de soudage (exposition au Cr VI soluble) et ne s'appliquent que pour certaines situations d'expositions bien précises. (Voir Recommandations § II).

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë [2, 11]

Les composés du Cr (VI) solubles étudiés sont très toxiques par inhalation et toxiques par ingestion. Ils sont corrosifs et sensibilisants.

CL50/DL50 (mg Cr (VI))		Dichromate de potassium	Dichromate de sodium	Chromate de potassium	Chromate de sodium
Inhalatoire	Rat mâle	99 mg/m ³ /4 h (35 mg)	200 mg/m ³ /4 h (79 mg)		104 mg/m ³ /4 h (33 mg)
Orale	Rat mâle	74 mg/kg (26 mg)	59 mg/kg (23 mg)		87 mg/kg (28 mg)
	Rat femelle	48 mg/kg (17 mg)	46 mg/kg (16 mg)		40 mg/kg (13 mg)
	Souris			180 mg/kg (54 mg)	
Cutanée	Lapin	1 150 mg/kg (410 mg)	960 mg/kg (380 mg)		1 330 mg/kg (430 mg)

Tableau II. Toxicité aiguë des chromates et dichromates de sodium et de potassium.

Les cibles sont, selon l'exposition, le tractus respiratoire (oedème pulmonaire, inflammation et nécrose épithéliale de la trachée) ou le tractus gastro-intestinal (érosion de la muqueuse) et les reins (néphrite). Les réponses systémiques sont moins sévères par voie cutanée, une grande partie du Cr (VI) reste dans la peau ; un effet corrosif cutané peut apparaître selon le pH de la solution du composé.

Une administration parentérale de 1 à 10 mg Cr (VI)/kg induit une baisse du taux d'hémoglobine et des lésions hépatiques et rénales chez le rat, la souris, le lapin et le cobaye.

Irritation

Appliqués sur la peau abrasée ou non du lapin, les chromates et dichromates de sodium et de potassium provoquent une irritation (érythème et oedème) d'intensité semblable, non réversible en 6 jours ; l'abrasion de la peau ne modifie pas la réponse. Chez le cobaye, le dichromate de potassium en applications répétées (≥ 50 mM de Cr (VI)) sur la peau, pendant au moins 10 jours, provoque un érythème, de sévérité croissante avec la concentration et le degré de traumatisme de la peau, jusqu'à l'ulcère chromique avec eschares et nécrose des tissus sous-jacents.

Une solution neutralisée de chromate de sodium n'est pas irritante pour l'œil du lapin ; des administrations journalières de dichromate de potassium en poudre pendant 7 jours provoquent une irritation sévère incluant nécrose de la conjonctive et ulcération de la cornée.

Sensibilisation cutanée

Les dichromates de sodium et de potassium sont sensibilisants pour le cobaye (test de maximalisation) et la souris (test de gonflement de l'oreille). Une réaction croisée a été montrée avec le Cr (III), supportant l'hypothèse selon laquelle le Cr (III) serait l'haptène ultime après réduction du Cr (VI) dans la peau.

Toxicité subchronique et chronique [2, 11, 13]

Les chromates et dichromates de sodium et de potassium sont toxiques lors d'une exposition répétée ou prolongée par inhalation (effet corrosif et inflammatoire sur le tractus respiratoire).

Les animaux, exposés par inhalation aux chromates et dichromates de sodium et de potassium, présentent des effets toxiques limités au tractus respiratoire (ulcération et perforation du septum nasal, nécrose, inflammation, hyperplasie ou métaplasie sur toute la longueur du tractus respiratoire, emphysème), à des concentrations supérieures à 1 mg Cr (VI)/m^3 . Aux concentrations inférieures ou égales à 1 mg Cr (VI)/m^3 , il y a une baisse de la prise de poids et, dans un cas (chromate de sodium), létalité chez la souris. Des injections intratrachéales produisent inflammation, fibrose et emphysème pulmonaire.

Des concentrations faibles de dichromate de sodium ($0,06 \text{ mg/m}^3$ soit $0,025 \text{ mg Cr (VI)/m}^3$) induisent une augmentation de l'activité des macrophages alvéolaires et des lymphocytes spléniques après 90 jours d'exposition du rat ; en revanche des concentrations plus élevées ($0,57 \text{ mg/m}^3$ soit $0,2 \text{ mg Cr (VI)/m}^3$) inhibent la phagocytose des macrophages et l'immunité humorale.

Par voie orale, des doses répétées de composés solubles de Cr (VI) jusqu'à 200 ppm dans l'eau de boisson ne produisent pas de signe de toxicité ; à des doses supérieures, on note une forte baisse de la prise de poids. Une dégénéres-

cence testiculaire est observée chez le rat exposé par voie orale (gavage) à des doses induisant une forte baisse de la prise de poids (40 mg/kg/j de dichromate de sodium soit $14 \text{ mg Cr(VI)/kg/j}$, 90 j). Le dichromate de potassium, en revanche, n'induit pas d'effet testiculaire à des doses de 24 mg/kg/j (8 mg Cr(VI)/kg/j) chez le rat et 92 mg/kg/j ($32 \text{ mg Cr(VI)/kg/j}$) chez la souris pendant 9 semaines.

Effets génotoxiques [2, 11]

Les chromates et dichromates de sodium et de potassium sont classés mutagènes catégorie 2 (1B) par l'Union européenne.

Les résultats des tests pratiqués *in vitro* avec les composés solubles du Cr (VI) sont généralement positifs :

- mutations et lésions de l'ADN dans les bactéries,
- mutations, conversion génique, disomie et diploïdie dans les levures,
- mutations géniques, lésions de l'ADN, aberrations chromosomiques, échanges entre chromatides sœurs, synthèse non programmée de l'ADN et transformation dans les cellules de mammifères,
- pertes chromosomiques ou non-séparation des deux chromosomes néoformés, mutations létales récessives liées au sexe et mutations somatiques des cellules larvaires chez la drosophile.

La génotoxicité *in vitro* est considérablement diminuée en présence d'agents réducteurs, comme les activateurs métaboliques, le suc gastrique ou le glutathion, etc., qui réduisent le Cr (VI) en Cr (III) hors de la cellule, ce qui diminue sa pénétration.

In vivo, la génotoxicité des chromates et dichromates de sodium et de potassium a surtout été étudiée après exposition parentérale de rats et de souris ; ces substances induisent :

- des aberrations chromosomiques et des micronoyaux dans la moelle osseuse,
- des cassures de l'ADN et des liaisons croisées ADN-ADN ou ADN-protéines dans le foie, les reins et les poumons,
- des mutations somatiques [chromate de potassium, spot test chez la souris, voie intra-péritonéale (ip)],
- des suspicions de mutations dans les cellules germinales (dichromate de potassium : test de létalité dominante douteux, induction d'anomalies spermatiques, souris, ip).

Effets cancérogènes [2, 13, 14]

Les chromates et dichromates de sodium et de potassium sont classés cancérogènes catégorie 2 (1B) par l'Union européenne et dans le groupe 1 par le CIRC.

Peu d'études de cancérogenèse chez l'animal sont disponibles avec les chromates ou dichromates alcalins.

Le dichromate de sodium est cancérogène pour le rat par inhalation continue d'aérosol ($100 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, 22 h/j, 7 j/sem., 18 mois) (adénomes et adénocarcinomes pulmonaires, carcinomes à cellules squameuses du pharynx) ou par instillations intratrachéales répétées ($1,25 \text{ mg/kg}$, 1 fois/sem., 30 mois) (adénomes et adénocarcinomes broncho-alvéolaires, carcinomes à cellules squameuses). Il n'y a pas d'augmentation de l'incidence des tumeurs locales après administration par voie intrabronchique, intrapleurale ou intramusculaire.

Par voie orale, le dichromate de potassium (25 ppm dans l'eau de boisson, 1 an) n'induit pas de tumeur chez le rat.

Le chromate de potassium, administré dans l'eau de boisson (0,5-2,5-5 ppm pendant 182 jours), augmente, chez la

souris « nude », le taux de tumeurs cutanées induites par les rayons UV [15].

Effets sur la reproduction [2, 11]

Les chromate et dichromate de sodium et le dichromate de potassium sont classés toxiques pour la reproduction catégorie 2 (1B) par l'Union européenne. Ils modifient la fertilité et sont fœtotoxiques à des doses non toxiques pour les mères.

Fertilité

Des effets sur la fertilité de la souris ont été montrés avec le dichromate de potassium dans l'eau de boisson pendant 12 semaines à partir de 120 mg Cr (VI)/kg/j chez le mâle (augmentation du poids relatif des testicules, baisse du poids relatif des vésicules séminales et de la glande préputiale) et 140 mg Cr (VI)/kg/j chez la femelle (augmentation du poids relatif des ovaires, diminution du nombre moyen d'implantations et de fœtus viables). Il n'y a pas d'effets sur les organes génitaux ou la fertilité pour une dose inférieure ou égale à 30 mg Cr (VI)/kg/j dans la nourriture pendant deux générations.

Le dichromate de sodium administré au rat par gavage (14 mg Cr (VI)/kg/j) pendant 90 jours provoque une dégénérescence testiculaire associée à une diminution de la prise de poids. Un tel effet n'a pu être montré avec le dichromate de potassium administré par voie orale pendant 9 semaines à des rats (8 mg Cr (VI)/kg/j) ou des souris (32 mg Cr (VI)/kg/j).

Développement

Une toxicité pour le développement (pertes post-implantatoires et résorptions, réduction de la taille des portées, du poids fœtal, de la longueur tête-queue, augmentation du taux de queues raccourcies et de taches hémorragiques sous-dermiques, retard d'ossification de l'os pariétal, interpariétal et caudal) est induite, chez la souris, par le dichromate de potassium à des doses non toxiques pour les mères (à partir de 20 mg Cr (VI)/kg/j dans l'eau de boisson soit pendant 20 jours avant la gestation, soit du 1^{er} au 19^e ou du 6^e au 14^e jour de gestation). Cette foeto-toxicité n'est pas accompagnée de malformations.

TOXICITÉ SUR L'HOMME

Toxicité aiguë [2, 16]

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).

Les projections oculaires de chromates solubles entraînent des irritations sévères de l'œil ; elles incluent une

conjonctivite ainsi que des atteintes cornéennes (inflammation, érosion, ulcération). Ces effets sont liés au pH bas des produits.

Toxicité chronique [2, 16]

La peau et les muqueuses sont les organes les plus atteints. Les chromates et dichromates provoquent des ulcérations cutanées (pigeonneaux indolores ou rossignols douloureux) qui surviennent spontanément ou après excoaration. Ces ulcérations sont torpides et persistent souvent des mois. La fréquence de ces altérations a largement diminué avec l'amélioration des conditions d'hygiène et de travail.

Des dermatoses allergiques des mains et des avant-bras sont fréquemment rencontrées et seront confirmées par des tests épicutanés.

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 avec des réactions positives lors de tests de provocation bronchique ou de tests cutanés. Une atteinte chronique obstructive peut également être retrouvée notamment lors d'épreuves fonctionnelles respiratoires.

Effets génotoxiques [2, 14]

Plusieurs études épidémiologiques ont retrouvé des anomalies génétiques sur des cellules de travailleurs exposés à des dérivés solubles du chrome : aberration chromosomique, échange de chromatides sœurs. Ces résultats ne sont cependant pas confirmés dans tous les cas.

Effets cancérigènes [14, 16]

Les chromates peuvent provoquer des tumeurs pulmonaires dans des conditions de forte exposition : production de ces composés et fabrication de pigments. Une augmentation de la fréquence des cancers des sinus est également notée dans plusieurs études épidémiologiques menées dans le secteur de la production de chromates. La substance responsable de ces tumeurs n'est pas clairement identifiée même si le chrome hexavalent est le plus souvent cité.

Effets sur la reproduction [2, 17]

Quelques études sur des soudeurs exposés à des fumées contenant des dérivés du chrome (VI) ont révélé une diminution de la qualité du sperme. Dans ces études, les facteurs de confusion n'étaient pas correctement pris en compte. Il n'y a pas de donnée humaine indiquant une atteinte de la fertilité ou du développement.

RÉGLEMENTATION

Rappel : les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction)

- Articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Douches

- Arrêté du 23 juillet 1947 modifié fixant les conditions dans lesquelles les chefs d'établissements sont tenus de mettre les douches à la disposition du personnel effectuant des travaux insalubres ou salissants.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 14 mai 1985 modifiée relative à la prévention des cancers d'origine professionnelle (JO du 6 juin 1985), annexe 2 (Cr VI et dérivés, VME).

5. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableaux n°s 10, 10 bis, 10 ter.

7. Surveillance médicale renforcée

- Arrêté du 11 juillet 1977 (JO du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au JO).

8. Surveillance médicale post-professionnelle

- Article D. 461-25 du Code de la sécurité sociale et arrêté du 28 février 1995 (JO du 22 mars 1995) fixant le modèle type d'attestation d'exposition et les modalités d'examen ; les chromates et dichromates de sodium et de potassium figurent à l'annexe 2.

9. Classification et étiquetage

a) des substances *pures* :

- Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit, dans l'Union européenne, le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage harmonisés selon les deux systèmes (Directive 67/548/CEE et règlement) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :
- selon la directive 67/548/CEE ou l'arrêté du 4 août 2005 (JO du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 (JO du 8 mai 1994)

Chromate de sodium

- Cancérogène catégorie 2 ; R 45
- Mutagène catégorie 2 ; R 46
- Toxique pour la reproduction catégorie 2 ; R 60-61

Très toxique ; R 26 – Toxique ; R 25 – 48/23

Nocif ; R 21

Corrosif ; R 34 – Sensibilisant ; R 42/43

Dangereux pour l'environnement ; R 50-53

Dichromate de sodium anhydre, dichromate de sodium dihydraté, dichromate de potassium

Comburant ; R 8

+ la même classification pour la santé et l'environnement que le chromate de sodium.

Chromate de potassium

Cancérogène catégorie 2 ; R 49

Mutagène catégorie 2 ; R 46

Irritant ; R 36/37/38

Sensibilisant ; R 43

Dangereux pour l'environnement ; R 50-53.

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008

Chromate de sodium

Cancérogène catégorie 1B ; H 350

Mutagénicité sur les cellules germinales catégorie 1B ; H 340

Toxique pour la reproduction catégorie 1B ; H 360-FD

Toxicité aiguë catégorie 2 ; H 330

Toxicité aiguë catégorie 3 ; H 301

Toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition répétée, catégorie 1 (STOT RE 1) ; H 372

Toxicité aiguë catégorie 4 ; H 312

Corrosif pour la peau catégorie 1B ; H 314

Sensibilisation cutanée catégorie 1 ; H 317

Sensibilisation respiratoire catégorie 1 ; H 334

Dangers pour le milieu aquatique, dangers aigu et chronique catégorie 1 ; H 400 – H 410.

Dichromate de sodium anhydre, dichromate de sodium dihydraté, dichromate de potassium

Matière solide comburante catégorie 2 ; H 272

+ la même classification pour la santé et l'environnement que le chromate de sodium.

Chromate de potassium

Cancérogène catégorie 1B ; H 350i

Mutagénicité sur les cellules germinales catégorie 1B ; H 340

Irritation oculaire catégorie 2 ; H 319

Toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique, catégorie 3 (STOT SE 3) ; H 335

Irritation cutanée catégorie 2 ; H 315

Sensibilisation cutanée catégorie 1 ; H 317

Dangers pour le milieu aquatique, dangers aigu et chronique catégorie 1 ; H 400 – H 410.

Se reporter aux étiquettes en début de la fiche toxicologique.

b) des *mélanges* (préparations) contenant des chromates ou dichromates de sodium ou de potassium :

- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE ou
- Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour ces substances.

10. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 et R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique notamment:
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66);
 - étiquetage (cf. 9);
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

Limitation d'emploi

- Arrêté du 7 août 1997 (JO du 17 août 1997) : limitation de vente au grand public.
- Règlement REACH (CE) n° 1907/2006, annexe XVII.

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n°s 1110 et 1130 : fabrication industrielle de substances et préparations très toxiques ou toxiques.
- n°s 1111 et 1131 : emploi ou stockage de substances et préparations très toxiques ou toxiques.
- n° 1171 : fabrication industrielle de substances dangereuses pour l'environnement – A/B – très toxiques ou toxiques pour les organismes aquatiques.
- n° 1172 : stockage et emploi de substances dangereuses pour l'environnement – A – très toxiques pour les organismes aquatiques.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN R : les chromates et dichromates de sodium ou de potassium ne sont pas nommément désignés dans ces textes.

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison de la toxicité des chromates et dichromates de sodium ou de potassium, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent et des exigences particulières sont à respecter lors du stockage et de la manipulation de ces produits (cf. dispositions réglementaires du Code du travail relatives à la prévention du risque cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction).

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

- Stocker le produit dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri de l'humidité, à l'écart des substances réductrices et des matières combustibles.

- Le sol des locaux sera imperméable, constitué de matériaux résistants à l'oxydation (pas de bois) et sera réalisé de façon à permettre le lavage et l'évacuation contrôlée des eaux de nettoyage.

- Mettre le matériel notamment le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.

- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

- Prévoir, à proximité des locaux, des équipements de protection individuelle et des appareils de protection respiratoire pour intervention d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le chromate ou le dichromate de sodium ou de potassium. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales feront l'objet d'exercices d'entraînement.

- Limiter au strict besoin de l'activité le nombre de personnes susceptibles d'être exposées au composé du chrome (VI).

- Limiter également les quantités de produit sur le lieu de travail en ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

- Éviter l'inhalation de poussières ou de brouillards. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration du produit à sa source d'émission, une ventilation générale des locaux ainsi que des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.

- Éviter tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des masques, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage. Le personnel chargé du nettoyage sera informé des risques présentés par le produit.

- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en composé du chrome (VI).

- Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.

- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

- Maintenir les locaux en parfait état de propreté.

- Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail, lavage des mains et du visage avant les repas, séparation stricte des vêtements de travail et des effets personnels. L'employeur assurera l'entretien et le nettoyage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.

- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chromate ou dichromate de sodium ou de potassium sans prendre les précautions d'usage [20].

- En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer immédiatement le produit dans des récipients

spécialement prévus à cet effet, par aspiration mécanique en évitant de générer des poussières dans le cas du solide ou après l'avoir recouvert de matériau absorbant inerte (sable ou terre) dans le cas d'une solution. Éloigner tout matériau combustible (bois, papiers, huile). Laver ensuite à grande eau la surface souillée. Si le déversement est important, faire évacuer la zone en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'équipements de protection appropriés.

- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le produit.
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement conçus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

- À l'embauchage, l'examen médical et l'interrogatoire doivent être complets ; il existe un risque accru pour les personnes présentant des antécédents allergiques, une sensibilisation au chrome et une affection bronchique. La recherche de dermatose chronique, de troubles respiratoires et ORL doit être systématique.

- Les examens périodiques insisteront sur le dépistage des atteintes cutanées et respiratoires. Il est nécessaire de faire pratiquer de façon périodique une radiographie thoracique et de contrôler l'état de la fonction rénale et hépatique. Une étude de la fonction respiratoire est utile.

Surveillance biologique de l'exposition [12]

Le dosage du chrome urinaire en fin de poste de travail peut être utilisé pour la surveillance biologique.

Les valeurs des indicateurs biologiques d'exposition ont été établies à partir de situations d'exposition professionnelles bien précises :

- expositions aux fumées de soudage (exposition au Cr VI, aérosol/fumée soluble dans l'eau) : la valeur guide française pour le chrome total urinaire est de 30 µg/g de créatinine en fin de poste et fin de semaine (augmentation de 10 µg/g de créatinine au cours du poste) ; le BEI (Biological Exposure Indice) de l'ACGIH est de 25 µg/l en fin de poste et fin de semaine (augmentation de 10 µg/l au cours du poste).

D'autres valeurs, les modalités des dosages et leurs interprétations sont détaillées dans la base de données Biotox [12].

- En cas de projections oculaires ou cutanées, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant quinze minutes. Dans le cas de l'atteinte oculaire, un examen ophtalmologique sera nécessaire.

- En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée et le maintenir au repos. L'oxygénothérapie pourra être débutée. Contacter le médecin.

- En cas d'ingestion, les chromates et dichromates pouvant entraîner des perforations et des lésions caustiques graves, il n'est pas souhaitable de provoquer le vomissement sans avis médical. Une hospitalisation est nécessaire afin de surveiller l'évolution des troubles locaux, des atteintes hépatiques et rénales. L'EDTA (chélateur) semble augmenter l'élimination urinaire des dérivés trivalents du chrome, aussi a-t-il été proposé en association à la vitamine C (qui favorise la transformation Cr(VI) -> Cr(III)) ; le chrome peut également être éliminé par hémodialyse, notamment en cas d'atteinte rénale [18].

- Il paraît utile d'insister sur les mesures d'hygiène cutanée et vestimentaire que doivent observer les personnes exposées à ces substances.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 4^e éd. New York : John Wiley and sons ; 1992, vol. 6 : 263-311.
2. Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. Vol. 53. European union risk assessment report. European Chemicals Bureau. Existing substances (<http://ecb.jrc.it>).
3. Sodium chromate, sodium dichromate, potassium chromate, potassium dichromate - In : base de données HSDB (<http://toxnet.nlm.nih.gov/>).
4. The Merck Index, 12^e éd. Rahway, Merck and Co, 1996.
5. Potassium chromate - MSDS-OHS. STN Easy n° OHS 19320, mise à jour 2005.
6. IUCLID Dataset - Sodium chromate, sodium dichromate, potassium dichromate. European Commission. European Chemicals Bureau, 2000 (<http://ecb.jrc.it>).
7. Chrome hexavalent (spéciation du chrome). Fiche 084. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2008 (<http://www.inrs.fr/metropol/>).
8. Norme NF ISO 16740, indice de classement AFNOR X 43-204. 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 diphénylcarbazine. AFNOR, juin 2005.
9. NIOSH - Manual of analytical methods (NMAM), 4^e éd. Cincinnati, Ohio, 1994, Méthode 7604-Chromium, hexavalent (<http://www.cdc.gov/niosh/nmam>).
10. NIOSH - Manual of analytical methods (NMAM), 4^e éd. Cincinnati, Ohio, 2003, Méthode 7605-Chromium, hexavalent by ion chromatography (<http://www.cdc.gov/niosh/nmam>).
11. Fairhurst S, Minty CA - The toxicity of chromium and inorganic chromium compounds. HSE Toxicity Review 21, Londres, 1989, 243 p.
12. Chrome et composés. In Biotox. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. INRS, 2008 (<http://www.inrs.fr>).
13. Toxicity summary for chromium. The risk assessment information system toxicity profiles, 1992. (http://risk.lsd.ornl.gov/tox/rap_toxp.shtml).
14. Chromium and chromium compounds IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 49. Lyon : IARC ; 1990 : 49-256.
15. Davidson T et al. - Exposure to chromium (VI) in the drinking water increases susceptibility to UV-induced skin tumors in hairless mice. *Toxicology and applied pharmacology*. 2004 ; 196 : 431-437.
16. Scientific basis for swedish occupational standards XXI, 2000 (<http://www.niwl.se>).
17. Chromium VI and its compounds. Evaluation of the effects on reproduction, recommendation for classification. Committee for compounds toxic to reproduction. A committee of the Health Council of the Netherlands. N° 2001/01OSH, The Hague.
18. Bismuth C - Toxicologie clinique. Paris : Flammarion Médecine-Sciences. 2000 : 588-592.
19. OSHA permissible exposure limits (PELs). Occupational exposure to hexavalent chromium - Final rule. Federal Register, vol. 71, n° 39. February 28, 2006 (<http://www.osha-slc.gov>).
20. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.

